

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
„КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”

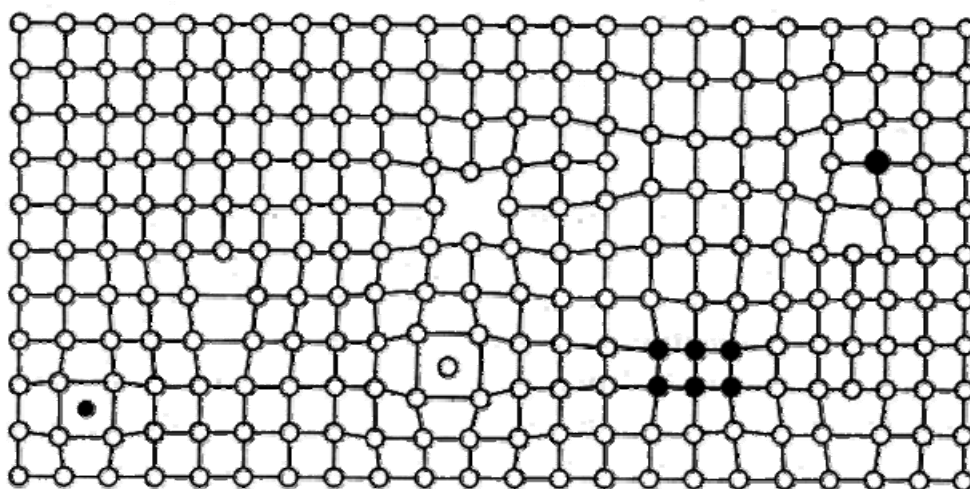
Л. Д. Демченко

ПРАКТИКУМ

з кредитного модулю

Фізика металів - 3. Дефекти в кристалах

**для студентів напряму підготовки
6.050403 «Інженерне матеріалознавство»,
програми професійного спрямування
«Фізичне матеріалознавство»**



Київ 2015

«Фізика металів - 3. Дефекти в кристалах». Практикум з кредитного модулю. Для студентів напряму підготовки 6.050403 «Інженерне матеріалознавство», програми професійного спрямування «Фізичне матеріалознавство»./ Укладач Демченко Л.Д.- Київ, НТУУ"КПІ", 2014.- 78 с.

Викладено основи та сучасний стан фізики дефектів кристалічної будови, а також методи розрахунків енергетичних та геометричних характеристик точкових дефектів, дислокацій, дефектів пакування, границь зерен і субграниць, розглянуто найбільш важливі та типові задачі фізики дефектів, при рішенні яких на сьогодні успішно застосовуються методи математичного і комп'ютерного моделювання. Крім того, в практикумі наведено цілий ряд задач фізики дефектів, що виникають в експериментальній практиці при дослідженні металів та сплавів.

Для студентів напряму підготовки 6.050403 «Інженерне матеріалознавство», програми професійного спрямування «Фізичне матеріалознавство» (шифр за ОПП 03.24/3)

Укладач: *Демченко Леся Дмитрівна*, канд. техн. наук

Рецензент: *Чернега Світлана Михайлівна*, професор, доктор техн.наук

Відповідальний редактор: *Холявко Валерія Вікторівна*, канд. техн. наук

Зміст

ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ.....	4
Розділ 1. Точкові дефекти в кристалах та їх властивості.....	7
Практичне заняття 1	
Тема 1.1. Енергія утворення та рівноважна атомна конфігурація точкових дефектів.....	7
Практичне заняття 2	
Тема 1.2. Термодинаміка точкових дефектів.....	13
Практичне заняття 3	
Тема 1.3 Рівноважна концентрація комплексів точкових дефектів.....	19
Практичне заняття 4	
Тема 1.4 Міграція точкових дефектів та їх комплексів.....	24
Практичне заняття 5	
Тема 1.5. Експериментальне визначення рівноважної концентрації, енергії утворення та енергії активації міграції вакансій.....	31
Розділ 2. Загальні уявлення про дислокації.....	40
Практичне заняття 6	
Тема 2.1 Розрахунок теоретичної міцності ідеального кристала.	40
Практичне заняття 7	
Тема 2.2. Контур Бюргерса та вектор Бюргерса, класифікація дислокацій за величиною та напрямком вектора Бюргерса.	53
Практичне заняття 8	
Тема 2.3. Механізми утворення дислокацій, джерела Франка-Ріда, густина дислокацій.....	59
Завдання для самостійної роботи студентів (СРС).....	68
Список літератури	76

ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ

Сучасна професійна підготовка інженерів-матеріалознавців не можлива без фундаментальних знань фізики металів. Ці знання є мінімально необхідною базою для опанування дисциплін циклу професійної та практичної підготовки.

Кредитний модуль “Фізика металів - 3. Дефекти в кристалах” входить до складу дисципліни “Фізика металів” та належить до вибіркових дисциплін циклу професійної та практичної підготовки.

Вивчення даного кредитного модуля (код 03.24/3) базується на знаннях та вміннях, одержаних при вивченні таких кредитних модулів: 02.02«Фізика», 02.01«Вища математика», 02.07 Теоретична та прикладна механіка, 03. 24 «Фізика металів -2. Теорія пружності»

Знання та вміння студентів, що одержані в результаті засвоєння дисципліни “Фізика металів - 3. Дефекти в кристалах” забезпечують базис для вивчення студентами дисципліни: 03. 24 «Фізика металів – 4. Математичне моделювання дефектів в кристалах»

Основні завдання циклу практичних занять:

- *набути практичних умінь і навичок в розв’язанні задач теорії дефектів кристалічної будови;*
- *навчитися розраховувати та аналізувати поля напружень і деформацій в матеріалі навколо точкових та лінійних дефектів кристалічної будови;*
- *навчитися проводити термодинамічні розрахунки для визначення рівноважної концентрації точкових дефектів кристалічної будови та комплексів з них;*
- *набути практичних умінь і навичок для експериментального визначення рівноважної концентрації, енергії утворення та енергії активації міграції точкових дефектів в кристалах за даними фізичних експериментів;*
- *навчитися проводити теоретичні розрахунки міцності ідеального кристала.*
- *навчитися розраховувати потужність дислокацій та проводити класифікацію дислокацій за величиною вектора Бюргерса в кристалах.*

№ з/п	Назва теми заняття та перелік основних питань (перелік дидактичного забезпечення, посилання на літературу та завдання на СРС)
1	Енергія утворення та рівноважна атомна конфігурація точкових дефектів. Механізми утворення точкових дефектів. Розрахунки енергії утворення та рівноважної атомної конфігурації вакансій, міжвузельних атомів,

	<p>домішкових атомів (проникнення, заміщення). <i>Основна література:</i> [1] – с. 200-201, [2] – с. 189 <i>Завдання на СРС:</i> Задачі 1-5. <i>Література:</i> [3] – с. 9-14, 23-24.</p>
2	<p>Термодинаміка точкових дефектів. Розрахунок внутрішньої енергії, енергії Гельмгольца, термодинамічного потенціалу Гіббса кристала, що містить вакансії, рівноважної концентрації вакансій. Залежність рівноважної концентрації від температури та тиску. <i>Основна література:</i>[2] – с. 189-192. <i>Завдання на СРС:</i> Задачі 6-9 <i>Література:</i> [3] – с. 16- 19.</p>
3	<p>Рівноважна концентрація комплексів точкових дефектів . Вакансійні комплекси, комплекси з міжвузельних атомів, комплекси «власний дефект - домішковий атом». Розрахунок рівноважної концентрації бівакансій. Розрахунок рівноважної концентрації комплексів «вакансія - домішковий атом». <i>Основна література:</i> [3] – с. 24-29. <i>Завдання на СРС:</i> Задачі 10-13 <i>Література:</i> [3] – с. 24-29.</p>
4	<p>Міграція точкових дефектів та їх комплексів. Механізми та енергія активації при міграції. Частота перескоків точкового дефекту в нове положення. Поведінка вакансій при загартуванні та відпалі. <i>Основна література:</i> [3] – с. 19- 22, 24-28, 29-31. <i>Завдання на СРС:</i> Задачі 14-15 <i>Література:</i> [3] – с. 19- 22, 24-28, 29-31</p>
5	<p>Експериментальне визначення рівноважної концентрації, енергії утворення та енергії активації міграції вакансій. Методи визначення рівноважної концентрації вакансій і енергії їх утворення (в умовах термодинамічної рівноваги при різних температурах і в нерівноважних умовах після загартування). Методи визначення енергії активації міграції вакансій при вимірюванні кінетики зміни електроопору при відпалі вакансій після загартування. <i>Основна література:</i> [3] – с. 31-37. <i>Завдання на СРС:</i> Задачі 16-23. <i>Література:</i> [3] – с. 31-37.</p>
6	<p>Розрахунок теоретичної міцності ідеального кристала. Розрахунок теоретичної міцності ідеального кристала (полярна модель кристала, метод Френкеля). Міцність реальних кристалів. <i>Основна література:</i> [1] – с. 194-200, [2] – 195-196. <i>Завдання на СРС:</i> Задача: розрахувати теоретичну міцність ідеального кристала за допомогою парних потенціалів міжатомної взаємодії</p>

	(Морзе та інші) в моделі Френкеля. Пояснити отриманий результат. <i>Література:</i> [2] – с. 195-196.
7	Контур Бюргерса та вектор Бюргерса, класифікація дислокацій за величиною та напрямком вектора Бюргерса. Контур Бюргерса та вектор Бюргерса. Класифікація дислокацій за величиною і напрямком вектора Бюргерса. Потужність дислокацій. <i>Основна література:</i> [1] – с. 210-221, [2] – 200-204. <i>Завдання на СРС:</i> Задачі: побудувати контур Бюргерса та розрахувати величину вектора Бюргерса. Накреслити типові вектори Бюргерса для різних типів структур (ОЦК, ГЦК, ГЦП), визначити їх потужність. Провести класифікацію за їх величиною Задачі: 24, 28, 29 <i>Література:</i> [3] – с.55-60, 62-67.
8	Механізми утворення дислокацій, джерела Франка-Ріда, густина дислокацій. Густина дислокацій і її експериментальне визначення. Схлопування скупчень вакансій. Джерело Франка-Ріда з одним закріпленим кінцем. Джерело Франка-Ріда з двома закріпленими кінцями. <i>Основна література:</i> [1] – с. 222-227, [2] – с. 234-240. <i>Завдання на СРС:</i> Задачі 25-27, 30, 70-72 <i>Література:</i> [3] – с. 158-163, 202-217.
9	Залікове заняття.

Розділ 1 Точкові дефекти в кристалах та їх властивості

Практичне заняття 1

Тема 1.1. Енергія утворення та рівноважна атомна конфігурація точкових дефектів

Мета: розглянути можливі механізми утворення вакансій та міжвузельних атомів. Провести розрахунки енергії утворення та рівноважної атомної конфігурації вакансії і міжвузельних атомів.

Теоретичні відомості

Класифікація і види точкових дефектів

Геометрична класифікація дефектів ґрунтується на кількості вимірів, в яких пов'язані з дефектом викривлення гратки, що порушують її періодичність, простягаються на макроскопічні відстані.

Точкові дефекти - це порушення кристалічної структури, розміри яких в усіх трьох напрямках співмірні з мікроскопічною відстанню. Різноманітні точкові дефекти, схематично показані на рис. 1.1.

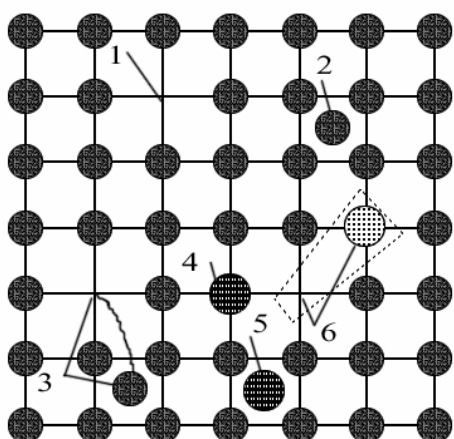


Рис. 1.1 Типи точкових дефектів:

- 1 – вакансія (або дефект за Шотткі);
- 2 – міжвузловий атом;
- 3 – дефект за Френкелем (або пара Френкеля);
- 4 – домішковий атом заміщення;
- 5 – домішковий атом проникнення;
- 6 – атом заміщення великої валентності.

Вакансії або відсутні у вузлах кристалічної решітки атоми або іони являють собою найпростіший приклад точкових дефектів. Будь-який кристал завжди містить певну кількість вакансій. Існує декілька механізмів утворення вакансій.

Основні механізми утворення вакансій та міжвузельних атомів

а) Механізм Френкеля

Відповідно до Френкеля, вакансії можуть утворитися унаслідок флуктуаційного переходу атомів кристала з вузла решітки міжвузельне положення («внутрішній випар»). При цьому виникає пара дефектів: вакансія і міжвузельний атом - **пара Френкеля** (рис. 1.2). Надалі ці два дефекти або рекомбінують, або рухаються по кристала незалежно друг від друга. Кількість міжвузельних атомів і вакансій при такому механізмі їх утворення

однаково. Їх концентрація може бути рівноважною, якщо дефекти виникли внаслідок термічних флуктуацій, або перевищувати рівноважну, якщо вони викликані зовнішніми впливами, наприклад пластичною деформацією, опроміненням матеріалів великими дозами жорсткого випромінювання, бомбардуванням частками високих енергій.

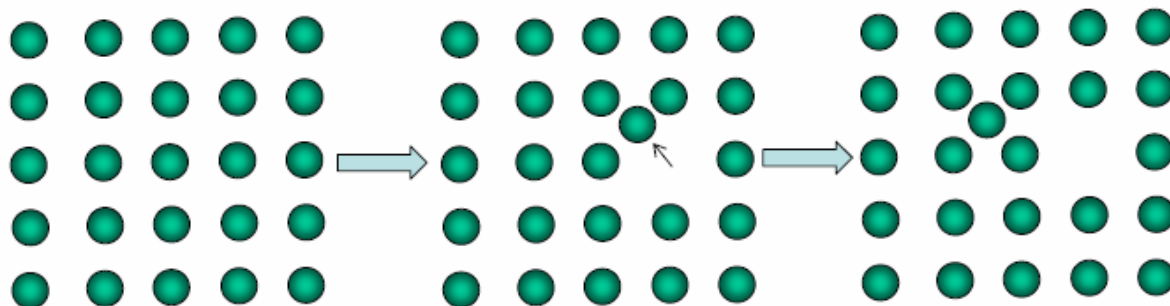


Рис. 1.2 Утворення вакансії і міжвузельного атому за механізмом Френкеля.

б) Механізм Шотткі

Джерелом вакансій може бути поверхня кристала («неповний випар»). Виникнення вакансій у цьому випадку відбувається не шляхом переходу атома решітки в міжвузлі, а шляхом виходу його на поверхню кристала (рис. 1.3, 1.4). При цьому у вузлі, який атом займав раніше, виникає вакансія – **дефект за Шотткі**, що може переміщатися усередину кристала. Такі вакансії виникають внаслідок термічних флуктуацій енергії при хаотичному тепловому русі атомів і тому їх часто називають **теповими вакансіями**. При такому способі утворення вакансій їхня кількість значно перевищує кількість міжвузельних атомів. Об'єм кристала при цьому зростає. Дислокації, дисклінації, границі зерен також можуть бути джерелами і стоками вакансій.

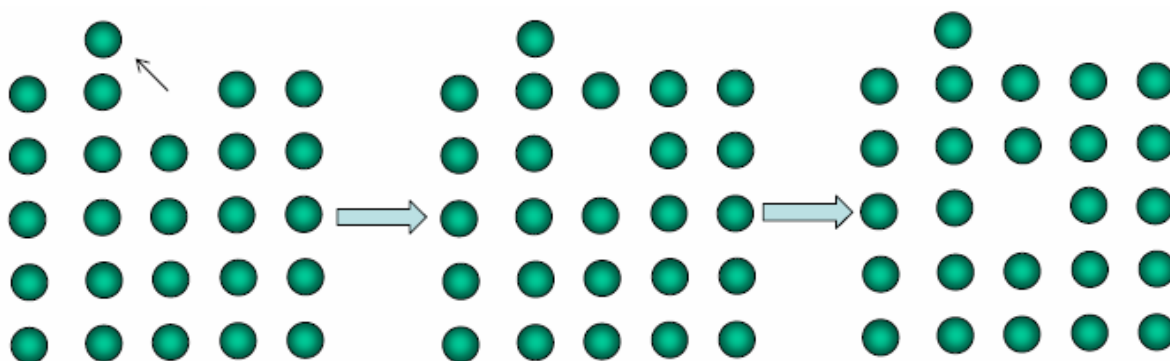


Рис. 1.3 Утворення вакансії за механізмом Шотткі.

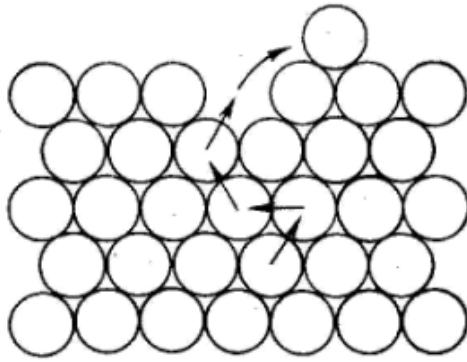


Рис. 1.4 Механізм утворення вакансій за Шотткі (неповний випар)

Енергія утворення вакансій і її рівноважна атомна конфігурація

За визначенням *енергія утворення вакансії* (або, коротко, енергія вакансії) E_v^f є різниця енергій кристала, що містить одну вакансію (U_{1v}), і бездефектного кристала (U_0) з такого ж числа атомів.

Звичайно приймається, що енергія кристала U є сума енергій ϕ_{ij} парних взаємодій атомів i та j :

$$U = \frac{1}{2} \sum \phi_{ij}(r_{ij}), \quad (1.1)$$

де потенціал парної взаємодії атомів ϕ_{ij} залежить тільки від відстані r_{ij} між атомами i та j .

Вигляд функції $\phi_{ij}(r_{ij})$ добирається так, щоб отримати узгоджені з досвідом значення повної енергії кристала, постійної ґратки ті констант пружності або інших мікроскопічних характеристик ґратки. Серед найбільш вживаних феноменологічних формул в якості потенціалів парної взаємодії використовують:

а) функцію Морзе (Morse):

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = \varepsilon \left[e^{-2a(r-r_0)} - 2e^{-a(r-r_0)} \right] \quad (1.2)$$

б) функцію Ленарда – Джонса (Lennard-Jones):

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (1.3)$$

в) функцію Борна-Майєра:

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = \varepsilon e^{-a(r-r_0)} \quad (1.4)$$

де ϵ і a – параметри, ϵ - максимальна глибина потенціальної ями; r_0 – рівноважна відстань між атомами, на якій потенціальна енергія мінімальна.

Визначення параметрів модельних потенціалів. Вигляд функції наведений на рис. 1.5

Поняття *потенціалу парної взаємодії атомів (парного потенціалу)* має на увазі, що взаємодія двох часток залежить тільки від їх взаємного розташування й не залежить від положення будь-яких інших часток. Всі потенціали типу Леннарда-Джонса описують взаємодію, для якої характерне відштовхування на малих відстанях і притягання при великих. Ці потенціали мають вигляд, зображений на рис.1.5.

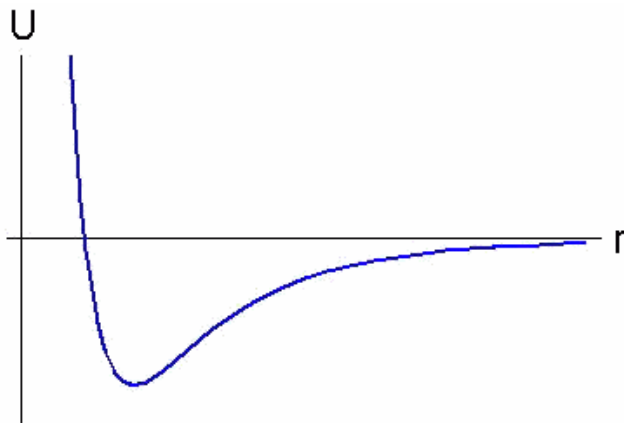


Рис 1.5 Потенціал Леннарда-Джонса

Вони розрізняються рівноважною відстанню, глибиною й шириною потенційної ями, а також швидкістю убуття на нескінченності. Потенціали типу Леннарда-Джонса дозволяють на якісному рівні правильно описувати багато фізичних явищ і властивостей речовин. Разом з тим, добре відомо, що парні потенціали мають принципові недоліки. Одним з головних недоліків є те, що парні потенціали, як правило, можуть забезпечити стійкість тільки досить щільно пакованих кристалічних решіток. Решітки з більш низькою щільністю пакування, такі як проста кубічна решітка, виявляються нестійкими для більшості парних потенціалів (обговорюється випадок, коли взаємодії всіх атомів решітки описуються за допомогою того самого потенціалу). Також нестійкими виявляються структури, характерні для ковалентних кристалів - структура графіта в площині й структура алмаза в просторі. Крім того, парна взаємодія не може забезпечити стійкість просторової структури й адекватно описати частоти коливань більшості багатоатомних молекул.

Рівноважна атомна конфігурація, тобто розташування атомів в кристалі визначається такими значеннями r_{ij} , які забезпечують мінімум енергії кристала U , тобто задовольняють умовам:

$$\frac{\partial U}{\partial r_{ij}} = 0 \quad (1.5)$$

Зрозуміло, що рівноважна конфігурація дефекту, тобто значення r_i , залежить від прийнятого виду потенціалу $\phi_{ij}(r_{ij})$. Проте виявилось, що ця залежність порівняно слабка (в той час як енергія дефекту сильно залежить від вибору виду потенціалу.)

ПРИКЛАД теоретичного розрахунку енергії утворення моновакансії. Розглянемо утворення вакансії за механізмом Шоттки (неповний випар). Оскільки для утворення вакансії за механізмом Шоттки треба перенести атом з об'єму кристала на його поверхню, не вносячи в кристал інших змін, припустимо, що на поверхні кристала є уступ одноатомної висоти зі зломом, в який пересаджується вийнятий атом, так що конфігурація уступу зі зломом не змінюється, а тільки злом переміщується на одну міжатомну відстань.

Найпростішу оцінку енергії вакансії атому можна отримати, припускаючи, що справедливо наближення парних потенціалів (1.4), причому враховуються взаємодії тільки найближчих сусідніх атомів і всі міжатомні відстані (крім тих, що відносяться до дефекту), а відповідно, і енергії $\phi_{ij} = U_{AA} = const$ зберігаються незмінними. Тоді необхідна енергія утворення вакансій E_v^f дорівнює енергії «розірваних» z міжатомних зв'язків (z – координаційне число) за винятком енергії $z/2$ зв'язку, які відтворилися, коли видалений атом приєднався до злому на уступі.

Таким чином, енергія утворення вакансій за механізмом Шоттки може бути підрахована в такий спосіб: внутрішній атом переходить на поверхню, при цьому половина зв'язків його з одними атомами повинна бути розірвана; тоді приблизно енергію утворення вакансій у моделі найближчих сусідів можна оцінити в такий спосіб:

$$E_v^f = \frac{1}{2} z \phi_{ij} = \frac{1}{2} z U_{AA} . \quad (1.6)$$

Відомо, що в ГЦК гратці $z=12$, тому

$$E_v^f = \frac{1}{2} z U_{AA} = 6 U_{AA}$$

ПРИКЛАД емпіричного розрахунку енергії утворення моновакансії. Енергію утворення вакансій E_v можна приблизно оцінити, виходячи з емпіричного співвідношення між E_v і E_D — енергії активацій самодифузії, яка визначає температурну залежність коефіцієнта дифузії

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right) \quad (1.7)$$

В ГЦК металах $E_v \approx 0,5 - 0,6E_D$, в ОЦК металах $E_v \approx 0,55 - 0,65E_D$.

Енергія активації самодифузії приблизно пропорційна температурі плавлення металу T_{melt} . Відоме емпіричне співвідношення $\frac{E_D}{T_m} = 150 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$.

Зурахуванням сказаного можна зробити висновок, що при великій різниці в точках плавлення вищу енергію утворення вакансій слід очікувати у більш тугоплавкого металу. Це і зрозуміло — значна різниця в температурах плавлення означає відмінність у величині сил міжатомного зв'язку, а видалення атома з вузла ґратки вимагає повного або часткового розриву міжатомних зв'язків.

Завдання

1. Провести теоретичний розрахунок енергії утворення однієї вакансії в кристалі за механізмом Шоттки для кристалів з різним типом кристалічної ґратки ГЦК, ОЦК, ГПУ, проста кубічна ґратка, ґратка типу алмаза та інш. Зауваження: провести розрахунок в наближенні парної взаємодії
2. Провести теоретичний розрахунок енергії утворення вакансії в кристалі за механізмом Френкеля. Порівняти з розрахунками по механізму Шоттки.
3. Розташуйте елементи Al, Nb, Ni и Sn в ряд у порядку передбачуваного зростання енергії утворення вакансій. Надайте необхідні пояснення. Зауваження: зробіть емпіричну оцінку енергії утворення однієї вакансії.
4. Оцініть (наближено) енергію утворення вакансій в ГЦК металі, якщо експериментально визначена рівноважна концентрація вакансій при 927°C дорівнює $1 \cdot 10^{-5}$.
Відповідь: 1,2 еВ.
5. Оцініть внутрішню енергію, обумовлену наявністю вакансій в 1 молі міді при 27°C і 1027°C.
Відповідь: $1,3 \cdot 10^{-9}$ кДж; 3,5 кДж.
6. Оцініть середню відстань між рівноважними вакансіями в алюмінію при 27°C та між загартованими вакансіями при тій самій температурі, але після загартування з 627°C (за умови, що всі високотемпературні моновакансії «заморожуються» і розподілені статично рівномірно).
Відповідь: ≈ 1 мкм; 3,5 нм.

7. Метал містить 0,1% (ат.) рівномірно розподіленої домішки заміщення. Визначте середню відстань між домішковими атомами в одиницях періоду ГЦК і ОЦК ґратках.

Відповідь: 6,3а; 7,9а.

8. Оцініть відношення числа вакансій і міжвузельних атомів в умовах термодинамічної рівноваги при кімнатній температурі і при 1000°C. Енергію утворення міжвузельного атома в міді прийняти рівною 3 еВ.

Практичне заняття 2

Тема 1.2: Термодинаміка точкових дефектів

(термодинамічні розрахунки рівноважної концентрації точкових дефектів)

Мета: здобуття навичок проведення термодинамічних розрахунків рівноважної концентрації вакансій, міжвузельних атомів та комплексів точкових дефектів в залежності від температури та тиску. Навчитися проводити розрахунки термодинамічних функцій для кристала, що містить вакансії (внутрішньої енергії, вільної енергії (енергії Гельмгольца), термодинамічного потенціалу Гіббса, ентропії).

Теоретичні відомості

Точкові дефекти як термодинамічно рівноважні дефекти

Точкові дефекти підвищують енергію кристала, оскільки на утворення кожного дефекту була витрачена певна енергія. Точний теоретичний розрахунок цієї енергії утруднений і повинен враховувати декілька явищ, що виникають при утворенні дефекту. Пружна деформація обумовлює дуже малу частку енергії утворення вакансії (десяті долі електрон-вольта).

Основна частка енергії утворення точкового дефекту пов'язана з порушенням періодичності атомної структури і сил зв'язку між атомами. Точковий дефект в металі взаємодіє із всім електронним газом. Видалення позитивного іона з вузла рівносильне внесенню точкового негативного заряду; від цього заряду відштовхуються електрони провідності, що викликає підвищення їх енергії.

Теоретичні розрахунки показують, що типові значення енергії утворення вакансій складають близько 1 еВ, а міжвузельних атомів — 3-4 еВ.

Не дивлячись на збільшення внутрішньої енергії при утворенні вакансій і міжвузельних атомів, кристал в рівноважному стані повинен містити певну кількість власних точкових дефектів. На перший погляд це здається дуже дивним. Проте слід пригадати, що рівноважний стан характеризується не мінімумом внутрішньою, а мінімумом вільної енергії (енергії Гельмгольца).

Вільна енергія $F = U - TS$. При утворенні точкових дефектів зростає внутрішня енергія кристала U , але одночасно із-за зростання ентропії S збільшується і зв'язана енергія TS . При визначеній, характерній для даної температури концентрації власних точкових дефектів зростання ентропійного члена TS перекидає збільшення внутрішньої енергії системи U , і вільна енергія виявляється зниженою через дефекти.

Рівноважна концентрація вакансій

Виведемо формулу для розрахунку рівноважної концентрації вакансій. Для цього необхідно *мінімізувати вільну енергію* щодо числа вакансій.

При введенні n вакансій в кристал вільна енергія зміниться на величину $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$. Позначимо енергію утворення однієї вакансії через E_v . За умови, що число вакансій так мало, що вони не взаємодіють і E_v не залежить від n , загальне збільшення внутрішньої енергії кристала при появі в нім вакансій $\Delta U = nE_v$.

При введенні вакансій в кристал збільшення ентропії ΔS складається з двох складових — *конфігураційної і коливальної ентропії*.

Як відомо з курсу загальної фізики, ентропія системи є функція вірогідності її стану: $S = k \ln W$, де k — константа Больцмана; W — число мікростанів або термодинамічна вірогідність даного макростану. Якщо макростан задається температурою, тиском і об'ємом, то мікростан залежить від положення, швидкості і напрямку руху кожної частинки.

Точкові дефекти сильно збільшують конфігураційну ентропію кристала. Якщо ідеальний кристал складається з N однакових атомів, то для нього характерна тільки одна структурна конфігурація; якщо атоми поміняти місцями, то нічого не зміниться, оскільки атоми одного сорту невідрозличні.

Замінивши всього лише один атом на вакансію, ми збільшуємо число можливих структурних конфігурацій з 1 до N (вакансія може знаходитися в будь-якому з N вузлів ґратки).

При збільшенні числа вакансій різко зростає число можливих способів їх розміщення по вузлах ґратки. За наявності N вузлів ґратки і n вакансій число способів їх розміщення (число структурних конфігурацій) дорівнює $N!/(N - n!)n!$. Через вакансії конфігураційна ентропія, яка часто називається також ентропією зміщення зростає на

$$\Delta S_{conf} = k \ln \left[\frac{N!}{(N-n)!n!} \right] \Delta S_{conf}. \quad (1.8)$$

Поблизу точкових дефектів частота коливання атомів виявляється зміненою. Наприклад, навколо вакансії сусіди зв'язані менш жорстко, пружні модулі локально понижені, і частота коливань атомів, що оточують вакансію, нижче. В результаті збільшується число вірогідних мікростанів, і ентропія додатково зростає. Позначимо коливальну ентропію при утворенні однієї вакансії через S_v . При введенні n вакансій в кристал коливальна ентропія зростає на $\Delta S_{oscil} = nS_v$.

Таким чином, при утворенні n вакансій загальне збільшення ентропії

$$\Delta S = \Delta S_{conf} + \Delta S_{oscil}, \text{ тобто}$$

$$\Delta S = k \ln \left[\frac{N!}{[(N-n)!]} \right] + nS_v \Delta S. \quad (1.9)$$

Звідси зміна вільній енергії

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S = nE_v - T \left[k \ln \left[\frac{N!}{[(N-n)!]} \right] + nS_v \right]. \quad (1.10)$$

Щоб позбавитися від факторіалів, застосуємо наближену формулу Стірлінга: $\ln x! = x \ln x - x$ (вона достатньо точна при великих значеннях x). Тоді

$$\Delta F = nE_v kT [N \ln N - (N-n) - n \ln n] - nTS_v. \quad (1.11)$$

Тепер для визначення умови мінімізації вільної енергії прирівняємо до нуля першу похідну від ΔF по n :

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial n} = E_v - kT \ln \left[\frac{(N-n)}{n} \right] - TS_v = 0. \quad (1.12)$$

Звідси отримуємо

$$\frac{n}{(N-n)} = \exp\left(\frac{S_v}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right).$$

Оскільки $N \gg n$, то можна написати

$$C_V = \frac{n}{N} = \exp\left(\frac{S_V}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_V}{kT}\right), \quad (1.13)$$

де C_V позначає рівноважну концентрацію (атомну частку) вакансій.

У металах з ГЦК решіткою відношення $\frac{C_V}{kT}$ близько до одиниці. Тому багато оціночних розрахунків рівноважної концентрації вакансій можна проводити за спрощеною формулою, нехтуючи коливальною ентропією:

$$C_V = \exp\left(-\frac{E_V}{kT}\right). \quad (1.14)$$

Ця формула показує, що концентрація вакансій повинна сильно залежати від температури. Наприклад, якщо для енергії утворення вакансії прийняти значення 1,1 еВ, то отримаємо наступні розрахункові величини концентрації вакансій:

T, К.....	300	700	1100	1350
C_V	10^{-19}	10^{-8}	10^{-5}	10^{-4}

У щільних упаковках, характерних для більшості металів, вакансії є основними власними точковими дефектами в умовах термодинамічної рівноваги.

Рівноважна концентрація міжвузельних та домішкових атомів

Той же розрахунок і кінцеві формули справедливі для міжвузельних атомів.

Формула (1.14) для розрахунку рівноважної концентрації власних точкових дефектів проста, але кількісні значення при її використанні можна отримати, тільки знаючи величину енергії утворення дефекту. Розрахувати ж теоретично цю величину, виходячи з теорії сил міжатомного зв'язку, дуже важко. Визначивши з прямих експериментів концентрацію точкових дефектів, легко розрахувати по вказаній формулі енергію їх утворення (див. тему 1.5).

Тому при теоретичному розрахунку концентрації точкових дефектів доводиться задовольнятися лише наближеними оцінками.

Вони дають дуже важливу інформацію про точкові дефекти. Наприклад, в щільних упаковках енергія утворення вакансій у декілька разів менше енергії утворення міжвузельних атомів. Оскільки енергія утворення дефекту входить в показник ступеня, то ця відмінність обумовлює велику різницю в концентрації вакансій і міжвузельних атомів.

ПРИКЛАД розрахунку термодинамічно рівноважної концентрації вакансій C_v в залежності від температури T . Розглянемо кристал при температурі T й введемо такі позначення: E_v - енергія утворення вакансій, z - координаційне число, U_{AA} - енергія взаємодії між парою сусідніх атомів даного кристала, V - збільшення обсягу за рахунок утворення однієї вакансії, U_0 - енергія кристала, що не містить вакансій, U - енергія кристала з вакансіями, n - рівноважна кількість вакансій у кристалі при даній температурі. Тоді енергія кристала, що містить n вакансій, дорівнює

$$U = U_0 + nE_v \quad . \quad (1.15)$$

Приблизно енергію утворення вакансій у моделі найближчих сусідів можна оцінити в такий спосіб:

$$E_v^f = \frac{1}{2} z \phi_{ij} = \frac{1}{2} z U_{AA} \quad . \quad (1.16)$$

Якщо загальна кількість атомів у кристалі дорівнює N , і в ньому міститься n вакансій, то кількість вузлів у кристалі дорівнює $N+n$ (вважаємо, що кристал типу заміщення, всі атоми знаходяться у вузлах решітки). Підрахуємо кількість засобів розміщення даних атомів і вакансій по вузлах решітки (термодинамічну ймовірність):

$$W = \frac{(N+n)!}{n!N!} \quad . \quad (1.17)$$

Відповідно до формули Больцмана, ентропія $S = k \ln W$. Підрахуємо вільну енергію кристала:

$$F = U - TS = U - kT \ln W ; \quad (1.18)$$

$$F = U_0 + \frac{nz}{2} U_{AA} - kT \ln \frac{(N+n)!}{n!N!} = U_0 + \frac{nz}{2} U_{AA} - kT \ln(N+n)! + kT \ln n! + kT \ln N!$$

По формулі Стірлінга: $\ln N! \approx N(\ln N - 1)$

$$F = U_0 + \frac{nz}{2} U_{AA} - kT \{ (N+n)[\ln(N+n)-1] - n(\ln n - 1) - N(\ln N - 1) \}.$$

Рівноважну концентрацію вакансій визначим з умови мінімуму вільної енергії:

$$\partial F / \partial n = 0, \text{ тоді}$$

$$\frac{\partial F}{\partial n} = \frac{z}{2} U_{AA} - kT \{ \ln(N+n) - 1 - \ln n \} = \frac{z}{2} U_{AA} - kT \ln \frac{N+n}{n} = 0;$$

$$\frac{N+n}{n} = \exp\left(\frac{ZU_{AA}}{2kT}\right). \quad (1.19)$$

Оскільки $n \ll N$, то в чисельнику можна знехтувати n у порівнянні з N . Тоді остаточно маємо

$$n = N e^{-zU_{AA}/(2kT)} \quad (1.20)$$

або вираз для рівноважної концентрації вакансій:

$$C_v = \frac{n}{N} = e^{-zU_{AA}/(2kT)} \quad (1.21)$$

Вона не дуже велика. Наприклад, при $T \approx T_{melt}$ концентрація $C_v \approx 1\%$.

Завдання

1. Провести розрахунок рівноважної концентрації вакансій *за Шотткі і за Френкелем* C_v залежності від температури T . Визначити внутрішню енергію кристала U , що містить вакансії, ентропію S , вільну енергію F (енергію Гельмгольца). Проаналізувати залежність $C_v = f(T)$. Зауваження: розрахунок рівноважної концентрації вакансій проводити з умови мінімуму вільної енергії кристала як функції кількості рівноважних вакансій.
2. Провести розрахунок рівноважної концентрації вакансій *за Шотткі і за Френкелем* C_v залежності від зовнішнього тиску p . Визначити термодинамічний потенціал Гіббса. Проаналізувати залежність $C_v = f(T, p)$. Зауваження: розрахунок рівноважної концентрації вакансій проводити з умови мінімуму термодинамічного потенціалу Гіббса кристала як функції кількості рівноважних вакансій.

3. При температурі близько точки плавлення рівноважна концентрація вакансій в магнію дорівнює $7,2 \cdot 10^{-4}$. Оцініть (наближено) рівноважну концентрацію вакансій в магнію при кімнатній температурі.
Відповідь: $7 \cdot 10^{-12}$.
4. Оцініть, на скільки порядків зміниться рівноважна концентрація вакансій в золоті при підвищенні температури з 600°C до 1000°C , якщо при 600°C ця концентрація дорівнює $9,1 \cdot 10^{-6}$.
5. Визначте рівноважну концентрацію утворення вакансій C_v в сріблі, в інтервалі температур від 200 К до 1200 К з кроком 200 К. Побудуйте графік залежності C_v -Т. Зауваження: знехтувати значенням ентропії утворення вакансій.
6. Рівноважна концентрація вакансій в ГЦК металі при кімнатній температурі дорівнює 10^{-20} . Приблизно оцініть на скільки порядків концентрація загартованих вакансій, при різкому охолодженні з 927°C буде більше рівноважної концентрації при кімнатній температурі.
7. В міді, загартованій з 600°C , міститься $1,1 \cdot 10^{-5}\%$ (ат.) вакансій. Яку температуру загартування слід обрати, щоб концентрація вакансій зросла на два порядки?
Відповідь: $\approx 1000^\circ \text{C}$.

Практичне заняття 3

Тема 1.3. Комплекси точкових дефектів.

Мета: проведення термодинамічних розрахунків рівноважної концентрації комплексів. Вакансійні комплекси. Комплекси міжвузельних атомів. Комплекси „власний дефект – домішкових атом”.

Теоретичні відомості

При взаємодії між собою точкові дефекти одного або різних видів можуть об'єднуватися в пари і більш крупні комплекси, так звані *кластери*.

Вакансійні комплекси

При випадкових зіткненнях одиночних вакансій вони можуть об'єднуватися в пари (*дівакансії* або *бівакансії*). При цьому

зменшується їх сумарна поверхня і відповідний вигреш в поверхневій енергії забезпечує стійкість спареної вакансії.

ПРИКЛАД, розрахунку енергії утворення дівакансії та їх термодинамічно рівноважної атомної концентрації.

Для утворення дівакансії треба видалити атом, що є в щільній упаковці сусідом ізольованої вакансії. При цьому число зв'язків, що розриваються, на один менше, ніж при утворенні окремої вакансії. Отже, енергія утворення менша за енергію утворення двох поодиноких вакансій. Різниця між сумарною енергією утворення двох ізольованих вакансій і енергією утворення дівакансії — це енергія зв'язку в дівакансії $E_{b(ond)}$. Звідси енергія утворення дівакансії дорівнює $E_{2V} = (2E_V - E_b)$. Знаючи цю енергію, можна розрахувати рівноважну концентрацію дівакансій, використавши той же термодинамічний розрахунок, що і в темі 1.2.

Вільна енергія $F = U - TS$, внутрішня енергія кристала з дівакансіями становить

$$U = U_0 + n_2 E_{2V}.$$

При введенні n_2 дівакансій в кристал вільна енергія зміниться на величину $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$.

Якщо в ґратці N вузлів і координаційне число дорівнює z , то є $\frac{zN}{2}$ пар сусідніх вузлів. В цьому випадку n_2 дівакансій можна розмістити по парах сусідніх вузлів наступним числом способів:

$$W = \frac{\left(\frac{zN}{2}\right)!}{\left[\left(\frac{zN}{2} - n_2\right)! n_2!\right]}.$$

Конфігураційна ентропія при появі n_2 дівакансій зростає на:

$$\Delta S_{conf} = k \ln \left[\frac{\left(\frac{zN}{2}\right)!}{\left(\frac{zN}{2} - n_2\right)! n_2!} \right].$$

Коливальна ентропія зростає на: $\Delta S_{oscil} = n_2 S_{2V}$.

Зміна вільній енергії при появі n_2 дівакансій в кристалі складатиме:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S = n_2 E_{2V} - kT \ln \left[\frac{\left(\frac{zN}{2}\right)!}{\left[\left(\frac{zN}{2} - n_2\right)! n_2!\right]} + n_2 S_{2V} \right].$$

Використовуючи формулу Стірлінга, яка позбавляє від факторіалів, і прирівнюючи до нуля першу похідну від ΔF по n_2 , отримаємо аналогічне формулі (6) вираз для рівноважної концентрації дівакансій:

$$C_{2V} = \left(\frac{z}{2}\right) \exp\left[-\frac{(2E_V - E_b)}{kT}\right] \exp\left(\frac{S_{2V}}{kT}\right). \quad (1.22)$$

Звідси

$$C_{2V} = \left(\frac{z}{2}\right) \exp\left(-\frac{2E_V}{kT}\right) \exp\left(\frac{E_b}{kT}\right) \exp\left(\frac{S_{2V}}{kT}\right). \quad (1.23)$$

Вираз $\exp\left(-\frac{2E_V}{kT}\right)$, згідно формулі (1.13), представляє квадрат рівноважної концентрації моновакансій. Таким чином, з рівняння (1.23) з урахуванням формули (1.13) отримуємо, що рівноважна концентрація дівакансій пов'язана з рівноважною концентрацією моновакансій наступним співвідношенням:

$$C_{2V} = \left(\frac{z}{2}\right) C_V^2 \exp\left(\frac{E_b}{kT}\right) \exp\left(\frac{S_{2V}}{kT}\right). \quad (1.24)$$

Енергія зв'язку у дівакансій в різних металах коливається від 0,06 до 0,5 еВ.

Оскільки $(2E_V - E_b) > 0$, то відповідно до формули (1.22) рівноважна концентрація дівакансій росте з підвищенням температури. З формул (1.13) і (1.22) легко отримати, що

$$\frac{C_{2V}}{C_V} = A \exp\left[-\frac{(E_V - E_b)}{kT}\right]. \quad (1.25)$$

Оскільки $E_V > E_b$, то з підвищенням температури відношення рівноважної концентрації дівакансій до концентрації моновакансій росте, проте і при температурах поблизу точки плавлення в ГЦК металах в умовах термодинамічної рівноваги не більше 20 % загального числа вакансій зв'язані в дівакансії. Наступні розрахункові дані показують, як сильно, по експоненті, зростає відношення $\frac{C_{2V}}{C_V}$ з підвищенням температури (розрахунок зроблений для $E_V = 1$ еВ і $E_b = 0,3$ еВ): При 300 К $1,6 \cdot 10^{-10}$, при 1000 К $4 \cdot 10^{-6}$, при 1200 К $2,9 \cdot 10^{-2}$.

При температурах поблизу кімнатної в умовах термодинамічної рівноваги існуванням дівакансій можна знехтувати. Роль дівакансій зростає, якщо кристал пересичений вакансіями, що утворюються при гартуванні (див. тему 1.4).

Комплекси з міжвузельних атомів

У ГЦК гратці стійкою є пара сусідніх паралельних гантелей $\langle 100 \rangle$. Енергія зв'язку в такій парі — близько 1 еВ. У ОЦК гратці стійкою є пара паралельних сусідніх гантелей $\langle 110 \rangle$. Енергія активації міграції цих пар така ж низька, як у одиночних гантелей.

Можливе утворення плоских кластерів з більшого числа паралельних гантелей. Такі кластери є як би плоскими включеннями з міжвузельних атомів.

Комплекси «власний дефект—домішковий атом»

Вакансії і міжвузельні атоми можуть утворювати стійкі комплекси з атомами розчиненого елемента (домішки або добавки). Така взаємодія обумовлена, по-перше, пружним притяганням і, по-друге, зменшенням енергії через перерозподіл електронів.

Пружне притягання атома розчиненого елемента до вакансії або гантелі зумовлене частковою взаємною компенсацією пружних деформацій різного знаку навколо точкових дефектів різного виду. Так, *наприклад*, взаємне пружне притягання вакансії і домішкового атома — це результат того, що порожнина, опинившись поблизу домішкового атома, частково компенсує поле пружної деформації навколо нього.

Електронну складову енергії зв'язку *комплексу «вакансія — домішковий атом»* і відповідно абсолютні значення цієї енергії чисто розрахунковими способами оцінити дуже складно. Непрямими методами визначені для енергії зв'язку вакансій з різними атомами значення в інтервалі 0,01—0,3 еВ. Можна очікувати, що елементи, мало розчинні в даному металі в твердому стані, характеризуватимуться більш високими значеннями енергії зв'язку з вакансіями в порівнянні з елементами, які створюють широкі області твердих розчинів. Це витікає з того, що атоми, малорозчинних елементів вносять сильні спотворення у ґратку розчинника, і коли поряд з таким атомом виявляється вакансія, те спотворення релаксує, обумовлюючи підвищену енергію зв'язку вакансії з домішковим атомом.

ПРИКЛАД розрахунку енергії утворення комплексу «вакансія — домішковий атом» та їх термодинамічно рівноважної атомної концентрації. Енергія утворення комплексу «вакансія — домішковий атом» дорівнює: $E_{v-im} = (E_v - E_b)$. Знаючи цю енергію, можна розрахувати рівноважну концентрацію комплексів «вакансія — домішковий атом», використавши той же термодинамічний розрахунок, що і в темі 1.2.

Вільна енергія $F = U - TS$, внутрішня енергія кристала з комплексами становить $U = U_0 + n_{v-im} E_{v-im}$.

При введенні n_{v-im} комплексів в кристал вільна енергія зміниться на величину $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$.

Якщо в ґратці N вузлів і координаційне число дорівнює z , то є $N_{AB(v-im)} = zN_{im} = zNC_{im}$ пар сусідніх вузлів. В цьому випадку n_{v-im} комплексів можна розмістити по парах сусідніх вузлів наступним числом способів:

$$W = \frac{(zNC_{im})!}{[(zNC_{im} - n_{v-im})!n_{v-im}!]}$$

Конфігураційна ентропія при появі n_{v-im} комплексів зростає на:

$$\Delta S_{conf} = k \ln \left[\frac{(zNC_{im})!}{[(zNC_{im} - n_{v-im})!n_{v-im}!]} \right].$$

Коливальна ентропія зростає на: $\Delta S_{oscil} = n_{v-im} S_{v-im}$.

Рівноважна концентрація комплексів вакансія — домішковий атом у разі розбавлених твердих розчинів заміщення

$$C_{v-im} = AzC_{im} \exp \left[-\frac{(E_v - E_b)}{kT} \right]. \quad (1.26)$$

де $A = \exp\left(\frac{S_{v-im}}{k}\right)$ — ентропійний фактор; z — координаційне число; C_{im} — концентрація домішки (у атомних долях); E_v — енергія утворення моновакансії; E_b — енергія зв'язку вакансії з домішковим атомом. Чим вище температура і більше енергія зв'язку E_b , тим вище рівноважна концентрація комплексів вакансія — домішковий атом.

Комплекс «міжвузельний атом — домішковий атом» найпростіше представити у вигляді змішаної гантельної конфігурації: на одному кінці гантелі знаходиться атом основного металу, а на іншому — атом домішки заміщення. Енергетична стійкість такої змішаної пари обумовлює захоплення домішкою міжвузельного атома.

Завдання

1. Провести розрахунок рівноважної концентрації вакансійних комплексів. Припустимо, що утворюються переважно бівакансії. Проаналізувати відношення рівноважної концентрації бівакансій до рівноважної концентрації моновакансій в залежності від температури

2. Провести розрахунок рівноважної концентрації комплексів «вакансія – домішковий атом» у випадку розбавленого твердого розчину заміщення. Проаналізувати відношення рівноважної концентрації комплексів в залежності від температури та енергії зв'язку.
3. Чому дорівнює енергія зв'язку вакансій в міді з домішковими атомами германію, якщо температурна залежність концентрації комплексів вакансія-германій характеризується енергією активації 1,03 еВ.
Відповідь: 0,25 еВ.
4. Енергія атомів зв'язку кремнію і срібла з вакансіями в алюмінію дорівнює 0,07 еВ і 0,01 еВ відповідно. Знехтувавши відмінністю в ентропійному факторі, визначте відношення концентрацій комплексів вакансія-кремній і вакансія-срібло в алюмінію при 27°C і одноковому вмісту цих домішок в розведеному розчині.
Відповідь: ≈ 10 .
5. Оцініть відношення концентрації комплексів вакансія-кремній до концентрації вільних вакансій в алюмінію, який містить 0,01% (ат.) Si при 27°C. Енергія зв'язку в комплексі 0,07 еВ. Ентропійний фактор ≈ 1 .
Зауваження: Прийняти, що концентрація вільних і зв'язаних вакансій є незалежними (це справедливо для сильно розведених розчинів).
Відповідь: $\approx 2 \cdot 10^2$.

Практичне заняття 4

Тема 1.4. Міграція точкових дефектів

Мета: розглянути вакансійний механізм дифузії та навчитися оцінювати енергію міграції вакансій і міжвузельних атомів.

Теоретичні відомості

Міграція вакансій

Атоми, здійснюючи коливальний рух, безперервно обмінюються енергією. Через хаотичність теплового руху енергія нерівномірно розподілена між різними атомами. У якийсь момент атом може отримати від сусідів такий надлишок енергії, що він займе сусіднє положення в ґратці, якщо воно вільне. Так здійснюється міграція (переміщення) вакансій в об'ємі кристалів.

Якщо один з атомів, що оточують вакансію, переміститься у вакантний вузол, то вакансія відповідно переміститься на його місце.

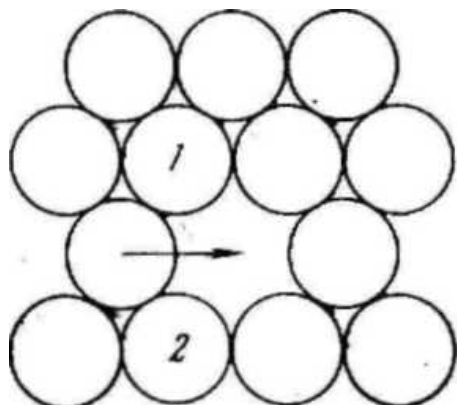


Рис. 1.5 Переміщення атома на вакантне місце в шарі щільної упаковки

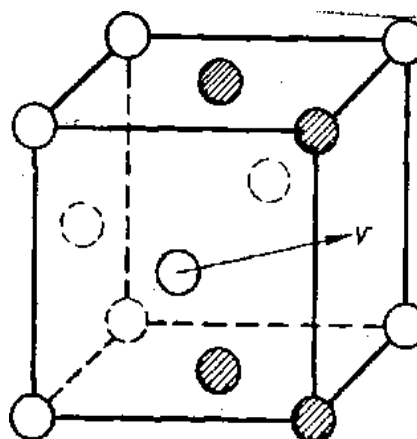


Рис. 1.6 Переміщення атома у вакантний вузол (v) в ГЦК ґратці.

Послідовні елементарні акти переміщення певної вакансії здійснюються різними атомами. На рис. 1.5 показано, що в шарі щільноупакованих куль (атомів) для переміщення однієї з куль у вакантне місце він повинен декілька розсунути кулі 1 і 2 (або повинен стиснутися сам). У ГЦК ґратці для переміщення атома з центру передньої грані у вакантний вузол, що знаходиться в центрі бічної грані, необхідно декілька розсунути чотири інших атома, показаних на рис. 1.6 штрихуванням і що є загальними сусідами, рівновіддаленими від вакантного вузла.

ПРИКЛАД розрахунку частоти перескоків в нове положення, здійснюваних дефектом за 1 с при вакансійному механізмі дифузії.

«Протискування» поміж чотирма сусідами необхідне для переходу будь-якого з атомів у вакантний вузол в ГЦК ґратці. Отже, для переходу з положення у вузлі, де енергія атома мінімальна, в сусідній вакантний вузол, де енергія також мінімальна, атом повинен пройти через стан, з підвищеною потенційною енергією, подолати енергетичний бар'єр (рис. 1.7).

Для цього і необхідно атому отримати від сусідів надлишок енергії, який він втрачає, «протискуючись» в нове положення. Висота енергетичного бар'єру E_m (див. рис. 1.7) називається **енергією міграції вакансії**, а точніше — енергією активації міграції вакансії. При пересуванні атома у вакантний вузол зсув сусідніх атомів невеликий і енергія міграції вакансії відносно невелика.

У ГЦК металах перевальне положення, відповідне максимуму вільної енергії, є серединою шляху при зсуві атома, рухомого до вакансії.

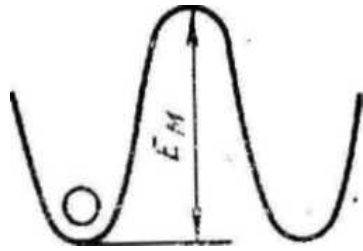


Рис. 1.7 Зміна енергії атома при переміщенні його у вакантний вузол

Зсув

Частота перескоків в нове положення, що здійснюються дефектом в 1 с:

$$\Gamma = \nu_0 \exp(S_m/k) \exp(-E_m/kT) \quad (1.27)$$

де ν_0 — частота коливань у напрямі перевальної точки, тобто «частота спроб» переходу в сусідній вузол ($\sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$); S_m і E_m — ентропія і енергія активації міграції вакансій.

У випадках, коли вакансійний механізм дифузії — головний, коефіцієнт самодифузії пропорційний концентрації і рухливості вакансій, а енергія активації самодифузії E_D рівна сумі енергій освіти і міграції вакансій:

$$E_D = E_v + E_m \quad (1.28)$$

Справедливість формули (1.28) підтверджується зіставленням експериментальних значень ($E_v + E_m$) і E_D в табл. 1 (всі результати визначення E_v , E_m і E_D отримані в незалежних експериментах).

Таблиця 1.1 **Експериментальні значення енергії (E_v) і ентропії (S_v) утворення моновакансій, енергії активації міграції моновакансій (E_m) і енергії активації самодифузії (E_D) в різних металах**

Метал	$E_v, \text{ eV}$	S_v/k	$E_m, \text{ eV}$	$E_v + E_m, \text{ eV}$	$E_D, \text{ eV}$
		ГЦК	гратка		
Au	0,95	0,7	0,83	1,78	1,76
Ag	1,13	1,5	0,66	1,79	1,76
Cu	1,28	2,4	0,71	1,99	2,07
Al	0,67	0,7	0,62	1,29	1,28
Pt	1,51		1,43	2,94	2,9
		ОЦК	гратка		
W	~3,6	2	1,7	~5,3	<5,7
Mo	-3,2	-	1,3	~4,5	~4,5

Міграція міжвузельних атомів

Механізм міграції гантельної конфігурації міжвузельного атому з початкового положення 1—2 в нове положення 5—6 показаний на рис. 1.8. У міграції гантелі в сусіднє положення беруть участь три атоми: атоми 1 і 2 вихідної гантельної конфігурації і атом з початкового нормального положення у вузлі 3.

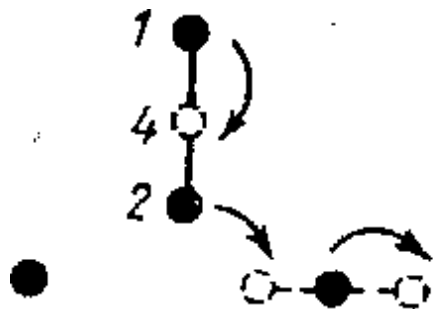


Рис. 1.8 Міграція гантелі (100) з положення 1—2 в положення 5—6 в ГЦК гратці

Гантельний атом 1 зміщується в найближчий вузол гратки 4, а атоми 2 і 3 — в положення 5 і 6, властиві новій гантелі. При цьому вісь гантелі $\langle 100 \rangle$ в ГЦК гратці повертається на 90° .

Краудіонна конфігурація міжвузельного атома повинна легко пересуватися - уздовж осі краудіона шляхом естафетних переміщень атомів.

Розрахунки показали, що енергія активації міграції гантелі в ГЦК металах по механізму, зображеному на рис. 1.8, складає близько 0,1 еВ. Експериментальні значення знаходяться в інтервалі від 0,01 (Pb) до 0,15 еВ (Ni). Ці величини набагато менше енергії активації міграції вакансій (середні величини E_m наведені в табл. 1). У ОЦК металах в цілому положення аналогічне.

Слід підкреслити, що гантелі дуже рухливі навіть при температурах нижче 100 К, коли рухливість вакансій різко зменшена. Але це зовсім не означає, що в процесах самодифузії, тобто переміщення атомів металу в своїй гратці, основним є механізм міграції міжвузельних атомів. Через високу енергію утворення міжвузельних атомів їх рівноважна концентрація несумірно мала в порівнянні з рівноважною концентрацією вакансій, які і грають головну роль в процесах самодифузії, особливо при температурах вищої за кімнатну.

Міграція домішкових атомів

Атоми домішок заміщення мігрують за допомогою *вакансійного механізму* так само, як і атоми основного металу, але відповідні акти міграції здійснюються в цьому випадку значно рідше, бо вірогідність знаходження вакансії поряд з атомом домішки безумовно менше, ніж вірогідність перебування вакансії - поряд з атомом основного металу.

Маленькі атоми домішок проникнення на відміну від великих міжвузельних атомів можуть інтенсивно мігрувати в ґратці, оскільки при їх переміщенні з однієї міжвузельної позиції в сусідню потрібно, щоб сусідні атоми трохи розсувалися. Особливо легко мігрують маленькі атоми домішок проникнення в ОЦК ґратці. В ОЦК ґратці октаедричні і тетраедричні пустоти не сильно розрізняються між собою по енергії атомів проникнення. Тому і дифузія домішок проникнення тут йде швидко, оскільки атоми можуть безперервно переходити з пустоти одного типу в сусідню пустоту іншого типу, тоді як в ГЦК ґратці одна октаедрична пустота відокремлена від іншої октаедричної пустоти щільною упаковкою атомів.

Атоми домішок проникнення можуть дифундувати по міжвузліям швидше, ніж атоми основного металу, що переміщуються за допомогою вакансійного механізму. Біля кожного атома проникнення завжди є декілька пустот, куди він може переміститися, а атому заліза для дифузії необхідно кожного разу чекати, коли поряд з ним опиниться вакансія. Саме тому залізо дифундує в сталі набагато повільніше за вуглець, що мігрує по міжвузліям.

Міграція комплексів

Розрахунок показує, що *енергія міграції дівакансій* приблизно удвічі менше, ніж моновакансій, і дівакансії виявляються більш рухомі. З порівняння плоскої схеми на рис. 1.9 з схемою на рис. 1.5 видно, що під час переходу одного з атомів в дівакансію немає тих утруднень (такого потенційного бар'єру), як під час переходу атомів в моновакансію. Дівакансія легко мігрує шляхом почергового переходу в неї одного з сусідніх атомів. *Наприклад*, атом 3 перейде в положення 1 і дівакансія опиниться в положенні 2, 3. Потім атом 4 перейде в положення 2 і дівакансія зміститься в положення 3, 4 і так далі. Вважають, що дівакансії вносять помітний внесок в дифузійні процеси через свою велику рухливість.

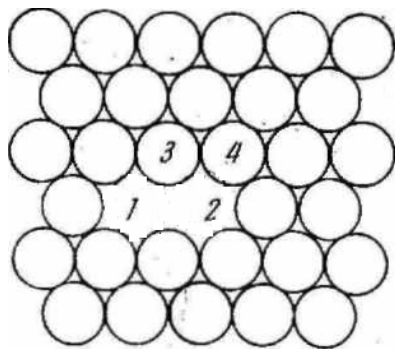


Рис. 1.9 Дівакансія у шарі щільної упаковки

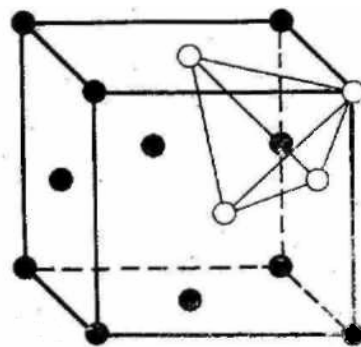


Рис. 1.10 Тетраедричний комплекс вакансій в ГЦК ґратці. Білі кружки - вакансії, чорні - атоми.

Ще більш рухомі *тривакансії*. Так, *наприклад*, енергія активації міграції моно-, ді- і тривакансії в золоті складає 0,83; 0,70 і 0,53 еВ відповідно.

Було показано, що в ГЦК гратці енергетично вигідно утворитися комплексу з чотирьох вакансій по вершинах тетраедра, в центрі якого є атом, що потрапив туди при невеликому переміщенні з вузла гратки, який знаходиться в одній з вершин тетраедра. Такий комплекс з чотирьох вакансій, звичайно, включає тривакансію як одну з граней тетраедра (рис. 1.10). Для міграції вказаного комплексу необхідне повернення атома з центру тетраедра у вільний вузол на його вершині і переміщення в центр тетраедра іншого сусіднього атома. Через такий складний процес *тетраедричний комплекс* з чотирьох вакансій розглядається як практично нерухомий. Таким чином, коли вакансії зустрічаються з моновакансіями, утворюючи зрештою тетраедричні комплекси, вони закріплюються на місці та перестають бути рухомими. Розглянуті комплекси в принципі можуть слугувати центрами «конденсації» інших вакансій, утворюючи таким шляхом вакансійні пори — крупні скупчення вакансій.

Якщо враховувати тільки прагнення до зменшення поверхневої енергії, то слід було б зробити висновок, що всі вакансії повинні злитися разом в одну порожнину. Але це неймовірно, оскільки такий перехід від безладу до порядку в гратці повинен був би супроводжуватися різким зменшенням ентропії. Питання про об'єднання великого числа вакансій дуже складне і поки не вирішене.

Комплекс «вакансія — домішковий атом» значно рухливіший, ніж атом того ж елемента, що не має «приписаної» до нього вакансії. Такий атом-одинак мігрує в кристалі, перескакуючи у вакантний вузол, коли той випадково виявляється поряд. У комплексі ж завжди поряд з розчиненим атомом знаходиться «власна» вакансія.

При обміні місцями розчиненого атома і вакансії усередині комплексу сам комплекс залишається нерухомим — розчинений атом зміщується тільки на одну міжатомну відстань (рис. 1.11 а, б).

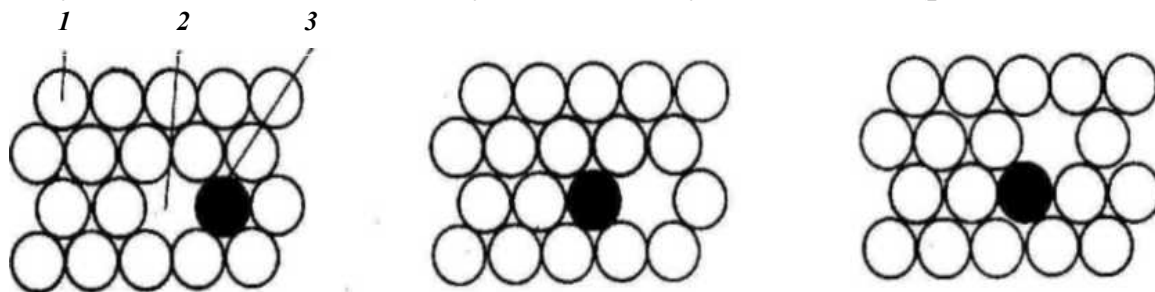


Рис. 1.11 Міграція комплексу вакансія—домішковий атом в шарі щільної упаковки: 1 — атом основного металу; 2— вакансія; 3 — атом розчиненого елемента

Комплекс може мігрувати на скільки завгодно великі відстані тільки при участі в його русі сусідніх атомів основного металу, що обмінюються місцями з вакансією, яка весь час залишається пов'язаною з «власним» розчиненим атомом (рис. 1.11 в, г, д). Чергування обміну місцями вакансії і розчиненого атома усередині комплексу і обмінів місцями вакансії комплексу і сусідніх атомів основного металу при безперервній участі однієї вакансії в цих обмінах обумовлює швидку міграцію атомів розчиненого елементу.

Утворення комплексів атом розчиненого елементу — вакансія грає важливу двояку роль: по-перше, забезпечується швидка дифузія атомів цього розчиненого елементу і, по-друге, зменшується, частка вільних вакансій і відповідно їх участь в інших дифузійних процесах. *Наприклад*, в старіючому сплаві Al—Cu атоми що основного легуючого елементу — міді мають порівняно низьку енергію зв'язку з вакансіями, а атоми добавок Cd, In і ін. — вищу. Ці добавки, слугуючи пастками для вакансій в загартованому сплаві, зменшують їх участь в транспортуванні атомів міді до зон Гінье—Престона, що утворюються в твердому розчині, тобто уповільнюють старіння. Вакансії, що створюють з атомами розчинених елементів стійкі комплекси, називають *домішковими* на відміну від вільних *теплових вакансій*.

Завдання

1. Провести розрахунок концентрації вакансій в залежності від часу відпалу $C=f(t)$ металу, пересиченого вакансіями після загартування. *Зауваження:* прийняти, що кількість стоків постійна, а самі стоки мають необмежену ємність, то залежність концентрації вакансій від часу відпалу підкоряється відомому рівнянню хімічної реакції першого порядку: $dn/dt=Kn$, де n – концентрація вакансій в момент часу t , константа швидкості «реакції» $K = \alpha D$, D – коефіцієнт самодифузії, коефіцієнт, що залежить від геометрії стоку.
2. В скільки разів відрізняються частоти перескоків вакансій в алюмінію і платині при 500°C ? *Зауваження:* Прийняти $\frac{S_m}{k} \approx 1$.
3. Енергія активації міграції вакансій в нікелі дорівнює 1,5 еВ, а енергія активації самодифузії – 3,03 еВ. Визначте відношення рівноважної концентрації вакансій при 1027°C до рівноважної концентрації вакансій при 27°C .
Відповідь: $4 \cdot 10^{19}$.
4. Під час відпалу зразка, який пересичений загартованими вакансіями, вимірюють час t_i падіння електроопору до заданого значення ρ_i при різних температурах відпалу T_i (аналогія зі схемою на рис. 1.13).

5. Обговоріть можливість визначення енергії активації міграції вакансій E_m по результатам зміни довжини зразка при відпалі. Зауваження: Прийміть швидкість зміни об'єму загартованого зразка при відпалі пропорційну швидкості зменшення концентрації вакансій.

Практичне заняття 5

Тема 1.5. Експериментальне визначення рівноважної концентрації, енергії утворення та енергії активації міграції вакансій

Мета: проведення розрахунків з визначення концентрації вакансій, енергії та ентропії їх утворення та енергії активації міграції за експериментальними даними

Теоретичні відомості

Концентрація вакансій і енергія їх утворення

Питомий об'єм і відповідно довжина зразка зростають зі збільшенням концентрації вакансій. Вакансії розсіюють електрони провідності, обумовлюючи додатковий електроопір. Вимірювання цих властивостей найчастіше й використовують для визначення концентрації вакансій.

Усі методи визначення концентрації вакансій можна розділити на дві групи: 1) дослідження металу в умовах термодинамічної рівноваги при різних температурах, 2) дослідження загартованого металу, пересиченого вакансіями

1. Метод паралельного вимірювання відносної зміни довжини зразка й періоду кристалічної ґратки при нагріванні. Перші прямі й досить точні визначення рівноважної концентрації вакансій були виконані методом паралельного вимірювання змін довжини зразка й періоду кристалічної ґратки при нагріванні. Донедавна це був єдиний надійний метод, за допомогою якого можна було дізнатися значення рівноважної концентрації вакансій, енергії й ентропії їх утворення. Сутність його полягає в наступному.

ПРИКЛАД розрахунку рівноважної концентрації вакансій за допомогою паралельного вимірювання відносної зміни довжини зразка і періоду кристалічної ґратки при нагріванні. Створимо вакансію,

переміщуючи один атом з об'єму кристала на його поверхню (див. рис. 1.13). Об'єм кристала збільшиться рівно на об'єм однієї вакансії, що дорівнює атомному об'єму Ω . Це справедливо тільки для ідеалізованого випадку абсолютно твердих ґраток, коли не відбувається релаксації атомів через утворення вакансії. У дійсності ж результуюче збільшення об'єму кристала буде менше атомного об'єму Ω на величину релаксованого об'єму $\Delta\Omega$ через зсув атомів, що оточують вакансію, з їхніх рівноважних положень. Така релаксація поширюється як пружна деформація до поверхні кристала, у результаті чого період ґратки виявляється зміненим, і ця поверхня зміщується убік центру збурювання.

При розгляді кристала як ізотропного пружного середовища було показано, що відносна зміна періоду ґратки, $\Delta a/a$, викликана релаксацією атомів навколо рівномірно розподілених точкових дефектів, дорівнює відносній зміні об'єму кристала, обумовленого цією ж релаксацією. Для кристалів з кубічними ґратками:

$$\Delta a/a = 1/3 \left(n\Delta\Omega / N\Omega \right). \quad (1.29)$$

де $N\Omega$ — вихідний об'єм ідеального кристала, що містить N вузлів ґратки, і $\Delta\Omega$ — релаксований об'єм кристала через наявність n вакансій, а коефіцієнт 3 введений для переходу від об'ємних (малих) змін до лінійних.

Величина n/N — це концентрація вакансій C_v . Звідси:

$$\Delta a/a = \left(C_v / 3 \right) \left(\Delta\Omega / \Omega \right). \quad (1.30)$$

Повна зміна об'єму при утворенні вакансій обумовлена не тільки зміною періоду ґратки через атомну релаксацію навколо вакансій, але й появою вакантних вузлів. Повна зміна об'єму кристала

$$\Delta V/V = n(\Omega + \Delta\Omega) / N\Omega, \quad (1.31)$$

де $(\Omega + \Delta\Omega)$ — об'єм однієї вакансії з обліком її релаксованого об'єму ($\Delta\Omega < 0$).

Від малих об'ємних змін можна перейти до змін довжини зразка, які експериментально легше вимірювати:

$$\Delta V/V = 3\Delta L/L.$$

Отже:

$$3\Delta L/L = C_v \left(1 + \Delta\Omega / \Omega \right). \quad (1.32)$$

Підставляючи в цю формулу значення $\Delta\Omega/\Omega$, виражене через зміну періоду ґратки (1.30), отримуємо:

$$3\Delta L/L = C_v \left(1 + 3\Delta a/C_v a \right). \quad (1.33)$$

Звідси приходимо до остаточного виразу для прямого визначення концентрації вакансій з вимірювань зміни довжини зразка й періоду ґратки (при нагріванні до заданої температури):

$$C_v = 3 \left(\Delta L/L - \Delta a/a \right). \quad (1.33)$$

Знаючи рівноважну концентрацію вакансій при різних температурах, по формулам (1.13) і (1.14) легко обчислити енергію їх утворення. Досить цінно те, що для розрахунків C_v не потрібно знати величину релаксованого об'єму, що приходиться на одну вакансію, $\Delta\Omega$.

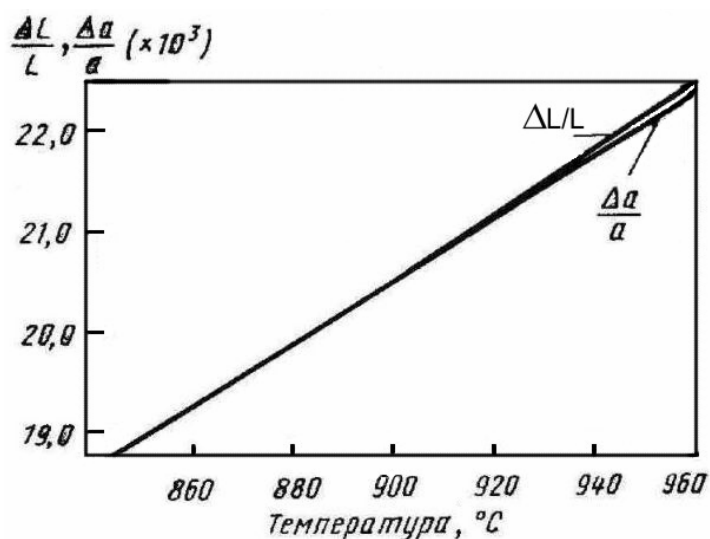


Рис. 1.12. Зміна довжини зразка ($\Delta L/L$) і періоду ґратки ($\Delta a/a$) при термічному розширенні срібла.

Справа в тому, що рентгенівський аналіз дає відомості про середньостатистичну зміну періоду ґратки, викликану дією двох факторів — збільшенням міжатомних відстаней при підвищенні температури й атомною релаксацією навколо вакансій. Зміна ж довжини зразка визначається дією обох зазначених факторів і, крім того, збільшенням числа вузлів ґратки через підвищення концентрації теплових вакансій. Різниця між відносним збільшенням довжини зразка й відносним збільшенням періоду ґратки (рис. 1.12) дає тільки збільшення числа вакантних вузлів ґратки.

Якби головними точковими дефектами були міжвузельні атоми, то при нагріванні через зменшення числа вузлів ґратки різниця ($\Delta L/L - \Delta a/a$) повинна була б бути від'ємною, чого в експериментах з металами ніколи не спостерігалось. Це вказує на те, що в умовах термодинамічної рівноваги концентрація міжвузельних атомів незрівнянно менше концентрації вакансій.

Тому що, абсолютні величини концентрації вакансій дуже малі, то точність експериментів по встановленню різниці ($\Delta L/L$ — $\Delta a/a$) повинна бути надзвичайно високої. У цей час величину $\Delta L/L$ можна виміряти з точністю до 10^{-7} , однак точність рентгенівського вимірювання $\Delta a/a$ не перевищує 5×10^{-5} . Отже, розглянутим методом можна визначати концентрації вакансій $C_v > 5 \times 10^{-5}$. Такі концентрації теплових вакансій в умовах термодинамічної рівноваги спостерігаються в інтервалі температур поблизу точки плавлення (див. рис. 1.12). Цим обумовлений недолік методу, оскільки при високих температурах стає істотною частка дівакансій при температурах вимірювання, що впливає на результати.

Метод спектроскопії анігіляції позитронів. За останні роки для визначення рівноважної концентрації вакансій і енергії їх утворення все більший поширення одержує спектроскопія анігіляції позитронів. Будучи античастинкою, позитрон при зустрічі з електроном анігілює з утворенням фотонів. Позитрони з високою енергією, що випускаються радіоактивним джерелом, наприклад ^{22}Na або ^{58}Co , направляються в досліджуваний зразок, де через певний час анігілюють. Процес анігіляції вивчають за допомогою детекторів фотонів.

З ростом температури досліджуваного металу час життя позитронів у ньому зростає. Це пояснюється тим, що з ростом температури збільшується концентрація вакансій, а позитрони захоплюються вакансіями. Оскільки поблизу вакансії електронна густина знижена, то час життя позитронів, захоплених вакансіями, що анігілюють на них, на 20-80% більше, чим у позитронів, що анігілюють у ґратці (вдалині від вакансій). 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 таких малих значень C_v , коли утворенням дівакансій можна знехтувати. Цей метод є добрим доповненням до методу розрахунків концентрації вакансій по формулі (1.33).

2. Експерименти із загартування — це інший спосіб визначення характеристик вакансій. Надлишкова концентрація «заморожених» при загартуванні вакансій дає приріст електроопору $\Delta\rho_v$ прямо пропорційний цієї концентрації. При кімнатній температурі приріст електроопору $\Delta\rho_v$, обумовлений вакансіями, що утворюються при загартуванні, становить лише соті частки від загальної величини вимірюваного електроопору загартованого зразка. Тому вимірювання проводять при температурі рідкого гелію (4,2 К), коли величина $\Delta\rho_v$ становить основну частку від загального електроопору.

Якщо знати точну величину приросту електроопору розраховуючи на 1 % (ат.) вакансій, то за величиною $\Delta\rho_v$ легко оцінити C_v . Для золота зазначена величина становить 1,7 мкОм·см 10 % (ат.) вакансій.

Оскільки теоретичні оцінки $\Delta\rho_v$ не мають прийнятної точності, то

концентрацію вакансій доводиться розраховувати, визначивши спочатку енергію їх утворення E_0 наступним шляхом.

ПРИКЛАД розрахунку рівноважної концентрації вакансій за допомогою вимірювання приросту електроопору при загартуванні. Якщо приріст електроопору $\Delta\rho_v$ прямо пропорційний концентрації гартівних вакансій, то з ростом температури загартування він повинен змінюватися по експоненті:

$$\Delta\rho_v = A \exp\left(-\frac{E_0}{kT_{\text{заг}}}\right). \quad (1.34)$$

Звідси отримуємо:

$$\ln \Delta\rho_v = \ln A - \left(\frac{E_0}{k}\right) \frac{1}{T_{\text{заг}}}. \quad (1.35)$$

За тангенсом кута нахилу прямої у координатах $\ln\Delta\rho_v$ — $1/T_{\text{заг}}$ визначають E_v , а за значенням E_v , використовуючи формулу (1.14), розраховують C_v при різних температурах.

Перевага експериментів із загартування — висока точність вимірювання електроопору при низькій температурі. Можливі недоліки — спотворення результатів через утворення комплексів і стоків вакансій на поверхню зразка, у границі зерен і дислокації в період гартівного охолодження.

Можна з великою впевненістю вважати, що внесок у приріст електроопору від дівакансій дорівнює подвоєному внеску від моновакансій, а внесок від тривакансій — потроєному внеску від моновакансій. Тому утворення дівакансій й тривакансій при загартуванні не повинне позначитися на результатах визначення концентрації вакансій резистометричним методом.

Стік вакансій під час гартівного охолодження призводить до зниження $\Delta\rho_v$. Втрати вакансій зростають із підвищенням температури нагрівання під загартування й зменшенням швидкості охолодження. Швидкість охолодження слід вибирати таку, щоб її зміна не впливала на величину $\Delta\rho_v$. Температуру загартування можна знизити, підвищивши точність вимірювання $\Delta\rho_v$. Сучасна резистометрія дозволяє визначити концентрацію вакансій, починаючи від 10^{-7} .

У ретельно поставлених експериментах результати визначення характеристик вакансій різними методами добре узгодяться.

На закінчення приведемо результати визначення по формулі (1.33) - рівноважної концентрації вакансій поблизу точки плавлення металів:

Метал	Au	Ag	Cu	Al	Pb	Li	Na	Mg	Cd
$C_v \times 10^4$	7,2	1,7	2,0	9,4	1,7	4,4	7,5	7,2	4,5

Ці дані показують, що рівноважна концентрація вакансій поблизу точки плавлення у різних металів становить величину порядку 10^{-4} — 10^{-3} , тобто 0,01—0,1 % (ат.).

Енергія активації міграції вакансій

Енергію активації міграції вакансій E_M 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 — час відпалу).

Якщо за зниження електроопору відповідає єдиний термоактивований процес із постійною енергією активації, яку можна прийняти за енергію активації міграції вакансій E_M , то швидкість падіння електроопору:

$$\frac{d\rho}{dt} = -f(\rho)K_0 \exp\left(\frac{-E_M}{kT}\right), \quad (1.36)$$

де $\exp(-E_M/kT)$ — фактор Больцмана, K_0 — деякий кінетичний коефіцієнт, а функція $f(\rho)$ дає поправку на зміну типу й числа вакансійних стоків під час відпалу. У випадку $f(\rho) = \rho$ вираження (1.36) ідентичний рівнянню, що описує реакцію першого порядку при постійності стоків.

Розглянемо два методи визначення E_M .

ПРИКЛАДИ розрахунків енергії активації міграції вакансій.

Метод перетинів. За експериментальними даними будують залежність електроопору ρ від часу відпалу t при декількох температурах, швидко нагріваючи до цих температур загартовані зразки (рис. 1.13).

Інтегруючи рівняння (1.36), отримаємо:

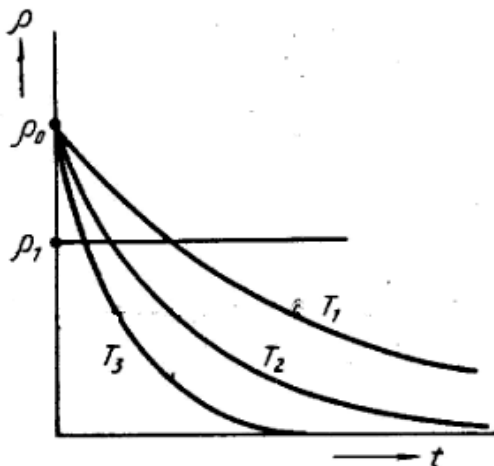


Рис. 1.13 Залежність електроопору загартованого металу від часу відпалу при різних температурах $T_1 < T_2 < T_3$

$$\int_{\rho_0}^{\rho} \frac{d\rho}{f(\rho)} = -K_0 t \exp\left(\frac{-E_M}{kT}\right). \quad (1.37)$$

Проведемо паралельно осі абсцис пряму (перетин) на рис. 1.13 при довільному значенні ρ_1 . Час досягнення цього значення електроопору залежить від температури відпалу.

Ліва частина рівняння (1.37) при $\rho = \rho_1$ — постійна й не залежить від температури відпалу:

$$K_0 t \exp\left(\frac{-E_M}{kT}\right) = const.$$

Отже:

$$t_1 \exp\left(\frac{-E_M}{kT_1}\right) = t_2 \exp\left(\frac{-E_M}{kT_2}\right),$$

Звідки

$$\ln\left(\frac{t_1}{t_2}\right) = \left(\frac{E_M}{k}\right)\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

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. 1.14). Можна прийняти, що при різкій зміні температури відпалу тип і число стоків, тобто функція $f(\rho)$ у формулі (1.36), залишаються незмінними.

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

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

де $A = \text{const.}$

Звідси:

$$\frac{\left(\frac{d\rho}{dt}\right)_{T_1}}{\left(\frac{d\rho}{dt}\right)_{T_2}} = \exp\left[-\left(\frac{E_M}{k}\right)\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right];$$

$$\ln\left[\frac{\left(\frac{d\rho}{dt}\right)_{T_1}}{\left(\frac{d\rho}{dt}\right)_{T_2}}\right] = -\left(\frac{E_M}{k}\right)\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

(1.38)

За нахилом двох дотичних у точці перелому на рис. 1.14 визначають співвідношення дійсних швидкостей зміни електроопору при двох температурах і по формулі (1.38) розраховують значення енергії активації міграції вакансій E_M .

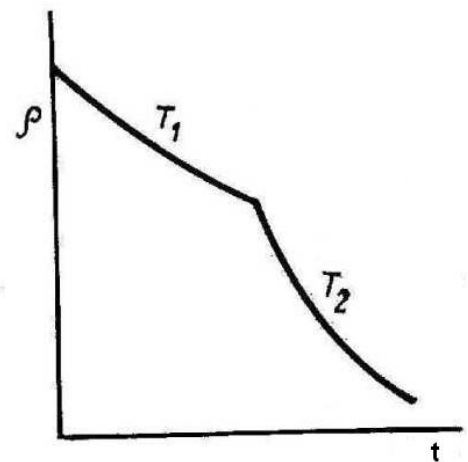


Рис. 1.14 Залежність електроопору ρ загартованого металу від часу відпалу t при температурі T_1 і після різкого підйому температури відпалу до T_2

Простий спосіб визначення енергії міграції вакансій заснований на використанні формули (1.28): якщо з експериментів відомі енергія активації дифузії E_M і енергія утворення вакансії E_0 , то їх різниця дорівнює E_M .

Експериментально визначені характеристики моновакансій представлені в табл. 1.1.

Завдання

1. Показати можливість експериментального визначення концентрації вакансій, енергії та ентропії їх утворення за допомогою дилатометричних та рентгеноструктурних вимірювань (шляхом паралельного вимірювання зміни довжини зразка і періоду кристалічної ґратки при нагріванні).
2. Показати можливість експериментального визначення концентрації вакансій, енергії та ентропії їх утворення за вимірювання електроопору.
Зауваження: припустіть, що приріст електроопору, обумовлений вакансіями, прямо пропорційний концентрації вакансій.
3. В дослідах по паралельному вимірюванні довжини і періоду ґратки алюмінієвого стрижня концентрація вакансій при 655°C виявилася рівною $4,9 \cdot 10^{-4}$, а при 620°C – $3,7 \cdot 10^{-4}$. Визначте енергію та ентропію утворення вакансій в алюмінію.
4. При нагрівання срібного стрижня до температури плавлення 961°C відносне збільшення довжини стрижня перевищує відносне збільшення періоду ґратки срібла на $5,6 \cdot 10^{-3}\%$. Визначте енергію утворення вакансій E_0 .
Зауваження: Вважати, що вакансійні комплекси відсутні. Прийняти, що $S_m/k \approx 1,5$.
Відповідь: 1,09.
5. При загартуванні з 700°C до 950°C електроопір золота при 78 К стає більше, ніж в добре відпаленому стані, на 0,7% і 9% відповідно. Визначте рівноважну концентрацію вакансій в золоті при 827°C .
Зауваження: Ентропійним фактором знехтувати.
Відповідь: $1,6 \cdot 10^{-5}$.
6. При температурі близької до точки плавлення рівноважна концентрація вакансій в золотому стрижні складає $7,2 \cdot 10^{-4}$. При відпалі, який відновлює рівноважну дуже низьку концентрацію вакансій, відносне укорочення стрижня складає $1,1 \cdot 10^{-4}$. Яка зміна періоду ґратки в процесі відпалу?
Зауваження: При загартуванні вважати, що всі вакансії є «замороженими».
Відповідь: $1,3 \cdot 10^{-4}$.

7. Після різкого охолодження алюмінію з температури поблизу точки плавлення, під час вилежування при кімнатній температурі, щільність зразка змінюється. Оцініть максимально можливу величину зміну.
Відповідь: $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$.
8. Під час відпалу зразка, який пересичений загартованими вакансіями, вимірюють час t_i падіння електроопору до заданого значення ρ_i при різних температурах відпалу T_i (аналогія зі схемою на рис. 1.13). Доведіть, що прямі в координатах $\ln t_i - 1/T_i$, що відповідають різним значенням ρ_i (різні перерізи на рис. 1.13), можуть бути паралельними. Обговоріть, що може означати відсутність паралельності цих прямих.
9. Обговоріть можливість визначення енергії активації міграції вакансій E_m по результатам зміни довжини зразка при відпалі. Зауваження: Прийміть швидкість зміни об'єму загартованого зразка при відпалі пропорційну швидкості зменшення концентрації вакансій.

Розділ 2. Загальні уявлення про дислокації

Практичне заняття 7

Тема 2.1. Розрахунок теоретичної міцності ідеального кристала

Мета: навчитися проводити розрахунки теоретичної міцності ідеального кристалів використовуючи різні моделі. Розуміння механізму пластичної деформації матеріалів.

Теоретичні відомості

Розрахунок теоретичної міцності ідеального кристала

Для ілюстрації експериментальних даних в цій області в табл. 2.1 приведені значення границі міцності, модулів пружності і характеристик пластичності технічно чистих кристалічних матеріалів. З цих даних видно, що міцність при розтягу сильно залежить від типу сил зв'язку в кристалічній ґратці і від стану матеріалу.

Таблиця 2.1. Границя міцності σ_B металів

Метал	Границя міцності σ_B , МПа
Алюміній	80...110
Магній	170...200
Мідь	220
Залізо	300
Титан	300...550
Нікель	400...500
Молибден	800...1200

Для добре відпалених металічних кристалів границя міцності складає величину порядку 10^8 Па.

Щоб відповісти на перше з поставлених вище питань, для вирахування теоретичної міцності кристалів використовувались різні моделі.

Для оцінки міцності металічного кристала можна скористатися **полярною моделлю кристала** (рис. 2.1). В цій моделі електронний газ замінюється локалізованими негативними зарядами і сили зчеплення розглядаються як кулонівські сили. Для підрахунку теоретичної міцності $\sigma_{\text{теор}}$

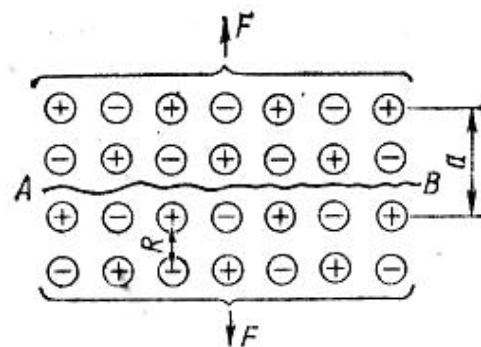


Рис. 2.1 Полярна модель кристала

знайдемо спочатку силу взаємодії між двома сусідніми різнойменними зарядами; по порядку величини $f = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{R^2} = \frac{e^2}{\pi\epsilon_0 a^2}$, де a - відстань між атомами в ґратці. На одиницю площини приходиться (знову – таки, по порядку величини) $1/R^2$ атомів. Значить, щоб розірвати кристал, наприклад, по поверхні АВ (вона перпендикулярна площині рисунка), потрібно на одиниці площі розірвати $1/R^2$ зв'язків між атомами, тобто прикласти на одиницю площі силу

$$\sigma_{\text{теор}} = f \frac{1}{R^2} = \frac{16e^2}{4\pi\epsilon_0 a^4}.$$

Якщо прийняти для a оціночне значення $3 \cdot 10^{-10}$ м (для заліза при кімнатній температурі, наприклад, $a = 2,861 \times 10^{-10}$ м), то виходить

$$\sigma_{\text{теор}} \approx 10^{11} \text{ Па}, \quad (2.1)$$

що приблизно **на три порядки перевищує** міцність реальних чистих металів.

Можна, проте, заперечити, що металічні кристали завжди перед руйнуванням зазнають пластичної деформації. Часто при значних навантаженнях одна частина кристала ковзає відносно іншої як єдине ціле (рис. 2.2). Це призводить до появи на полірованій поверхні зразка ліній, які є слідами перетину площин ковзання з поверхнею зразка. Матеріал між площинами ковзання називають зазвичай **пакетом** або **пачкою ковзання**. Самі смуги ковзання часто також складаються з декількох тонких шарів недеформованого матеріалу, між якими відбувається ковзання; відстань між такими шарами порядку 10^{-7} м.

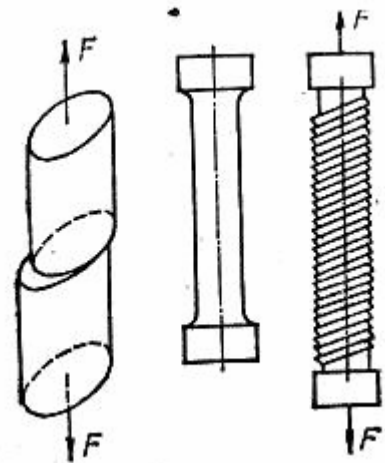


Рис. 2.2 Деформація розтягу шляхом ковзання одних частин кристала відносно інших.

ПРИКЛАД розрахунку теоретичної міцності ідеального кристала за моделью Френкеля.

Істотним поштовхом для розвитку теорії дислокацій явився розрахунок теоретичної міцності ідеального кристала, якій запропонував Френкель.

У класичній роботі Френкеля передбачалося, що в процесі пластичного

зсуву по площині AB (рис. 2.3) кристал через серію еквівалентних станів з однаковими енергіями і з періодом між станами, рівними відстані b між атомами в напрямку напруження зсуву.

Пластична деформація досконалого кристала відбувається в результаті зсуву одного набору атомів у площині відносно атомів сусідньої площини. Такий процес являє собою спільний рух всіх атомів площини з одного положення ідеальної решітки в сусіднє. Таким чином, **процес пластичної течії кристалів і, також, металів, полягає в переміщенні (зсуві) одних частин кристала відносно інших по площинам ковзання.**

Оцінимо теоретичну міцність для цього випадку. На рис. 2.3 AB – слід площини ковзання, перпендикулярної площині рисунка (площина ковзання – це завжди г е о м е т р и ч н а, а не атомна площина, в ній не може бути атомів, але їй можна приписувати кристалографічні індекси тої атомної площини, якій вона паралельна). До деформації штриховані атоми знаходились над не штрихованими, на одних вертикалях. Внаслідок дії дотичного напруження σ атоми над площиною AB змістилися на одну і ту ж величину x , в зображений на рис. 2.3 момент, займають положення $1', 2', \dots$. В подальшому, під дією дотичного напруження σ , ці атоми змістяться ще правіше, забезпечуючи процес ковзання (зсуву) матеріалу, який зображений на рис. 2.2.

Наша задача – знайти (по порядку величини) мінімальне значення напруження σ , яке здатне викликати такі зсуви атомів.

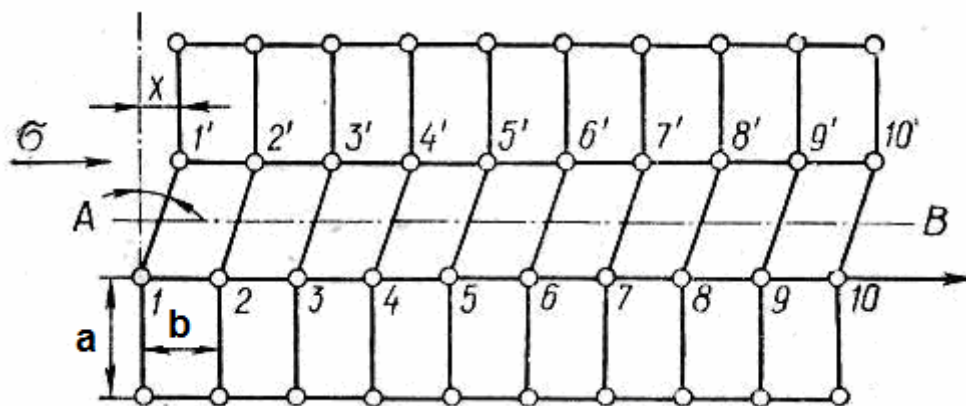


Рис. 2.3 Модель зсуву однієї частини кристала відносно іншої за Френкелем

Для розв'язання цієї задачі звернемо увагу на те, що σ повинне бути п е р і о д и ч н о ю функцією відстані x з періодом, який дорівнює періоду ґратки a в цьому напрямку (рис. 2.4 а). Дійсно, на виведений з положення рівноваги (зсунутий вправо під дією зовнішнього напруження σ) атом $1'$ діють, крім зовнішнього напруження σ , сили зі сторони ґратки. В першому наближенні це сили, що діють на атом $1'$ зі сторони атомів 1 і 2; $F_{1'1}$ та $F_{1'2}$. Сила $F_{1'1}$ – пружна сила ($F_{1'1} = -kx$), яка прагне повернути атом $1'$ в положення рівноваги – на одну вертикаль з атомом 1. $F_{1'2}$ – сила, яка прагне помістити атом $1'$ в наступне рівноважне положення – точно над атомом 2. $|F_{1'1}| > |F_{1'2}|$,

поки $l'1 < l'2$. Опір ґратки зсуву атома 1 вправо безперервно зростає на ділянці oc (рис. 2.4 а), оскільки на цій ділянці основну роль грає сила F_{11} . Починаючи з деякої точки c , опір ґратки зсуву атома 1' вправо починає зменшуватися, так як все більшу роль грає сила F_{12} - притягнення атома 1' до атома 2 (ділянка cd на рис. 2.4 а).

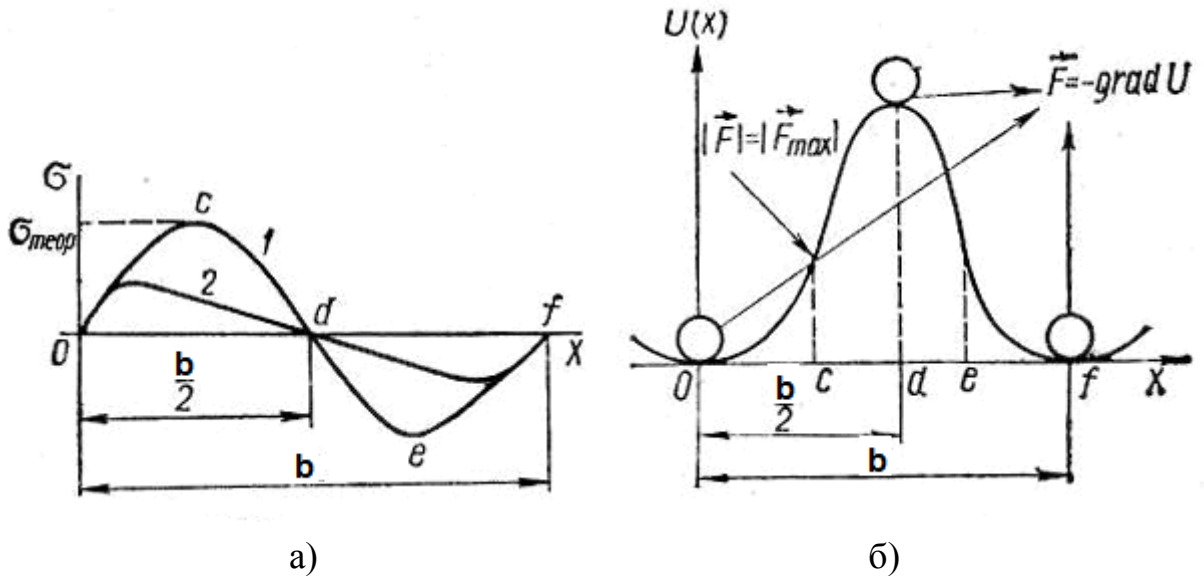


Рис. 2.4 Залежності напруження зсуву і потенціальної енергії

В точці d атом 1' опиняється в положенні **нестійкої рівноваги**; сили F_{11} та F_{12} урівноважують одна одну, так як $l'1 = l'2$. Починаючи з цього моменту, ґратка сама «тягне» атоми вправо (цьому відповідають негативні значення зовнішнього напруження σ), проте цей вплив зменшується, починаючи з точки e , так як чим ближче атом 1' до нового положення стійкої рівноваги (над атомом 2), тим менша **пружна сила**, яка зміщує його в це положення. Таким чином, дійсно, в силу періодичності кристалічної ґратки, напруження зсуву повинне бути періодичною функцією x з періодом a .

Цей же результат можна отримати, розглядаючи потенціальну енергію атома в кристалічній ґратці (рис. 2.4 б). Дотичне напруження σ , що необхідно, щоб зробити зсув на величину x , пропорційно dU/dx (U – енергія переміщення атому на одиницю довжини в даній площині).

Мінімальну потенціальну енергією атом 1' має, коли він знаходиться в рівноважних положеннях – у вузлах кристалічної ґратки. Максимальну потенціальну енергію атом 1 буде мати в тому стані, яке відповідає половині відстані по осі x між атомами 1 і 2 «нижньої» половини кристала. (точка d). Значення сили, яка діє на атом 1' в різноманітних положеннях, знаходиться як $-\text{grad}U = -e_1 \frac{\partial U}{\partial x}$. Звісно, всі міркування, які висловлюються відносно атома 1', справедливі для всіх штрихованих атомів. Використаємо ці міркування для оцінки величини $\sigma_{\text{теор}}$.

Розгляд показує, що σ повинне бути періодичною функцією x з періодом, який дорівнює b (рис. 2.4 а). Найпростішим видом такої залежності є: $\sigma(x) = C \sin 2\pi x/b$.

Тому, Френкель припустив, що в першому наближенні дотичне напруження можна виразити в синусоїдальній формі:

$$\sigma = \sigma_{\text{теор}} \sin \frac{2\pi x}{b} . \quad (2.1)$$

На ранніх стадіях пластична деформація носить пружний характер, тобто при малих x/a виконується закон Гука для зсуву (a – міжплощинна відстань):

$$\begin{aligned} \sigma(x) &= G\varepsilon \\ \varepsilon &= \frac{x}{a}, \\ \sigma &= G\frac{x}{a}, \end{aligned} \quad (2.2)$$

де G – модуль зсуву, ε – деформація здвигу, $\sigma_{\text{теор}}$ – максимальне значення σ (рис. 2.4 а). Співвідношення (2.2) справедливо тільки при малих x , а співвідношення (2.1) – при будь-яких x . Дорівнюємо (2.1) і (2.2) для малих x . У цьому випадку $\sin\left(\frac{2\pi x}{b}\right) \approx \frac{2\pi x}{b}$, тому

$$\sigma_{\text{теор}} \frac{2\pi x}{b} = G\frac{x}{a}$$

або

$$\sigma_{\text{max}} = \sigma_{\text{теор}} = \frac{1}{2\pi} \frac{a}{b} G$$

$$\sigma_{\text{теор}} = \frac{Gb}{2\pi a} \approx 0,1G . \quad (2.3)$$

Модуль здвигу металів складає величину порядку 10^{11} Па. Тому:

$$\sigma_{\text{теор}} \sim 10^{10} \text{ Па} \quad (2.4)$$

У той же час величини **ефективних дотичних напружень** для **реальних добре відпалених кристалів**, що спостерігаються на досвіді, складають приблизно $(10^{-4} - 10^{-6})G$.

Ця величина значно (на декілька порядків) перевищує міцність реальних металів. Таким чином, в області механічних властивостей металів спостерігається чітко виражене **протиріччя** між припущеними теорією значеннями міцності кристалів і реальними значеннями цієї величини.

Висновок про те, що границя міцності ідеальних (бездефектних) кристалів складає величину порядку 10^{10} Па, піддавався неодноразовій перевірці. В ряді робіт враховувалось, що періодична залежність $\sigma(x)$ може зображатися не синусоїдою, а, наприклад, кривою типу 2 на рис. 2.4 а. Зверталася увага також на те, що в процесі здвигу кристалічна ґратка може проходити через різноманітні механічно стійкі форми типу двійникових структур і т.д. Приймався до уваги вплив на ґратку температури і флуктуацій теплової енергії. Врахування всіх цих факторів показав, що теоретичний опір зсуву може в окремих випадках складати величину порядку $G/30$, але не менше. Ця величина все одно значно переважає експериментально отримані значення міцності чистих металів.

Цю різючу розбіжність вдалося усунути, тільки ввівши в розгляд поняття дислокації. У зв'язку з цим були припущення, що низька міцність реальних кристалів обумовлена наявністю в їх кристалічній структурі дефектів, які призводять до різкого пониження характеристик міцності. Виявилось, що це припущення справедливе: низька механічна міцність реальних кристалів обумовлена присутністю в них у великих кількостях специфічних дефектів кристалічної будови, які називаються дислокації.

В 50 – 60-х роках були отримані експериментальні дані про міцність *ниткоподібних кристалів* («вусів») із дуже великим ступенем досконалості. Їхня міцність наближається до теоретичної. Ниткоподібні кристали – це невеликі монокристали (середній розмір – близько 1 мкм) діаметром від декількох нм до декількох мкм, які отримують в спеціальних умовах, головним чином, повільною кристалізацією із розплавів або розчинів або осадженням з газової фази. Структура цих кристалів дуже досконала, а границя міцності досягає значень 10^9 – 10^{10} Па. Наприклад, нитковидні кристали оксиду алюмінію мають границю міцності $2,8 \cdot 10^{10}$ Па, заліза – $1,3 \cdot 10^{10}$ Па, кобальту – $0,6 \cdot 10^{10}$ Па, міді $0,45 \cdot 10^{10}$ Па, нікелю – $0,3 \cdot 10^{10}$ Па. Таким чином міцність високодосконалих кристалів наближається до теоретичної.

Отже, експериментальні дані і теоретичні оцінки говорять про те, що міцність і пластичність реальних кристалів у великій мірі обумовлені дефектами їх кристалічної будови.

1. Крайова і гвинтова дислокації

Крайова дислокація. Найбільше простою моделлю крайової дислокації є та, у якій лінія дислокації являє собою край вставленої в кристал «лишньої» напівплощини.

Дислокації можуть бути легко сприймається в деяких (в основному двовимірних) структурних фотографій на атомному рівні. На рис. 2.5 показано схематичний тривимірний вигляд крайової дислокації в кубічній примітивній решітці. На цьому рисунку дуже чітко видно, вставлену у кристал зайву напівплощину (екстраплощину); це служить квінтесенцією

ілюстрації того, як крайова дислокація виглядає. Подивіться на картинку і спробуйте зрозуміти концепцію. Але **не забувайте**:

1. що немає такого кристала в природі: Усі реальні решітки є більш складними – вони не кубічні примітивні, або більш ніж з одним атомом в базисі.

2. Точна структура дислокації буде більш складною. Крайові дислокації – це просто крайня форма з можливих структур дислокацій, і в більшості випадків реальний кристал він буде розбитий «частковими» дислокаціями, які виглядають набагато складніше.

Тому ми повинні ввести більш загальне і обов'язково більш абстрактне визначення того, що є дислокація. Перш, ніж ми це зробимо, ми будемо продовжувати дивитися структурні особливості (крайової) дислокації у спрощеному атомістичному вигляді, бо таким чином, ми можемо оцінити деякі елементарні властивості дислокацій.

По-перше, ми дивимося на спрощену, але в основному правильну передачу зв'язку між рухом дислокацій і пластичною деформацією - елементарним процесом металообробки, який містить всі необхідні складові для повного роз'язання всіх загадок і магії ковальського мистецтва.

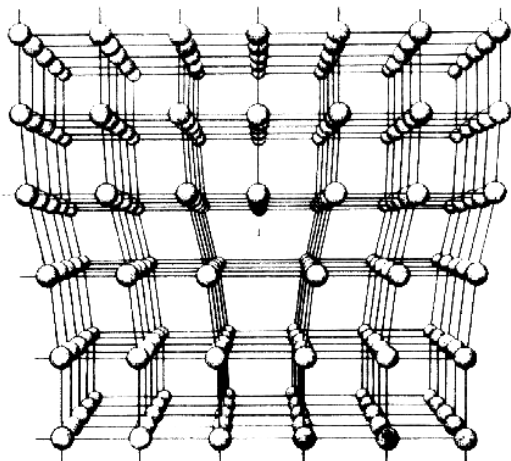


Рис. 2.5 Крайова дислокація

Крайова дислокація є лінійним дефектом кристалічної будови, що виникає навколо краю "зайвої" атомної напівплощини (або екстраплощини) (рис. 2.6).

Напівплощиною або **екстраплощиною** називають нескінчену атомну площину, яка обривається в середині кристала.

Під **лінійним дефектом навколо краю екстраплощини** розуміють певне розташування атомів, тобто певну атомну конфігурацію, що виникла в результаті наявності в деякій частині кристала нескінченної атомної площини.

Виникають два питання:

1. Чому крайова дислокація - це дефект кристалічної будови?
2. І чому цей дефект є лінійним?

Відповімо на перше питання: чому крайова дислокація - це дефект кристалічної будови?

По-перше, тому, що в кристалах з правильною кристалічною ґраткою немає нескінчених атомних площин, а **по-друге**, тому, що поблизу краю екстраплощини атоми зсунуті з нормальних положень в вузлах кристалічної ґратки.

В самому "зсунутому" положенні знаходиться атом на краю екстраплощини. Крім того, атоми в його найближчому оточенні в значній мірі виведені з рівноважних положень. Вже на відстанях в декілька міжатомних відстаней ці зсуви невеликі і носять характер невеликих пружних деформацій. Проте ці невеликі пружні деформації розповсюджуються в кристалі на великі відстані - в сотні міжатомних відстаней.

Тому в кристалі, що містить дислокацію, прийнято виділяти ядро дислокації. Оточимо дислокацію трубкою з радіусом порядку декількох міжатомних відстаней. Тоді поза цією трубкою кристал може вважатися ідеальним і підданим тільки пружним деформаціям (кристалічні площини стуляються один з одним майже правильним образом), а усередині її атоми істотно зсунуті щодо своїх положень рівноваги в ідеальному кристалі й утворять структуру, названу *ядром дислокації* (це так називана область «поганого» матеріалу).

Ядро дислокації - це область "поганого" матеріалу, безпосередньо прилеглою до краю екстраплощини, де зсуви атомів значні з рівноважних положень.

Покажемо на рис. 2.6 ядро дислокації. Для цього оточимо область "поганого" матеріалу вздовж екстраплощини трубкою (циліндром) (рис. 2.6). Всередині цієї трубки (циліндра) і буде саме ядро дислокації.

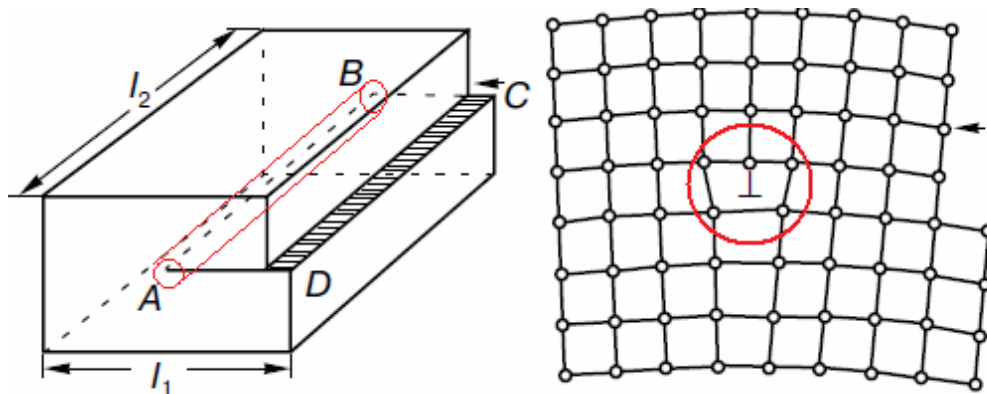


Рис. 2.6 Утворення крайової дислокації,
її ядро

Радіус ядра дислокації до цих пір точно не встановлений, також не відомо чи дійсно в перетині це круг. Проте по порядку величини лінійний розмір ядра дислокації складає декілька міжатомних відстаней, приблизно 10^{-9} м. В області ядра дислокації зсуву атомів значні (по порядку порівнянні з міжатомною відстанню), тому лінійна теорія пружності в області ядра

дислокації не застосовна. Аналіз полів зсувів і напружень в матеріалі, що містить крайову дислокацію проводитимемо поза ядром дислокації.

Відповімо на друге питання: **чому крайова дислокація є саме лінійним дефектом?**

Оскільки «зайва» атомна напівплощина (екстраплощина) може мати велику протяжність (рис. 2.6), наприклад, проходити через весь кристал розміром, скажемо, 10^{-2} м (1 см). Тому дислокація є **лінійним дефектом** - її протяжність в двох вимірах набагато менша, ніж в третьому.

Лінія крайової дислокації - це вісь області «поганого» матеріалу (вісь циліндра), тобто це **геометрична лінія**, вона не проходить через атоми. Проте часто, у зв'язку з малим діаметром області «поганого» матеріалу, поняття дислокації і лінії дислокації ототожнюють.

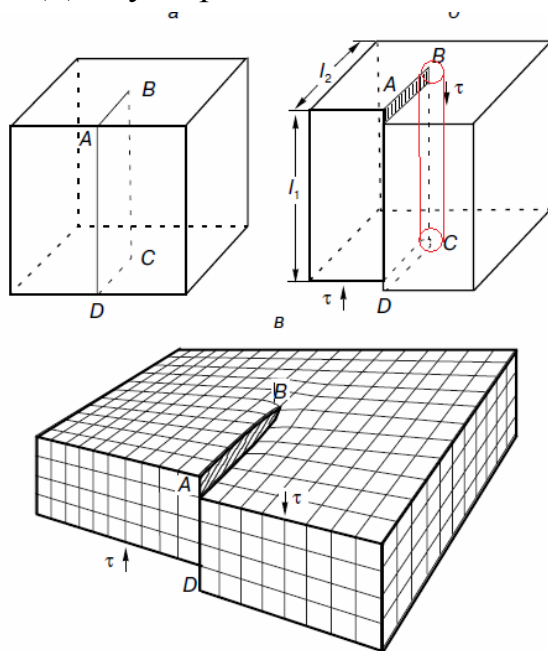
Введемо **позначення крайової дислокації на малюнках.**

Крайова дислокація позначається значком \perp . При цьому «ніжка» символу спрямована убік «екстраплощини».

Значок \perp вказує на наявність у **верхній** частині кристала «зайвої» атомної напівплощини (екстраплощини) (рис. 2.6). І така крайова дислокація являється **«додатною»**. Значок \top вказує на те, що екстраплощина знаходиться в **нижній** частині кристала і позначає **«від'ємну»** крайову дислокацію. Додатну крайову дислокацію можна перетворити на від'ємну простим перевертанням кристала.

Гвинтова дислокація. Гвинтова дислокація являє собою другий тип лінійної недосконалості і пов'язана з другим можливим механізмом деформації – зсувом.

Для утворення гвинтової дислокації зробимо в кристалі надріз по



площині $ABCD$ (рис. 2.7 а) і зсуємо верхню частину кристала вліво на один період решітки (рис. 2.7 б). Сходінка, що утворилася при такому зсуві, на правій грані проходить не через усю ширину кристала, закінчуючись у точці В. Сдвиг відбувся у площині ковзання на ділянці $ABCD$. При цьому між будь-якими двома точками, що знаходяться до деформації на одній вертикалі, утворився розрив величиною b (рис. 2.7 в). Лінія дислокації BC , як і раніше, відокремлює ту частину площини ковзання, де зсув відбувся, від тієї частини, де він ще не починався.

Рис. 2.7 Утворення гвинтової дислокації

Якщо кристал до зсуву складався з паралельних вертикальних атомних шарів, то після ненаскрізьного зсуву по площині $ABCD$ він перетворився в одну атомну площину, закручену у виді *гелікоїда* (гвинтових східців) (рис. 2.8 в).

У випадку гвинтової дислокації в області зсуву кристала атоми, що раніш знаходилися в одній вертикальній площині, стають зсунутими і займають положення на деякій *геліоїдальній поверхні*, точніше ці атоми стають розташованими на ламаній гвинтовій лінії. Область ядра дислокації у випадку гвинтової дислокації, як і для крайової, являє собою тонкий циліндр усередині кристала. Вісь цього циліндра і є лінією дислокації. Таким чином, як і у випадку крайової дислокації гвинтова дислокація являє собою пряму лінію.

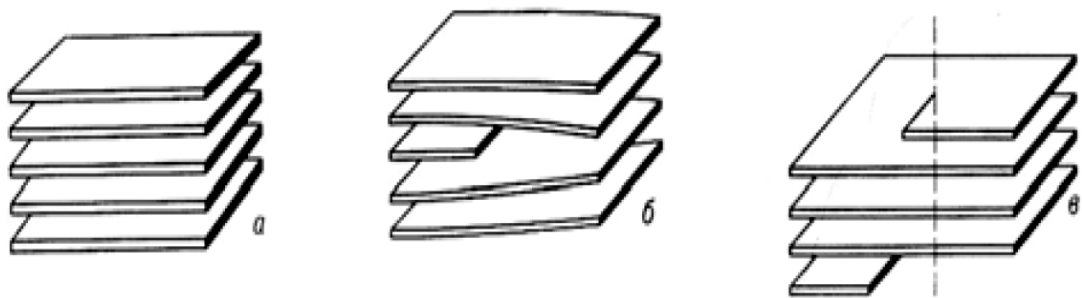


Рис. 2.8 Розташування атомних площин в ідеальному кристалі, в кристалі з крайовою дислокацією, в кристалі з гвинтовою дислокацією

Появу гвинтової дислокації в кристалі не обов'язково зв'язувати з механічним зсувом. Її можна уявити як результат росту кристала з розплаву. Гвинтові дислокації можуть бути право- і лівогвинтовими.

3. Дислокаційний механізм пластичної деформації

Пластична деформація металів здійснюється шляхом зсуву (переміщення) одних частин кристала відносно інших по **площинах ковзання** (площинам якнайлегшого зсуву). До такого зсуву *приводить рух крайової або гвинтової дислокації* через кристал.

Площина ковзання - це **геометрична** площина, що розділяє верхню і нижню частини кристала. Це не атомна площина, в ній не може бути атомів, але їй можна приписувати кристалографічні індекси тієї атомної площини, якій вона паралельна.

Розглянемо зсув в кристалі на прикладі **руху крайової дислокації**. Схема цього процесу показана на рис. 2.9.

Розглянемо ідеальний кристал, нижня частина якого закріплена, а на верхніх декілька атомних шарів (відносно площини АВ) діють дотичні напруження (рис. 2.9 а). До деформації штриховані атоми знаходяться на одних вертикалях з нештрихованими.

Відзначимо наступні **закономірності** пластичної деформації:

Якщо величина прикладеної до верхньої частини кристала напруження досягає $\sigma_{\text{теор}}$, то вони можуть перевести атомну площину 11' в таке положення, коли атом 1' займає середнє положення між точками простору, відповідним нормальним положенням вузлів кристалічної ґратки. При цьому атом 1' зсуває атом 2' вправо, атом 2' зсуває атом 3' також вправо, але вже на меншу відстань, і так далі, так що, наприклад, атом б', якщо і зсувається, то в незначному ступені (рис. 2.9 б).

Далі, під дією прикладеного зовнішнього напруження і сил ґратки, атом 1' виштовхує атом 2' в положення байдужої *нестійкої рівноваги*, а атом 3' в цей час вже готується зайняти таке положення (рис. 2.9 в).

Момент, коли атом 2' зайняв положення байдужої рівноваги, відповідає ситуації, коли в кристалі утворилася крайова дислокація (рис. 2.9 в). Саме її присутність вже має на увазі наявність поблизу неї атомів, значно зміщених з рівноважних положень, настільки значно, що при **малих** додаткових зовнішніх зусиллях вони займуть, змістившись ще вправо положення байдужої рівноваги.

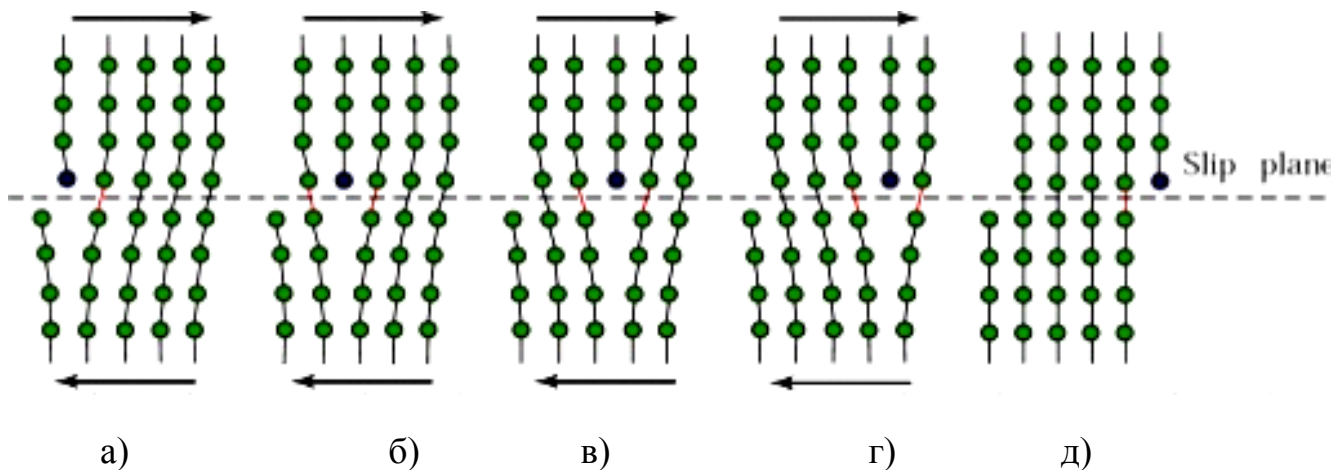


Рис. 2.9 Дислокаційний механізм пластичної деформації (схема)

Таким чином, якщо в кристалі **вже є дислокація**, то вона може рухатися в площині ковзання АВ під дією відносно невеликого дотичного напруження. Це добре видно із схеми, приведеної на рис. 2.9 в. г. Достатньо невеликого дотичного напруження σ , в площині ковзання, щоб виведені на гребінь потенційного рельєфу (у положення байдужої нестійкої рівноваги) атоми під дією напруження σ і сил ґратки почали рухатися вправо (рис. 2.9).

Найістотніший момент, на який треба звернути увагу, полягає в наступному. Якщо в реальному кристалі вже присутні дислокації, то наявність атомів, виведених присутністю дислокацій на гребінь потенціального бар'єру (рис. 2.9), забезпечує пластичний зсув кристала під дією відносно невеликих зовнішніх напружень.

Відмітимо, що схема пластичної деформації кристала *по дислокаційному механізму* (рис. 2.9) значно відрізняється від схеми

пластичної деформації *по механізму, запропонованому Френкелем* (рис. 2.4). **Відмінності** полягають в наступному:

При **дислокаційному механізмі** пластичної деформації:

1. Зсув в кристалі або ковзання однієї частини кристала щодо іншої може здійснюватися по так званому «**естафетному**» механізму, коли енергія зовнішнього напруження (або імпульс зовнішніх сил) **послідовно (поетапно)** передається від одного атома до іншого.

2. Зсув відбувається шляхом руху крайової дислокації через кристал. *Атомна конфігурація*, яка називається крайовою дислокацією, при цьому послідовно реалізується вздовж площини ковзання АВ.

Таким чином, переміщення крайової дислокації по площині ковзання в процесі пластичної деформації - це переміщення певного розміщення атомів в просторі. Обчислення **напруження старту** (напруження Пайєрлса $\sigma_{\text{П}}$) дислокації - дотичного напруження в площині ковзання, яке необхідно прикласти для початку руху дислокації, буде проведено нами в наступних лекціях. Причому, $\sigma_{\text{П}} \ll \sigma_{\text{теор}}$

3. Дислокація, що забезпечує зсув в кристалі, відокремлює ту частину площини ковзання, де зсув вже відбувся від тієї частини площини ковзання, де зсув ще не починався (з точністю до розмірів області ядра дислокації). У цій області зсув почався, але ще не закінчився.

4. Коли дислокація пройде по всій площині ковзання ABCD, вся верхня частина кристала виявиться зміщеною відносно нижньої на величину b , наприклад, на одну міжатомну відстань (рис. 2.9 д). Дислокація при цьому вийде за межі кристала і перестане існувати.

При пластичній деформації за **механізмом Френкеля**: мається на увазі одночасний зсув всіх атомів одного шару. При цьому прикладена сила повинна бути достатньою, щоб подолати взаємне тяжіння між всіма граничними атомами сусідніх шарів.

Саме цим пояснюється низьке експериментальне значення критичного дотичного напруження в порівнянні з теоретичним значенням, розрахованим Френкелем.

Ми розглянули рух через кристал додатної крайової дислокації. *Додатна крайова дислокація рухається в площині ковзання **вздовж** прикладеного поля напружень* (рис. 2.9, 2.10).

*Від'ємна крайова дислокація рухається в площині ковзання **проти** прикладеного напруження.*

Якщо в кристалі, в одній площині ковзання, є дві однакові дислокації різних знаків, то під дією зовнішніх напружень вони можуть рухатися назустріч один одному і при зустрічі взаємно знищуватися. Такий процес називається **анігіляцією** дислокацій різних знаків.

Зсув однієї частини кристала щодо іншої можна здійснити не тільки шляхом руху крайової дислокації через кристал, але і іншими способами, наприклад, за **рахунок руху через кристал гвинтової дислокації**.

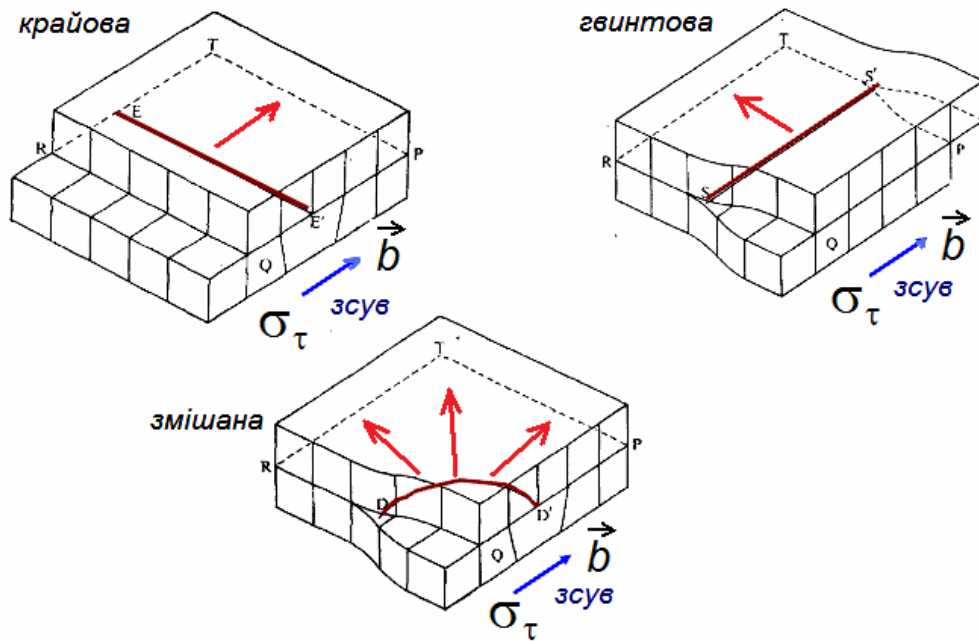


Рис. 2.10 Схеми руху крайової, гвинтової і змішаної дислокацій через кристал

В результаті такого руху гвинтової дислокації під дією прикладеного дотичного напруження збільшується ділянка в площині ковзання, де зсув вже відбувся. Але на відміну від крайової дислокації *гвинтова дислокація рухається перпендикулярно прикладеному напруженню* (рис. 2.10).

При цьому рух гвинтової дислокації, як і крайовий, в кожний момент часу вимагає розриву лише невеликої кількості зв'язків між атомами. Гвинтова, як і крайова, дислокація є *рухливим утворенням* в кристалі. Це пов'язано з тим, що атоми виведені з положень рівноваги і достатньо невеликих сил, що діють на них, щоб вони перейшли в нові рівноважні положення над атомами нижньої половини кристала.

Довільну (змішану) дислокацію завжди можна представити у вигляді суми крайового і гвинтового компонентів. Рух довільної (змішаною) дислокації - це суперпозиція руху певного набору крайових і гвинтових дислокацій (рис. 2.10).

Гвинтові і крайові дислокації утворюються при кристалізації речовин, в процесі пластичної деформації і в деяких інших умовах, що буде детально розглянуто в наступних лекціях.

Після опису дислокацій, що має декілька теоретичний характер, зупинимося на експериментальних даних, підтверджуючих існування дислокацій в кристалах.

Завдання

1. Провести розрахунок теоретичної міцності ідеального практичне, користуючись полярною моделлю практичне, в якій електронний газ замінюється локалізованими від'ємними зарядами і сили зчеплення розглядаються як кулонівські сили. Порівняти розрахунок з розрахунком за

моделлю Френкеля, припустивши, що в першому наближенні дотичне напруження можна виразити в синусоїдальній формі.

Порівняти отримані теоретичні міцності ідеального практичне з міцністю реальних кристалів.

2. Провести розрахунок, аналогічний виконаному Френкелем, використовуючи для потенціалу парної взаємодії атомів:

а) функцію Морзе (Morse). Подібні функції мають вигляд:

$$U(r) = U_0 \left[e^{-2a(r-r_0)} - 2e^{-a(r-r_0)} \right]$$

б) функцію Ленарда – Джонса (Lennard-Jones): $U(r) = 4U_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$

в) функцію Борна-Майера: $U(r) = U_0 e^{-a(r-r_0)}$,

де U – енергія переміщення атому на одиницю довжини в даній площині, U_0 і a – параметри, r_0 – рівноважна відстань між атомами. Прийняв $r_0 = b$, типове значення $a = \frac{5}{r_0}$ і $x = r - r_0$, покажіть, що використання співвідношення для

напруження зсуву $\sigma = \frac{dU}{dx}$ замість $\sigma = \sigma_{theor} \sin\left(\frac{2\pi x}{b}\right)$ дає $\sigma_{theor} = \frac{Gb}{20d}$ і що напруження приймає максимальне значення при $x=0,138b$, а не при $x=0,25b$ як для випадку $\sigma = \sigma(x)$ в схемі Френкеля. Порівняти отриманий результат з оцінкою для σ_{theor} , наданою в моделі Френкеля

Практичне заняття 8

Тема 2.2. Контур Бюргерса та вектор Бюргерса, класифікація дислокацій за величиною та напрямком вектора Бюргерса

Мета: Навчитися проводити геометричну побудову контуру Бюргерса та вектору Бюргерса. Опанувати методику феноменологічного введення контуру Бюргерса та вектору Бюргерса. Навчитися класифікувати дислокації за величиною та напрямком вектора Бюргера, проводити розрахунки потужності дислокацій.

Теоретичні відомості

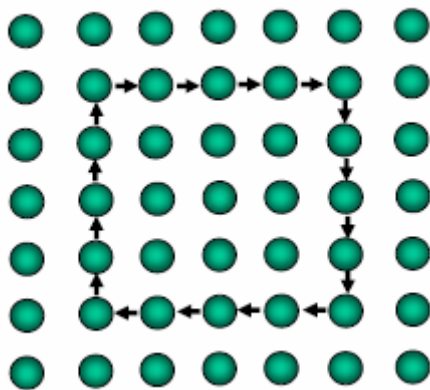
Контур Бюргерса і вектор Бюргерса. Розглянемо крайову дислокацію в простій кубічній решітці (рис. 2.11). Кристал на рис. 2.11 б містить область матеріалу поблизу лінії дислокації (ядро дислокації), вздовж якої

спрямований одиничний вектор дислокації $\vec{\xi}$, де зсуви атомів з положень рівноваги (вузлів ідеальної ґратки кристала) значні (порядка міжатомних відстаней) і в якій теорія пружності не діє; і область матеріалу *поза ядром дислокації*, де зсуви атомів відносно їх положень рівноваги (вихідного розташування в узлах ідеальної ґратки) обумовлені лише малими пружними деформаціями і тепловими коливаннями і в якій теорія пружності діє. Вибір напрямку одиничного вектору вздовж осі дислокації $\vec{\xi}$ довільний.

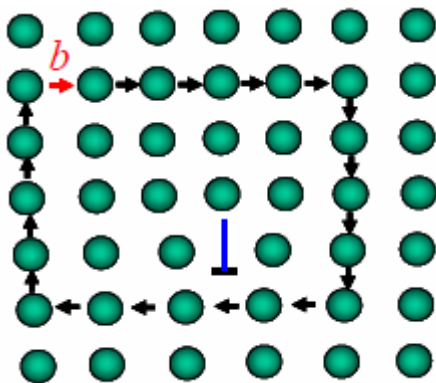
Контуром Бюргера називається довільний контур, що будується в кристалі за такими правилами:

- а) побудова здійснюється тільки в області матеріалу поза ядром дефекту, хоча охоплюватися контуром може й область ядра дефекту;
- б) у взаємно протилежних напрямках відкладається однакове число міжатомних відстаней;
- в) обхід за контуром Бюргера здійснюється за годинниковою стрілкою (за правилом правого гвинта) щодо початку вектору $\vec{\xi}$.

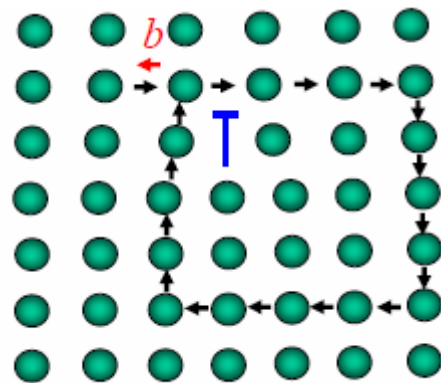
Вектор, який треба провести від кінця контуру Бюргера (точки Е) в його початок (точку А), щоб відповідний контур ABCD в ідеальному кристалі (рис. 2.11, а) був замкнутий, називається *вектором Бюргера* \vec{b} .



а)



б)



в)

Рис. 2.11 Контур Бюргера і вектор Бюргера в ідеальному кристалі (а) і в кристалі з дислокацією (б, в)

Багато фізичних важливих властивостей дислокацій можуть бути описані феноменологічно без урахування конкретних мікроскопічних моделей дислокацій. Розглянемо дислокацію в суцільному пружному середовищу. У цьому випадку можна ввести еквівалентне визначення вектора Бюргерса.

Введемо вектор зсуву \vec{u} кожного вузла ґратки кристала з дислокаціями відносно його положення в ідеальному кристалі. Тоді сумарний приріст вектору зсуву \vec{u} при обході по замкнутому контурі l навколо дислокації D , що лежить у площині з нормалью \vec{n} , не буде дорівнювати нулю.

Величина приросту вектора пружного зсуву \vec{u} середовища при однократному обході навколо лінії дислокації D за будь-яким замкнутим контуром l дорівнює **вектору Бюргерса** \vec{b} , причому приймається, що напрямок обходу контуру пов'язаний з напрямком вектора дислокації $\vec{\xi}$ правилом правого гвинта (якщо дивитися з кінця вектора $\vec{\xi}$, то напрямок обходу контуру буде сприйматися як прямування за годинниковою стрілкою).

Це можна записати в такий спосіб:

$$\oint_e d\vec{u} = \oint \frac{\partial \vec{u}}{\partial x_k} dx_k = \vec{b}, b_i = \oint \frac{\partial u_{ik}}{\partial x_k} dx_k, \quad (2.3)$$

звідки випливає, що для дислокації вектор зсуву є неоднозначною функцією координат x, y, z . Відзначимо, що це не призводить до якийсь фізичної неоднозначності, оскільки приріст \vec{b} , дорівнює одному з періодів ґратки, що набуває вектор зсуву \vec{u} , і відповідає додатковому зсуву атомів кристала на цей період. Стан кристала при цьому не змінюється в силу трансляційної інваріантності.

Вираз (2.3) характеризує основну властивість дислокації:

дислокація – це такий лінійний дефект кристалічної будови, у якого вектор Бюргерса $\vec{b} \neq 0$.

Класифікація дислокацій за напрямом вектора Бюргерса. Крайовій і гвинтовій дислокаціям відповідає різна орієнтація лінії дислокації відносно вектора Бюргерса \vec{b} . Крайовій дислокації відповідає така дислокаційна лінія, уздовж якої вектор Бюргерса перпендикулярний до лінії дислокації $\vec{\xi}$:

$$\begin{aligned} \vec{b} \perp \vec{\xi}; \\ (\vec{b} \cdot \vec{\xi}) = 0. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Якщо вектор Бюргерса паралельний лінії дислокації, то така дислокація називається гвинтовою:

$$\vec{b} \parallel \vec{\xi} \quad (2.5)$$

$$(\vec{b} \cdot \vec{\xi}) = b \quad (\text{для правогвинтової дислокації});$$

$$(\vec{b} \cdot \vec{\xi}) = -b \quad (\text{для лівогвинтової дислокації})$$

З приведених вище визначень і умови (2.3) випливають властивості дислокації (*аксиоми*):

1) лінія дислокації не може закінчуватися усередині кристала. Вона або виходить обома кінцями на поверхню, або розщеплюється на інші дислокації, або замикається, створюючи дислокаційну петлю;

2) якщо контур Бюргерса замикається навколо декількох дислокацій, то вектор Бюргерса дорівнює сумі векторів Бюргерса окремих дислокацій:

$$\vec{b} = \sum_i \vec{b}_i$$

3) якщо дислокації сходяться в якомусь вузлі, то $\sum_i \vec{b}_i = 0$, де \vec{b}_i - вектори Бюргерса окремих дислокацій;

4) переміна типу дислокації при зміні напрямку одиничного вектора $\vec{\xi}$ змінює напрямок вектора Бюргерса на протилежний.

Змішані дислокації. Розглянемо довільний відрізок прямолінійної дислокації. Задамо його напрямком одиничним вектором $\vec{\xi}$, вектор Бюргерса обзначим через \vec{b} . Таку дислокацію в загальному випадку можна розкласти на дві складові: крайові дислокації з вектором Бюргерса, перпендикулярним до лінії дислокації $\vec{b}_{кр}$, і гвинтову дислокацію з вектором Бюргерса, рівнобіжним лінії дислокації \vec{b}_B . Якщо кут α між векторами $\vec{\xi}$ і \vec{b} (рис. 2.12), те вектори Бюргерса крайової і гвинтової компоненти можна обчислити відповідно:

$$\vec{b}_{кр} = \vec{b} \sin \alpha; \quad \vec{b}_B = \vec{b} \cos \alpha.$$

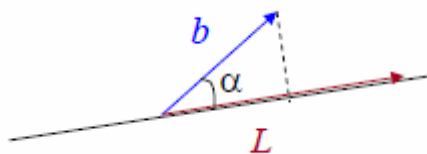


Рис. 2.12 Змішана дислокація

Дислокація, що не є ні чисто гвинтовою, ні чисто крайовою, називається *змішаною дислокацією*.

Класифікація дислокацій за величиною вектора Бюргерса. Механічно стійка дислокація в кристалі повинна мати таку величину \vec{b} , щоб всі атоми знаходилися в стійких положеннях. Ця умова обмежує допустимі значення вектора Бюргерса так, що можливим є лише дискретний набір таких векторів, що переводять атоми з одних механічно стійких положень

рівноваги в інші. Дислокації з такими \vec{b} називаються *характеристичними дислокаціями кристала*.

Всі допустимі вектори Бюргера \vec{b} можуть бути розділені на дві групи.

1. *Вектори Бюргера, що можна розкласти по базисних векторах ґратки:*

$$\vec{b} = m\vec{i} + n\vec{j} + p\vec{k},$$

де $m, n, p = 0, 1, 2$ (ціле число); $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ - базисні вектори.

Відповідні дислокації називають *досконалими* або *повними*. Вони забезпечують при обході лінії дислокації тотожну трансляцію решітки.

2. *Недосконалі або неповні дислокації* - це ті вектори Бюргера, що не можна розкласти по базисних векторах ґратки. Наприклад, дислокації, що беруть участь в утворенні деформаційних двійників або в зсувних перетвореннях.

Крім цього існує такий поділ:

а) *великі (кратні, або супер-) дислокації*; їх вектори Бюргера \vec{b} більше вектора ґратки. Вони можуть бути як досконалими, так і недосконалими. Прикладом є дислокації, що утворюють усередині кристала межу макроскопічної смуги ковзання, яка охоплює лише частину кристала;

б) *одиничні дислокації*; їх вектори Бюргера \vec{b} рівні вектору решітки. Вони обов'язково зроблені;

в) *часткові (або напівдислокації)*; їхні вектори Бюргера менше вектора решітки. Такі дислокації завжди *недосконалі*.

ПРИКЛАД розрахунку потужності дислокації.

Потужність дислокації чисельно дорівнює модулю вектора Бюргера $b = |\vec{b}|$. Якщо компоненти вектора Бюргера задані в декартових координатах, то

$$b = |\vec{b}| = \sqrt{b_x^2 + b_y^2 + b_z^2} = f\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}, \quad (2.6)$$

де $b_x = fu, b_y = fv, b_z = fw$; u, v, w - індекси Міллера вектори \vec{b} ; f - найбільший спільний дільник компонент b_i . Для кубічних решіток величини b_x, b_y, b_z можна вирахувати через період елементарної комірки a , який входить в найбільший дільник $f = na$. Для цих решіток вектор Бюргера

$$\vec{b} = na[u, v, w], \quad (2.7)$$

а його потужність

$$b = na\sqrt{u^2 + v^2 + w^2} \quad (2.8)$$

Для ГПУ-структури при користуванні чотирьохіндексною системою осей потужність дислокації:

$$b = \sqrt{|x^2 + y^2 + i^2 - xi - xy - yi + z^2|} \quad (2.9)$$

Приклади стабільних векторів Бюргерса для ГЦК-, ОЦК-, ГПУ-систем і відповідних їм площин ковзання приведені в табл. 2.2.

Таблиця 2.2

Кристалічна структура	Вектор Бюргерса \vec{b}		Площини зсуву
	стабільний	крайній випадок стабільності	
ГЦК	$\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	(111)
ОЦК	$\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$ $\langle 100 \rangle$	—	(110), (112), рідко (123)
ГПУ	$\frac{1}{3}\langle 1\bar{1}20 \rangle$ $\langle 0001 \rangle$	$\frac{1}{3}\langle 1\bar{1}23 \rangle$	(0001) (10 $\bar{1}$ 0)
Тип алмазу	$\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	
Тип NaCl	$\langle 110 \rangle$	$\langle 200 \rangle$	

Завдання

1. Побудувати контур Бюргерса та розрахувати величину вектора Бюргерса.
2. Накреслити типові вектори Бюргерса для різних типів структур (ОЦК, ГЦК, ГПУ), визначити їх потужність. Провести класифікацію за їх величиною вектору Бюргерса.
3. Покажіть, за допомогою побудови (аналогічної рис. 2.13), що вектор Бюргерса прямолінійний ланцюжку міжвузельних атомів, розташованих у напрямку $\langle 100 \rangle$ кубічної ґратки, дорівнює нулю.
4. Визначте кристалографічні індекси напрямку ліній крайової дислокації $\vec{b} = a/2[0\bar{1}\bar{1}]$, яка знаходиться в площині (111) ГЦК ґратки.

5. Оцініть мінімальне число дислокацій, пробіг яких через кристал нікелю призводить до утворення сходинок на поверхні кристала, яку розрізняють в світловому мікроскопі (роздільна відстань мікроскопа 0,2 мкм).
Відповідь: $\approx 10^3$.

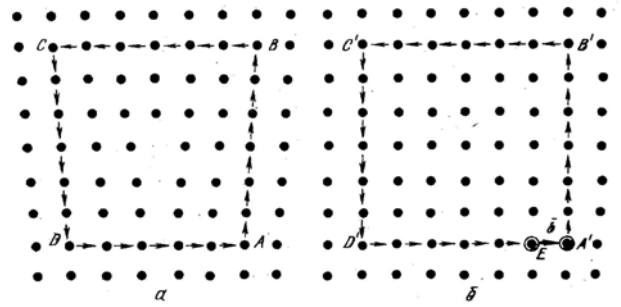


Рис. 2.13 Контур Бюргерса в кристалі навколо дислокації і аналогічний контур в ідеальному кристалі.

6. Вкажіть індекси напрямків ліній крайової і гвинтової дислокації з вектором Бюргерса $1/3[2\bar{1}\bar{1}]$, в ГЦП гратці.
7. Вкажіть кристалографічні індекси всіх можливих напрямків ліній одиничних крайових дислокацій, які ковзають в площині (111) ГЦК гратки.

Практичне заняття 9

Тема 2.3. Механізми утворення дислокацій, джерела Франка-Ріда, густина дислокацій

Мета: навчитися побудові схем утворення дислокацій при різних їх механізмах виникнення та визначенню руху дислокацій при різних їх типах руху (ковзанні та переповзанні). Опанувати розрахунки густини дислокацій.

Теоретичні відомості

Механізми утворення дислокацій

Відомі наступні механізми утворення дислокацій:

1. Утворення дислокацій при кристалізації.
2. Джерела Франка-Ріда.
3. Механізм подвійного поперечного ковзання.
4. Закриття скупчень вакансій.
5. Утворення дислокацій в місцях локальної концентрації напружень.
6. Границі зерен як джерела дислокацій.

Механізм утворення дислокацій відноситься до найменш вивчених питань теорії дефектів кристалічної структури. Багато хто із запропонованих

схем виникнення дислокацій до цих пір знаходиться на рівні гіпотез. До найбільш вірогідним відноситься утворення дислокацій при кристалізації і за рахунок джерел Франка — Ріда.

Відомо декілька механізмів утворення дислокацій.

1. Утворення дислокацій при кристалізації

⇒ Під час утворення кристала з розплаву або пари легко представити виникнення гвинтової дислокації. В процесі кристалізації атоми з набагато більшою вірогідністю приєднуються до твердої фази в області наявної “сходинки”, ніж до гладкої поверхні. Це обумовлено тим, що в області “сходинки” кожен атом встановлює з атомом твердої фази мінімум два зв'язки, а в області гладкої поверхні - одну. Таким чином, тверда фаза росте головним чином в результаті приєднання матеріалу до “сходинки”.

Унаслідок того, що площина, перпендикулярна до гвинтової дислокації, має форму спіралі, то підведення нових атомів і подальше зростання кристала приводять просто до обертання незникаючої сходинки на поверхні кристала. “Сходинка” при цьому обертається навколо лінії дислокації, і це обертання незникаючої “сходинки” продовжується протягом всього процесу кристалізації. На поверхні кристала видні спіралі зростання, що свідчать про те, що в даному об'ємі матеріалу кристалізація відбувалася по розглянутому механізму.

Первинним джерелом гвинтової дислокації може бути підкладка, домішка, вона може бути введена також чисто механічно або іншими методами. Однозначної відповіді на питання про виникнення первинної гвинтової дислокації немає.

⇒ При виникненні малокутових границь між кристалами, що ростуть в процесі кристалізації з різних центрів і мають деяке розорієнтацію кристалічних ґраток, також можуть виникати крайові дислокації (рис. 2.14). У

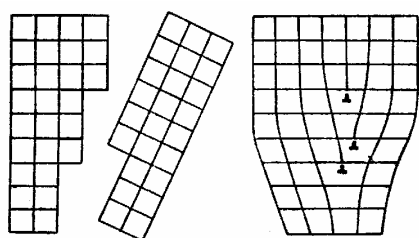


Рис. 2.14

загальному випадку на двох вільних гранях, які граничать з вихідною фазою, можуть утворюватися спіралі росту (гвинтові дислокації).

⇒ Виникнення дислокацій пояснюється також присутністю великих неметалевих включень в розплаві. Кристал, що росте, «обходить» таку перешкоду, розділяючись на дві частини, які з різних причин (наприклад, конвекційні потоки, градієнти концентрацій) можуть потім в точності не зістикуватися один з одним по іншу сторону включення. Між ними виникає дислокаційна стінка (або малокутова границя).

⇒ При кристалізації часто виникають великі градієнти концентрацій ∇c . Зміна концентрації твердого розчину призводить до зміни середнього параметра ґратки a . Це породжує поля напружень, які можуть компенсуватися за рахунок утворення двох ортогональних систем

) з площинами ковзання, перпендикулярними до напрямку градієнта. Густина дислокацій в цьому випадку

$$n_D = \frac{1}{a^2} \frac{da}{dc} \delta \nabla c, \quad (2.10)$$

$$\nabla c = \frac{dc}{dx}$$

де a — період ґратки, ∇c — зміна градієнта концентрації.

⇒ У кристалах, що ростуть, можуть виникати також зміни градієнта температури (∇T) (рис. 2.15 б, в). Будь-яка зміна градієнта температури біля фронту кристалізації також створює великі внутрішні напруження, які (як і у

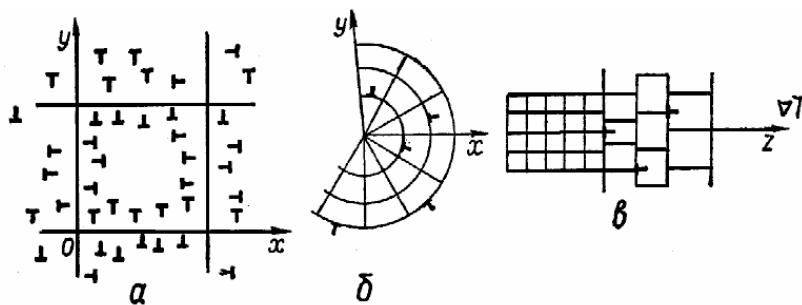


рис. 2.15

разі неоднорідного градієнта концентрації) знімаються утворенням дислокацій. Густина дислокацій має порядок:

$$n_D = \frac{1}{a} \alpha \delta \nabla T, \quad (2.11)$$

$$\alpha = \frac{1}{a} \frac{da}{dT}$$

де α — коефіцієнт теплового розширення.

2. Джерела Франка-Ріда

В результаті пластичної деформації помітно зростає густина дислокацій (від 10^{12} м^{-2} до 10^{16} м^{-2}). Це істотне зростання густини дислокацій обумовлене дією специфічних генераторів дислокацій, відомих як джерела Франка-Ріда.

Розглянемо два основні види цих джерел.

⇒ Джерело Франка-Ріда з одним закріпленим кінцем (або спіральне джерело, або джерело Франка – Ріда I роду).

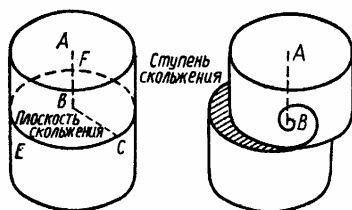


рис. 2.16

Спіральне джерело Франка — Ріда є дислокацією, один кінець якої закріплений (рис. 2.17, точка E_1). Таке закріплення одного кінця дислокації може здійснюватися, наприклад, завдяки наявності частинки іншої фази в точці E_1 . Іншим прикладом дислокації, один кінець якої закріплений, є дислокація, яка одною своєю частиною лежить в

одній площині ковзання, а іншою частиною - в іншій. Це також призводить до закріплення дислокації в точці (точка B на рис. 2.16).

Площина СЕВ є площиною ковзання для ділянки ВС дислокації ABC . Ділянка AB не лежить в площині ковзання СЕВ і є нерухомою дислокацією (сидячою дислокацією). Таким чином, відрізок BC дислокації виявляється закріпленим в точці B .

Проаналізуємо роботу джерела Франка-Ріда з одним закріпленим кінцем:

а) над площиною ковзання $ABCD$ є одна зайва атомна напівплощина, що створює додатну крайову дислокацію E_1F_1 , кінець якої закріплений в т. E_1 (рис. 2.17 а). На всій площині ковзання $ABCD$ діє дотичне напруження;

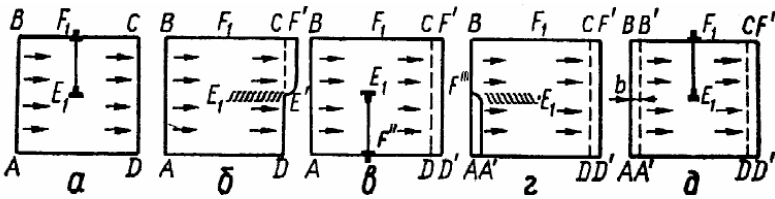


рис. 2.17

б) *I етап роботи спірального джерела*

Франка-Ріда: під дією цього дотичного напруження, зсув матеріалу відбувається там, де є носій легкого зсуву – дислокація. Дислокація E_1F_1 рухається і, пройшовши ділянку E_1F_1CE площини ковзання, виходить на поверхню ($E'F'$) кристала і перестає існувати. При цьому матеріал верхньої частини кристала над ділянкою E_1F_1CE , де була додатна крайова дислокація, виявляється зсунутим відносно нижньої частини кристала під цією ділянкою на вектор Бюргерса b дислокації. Оскільки в точці E_1 вона була закріплена, то на тій ділянці в кристалі, де дислокація не пройшла, верхня частина матеріалу не зсувалася відносно нижньої частини, отже, лінія E_1F_1' є віссю гвинтової дислокації, яка відокремлює ту частину площини ковзання, де зсув вже відбувся від тієї частини площини ковзання, де зсуву ще не було (рис. 2.17 б). Вектор Бюргерса b цієї дислокації (вектор зсуву матеріалу) паралельний її осі. Після виходу дислокації E_1F_1 на поверхню кристала, в об'ємі кристала зайвої напівплощини не залишилося ;

в) *II етап роботи спірального джерела Франка-Ріда:* гвинтова дислокація рухається в напрямі, перпендикулярному до дотичного напруження, що діє, і матеріал (атоми) верхньої частини кристала над площиною ковзання продовжує зсуватися відносно нижньої частини вправо на вектор Бюргерса b гвинтової дислокації. Вийшовши на вільну поверхню кристала, ця дислокація припиняє своє існування. В результаті такого руху утворюється сходинка ковзання $D'F'CD$, а в нижній половині кристала з'являється “зайва” екстраплощина, яка утворює від'ємну крайову дислокацію E_1F_1'' (рис. 2.17 в);

г) *III етап роботи спірального джерела Франка-Ріда:* від'ємна крайова дислокація, що утворилася, під дією того ж прикладеного дотичного напруження рухається *назустріч* ньому, виходить на поверхню і перестає існувати. Кожен атом над площиною ковзання в результаті зсувається на

вектор Бюргера b крайової дислокації. Це призводить до утворення сходинки ковзання AF''' і гвинтової дислокації E_1F''' протилежного знаку гвинтової дислокації E_1F' (рис. 2.17 г);

д) *IV етап* роботи спірального джерела Франка-Ріда: гвинтова дислокація E_1F''' , рухаючись в полі прикладеного напруження, зміщує верхню частину кристала на вектор Бюргера b гвинтової дислокації, при цьому утворюється сходинка ковзання $AA'B'B$ (рис. 2.17 д) і на колишньому місці виникає вихідна додатна крайова дислокація, як на рис. 2.17 а. Надалі весь розглянутий цикл повторюється.

Таким чином, розглянуте джерело є *невичерпним джерелом зсуву* в своїй площині ковзання.

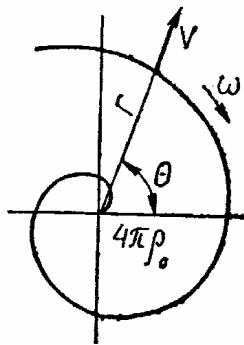


рис. 2.18

Ми розділили в часі чотири етапи роботи спірального джерела Франка-Ріда з одним закріпленим кінцем. Насправді, в кожен момент часу зсув матеріалу верхньої половини кристала відносно нижньої описується спіральною лінією, тобто відбувається одночасний рух ділянок крайової і гвинтової дислокації (як тільки вони утворюються). Джерело в процесі роботи набуває форми спіралі. Через деякий час спіраль ковзання Франка-Ріда набуває стаціонарної форми і обертається з постійною кутовою швидкістю ω . Виявляється, що форма такої спіралі ковзання приблизно відповідає спіралі

Архімеда (рис. 2.18). Руйнування (зрізу) унаслідок зсуву матеріалу в єдиній площині ковзання не відбувається через нагромадження матеріалу навколо точки В і блокування в результаті цього даної площини ковзання.

Розглянутий механізм не дає відповіді на питання, чому в процесі пластичної деформації відбувається збільшення густини дислокацій (тобто, яким чином генеруються дислокації в процесі деформації). Відповідь на це питання дає розгляд роботи джерела Франка-Ріда з двома закріпленими кінцями.

⇒ Джерело Франка-Ріда з двома закріпленими кінцями (джерело Франка – Ріда II роду). Ідеалізована схема роботи такого джерела показана на рис. 2.19. Сегмент додатної крайової дислокації закріплений в точках E_1 і F_1 (рис. 2.19 а).

Проаналізуємо основні етапи роботи такого джерела:

а) *I етап*: під дією прикладеного в площині ковзання напруження,

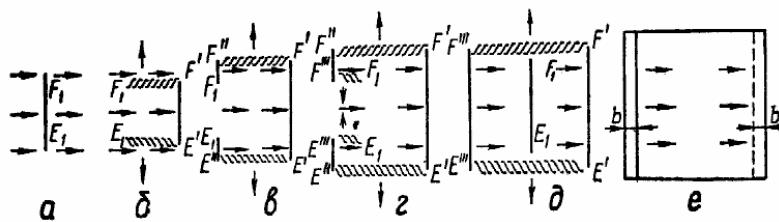


рис. 2.19

рухома частина дислокації переміщується, а, оскільки, обидва кінці її закріплені, виникають дві гвинтові дислокації; E_1E' і F_1F' (рис. 2.19 б) протилежних знаків;

б) *II етап*: додатна крайова дислокація $E'F'$ продовжує рухатися вправо, а дві гвинтові дислокації $F'F''$ і $E'E''$ протилежних знаків під дією дотичного напруження розходяться у вертикальному напрямі, тобто зсув здійснюється внаслідок руху трьох дислокацій, при цьому розміри петлі збільшуються і виникають нові ділянки крайових дислокацій F_1F'' і E_1E'' , знак яких протилежний знаку вихідного дислокаційного сегменту (від'ємний) (рис. 2.19 в);

в) *III етап*: у полі прикладеного напруження петля продовжує розширюватися, при цьому знов утворені ділянки від'ємних крайових дислокацій рухаються назустріч прикладеному напруженню, що призводить до утворення нових ділянок з гвинтовою компонентою: F_1F''' і E_1E''' (рис. 2.19 г). Знаки їх протилежні знакам ділянок дислокацій $F''F'''$ і $F'''F'''$ відповідно;

г) *VI етап*: петля продовжує збільшуватися, а ділянки гвинтових дислокацій F_1F''' і E_1E''' протилежних знаків під дією дотичного напруження рухаються назустріч один одному і анігілюють. В результаті утворюється дислокаційна петля $E'F'F'''E'''$ і сегмент додатної крайової дислокації E_1F_1 такий же, як на початку процесу (рис. 2.19 д). Таким чином відновлюється вихідна крайова дислокація, а зсув розповсюджується на все більшу частину площини ковзання;

д) утворена петля може необмежено розширюватися і, вийшовши на поверхню кристала, призведе до утворення сходинки ковзання (рис. 2.19 е). Крайова дислокація, що “відновилася”, рухається так само, як показано на схемі, і весь процес надалі повторюється.

Таким чином, джерело Франка-Ріда з двома закріпленими кінцями є необмеженим джерелом зсуву в кристалі, також як і джерело Франка-Ріда з одним закріпленим кінцем. Проте на відміну від спірального джерела, джерело Франка-Ріда з двома закріпленими кінцями генерує нові дислокації у вигляді дислокаційних петель. Коли така петля виходить на поверхню кристала, то верхня частина його зміщується відносно нижньої на вектор Бюргерса b вихідної дислокації.

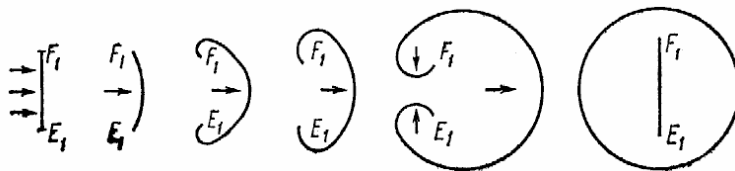


рис. 2.20

В реальних умовах всі ділянки дислокації, в дійсності, рухаються одночасно і замість чотирикутної петлі виникає петля, наведена на рис. 2.20. Під дією прикладених

напружень сегмент E_1F_1 вигинається. При цьому радіус кривизни його r зменшується і сили лінійного натягу зростають. Радіус кривизни петлі мінімальний при $r_{\min} = L/2$ (L — відстань між закріпленими кінцями джерела). Максимальному дотичному напруженню, при якому ще зберігається локальна рівновага (джерело не працює) відповідає мінімальний радіус кривизни дислокаційної дуги. Максимальне напруження:

$$\sigma_{кр}^* \approx 0,5Gb/L, \quad \sigma_{zg}^* \approx 1,5Gb/L \quad (2.12)$$

для дислокацій чисто крайової або чисто гвинтової, відповідно. Якщо локальне приведенне напруження зсуву (зовнішнє мінус внутрішнє) більше σ^* , відбувається безперервне утворення петлі по описаній вище схемі. Це продовжуватиметься до тих пір, поки це напруження стане меншим за σ^* (джерело «загальмовується»).

Джерела ковзання Франка - Ріда дуже нагадують джерела перепозання Бардіна - Херрінга. Робота цих джерел здійснюється унаслідок перепозання дислокацій по розглянутій вище схемі.

3. Механізм подвійного поперечного ковзання

Розглянемо гвинтову дислокацію $L\bar{V}$, що ковзає в площині z в ГЦК-кристалі (рис. 2.21).

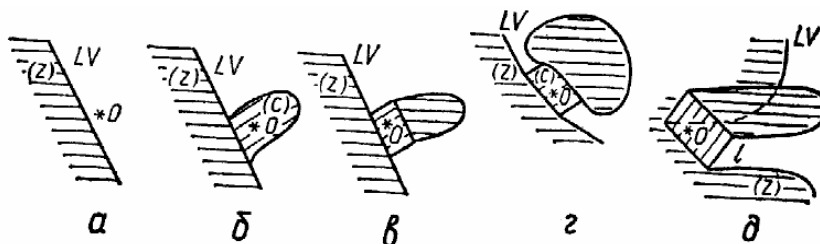


рис. 2.21

Якщо на шляху руху гвинтової дислокації є перешкода, наприклад, у вигляді частинки другої фази (точка на рис. рис. 2.21 а), то, підійшовши до нього ,

дислокація може перейти в іншу площину (с), хоча в ній діє менше приведенне напруження зсуву (рис. 2.21 б). Обійшовши область дії перешкоди, дислокація прагне знов повернутися в площину (г), в якій діє найбільше локальне напруження зсуву (рис. 2.21 в).

Сегмент, утворений внаслідок такого подвійного поперечного ковзання, може тепер працювати як джерело Франка — Ріда (рис. 2.21 з).

В деяких випадках, коли висота l невелика, тяжіння між ділянками гвинтової дислокації в паралельних площинах настільки велике, що ці ділянки залишаються паралельними одна одній і утворюється дислокаційний диполь (рис. 2.21 д).

4. Закриття скупчень вакансій

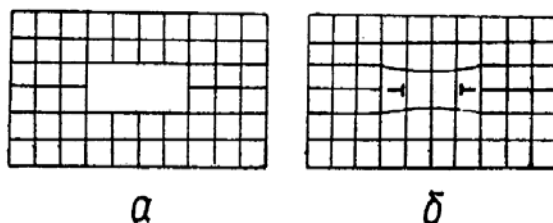


рис. 2.22

Це ще один з механізмів утворення дислокацій. Рівноважна концентрація вакансій в кристалах значно збільшується з ростом температури, і поблизу температури плавлення їх атомна концентрація досягає 0,1 %. При швидкому охолодженні настає пересичення

кристала вакансіями, збираючись разом вони утворюють скупчення (або пори). На рис. 2.22 а показано таке пласке дископодібне скупчення вакансій. Під дією сил зв'язку між атомами (або при невеликій пластичній деформації)

диск захоплюється з утворенням дислокаційної петлі (рис. 2.22 б).

5. Утворення дислокацій в місцях локальної концентрації напружень

Якщо в якомусь мікрооб'ємі кристала внутрішнє напруження досягає рівня, близького до теоретичного напруження зсуву $\sigma_{\text{теор.}} = G/30$ (розрахованого Френкелем), то може відбутися зсув однієї частини матеріалу щодо іншої. При цьому оскільки зсув розповсюджується не через весь кристал, деякі з атомних площин опиняться в положенні екстраплощини і виникнуть крайові дислокації; у інших місцях можуть утворитися гвинтові дислокації.

За таким механізмом дислокації виникають в областях матеріалу поблизу *концентраторів напружень* (наприклад, частинок другої фази). Цей процес можливо спостерігати в електронний мікроскоп.

6. Границі зерен як джерела дислокацій

Великі концентрації напружень на границях зерен приводять до того, що джерела Франка - Ріда з великою вірогідністю діятимуть на границях зерен. В деяких випадках малокутові границі можуть грати роль джерел Франка - Ріда.

Завдання

1. Чи зможе працювати джерело Франка-Ріда, якщо в стартовому положенні на рис. 2.20, а буде знаходитись на крайова, а гвинтова дислокація DD' (величина і напрямок прикладених напружень залишаються тими ж)?
2. Накресліть схему роботи джерела Франка-Ріда, якщо в стартовому положенні знаходиться гвинтова дислокація. Позначте вектори Бюргерса і прикладеного напруження.
3. В алюмінієвому зразку після різкого охолодження з'явилися дислокаційні петлі. Число петель дорівнює $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, а середній діаметр – 30 нм. Оцініть концентрацію вакансій при температурі з якою охолоджується зразок.
Відповідь: $\approx 10^{-2}$.
4. Після різкого охолодження алюмінію у воді з 630°C , всередині зерен з'являється безліч призматичних петель, які лежать в площинах $\{111\}$. При чому в зонах шириною близько 1 мкм в обидві сторони від границь зерен петлі не виникають. Чим обумовлено існування таких зон? Як повинна впливати швидкість охолодження з 630°C на їх ширину?

5. Після ядерного опромінення в мідній фользі з'явилися дислокаційні петлі, кількість яких дорівнює 10^{15} см^{-3} , а середній діаметр – 40 нм. Оцініть концентрацію виниклих, при опроміненні міді, точкових дефектів, конденсація яких призвела до утворення дислокаційних петель.

Відповідь: $\approx 10^4$.

6. Покажіть, за допомогою схеми, що кругла призматична дислокаційна петля, під час ковзання, може стати овальною.

7. Покажіть, за допомогою схеми, що при ковзанні призматичної дислокаційної петлі, яка мала крайову орієнтацію в початковому положенні, можуть з'явитися ділянки з гвинтовою орієнтацією. Допустіть, що окремі ділянки вихідні петлі нерухомі.

8. Оцініть (в кілометрах) сумарну довжину всіх дислокацій в 1 см^3 відпаленого металу з щільністю дислокацій 10^8 см^{-2} .

Завдання для самостійної роботи студентів (СРС)

До розділу 1

1. Розташуйте елементи Al, Nb, Ni та Sn в ряд в порядку зростання енергії утворення вакансій. Дайте необхідні пояснення.
2. При температурі близько точки плавлення рівноважна концентрація вакансій в магнію дорівнює $7,2 \cdot 10^{-4}$. Оцініть (наближено) рівноважну концентрацію вакансій в магнію при кімнатній температурі.
Відповідь: $7 \cdot 10^{-12}$.
3. Оцініть (наближено) енергію утворення вакансій в ГЦК металі, якщо експериментально визначена рівноважна концентрація вакансій при 927°C дорівнює $1 \cdot 10^{-5}$.
Відповідь: 1,2 еВ.
4. Оцініть, на скільки порядків зміниться рівноважна концентрація вакансій в золоті при підвищенні температури з 600°C до 1000°C , якщо при 600°C концентрація дорівнює $9,1 \cdot 10^{-6}$.
5. Визначте рівноважну концентрацію утворення вакансій C_v в сріблі, в інтервалі температур від 200 К до 1200 К з кроком 200 К. Побудуйте графік залежності C_v -Т. Нехтуємо значенням ентропії утворення вакансій.
6. Оцініть внутрішню енергію, обумовлену наявністю вакансій в 1 молі міді при 27°C і 1027°C .
Відповідь: $1,3 \cdot 10^{-9}$ кДж; 3,5 кДж.
7. Рівноважна концентрація вакансій в ГЦК металі при кімнатній температурі дорівнює 10^{-20} . Оцініть на скільки порядків концентрація загартованих вакансій, при різкому охолодженні з 927°C буде більше рівноважної концентрації при кімнатній температурі.
8. В міді, загартованій з 600°C , міститься $1,1 \cdot 10^{-5}\%$ (ат.) вакансій. Яку температуру загартування слід обрати, щоб концентрація вакансій зросла на два порядки?
Відповідь: $\approx 1000^\circ\text{C}$.
9. Оцініть середню відстань між рівноважними вакансіями в алюмінію при 27°C та між загартованими вакансіями при тій самій температурі, але після загартування з 627°C (за умови, що всі високотемпературні моновакансії «заморожуються» і розподілені статично рівномірно).
Відповідь: ≈ 1 мкм; 3,5 нм.
10. Метал містить 0,1% (ат.) рівномірно розподіленої домішки заміщення. Визначте середню відстань між домішковими атомами в одиницях періоду ГЦК і ОЦК ґратках.
Відповідь: 6,3а; 7,9а.
11. Оцініть відношення числа вакансій і міжвузельних атомів в умовах термодинамічної рівноваги при кімнатній температурі і при 1000°C . Енергію утворення між вузлового атома в міді прийняти рівною 3 еВ.

12. В скільки разів відрізняються частоти перескоків вакансій в алюмінію і платині при 500°C ? Прийняти $S_m/k \approx 1$.
13. Енергія активації міграції вакансій в нікелі дорівнює 1,5 еВ, а енергія активації самодифузії – 3,03 еВ. Визначте відношення рівноважної концентрації вакансій при 1027°C до рівноважної концентрації вакансій при 27°C .
Відповідь: $4 \cdot 10^{19}$.
14. Чому дорівнює енергія зв'язку вакансій в міді з домішковими атомами германію, якщо температурна залежність концентрації комплексів вакансія-германій характеризується енергією активації 1,03 еВ.
Відповідь: 0,25 еВ.
15. Енергія атомів зв'язку кремнію і срібла з вакансіями в алюмінію дорівнює 0,07 еВ і 0,01 еВ відповідно. Знехтувавши відмінністю в ентропійному факторі, визначте відношення концентрацій комплексів вакансія-кремній і вакансія-срібло в алюмінію при 27°C і одноковому вмісту цих домішок в розведеному розчині.
Відповідь: ≈ 10 .
16. Оцініть відношення концентрації комплексів вакансія-кремній до концентрації вільних вакансій в алюмінію, який містить 0,01% (ат.) Si при 27°C . Енергія зв'язку в комплексі 0,07 еВ. Ентропійний фактор ≈ 1 . Прийняти концентрацію вільних і зв'язаних вакансій незалежними (це справедливо для сильно розведених розчинів).
Відповідь: $\approx 2 \cdot 10^2$.
17. В дослідях по паралельному виміру довжини і періоду ґратки алюмінієвого стрижня концентрація вакансій при 655°C дорівнює $4,9 \cdot 10^{-4}$, а при 620°C – $3,7 \cdot 10^{-4}$. Визначте енергію та ентропію утворення вакансій в алюмінію.
18. При нагрівання срібного стрижня до температури плавлення 961°C відносне збільшення довжини стрижня перевищує відносне збільшення періоду ґратки срібла на $5,6 \cdot 10^{-3}\%$. Визначте енергію утворення вакансій E_0 , якщо комплекси вакансій відсутні. Прийняти $S_m/k \approx 1$.
Відповідь: 1,09.
19. При загартуванні з 700°C до 950°C електроопір золота при 78 К стає більше, ніж в гарно відпаленому стані, на 0,7% і 9% відповідно. Визначте рівноважну концентрацію вакансій в золоті при 827°C . Ентропійним фактором знехтувати.
Відповідь: $1,6 \cdot 10^{-5}$.
20. Рівноважна концентрація вакансій в золотому стрижні складає $7,2 \cdot 10^{-4}$. Температура наближається до точки плавлення. При загартуванні всі вакансії – «заморожені». При відпалі, який відновлює дуже низьку рівноважну концентрацію вакансій, відносне укорочення стрижня складає $1,1 \cdot 10^{-4}$. Яка зміна періоду ґратки в процесі відпалу?
Відповідь: $1,3 \cdot 10^{-4}$.

21. Після різкого охолодження алюмінію, з температури близької до точки плавлення, під час вилежування при кімнатній температурі, щільність зразка змінюється. Оцініть максимально можливу величину зміну.
Відповідь: $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$.
22. Під час відпалу зразка, який пересичений загартованими вакансіями, вимірюють час падіння t_i електроопору до заданого значення ρ_i . При різних температурах відпалу T_i (аналогія зі схемою на рис. 1.13). Доведіть, що прямі в координатах $\ln t_i - 1/T_i$ відповідають різним значенням ρ_i (різні перерізи на рис. 1.13), можуть бути паралельними. Обговоріть, що може означати відсутність паралельності цих прямих.
23. Обговоріть можливість визначення енергії активації міграції вакансій E_m по результатам зміни довжини зразка при відпалі. Прийміть швидкість зміни об'єму загартованого зразка при відпалі пропорційну швидкості зменшення концентрації вакансій.

До розділу 2

24. Покажіть, за допомогою побудови (аналогічної рис. 2.13), що вектор Бюргерса прямолінійний ланцюжку міжвузельних атомів, розташованих у напрямку $\langle 100 \rangle$ кубічної ґратки, дорівнює нулю.
25. В алюмінієвому зразку після різкого охолодження з'явилися дислокаційні петлі. Число петель дорівнює $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, а середній діаметр – 30 нм. Оцініть концентрацію вакансій при температурі з якою охолоджується зразок.
Відповідь: $\approx 10^{-2}$.
26. Після різкого охолодження алюмінію у воді з 630°C , всередині зерен з'являється безліч призматичних петель, які лежать в площинах $\{111\}$. При чому в зонах шириною близько 1 мкм в обидві сторони від границь зерен петлі не виникають. Чим обумовлено існування таких зон? Як повинна впливати швидкість охолодження з 630°C на їх ширину?
27. Після ядерного опромінення в мідній фользі з'явилися дислокаційні петлі, кількість яких дорівнює 10^{15} см^{-3} , а середній діаметр – 40 нм. Оцініть концентрацію виниклих, при опроміненні міді, точкових дефектів, конденсація яких призвела до утворення дислокаційних петель.
Відповідь: $\approx 10^{-4}$.
28. Покажіть, за допомогою схеми, що кругла призматична дислокаційна петля, під час ковзання, може стати овальною.
29. Покажіть, за допомогою схеми, що при ковзанні призматичної дислокаційної петлі, яка мала крайову орієнтацію в початковому положенні, можуть з'явитися ділянки з гвинтовою орієнтацією. Допустіть, що окремі ділянки вихідні петлі нерухомі.
30. Оцініть (в кілометрах) сумарну довжину всіх дислокацій в 1 см^3 відпаленого металу з щільністю дислокацій 10^8 см^{-2} .

31. Калориметричним методом встановлено, що запасена, в результаті пластичної деформації, енергія в алюмінієвому зразку складає 0,63 Дж/г. Оцініть щільність дислокацій в цьому зразку.
Відповідь: $\approx 10^{11}$ см⁻².
32. Стійкий чи нестійкий ряд паралельних гвинтових дислокацій в площині ковзання?
33. Чому дорівнює сила пружної взаємодії дислокаційної петлі, яка ковзає в площині (111) ГЦК гратки, і сидячої дислокації Франка в цій самій площині.
34. Знайдіть помилки в наступних записах:
а – в площині (111) ГЦК гратки дислокація Франка розщеплюється за реакцією $a/3[\bar{1}1\bar{1}] = a/6[011] + a/6[\bar{2}1\bar{1}]$;
б – одинична дислокація, яка знаходиться в площині (112) ОЦК розщеплюється за реакцією $a/6[2\bar{1}\bar{1}] = a/6[1\bar{1}1] + a/3[11\bar{1}]$;
в – дислокація Шоклі, яка знаходиться в площині (111) ГЦК гратки розщеплюється за реакцією $a/6[2\bar{1}\bar{1}] = a[011] + a/3[111]$;
г – двійникуюча дислокація $a/6[\bar{1}\bar{1}1]$ в площині ($\bar{1}2\bar{1}$) ОЦК гратки утворюється, під дією прикладених напружень, при розщепленні одиничної дислокації $a/2[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, яка лежить в площині (112): $a/2[\bar{1}\bar{1}\bar{1}] = a/3[\bar{1}\bar{1}\bar{2}] + a/3[\bar{1}\bar{1}1]$.
35. Визначте кристалографічні індекси напрямку ліній крайової дислокації $\bar{b} = a/2[0\bar{1}\bar{1}]$, яка знаходиться в площині (111) ГЦК гратки.
36. Оцініть мінімальне число дислокацій, пробіг яких через кристал нікеля призводить до утворення сходинки на поверхні кристала, яку розрізняють в світловому мікроскопі (роздільна відстань мікроскопа 0,2 мкм).
Відповідь: $\approx 10^3$.
37. Вкажіть індекси напрямлених ліній крайової і гвинтової дислокації з вектором Бюргерса $1/3[2\bar{1}\bar{1}]$, в ГЦП гратці.
38. Вкажіть кристалографічні індекси всіх можливих напрямлених ліній одиничних крайових дислокацій, які ковзають в площині (111) ГЦК гратки.
39. В площині (111) монокристала алюмінію в напрямку $[0\bar{1}\bar{1}]$ прикладене дотичне напруження, яке дорівнює 20 МПа. Чому дорівнює сила, яка діє на одиницю довжини гвинтової дислокації $a/2[\bar{1}10]$ при ковзанні в площині (111)?
Відповідь: $2,8 \cdot 10^{-3}$ Н/м.
40. В площині ($\bar{1}1\bar{1}$) монокристала міді в напрямок $[10\bar{1}]$ прикладене дотичне напруження, яке дорівнює 30 МПа. Чому дорівнює сила, яка діє на одиницю довжини гвинтової дислокації $a/2[\bar{1}01]$ при ковзанні в площині ($\bar{1}1\bar{1}$)?
Відповідь: $7,68 \cdot 10^{-3}$ Н/м.

41. Напишіть в кристалографічних індексах реакцію розщеплення дислокації $1/3[2\bar{1}\bar{1}0]$ на часткові дислокації в площині (0001) ГЦП гратки і доведіть, що таке розщеплення енергетично вигідне.
42. Визначте відношення ширини розщепленої крайової дислокації до ширини гвинтової дислокації, прийнявши коефіцієнт Пуассона $\mu=1/3$.
Відповідь: 5:3.
43. Наближено оцініть ширину розтягнутих дислокацій в міді.
44. Розрахуйте ширину розтягнутої крайової дислокації в золоті, прийняв коефіцієнт Пуассона $\mu=0,42$.
45. Розрахуйте енергію дефекту упакування в сріблї, якщо ширина розтягнутих дислокацій дорівнює 3,4 нм (коефіцієнт Пуассона $\mu=0,38$).
46. В загартованому алюмінію сидячі дислокаційні петлі Франка здебільшого утворюються раніше з'явившихся петель Франка. З цього слїдує висновок про те, що $\gamma_{\text{вн}} < 2\gamma_{\text{вч}}$, де $\gamma_{\text{вн}}$ і $\gamma_{\text{вч}}$ – енергія дефектів упакування впровадження і віднімання відповідно. Обґрунтуйте цей висновок.
47. Поясніть, чому при відпалї загартованого алюмінію прагматичні дислокаційні петлі звужуються повільніше, ніж дислокаційні петлі Франка.
48. Напишіть в символах Томпсона можливі реакції розщеплення дислокацій з вектором Бюргерса DB на часткові дислокації Шоклі. Доведіть, що ці реакції енергетично вигідні.
49. Напишіть в символах Томпсона можливі реакції об'єднання дислокацій Франка, які знаходяться в площині $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, з дислокаціями Шоклі і доведіть, що ці реакції енергетично вигідні.
50. Вкажіть індекси площин ГЦК гратки, в яких може ковзати дислокація, яка утворилася при об'єднанні часткових дислокацій $A\alpha$ і αB .
51. Дислокація з вектором Бюргерса BD зустрічає розтягнуту дислокацію, яка ковзає в площині ADC стандартного тетраедра. В результаті утворюється одинична дислокація, яка може ковзати в площині ABC . Напишіть відповідні дислокаційні реакції і доведіть, що вони енергетично вигідні.
52. Напишіть в символах Томпсона можливі реакції утворення дислокації Ломер-Коттрелла при розщеплені дислокації з вектором Бюргерса AB . Доведіть, що ці реакції енергетично вигідні. Вкажіть кристалографічні індекси напрямку ліній, які утворюються вершинних дислокацій.
53. Напишіть в символах Томпсона можливі реакції утворення дислокації Ломер-Коттрелла при розщеплені дислокації з вектором Бюргерса BC . Вкажіть кристалографічні індекси напрямку, вздовж якого знаходилась розщеплена дислокація. Вкажіть якою була вихідна дислокація: крайова, гвинтова чи змішана.
54. Оцініть рівноважну відстань між вершинною дислокацією $a/6[011]$ і частковою дислокацією Шоклі $a/6[211]$ в дислокації Ломер-Коттрелла в

- Відповідь: $\approx 0,8$ нм.
55. Напишіть в символах Томпсона реакції утворення вершинних дислокацій $\beta\alpha$ і $\delta\gamma$ при розщепленні дислокації Франка. Вкажіть кристалографічні символи напрямків ліній дислокацій, які розщеплюються.
 56. Чому вершинна дислокація $\alpha\gamma$ не може утворюватись при розщепленні дислокації Франка, лінія, що лежить вздовж напрямку $[0\bar{1}1]$?
 57. Оцініть максимально можливу довжину ребра тетраедрів дефектів упакування в загартованому золоті, що утворюються і результаті дисоціації дислокації Франка.
Відповідь: 53 нм.
 58. Тетраедри дефектів упакування в загартованих золоті і сріблі утворюються в результаті дисоціації дислокації Франка. За величиною енергії дефектів упакування наближено оцініть відношення довжин ребер $L_{AG}:L_{AU}$ тетраедрів, максимально можливих розмірів в цих металах.
Відповідь: 2,25.
 59. Після загартування золота з 930°C з'явилися тетраедри дефектів упакування з довжиною ребер 35 нм. Оцініть максимально можливу щільність розподілення тетраедрів.
Відповідь: $\approx 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$.
 60. За допомогою кристалографічних індексів напишіть реакцію взаємодії в ГЦП гратці дислокації $1/3[\bar{1}2\bar{1}0]$ і $1/3[\bar{1}\bar{1}20]$. Доведіть, що ця реакція енергетично вигідна.
 61. Напишіть по одній можливій реакції утворення дислокації з вектором Бюргера $a[010]$ з одиничних дислокацій мінімальної потужності, які ковзають в одній або в різних площинах ОЦК гратки. Чому дорівнює кут між вектором Бюргера і лінією утвореної дислокації в другому випадку?
 62. Чи можливе повздовжнє ковзання розтягнутої дислокації $A\delta+\delta C$ з площини ABC в площину ADB тетраедра Томпсона?
 63. Чи може дислокація $a/3[111]$ здійснити повздовжнє ковзання з площини (111) в площину $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ ГЦК гратки?
 64. В кристалі з ГЦК граткою знаходяться дислокації $a/2[110]$, $a/2[0\bar{1}1]$, $a/6[011]$ і $a/6[0\bar{1}1]$. Які з них можуть здійснювати повздовжнє ковзання і за якої умови?
 65. В кристалі з ГЦК граткою прямолінійна дислокація з Вектором Бюргера $a/2[001]$ розташована вздовж напрямку $[\bar{2}11]$. Чи може вона здійснювати повздовжнє ковзання?

66. Перерахуйте можливі кристалографічні напрямки порогів на одиничній дислокації $a/2[\bar{1}\bar{1}0]$, що ковзає в площині $(\bar{1}\bar{1}1)$, при перетині її з одиничними дислокаціями, що ковзають в інших площинах $\{111\}$.
67. Нерухому дислокацію з вектором Бюргера АВ послідовно перетинають 20 дислокацій DC, які ковзають в площині ADC. Чому дорівнює довжина порогу (в одиницях періоду ґратки a), який утворився на дислокації АВ?
Відповідь: $\approx 14a$.
68. В ГЦП ґратці ($c/a=1,633$) дислокацію $1/3\langle\bar{1}2\bar{1}0\rangle$ перетинає дислокація $1/3\langle\bar{1}2\bar{1}3\rangle$. Чому дорівнює довжина порогу, який утворився на дислокації $1/3\langle\bar{1}2\bar{1}0\rangle$.
Відповідь: $1,915a$.
69. Визначте індекси кристалографічного напрямку порогу на $(c+a)$ -дислокації при перетині її з a -дислокацією в ГЦП ґратці.
70. Чи зможе працювати джерело Франка-Ріда, якщо в стартовому положенні на рис.122,а буде знаходитись на крайова, а гвинтова дислокація DD' (величина і напрямок прикладених напружень залишаються тими ж)?
71. Намалюйте схему роботи джерела Франка-Ріда, якщо в стартовому положенні знаходиться гвинтова дислокація. Намалюйте вектори Бюргера і прикладеного напруження.
72. Оцініть яку частину модуля зсуву складає критичне напруження, необхідне для початку пластичної деформації, якщо дислокаційна сітка у відпаленому кристалі складається з відрізків довжиною 10^4 векторів Бюргерса.
73. Визначте кристалографічні індекси площини, в якій знаходиться малокутова границя нахилу, в нікелі.
Відповідь: $\{111\}$.
74. Визначте відстань між дислокаціями в симетричній малокутовій границі нахилу в нікелі, якщо кут розорієнтування субзерен дорівнює $12'$.
Відповідь: 70 нм.
75. Ямки травлення вздовж малокутових границі в алюмінію на рис.167 мають розмір порядку 10 мкм. Чи можна при тих самих умовах травлення виявити на шліфі дислокаційну будову симетричних границь нахилу, якщо кут розорієнтування сусідніх субзерен дорівнює 2° ?
76. Дві паралельні малокутові границі нахилу з однаковим кутом повороту навколо загальної осі об'єднуються в одну границю. Доведіть, що це об'єднання призводить до зменшення енергії.
77. Виведіть формулу, яка пов'язує густину ρ прямолінійних крайових дислокацій на рис.142,а з радіусом кривизни вигнутого кристала R.
Відповідь: $\rho=1/bR$.

78. В міді між двома частинками окису цирконію прошовується ковзаючі дислокація. Оцініть максимальну силу, яка діє на кожну з частинок.

Відповідь: $Gb^2/2$.

79. Оцініть критичне напруження течії для міді з рівномірно розподіленими в ній сферичними частинками SiO_2 радіусом 10 нм при об'ємній частці цих частинок, що дорівнює 0,1%.

Відповідь: 68 МПа.

Таблиця. Період ґратки (a) і модуль зсуву (G) деяких металів

Характеристика	Метал				
	Ag	Au	Cu	Al	Ni
a , нм	0,408	0,407	0,361	0,404	0,352
G , ГПа	28	28	42,4	27,6	73

Список літератури

Базова

1. М.В. Белоус, М.П. Браун. Физика металлов - Киев; Вища школа. Головное изд-во, 1986 - 343 с. – 10 екз.
2. Барабаш Р.І. Белоус М.В. Егоров Б.В. Физика металлов, Киев, 1991. - 345 с. – 10 екз
3. Новиков И.И. Дефекты кристаллического строения металлов. – М.: Металлургия, 1983, 232 с – 10 екз

Допоміжна

4. М.В. Белоус, Ф.И. Барабаш. Методические указания по курсу "Физические основы прочности и пластичности" Киев : КПИ, 1982 - 52 с. (стр. 3-50)
5. Орлов А. Н.—В кн.: Дефекты в кристаллах и их моделирование на ЭВМ. Л.: Наука, 1980, с. 5—22
6. Ван Бюрен. Дефекты в кристаллах: Пер. с англ. М.: ИЛ, 1962. 584 с, ил
7. Голанд А.—В кн.: Точечные дефекты в твердых телах: Пер. с англ. М.: Мир, 1979, с. 243—375.
8. Дамаск А., Дине Дж. Точечные дефекты в металлах: Пер. с англ. М.: Мир, 1966. 291 с., ил.
9. Косевич А. М. Дислокации в теории упругости. Киев: Наукова думка, 1978. 219 с., ил.
10. Коттрелл А. Х. Дислокации и пластическое течение в кристаллах: Пер. с англ. М.: Металлургиздат, 1958. 267 с., ил.
11. Фридель Ж. Дислокации: Пер. с англ. М.: Мир, 1967. 643 с., ил.
12. Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокации: Пер. с англ. М.: Атомиздат, 1972. 599 с., ил. (стр. 25-45)
13. С.И. Сидоренко. Методические указания к самостоятельному изучению курса "Физика металлов". – Київ КПИ, - 1991. – 102 с.
14. Най Дж. Физические свойства кристаллов, иностранная литература, М., 1960.
15. Уманский Я.С., Скаков Ю.А. Физика металлов, М., 1978.
16. Ландау Л.Д. Лившиц Е.М. Теория упругости. Сборник. Теоретическая физика, том VII Москва 1965, (стр. 9-58)
17. Косевич А.М. Физическая механика реальных кристаллов - Киев : Наукова думка, 1984 - 328 с. (стр. 90-100)
18. А. Келли, Г. Гровс. Кристаллография и дефекты в кристаллах. Пер. с англ. под ред. М.П. Шаскольской. Москва, Издательство "Мир", 1974 - 496 с. (стр. 150-198)
19. Кан Р. Физическое материаловедение, т.1-3, М., 1967.
20. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела, М., 1978.

21. Дж. Рейсленд. "Физика фононов." пер. с англ. под ред. проф. Г.С. Жданова. Издательство "Мир" Москва 1975 - 361 с. (стр. 79-88)
22. Г. Шульце. Металлофизика. Пер. с нем. под ред. Я.С. Уманского. Москва, Издательство "Мир" 1971 - 503 с. (стр. 144-159)

Інформаційні ресурси

23. **Електронний підручник.** Defects in Crystals. Prof. Dr. Helmut Föll. University of Kiel; Faculty of Engineering
http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/index.html
24. **Учебное пособие** В. А. Гуртов, Р. Н. Осауленко Физика твердого тела для инженеров <http://dssp.petrstu.ru/p/tutorial/ft/>
25. An introduction to crystal physics. Description of the physical properties of crystals. Ervin Hartmann. <http://www.iucr.org/education/pamphlets/18>
<http://www.iucr.org/education/pamphlets/18/full-text>
http://www.iucr.org/data/assets/pdf_file/0003/14790/18.pdf
26. Rotation matrices and translation vectors in crystallography S. Hovmölle
<http://www.iucr.org/education/pamphlets/9>

УДК 669.539.219.3

Навчальне видання

Практикум з кредитного модулю

“Фізика металів - 3. Дефекти в кристалах”

Укладач: *Демченко Леся Дмитрівна*, канд. техн. наук

Рецензент: *Чернега Світлана Михайлівна*, професор, доктор тех.наук,

Відповідальний редактор: *Холявко Валерія Вікторівна*, канд. техн. наук

Ілюстрації подано за редакцією укладача