

Кристаллография и дефекты кристаллического строения



Кафедра «Физическое и прикладное
материаловедение»

Лекционный курс

Авторы

Пустовойт В. Н.,
Долгачев Ю. В.,
Иванков И. В.,
Филоненко И. О.

Ростов-на-Дону,
2020

Аннотация

Лекционный курс предназначен для студентов очной, заочной формы обучения направления 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов»

Авторы

Пустовой Виктор Николаевич –

д.т.н., профессор кафедры «ФиПМ»

Сфера научных интересов – Термическая обработка концентрированными потоками энергии

Долгачев Юрий Вячеславович –

к.т.н., доцент кафедры «ФиПМ»

Сфера научных интересов – Термическая обработка в магнитном поле

Иванков Иван Вениаминович –

Студент группы ОМТ31 кафедры «ФиПМ»

Филоненко Ирина Олеговна –

Студент группы ОМТ31 кафедры «ФиПМ»

ОГЛАВЛЕНИЕ

Кристаллография и дефекты кристаллической структуры	5
1. Предмет кристаллографии	5
2. Элементы кристаллохимии	6
Ионы	10
Структура идеальных кристаллов.	11
Атомная структура идеальных кристаллов.	11
Кристаллографические обозначения атомных плоскостей и направлений.	18
Индексы кристаллографических направлений.....	21
Особенности определения индексов в гексагональной сингонии.....	22
Базис кристаллической решетки.....	23
Закон постоянства углов кристаллов. Формула Вульфа-Брэгга.....	23
Формула Вульфа–Брэгга	25
Анизотропия.	26
Строение реальных кристаллов.	29
Точечные дефекты.....	30
Искажение решетки в зоне точечных дефектов.....	32
О размерах междоузлий.....	33
Анизотропия атомных смещений в области точечных дефектов.	36
Концентрация собственных точечных дефектов в кристалле.....	36
Источники и стоки вакансий.....	37
Миграция точечных дефектов.....	38
Механизм миграции точечных дефектов.....	40
Миграция вакансий.....	40
Миграция примесных атомов.	40
Линейные дефекты.	41
Геометрия краевой дислокации.	42
Ситуации, возникающие при движении дислокации.	43
Способы торможения разрушения.....	44
Винтовая дислокация.....	46
Движение винтовой дислокации.....	47
Геометрия реальных дислокаций.....	48
Вектор Бюргерса.....	48

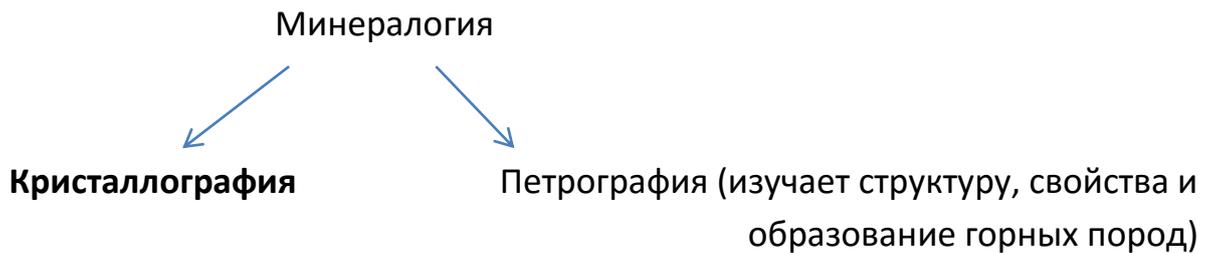
Кристаллография и дефекты кристаллического строения

Энергия дислокаций.....	50
Плотность дислокации.....	50
Экспериментальное определение плотности дислокации.....	51
Полные и частичные дислокации. Дислокационные реакции. Критерии Франка.....	52
Дислокационная реакция.....	53
Критерий Франка.....	54
Торможение дислокаций.....	55
Торможение дислокаций дисперсными частицами выделений.....	58
Торможение дислокаций зонами Гинье-Престона.....	58
Размножение дислокаций при пластической деформации.....	59
Механизм Франка-Рида.....	59
Поверхностные дефекты.....	60
Границы субзерен.....	62
Торможение дислокаций малоугловыми границами.....	62
Процесс образования кристаллов (кристаллизация).....	63
Термодинамика процесса первичной кристаллизации.....	64
Механизм процесса кристаллизации.....	66
Гомогенное образование зародышей.....	67
Рост зародышей.....	69
Кинетика процесса кристаллизации.....	70
Влияние примесей на процесс кристаллизации. Гетерогенное зарождение.....	73
Морфология продуктов кристаллизации.....	74
Образование дислокаций в процессе кристаллизации.....	75
Полиморфные превращения.....	78
Механизм полиморфного превращения.....	79
Кинетика полиморфного превращения.....	80
Морфология продуктов полиморфного превращения.....	80
Фазовые переходы второго рода.....	81
Список литературы.....	83

Кристаллография и дефекты кристаллической структуры

1. Предмет кристаллографии

Кристаллография изучает симметрию кристаллов, их структуру, свойства и образование кристаллов. Кристаллография как самостоятельная наука в середине 19 века выделилась из общей минералогии.



Кристалл- природный объект правильной геометрической формы, который имеет плоские грани и ровные ребра. Вместе с тем, далеко не все кристаллические вещества имеют правильную форму.

Монокристалл-кристалл правильной формы. Поликристаллический агрегаты или поликристаллы - это вещества, которые состоят из большого количества мелких кристаллов неправильной формы, особым способом связанных друг с другом.

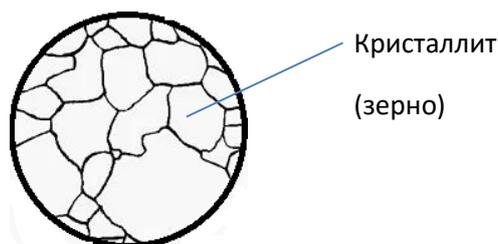


Рисунок 1. Схема структуры поликристалла.

Кристаллами являются:

- Природные камни (алмаз, рубин, сапфир, изумруд и др.)
- Металлы
- Кости (человека и животных)
- Вирусы
- Гемоглобин
- Молекула ДНК.

Кристаллография и дефекты кристаллического строения

Частицы, из которых сложены кристаллы (атомы, молекулы) располагаются в пространстве строго закономерно, образуя определенный порядок, причем в любой точке кристалла этот порядок одинаковый. В отличие от кристаллического вещества, у аморфных веществ не существует какого-либо порядка в расположении частиц, образующих это тело.

Аморфные вещества:

- Стекло
- Силикаты
- Смолы

2. Элементы кристаллохимии

Кристаллохимия – это раздел кристаллографии, который изучает природу сил связи между атомами в кристаллических телах. Существует несколько типов связи атомов в кристаллах:

- I. Металлический тип химической связи характерен для металлов. Более 85 известных химических элементов-это металлы. Некоторые химические элементы, такие как Ge, Si, Se, Te, Sb занимают промежуточное положение между металлами и неметаллами (имеют не все свойства характерные для металлов).

Свойства металлов:

1. Все металлы обладают хорошей электро- и тепло проводностью.
2. Все металлы имеют положительный температурный коэффициент электросопротивления, т.е. у всех металлов с повышением температуры электросопротивление увеличивается.
3. Все металлы обладают способностью испускать с поверхности электроны при нагревании (термоэлектронная эмиссия)
4. Считается, что все металлы обладают сверхпроводимостью. При очень низких температурах, близких к абсолютному нулю, электросопротивление может снизиться до нуля.

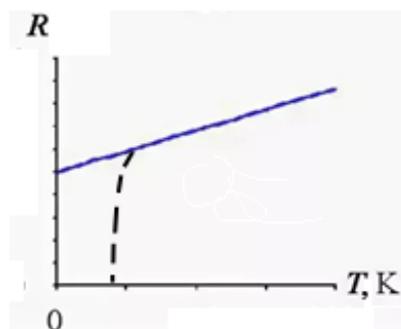


Рисунок 2. Зависимость электросопротивления от температуры.

5. Металлы не прозрачны. Обладают специфическим металлическим блеском.

6. Все металлы обладают хорошей пластичностью, т.е. способностью к формоизменению.

Металлы - суть светлые тела, которые ковать можно (Ломоносов М.В.).

У всех металлов на внешней орбите 1-2 электрона и они слабо связаны с ядром. Критерием связи между электроном и ядром является потенциал ионизации U_n . Физический смысл данной величины: она показывает какую работу надо совершить внешним силам для отрыва валентных электронов от ядра атома. Из-за малого потенциала ионизации у металлов электроны легко теряют связь с ядром и обобществляются в масштабе всего тела. Поведение свободных электронов во многом подчиняется законам идеального газа.

Для металлов: $U_n=(1\div 2)\text{эВ}$.

Для не металлов: $U_n=(5\div 6)\text{эВ}$.

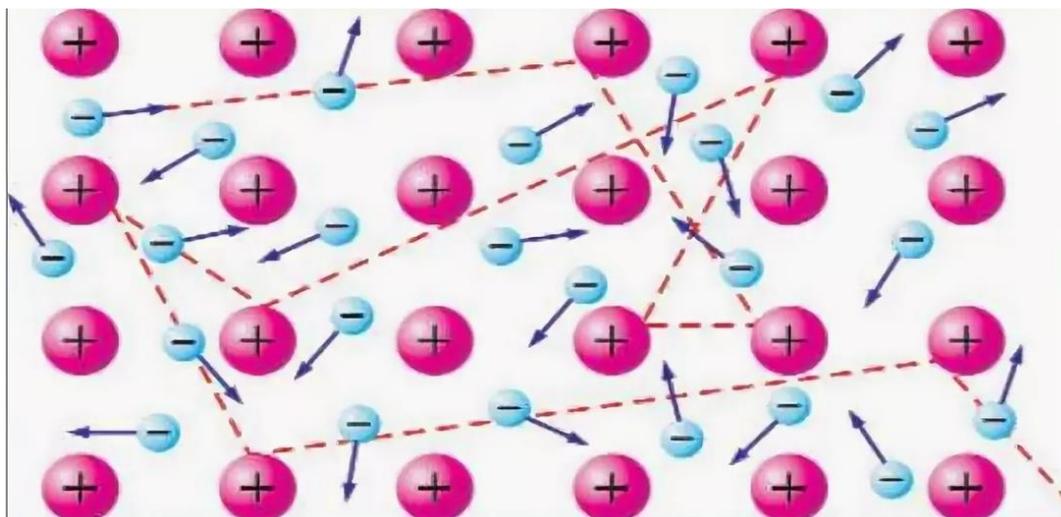


Рисунок 3. Модель металлического типа химической связи.

Существование металлического кристалла как целого обусловлено равенством сил отталкивания между положительно заряженными ионами и сил притяжения между положительно заряженными ионами и «газом» свободных электронов. Равенство достигается, когда расстояние между ионами мало. Эта модель позволяет объяснить многие свойства металлических кристаллов, такие как:

1. Высокая электропроводимость обусловлена легкой подвижностью свободных электронов. Двигаясь от отрицательного к положительному полюсу, поток электронов образует электрический ток.
2. Все металлы имеют конечное электросопротивление. Электрический заряд ионов в пространстве расположен неравномерно. Каждый ион совершает в пространстве колебательные движения около некоторого среднего положения. Колеблющийся ион – это квазичастица или фонон. В материале возникает фононный «ветер»-совокупность колебаний всех ионов. С повышением температуры фононный «ветер» увеличивается. Чем сильнее фононный «ветер», тем больше электросопротивление.
3. Металлы имеют высокую теплопроводность, т.е. тепло передается от одной части кристалла другой. Она обеспечивается за счёт лёгкой подвижности «газа» свободных электронов и фононного «ветра».
4. Термоэлектронная эмиссия-способность металлов испускать электроны при нагревании. Также объясняется легкой подвижностью электронов «газа».

Кристаллография и дефекты кристаллического строения

5. Металлы обладают сверхпроводимостью.
 6. Металлы обладают хорошей пластичностью. Она объясняется ненаправленностью связей, которые легко разрушаются при деформации, но после снятия деформирующих сил связи восстанавливаются.
- II. Ковалентная связь:
- Характерна для химических элементов 4 группы (Ge, Si).
 - Обусловлена попарным взаимодействием электронов соседних атомов.

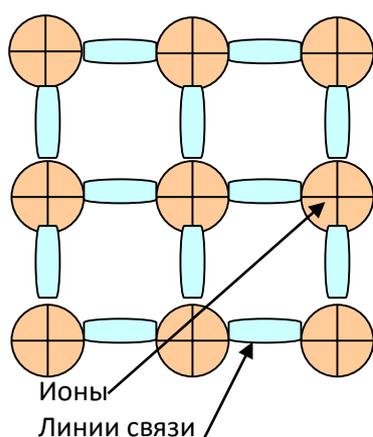


Рисунок 4. Модель ковалентного типа химической связи

- Не обеспечивает электропроводность.
 - Ковалентные кристаллы хрупкие, не пластичные т.к. связи между частицами резко направлены.
- III. Ионный тип химической связи.
- Характерен для щелочно галогидных кристаллов.
 - Обусловлена сильным электростатическим взаимодействием между ионами разного знака

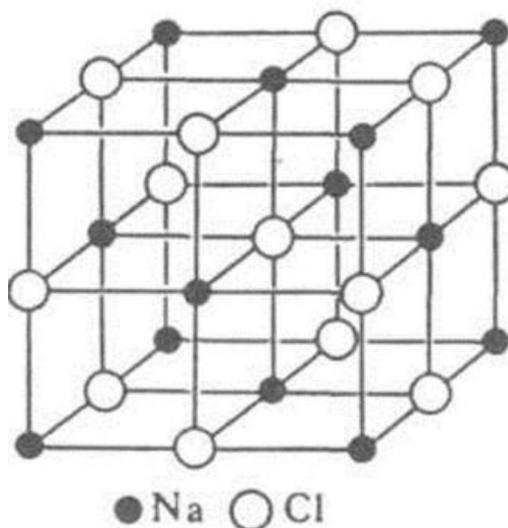


Рисунок 5. Модель ионного типа химической связи

- Не обеспечивает электропроводность, кристаллы являются хрупкими т.к. связи резко направлены.

IV. Связь Ван-дер-Ваальса.

- Обусловлена слабым электростатическим взаимодействием соседних поляризованных атомов. В некоторых кристаллических веществах при сближении атомов они поляризуются. Поляризованный атом представляет собой электрический диполь. Силу связи между частицами характеризует энергия сублимации ($E_{\text{суб}}^{\text{М}}$)

$$E_{\text{суб}}^{\text{М}} = (20 \div 200) \frac{\text{ккал}}{\text{г} \cdot \text{атом}} \text{ (для металлов)}$$

Для вандерваальсовской связи $E_{\text{суб}}^{\text{М}}$ самая маленькая.

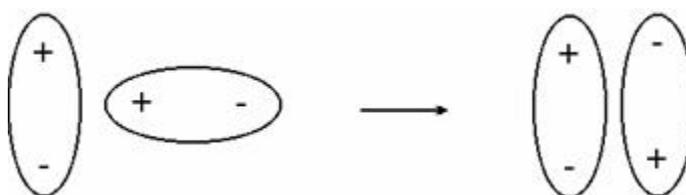


Рисунок 6. Вандерваальсовский тип химической связи

- Связь характерна для слоистых материалов (слюда, графит), а в самом слое связи ковалентные.

Структура идеальных кристаллов.

Атомная структура идеальных кристаллов.

Идеальный кристалл-представляет собой застывшую схему, в которой неподвижные атомы образуют правильную систему точек (это модель).

В физике широко применяются различные модели, тем более когда речь идет об атомном уровне. Любая модель должна быть простой и понятной для работы с ней.

Реальный совершенный кристалл-представляет собой модель, в которой вокруг каждого колеблющегося атома, расположение соседей такое же, как и у идеального кристалла. Это ближе к реальности, но существенно усложняет восприятие.

Реальный кристалл-это кристалл, в котором существует микроскопические нано размерные нарушения атомного порядка, существующего в идеальном кристалле.

Способом описания атомно-кристаллической структуры является пространственная (кристаллическая) решетка.

Пространственная решетка- воображаемая пространственная сетка , в узлах которой находятся атомы.

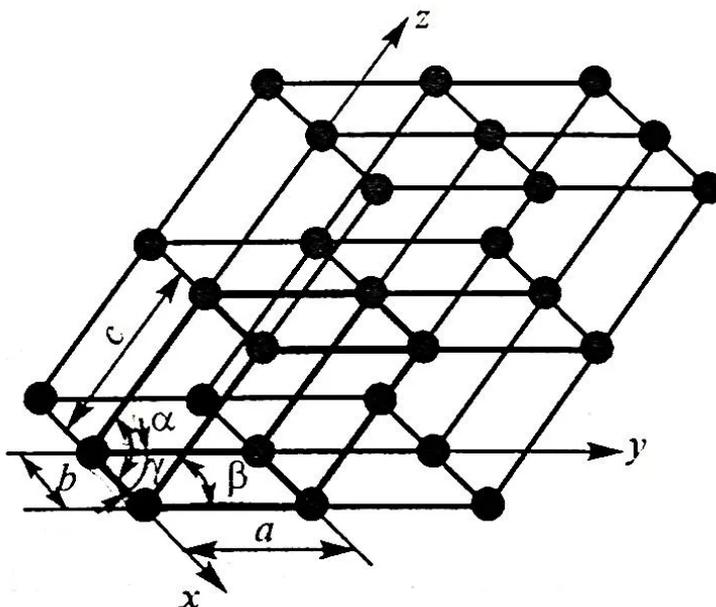


Рисунок 7. Модель пространственной решётки

Допущения этой модели:

- I. Атомы изображены в виде жёсткой сферы. Сфера описывает область пространства, внутри которого находятся ядро атома и все электроны, кроме валентных.
- II. Между атомами не существует жестких, механических связей. Между атомами возникают силы взаимодействия электростатической природы.
- III. Между атомами расстояние в кристаллах небольшие (не такие как на модели), иногда могут атомы соприкасаться друг с другом.

В любой пространственной решетке можно всегда выделить наименьший объем , трансляцией которого вдоль координатных осей можно построить всю пространственную решетку.

Элементарная кристаллическая ячейка- наименьший объем кристаллической решетки. Для того чтобы задать элементарные ячейки , необходимо знать

величины a, b, c (периоды решётки) и α, β, γ (углы между трансляционными осями).

Все многообразие кристаллических структур, которые встречаются в природе, описывают семью семействами (сингониями).

1. Триклинная: $a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ (самая несимметричная).
2. Моноклинная: $a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$.
3. Ромбическая: $a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.
4. Ромбоэдрическая (тригональная): $a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ (четырёхгранный параллелепипед).
5. Гексагональная: $a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ (шестигран. призма)
6. Тетрагональная: $a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
7. Кубическая: $a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (наиболее симметричная)

Все кристаллические сингонии отличаются друг от друга степенью симметричности, она характеризуется количеством элементов симметрии т.е. наличием центра, плоскостей, осей симметрии. Решетка у которой больше элементов симметрии является наиболее симметричной.

Элементарные ячейки, содержащие атомы только в вершинах называются простыми (примитивными). Ячейки, которые содержат атомы не только в вершинах, но и на гранях, ребрах, внутри ячейки называются сложными. Количество реальных ячеек увеличивается до 14 (примитивные и сложные), так называемые решетки Бравэ.

Подавляющее большинство металлических кристаллов имеют одну из трех сложных кристаллических элементарных ячеек:

- I. Объёмно-центрированная кубическая решетка (ОЦК)
Na, Li, W, V, Mo, Cr, Fe $_{\alpha}$

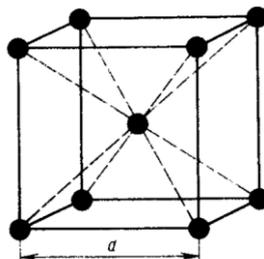


Рисунок 8. Решётка ОЦК

Кристаллография и дефекты кристаллического строения

- II. Решетка гранцентрированного куба (ГЦК).
Cu, Pb, Ni, Au, Ag, Pt, Fe_γ

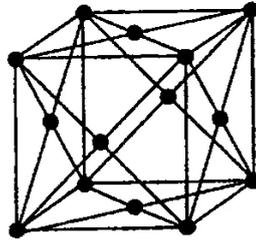


Рисунок 9. Решётка ГЦК

- III. Гексагональная ячейка плотноупакованная (ГПУ).
Mg, Be, Zn, Cd.

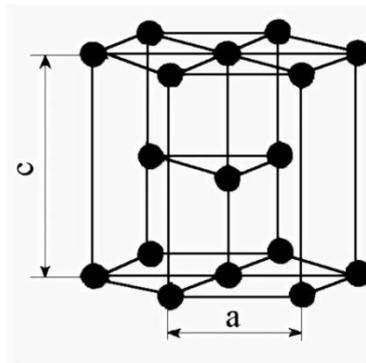


Рисунок 10. Решётка ГПУ

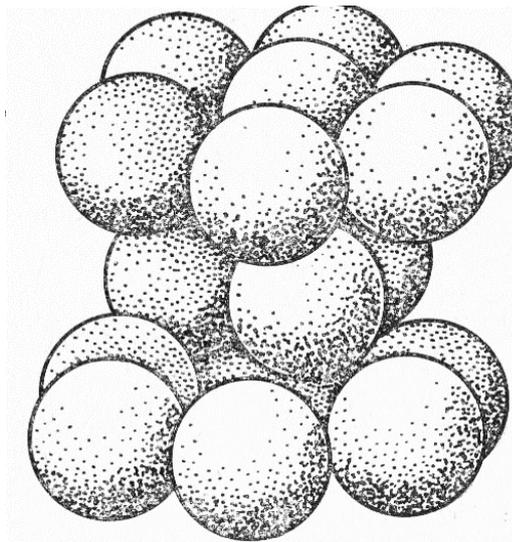


Рисунок 21. Пространственное расположение атомов в решётке ГПУ

Плотность упаковки атомов в кристаллических структурах

Характеризуется координационным числом, которое показывает сколько атомов находятся на наименьшем и равном расстоянии от данного атома. Чем больше координационное число, тем выше плотность упаковки.

- I. ОЦК. На расстоянии пространственной диагонали $\frac{a\sqrt{3}}{2}$ находятся 8 ближайших соседей. Координационное число (К) этой ячейки равно К8.
- II. ГЦК. Координационное число равно К12. Плотность ГЦК больше чем у ОЦК.
- III. ГПУ. Координационное число равно К12, если $c/a = 1.633$. Плотность упаковки у ГЦК и ГПУ одинаковая и больше чем у ОЦК.

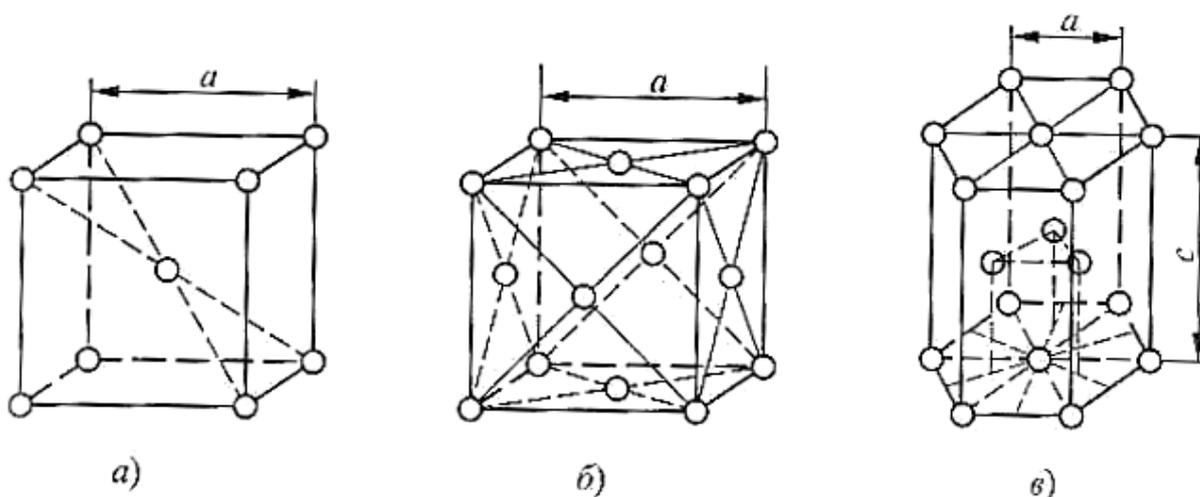


Рисунок 32. Периоды решёток в: а - ОЦК; б - ГЦК; в - ГПУ.

$\frac{c}{a} < 1.633$ - координационное число Гб.

$\frac{c}{a} > 1.633$ – координационное число Гб.

Количественной мерой плотности упаковки является коэффициент укладки

$$\eta = \frac{v_{ат} \cdot n}{v_{яч}}$$

n - количество атомов, приходящихся на одну ячейку.

ОЦК.

$$n = 8 * \frac{1}{8} + 1 = 2$$

$$V_{\text{ат}} = \frac{4}{3} * \pi R_{\text{ат}}^3$$

$R_{\text{ат}}$ определяется через величину периода ячейки, для этого надо знать какое направление в решетке является самым плотноупакованным. В решетке ОЦК таким направлением является пространственная диагональ.

$$R_{\text{ат}} = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

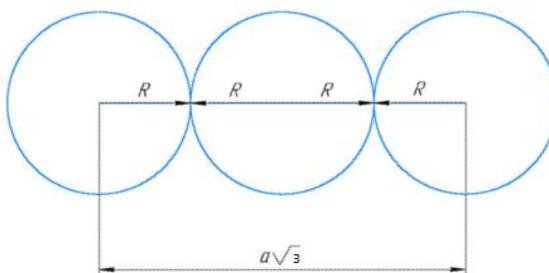


Рисунок 43. Пространственная диагональ решётки ОЦК

$$\eta = \frac{4 * \pi * a^3 * 2 * 3\sqrt{3}}{a^3 * 64} = \frac{8 * \pi * \sqrt{3}}{64} = \frac{\pi * \sqrt{3}}{8} = 0.68$$

68%- занято атомами.

32%- пустоты (воздух).

Для решётки ГЦК:

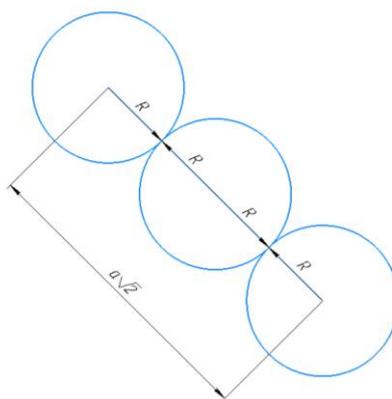


Рисунок 54. Диагональ грани решётки ГЦК

$$n = 8 * \frac{1}{8} + 6 * \frac{1}{2} = 4$$

$$v_{\text{ат}} = \frac{4}{3} * \pi * R_{\text{ат}}^3$$

$$R_{\text{ат}} = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

$$\eta = \frac{4 * \pi * a^3 * 4 * 2\sqrt{2}}{3 * 64 * a^3} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0.74$$

Более плотно расположены атомы :

74%- занято атомами

26%- пустоты.

Для решётки ГПУ:

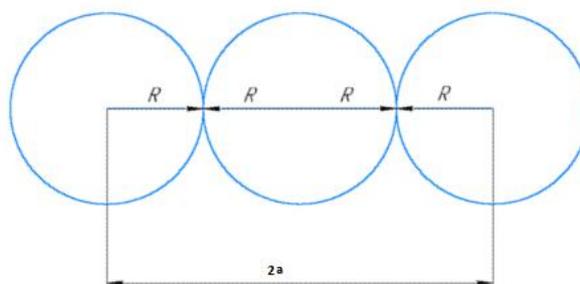


Рисунок 65. Расположение атомов на любой диагонали базисной плоскости решетки ГПУ

$$n = 3 + 2 * \frac{1}{2} + 12 * \frac{1}{6} = 6$$

$$v_{\text{ат}} = \frac{4}{3} * \pi R_{\text{ат}}^3$$

$$v_{\text{яч}} = S_{\text{осн}} * c$$

$$S_{\text{осн}} = 6 * S_{\Delta} * 1.633a$$

$$S_{\Delta} = \frac{1}{2} a * h$$

$$h^2 = a^2 - \frac{a^2}{4}$$

$$h^2 = \frac{3a^2}{4}$$

$$h = \frac{a^2\sqrt{3}}{2}$$

$$S_{\Delta} = \frac{1}{2} * a * \frac{a\sqrt{3}}{2} = \frac{a^2\sqrt{3}}{4}$$

$$\eta = \frac{4 * \pi * a^3 * 6 * 4^2}{3 * 8 * 6 * a^2 * \sqrt{3} * 1.633a} = \frac{2\pi}{1.633 * 3\sqrt{3}} = 0.74.$$

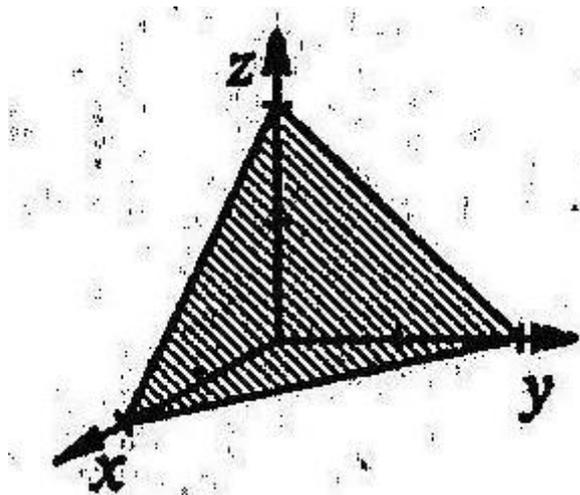
Кристаллографические обозначения атомных плоскостей и направлений.

В кристаллографии применяется система специальных индексов, которые также называются индексами Миллера.

Правило: Для определения индексов плоскости, находятся отрезки, которые эта плоскость отсекает на координатных осях, берутся обратные величины этих отрезков, и приводятся к системе трех целых рациональных чисел.

В общем виде записываются: h, k, l

Для определения отрезков, в качестве единицы длины используют период решетки.



2 2 2

$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$

(1 1 1)-индексы Миллера

Рисунок 167. Плоскость с индексами (1 1 1) В случае с разными значениями знаменателей находим общий, приравниваем дроби и по числителям выписываем индексы.

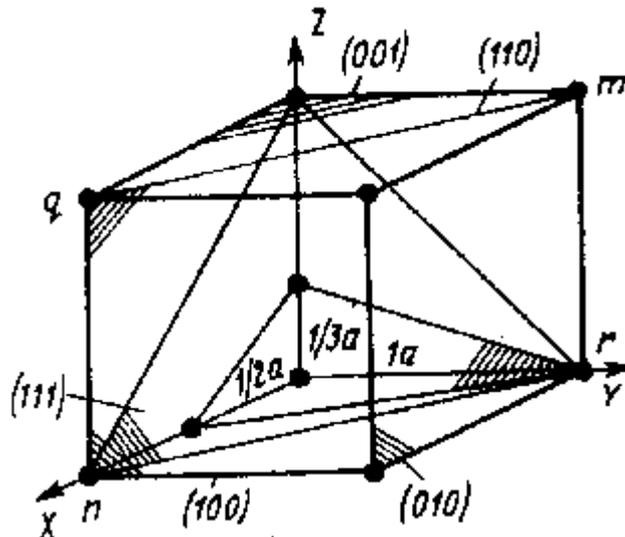


Рисунок 17. Обозначения важнейших кристаллографических плоскостей в кубической решётке

Плоскости с одинаковым набором индексов называются кристаллографически идентичными. Эти плоскости одинаково населены атомами и между параллельными плоскостями одинаковое межплоскостное расстояние.

Для того чтобы обозначить не одну плоскость кристаллографического семейства, а всю совокупность плоскостей данного семейства, запись ведётся в фигурных скобках {100}. Речь идет о всех шести плоскостях семейства, и они называются семейством плоскостей куба. Называется оно

так, потому что при пересечении в пространстве всех шести плоскостей образуется правильный шестигранник (куб).

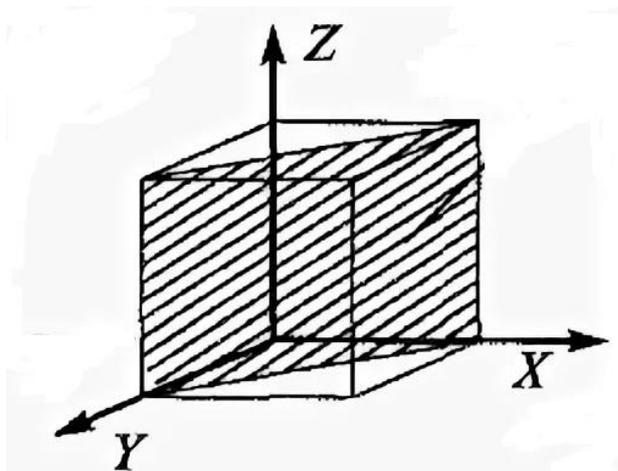


Рисунок 18. Одна из плоскостей семейства ромбического додекаэдра (плоскость (110))

Эта плоскость относится к семейству плоскостей ромбического додекаэдра т.к. 12 кристаллографических идентичных плоскостей данного семейства при пересечении в пространстве образуют двенадцатигранник .

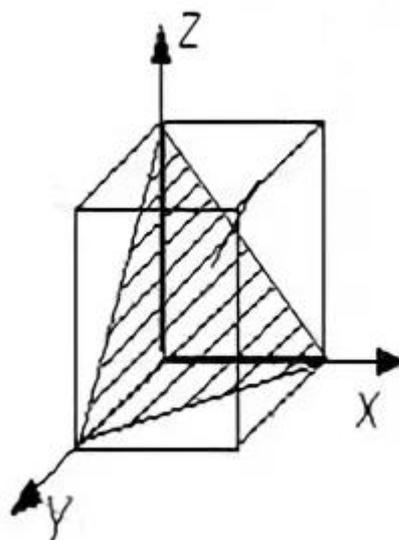


Рисунок 19. Плоскость (111), одна из плоскостей семейства октаэдра

Плоскости типа (111) относятся к семейству плоскостей октаэдра потому, что 8 кристаллографических идентичных плоскостей при пересечении в пространстве образуют правильный восьмиугольник.

Индексы кристаллографических направлений.

Правило: для определения индексов направлений, определяются координаты любой точки, лежащей на этом направлении, и эти координаты приводятся к системе трех целых рациональных чисел. Для определения координат, в качестве единицы длины используется радиус решетки. Индексы направлений берутся в квадратные скобки.

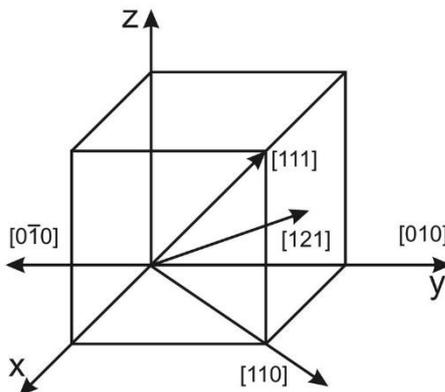
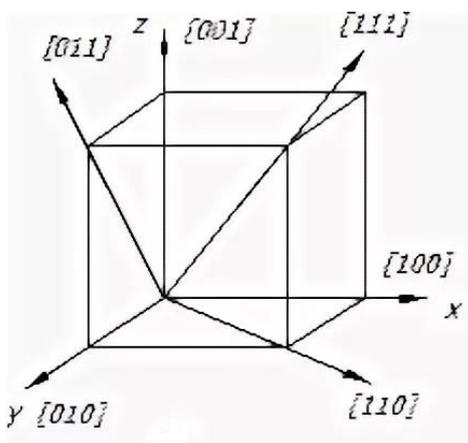


Рисунок 80. Определение индексов кристаллографических направлений

Для кристаллов с кубической решеткой индексы направлений, определенных по правилу, одинаковы с индексами плоскости, к которым эти направления перпендикулярны.



Направления с одинаковыми наборами индексов относятся к семейству кристаллографически идентичных направлений. Например, запись $\langle 100 \rangle$ обозначает все семейство кристаллографически идентичных направлений.

Рисунок 9. Основные кристаллографические направления в кубической решетке

Особенности определения индексов в гексагональной сингонии.

В гексагональной сингонии, в отличие от других, используется система из четырех индексов: h, k, i, l

Система из четырёх индексов гексагональной решетки применяется для того, чтобы исключить неопределенность при индексации кристаллографически идентичных плоскостей, одинаково населенных атомами, и с одинаковым межплоскостным расстоянием.

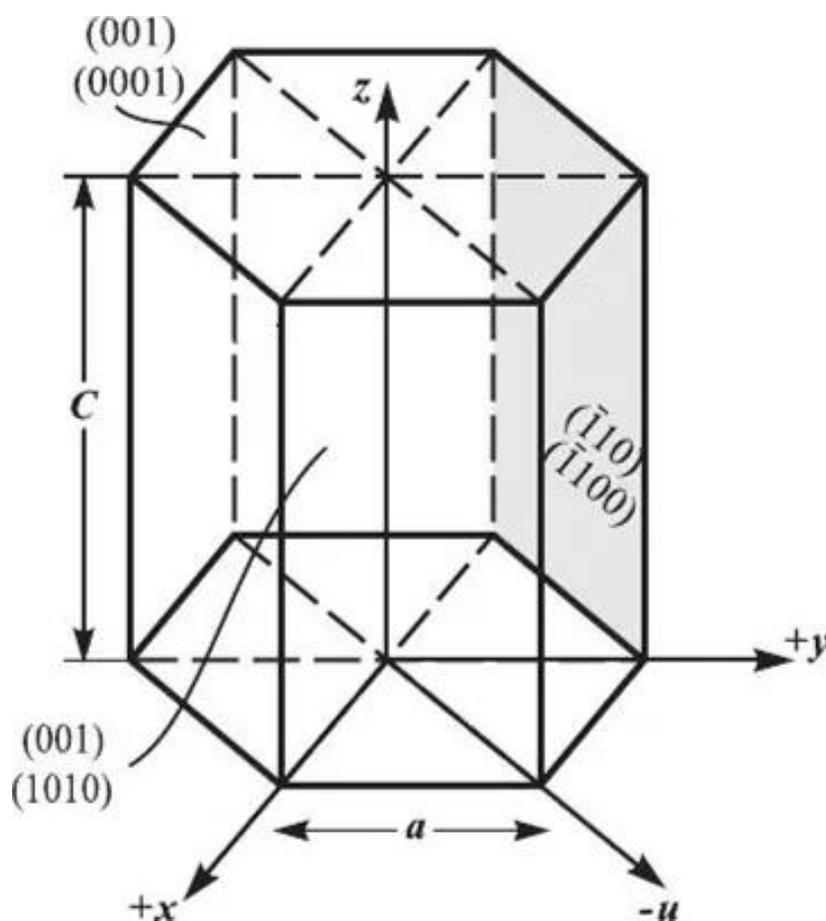


Рисунок 102. Кристаллографические индексы плоскостей в решётке ГПУ

Межплоскостное расстояние (d) определяется методами рентгеноструктурного анализа, а по этим расстояниям определяется период решётки.

$$d = \varphi(h, k, l)$$

Базис кристаллической решетки.

Базис-это координаты наименьшего количества атомов, последовательной трансляцией которых вдоль трех координатных осей можно построить всю пространственную решетку.

$[[000]]$ -базис примитивной кубической ячейки

$[[000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]]$ -базис решётки ОЦК

$[[000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}]]$ -базис решётки ГЦК

$[[000; \frac{1}{2} \frac{2}{3} \frac{1}{2}]]$ -базис решётки ГПУ

Закон постоянства углов кристаллов. Формула Вульфа-Брэгга.

Когда кристалл растёт, частицы (атомы) выстраиваются в закономерные симметричные ряды, сетки, решетки. Грани кристаллических многогранников соответствуют атомным плоскостям, составленным из материальных частиц, а ребра кристаллов –это линии пересечения этих плоскостей, т. е соответствующие рядам, направлениям материальных частиц. В результате образуются плоские пространственные сетки и ряды решетки. Любой ряд в структуре может отвечать ребру, а любая плоскость – возможной гранью. Кристалл растёт, присоединяя к своим граням атомы из окружающей среды (раствор, расплав). При этом может меняться площадь грани, её форма, отдельные грани могут зарастать, но неизменным остается только одно-угол между определенными гранями. В этом заключается основной закон постоянства углов кристаллов, сформулированный в 1669 году голландским алхимиком Н.Стеноном. Закон гласит: во всех кристаллах данного вещества, при одинаковых условиях (температура, давление) углы между соответствующими гранями постоянны.

Кристаллы разных веществ отличаются друг от друга по своей внешней форме. У кристаллов одного и того же вещества внешний облик (габитус) может оказаться совсем различным. Разными могут быть размеры, число граней, форма, но углы будут постоянны всегда.

Гониометр- прибор для измерения углов (приставные, отражательные).

Кристаллография и дефекты кристаллического строения

Любая грань представляет собой атомную плоскость. Поэтому когда изменяются углы между гранями, вся совокупность измерений может быть представлена в проекции. Эти проекции являются стереографическими, и на поверхности сферы наносятся точки, отвечающие поверхностям нормалей грани.

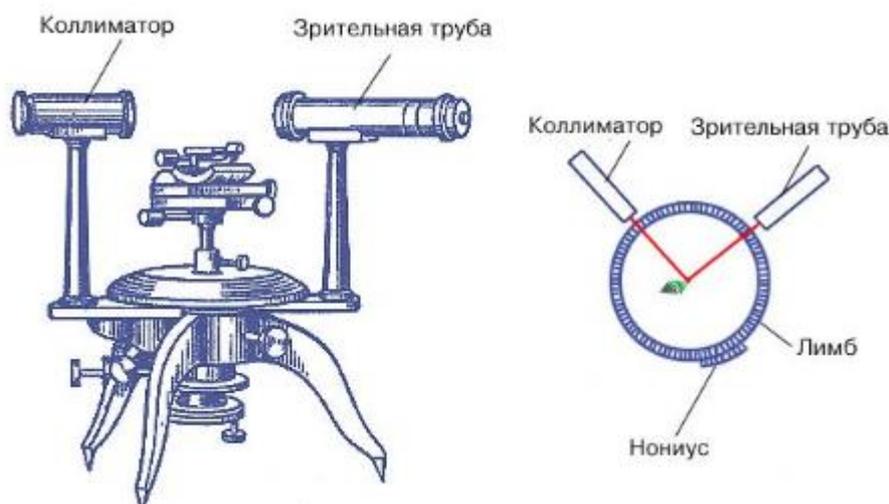


Рисунок 113. Схема отражательного гониометра

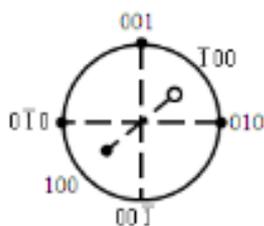


Рисунок 124.
Проекция куба на сферу

После открытия дифракции рентгеновских лучей, оказалось возможным для анализа иметь всего лишь крупиночку вещества.

8 ноября 1895года –Вильгельм Конрад Рентген открыл ранее неизвестное электромагнитное излучение, названное X–лучами.

1901год- Рентген получил Нобелевскую премию за открытие X-лучей.

Однако долгое время природа этих лучей не была известна, они не отражались от зеркала. Но в 1912 году немецкий физик Макс фон Лауэ смог объяснить природу лучей Рентгена. Он предположил, что длина волны рентгеновских лучей соизмерима с межплоскостным расстоянием в решетке кристаллов.

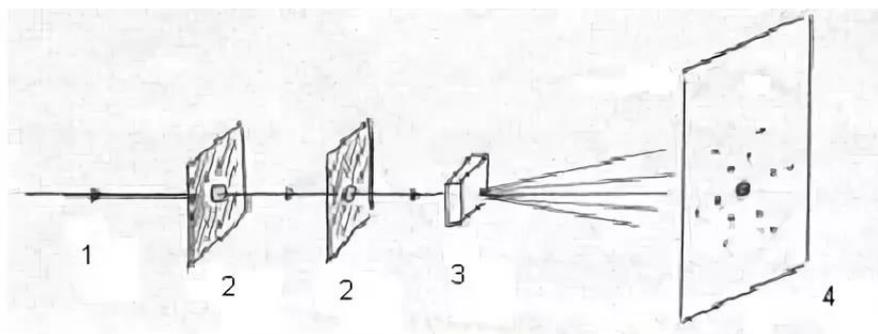


Рисунок 135. Опыт Лауэ

Длина волны рентгеновских лучей соизмерима с периодом решётки кристаллического вещества.

Формула Вульфа–Брэгга

Это соотношение, которое используется во всех дифракционных методах исследования кристаллов.

В 1916 году Вильям Генри Брэгг и его сын Вильям Лоуренс Брэгг и независимо от них Ю.В. Вульф сформулировали закон дифракции рентгеновских лучей на кристаллических структурах.

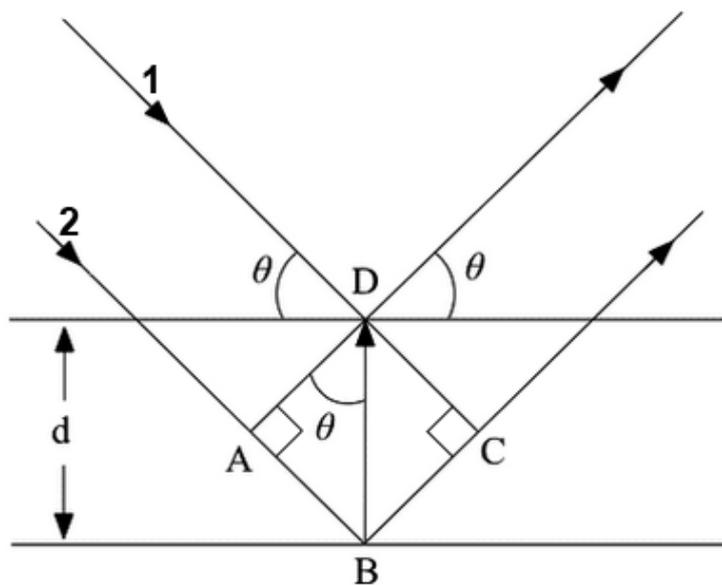


Рисунок 14. Интерференция рентгеновских лучей

Отраженные рентгеновские лучи могут усиливать друг друга тогда, когда разность хода этих лучей равна целому числу длин волн.

$$\Delta = n * \lambda$$

$$PO + OQ = 2d \sin \theta$$

$$PO = d \sin \theta$$

$$OQ = d \sin \theta$$

$2d \sin \theta = n\lambda$ – закон интерференции рентгеновских лучей.

PO+QA - разность хода лучей.

Формулы для определения периодов кристаллической решетки.

Кубическая сингония:
$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2+k^2+l^2)}{a^2}$$

Тетрагональная сингония:
$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2+k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Гексагональная сингония:
$$\frac{1}{d^2} = \frac{4*(h^2+hk+k^2)}{3*a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Анизотропия.

Анизотропия является основным свойством кристаллических веществ. Это неодинаковость свойств кристаллов в различных плоскостях и направлениях. Эта неодинаковость возникает по той причине, что плотность упаковки атомов различных плоскостей и направлений тоже не одинакова. Аморфные вещества являются изотропными т.к. они не имеют порядка в расположении атомов, поэтому свойства (механические, физические, химические) в них одинаковы.

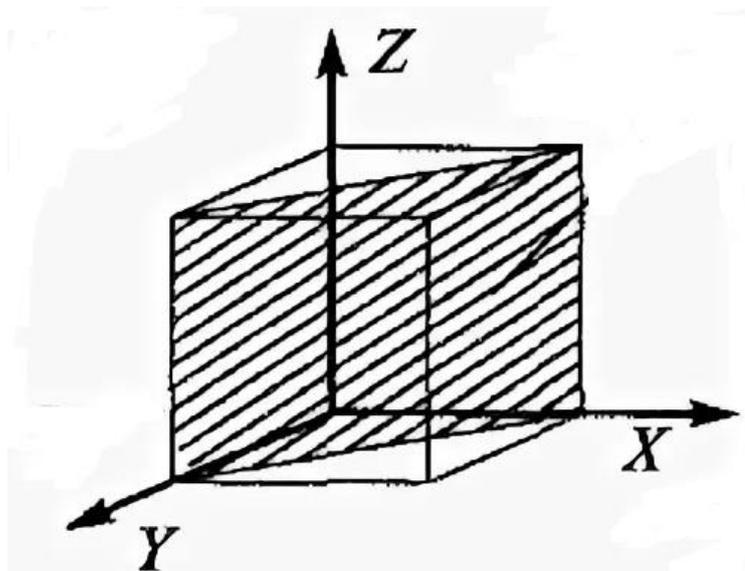


Рисунок 27. Плоскость (110)

Анизотропия возникает из-за того, что плотность расположения атомов в различных направлениях неодинакова. Так в решётке ОЦК в плоскости (110) плотность расположения атомов высокая, и в этой плоскости находятся все направления семейства $\langle 111 \rangle$. Все остальные направления в решётке ОЦК являются менее плотноупакованными. В этих плотноупакованных плоскостях и направлениях сдвиг происходит наиболее легко. Поэтому они называются плоскостями и направлениями легчайшего скольжения.

Совокупность плотноупакованных плоскостей и направлений называется количеством систем скольжения. В решётке ОЦК таких систем легчайшего скольжения **48**.

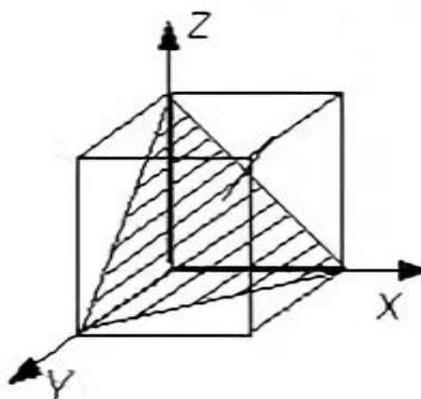


Рисунок 28. Плоскость (111)

Количество систем скольжения определяет пластичность материала (кристаллов). У кристаллов ОЦК и ГЦК пластичность неодинакова.

Дополнительные плоскости легкого скольжения в решетке ГЦК:

$\{112\}$ – 6 плотноупакованных плоскостей и 8 плоскостей. 48 систем скольжения. $48+48=96$ - систем скольжения в решетке ГЦК.

$\{0001\}$ -самая плотноупакованная плоскость в решётке ГПУ.

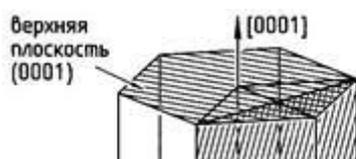


Рисунок 29. Плоскость (0001)

Mg, Be, Cd, Zn - очень непластичные, хрупкие кристаллы, т.к. у них всего 6 систем скольжения. Плотноупакованные структуры можно представить, как совокупность параллельных плотноупакованных атомных плоскостей.

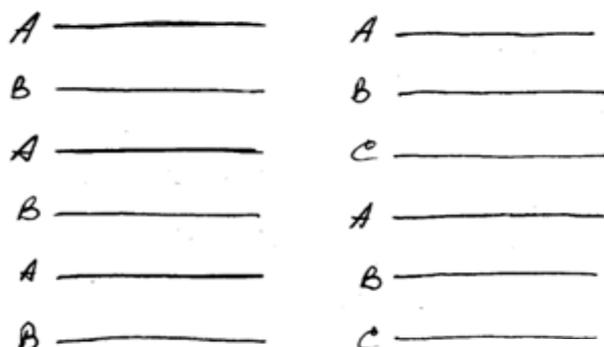


Рисунок 150. Расположение атомов в плотноупакованных плоскостях в решётке ГПУ (слева) и ГЦК (справа)

Всё сказанное выше о анизотропии характерно для монокристаллов. Поликристаллическое тело, состоящее из большого количества кристаллитов, характеризуются квазиизотропностью-кажущейся независимостью от направления испытания. В поликристаллах не наблюдается анизотропии т.к. соседние зёрна разориентированы на большой угол. Но при обработке давлением (прокатке, ковке), особенно если она ведется без нагрева, большинство зёрен металла приобретает примерно одинаковую ориентировку-так называемую текстуру, после чего

металл становится анизотропным. Так при прокатке зёрна металла удлиняются, вытягиваются.

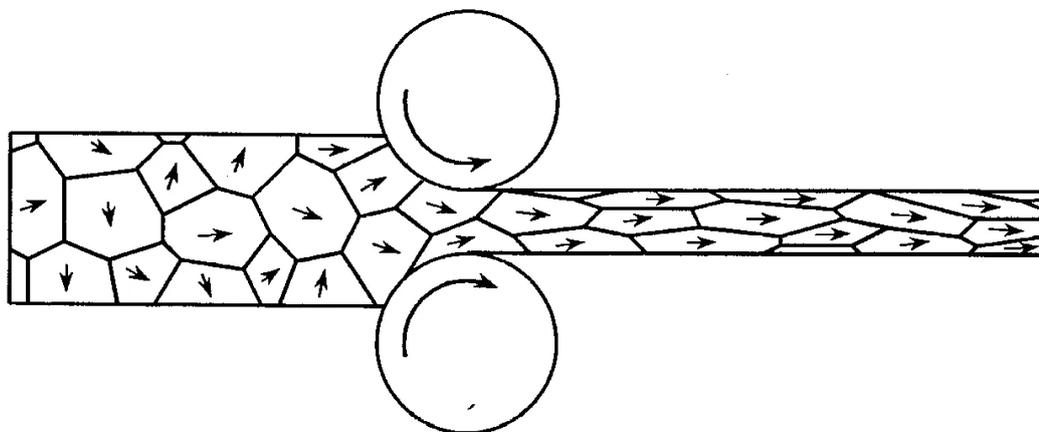


Рисунок 161. Изменение формы зёрен при прокатке

При больших степенях деформации т.е. $\varepsilon > 70\%$, кроме вытянутости зерен одноименные плоскости легкого скольжения разворачиваются в направлении прокатки. Текстура-явление разворота зёрен при прокатке. Чем больше степень деформации, тем текстура острее.

$$\text{Степень деформации: } \varepsilon = \frac{h_0 - h_1}{h_0} * 100\% .$$

Такие приемы применяются, например, при производстве магнитомягких материалов (материалов с большой магнитной проницаемостью), которые применяются для изготовления различного рода сердечников (электродвигатели, трансформаторов). Они имеют решетку ОЦК. Если это монокристалл, то его намагничиваемость будет разной в зависимости от направления. Так направления семейства $\langle 110 \rangle$ является более трудно намагничиваемым, а направления семейства $\langle 111 \rangle$ являются ещё труднее намагничиваемыми.

Строение реальных кристаллов.

Идеальный кристалл-это застывшая схема, в которой неподвижные атомы образуют правильную систему точек (упорядоченное образование).

В реальном совершенном кристалле вокруг каждого колеблющегося атома расположение соседей такое же, как в идеальном кристалле.

Кристаллография и дефекты кристаллического строения

Реальный кристалл-это кристалл, содержащий огромное количество микроскопических нарушений порядка в расположении атомов. Эти нарушения принято называть дефектами кристаллического строения. Наличие таких дефектов далеко не всегда ухудшают свойства кристаллов, а наоборот чаще всего оказывают положительное и более сильное влияние на свойства кристаллов.

Структура строения \longrightarrow свойства \longleftarrow структура дефектов.

Дефекты кристаллического строения часто образуют свою собственную структуру. Все дефекты кристаллической строения классифицируются по масштабу нарушений, которые этот дефект вносит в кристалл.

1. Точечные (нульмерные).
2. Линейные (одномерные).
3. Поверхностные (двумерные).
4. Объёмные (трёхмерные)- имеют большие размеры, в некоторых случаях соизмеримы с размером кристалла (трещины, раковины, неметаллические включения). Они ухудшают свойства всех кристаллических элементов.

Точечные дефекты.

К ним относятся нарушения атомного порядка, размеры которых малы во всех трех измерениях и не превышают 2-3 межатомных расстояний.

Центрами таких дефектов могут быть вакансии (незанятое место), междоузельные атомы и атомы примеси в чистом веществе. Образование точечных дефектов тесно связано с тепловым диффузионным движением атомов.

Диффузия-процесс миграции атомов в кристалле на расстояния больше межатомных (процесс блуждания некоторых атомов).

Кристаллография и дефекты кристаллического строения

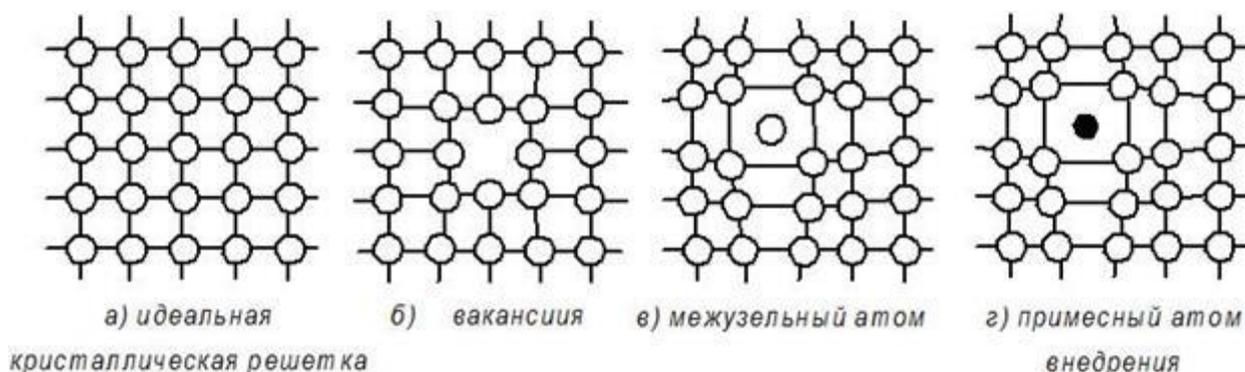
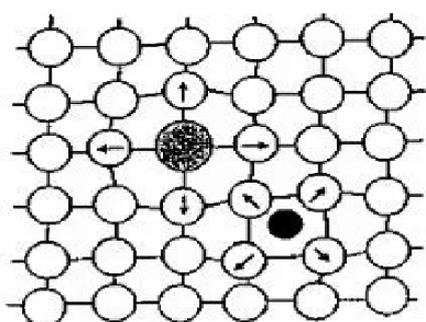


Рисунок 32. Виды точечных дефектов

Каждый атом обладает потенциальной энергией. Потенциальная энергия – энергия межатомного взаимодействия. При нагревании атомы поверхностного слоя обладают высокой энергией, могут сублимировать (испаряться) с поверхности кристаллов, образуя пар, газ. На месте этого атома образуется вакансия. Также она может образовываться и внутри кристалла, если подвергнуть кристалл мощному излучению (поток нейтронов), атом может получить избыток энергии и может передвигаться в



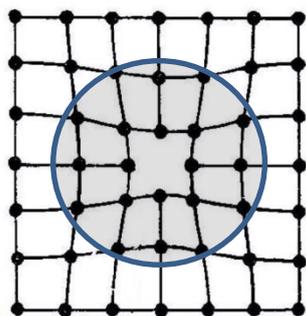
междоузлие. Вследствие этого образуется 2 точечных дефекта- пара Френкеля.

Вакансии и межузельные атомы называются точечными дефектами, а атомы-примеси- примесными дефектами.

Рисунок 33. Примесные атомы внедрения и замещения

Примесные атомы в кристаллах могут занимать позиции двух типов: позиция внедрения и замещения. При образовании вакансий и межузельных атомов, при наличии примесных атомов, кристаллическая решетка искажается, что выражается в смещении атомов, располагающихся ближе к центру дефекта.

Искажение решетки в зоне точечных дефектов.



Вакансии в кристаллах можно рассматривать как центры сжатия в упругой среде.

$$\varepsilon \sim \frac{1}{r^3}$$

Рисунок 174. Искажение решётки в зоне вакансии

Заштрихованная область – точечный дефект. Ближние атомы искажают кристаллическую решетку.

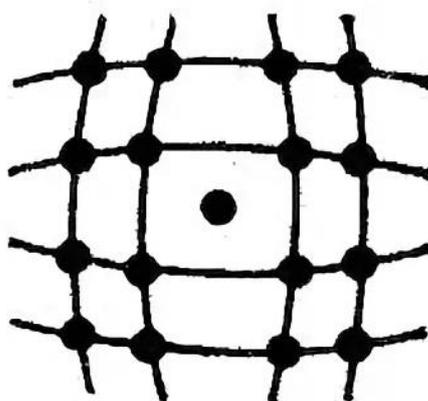


Рисунок 185. Искажение решётки в зоне межузельного атома

Размеры междоузлий очень маленькие (меньше, чем размер самого атома). Соседние атомы смещаются со своих стационарных позиций. Кроме вакансий в кристаллах также присутствуют примесные точечные дефекты. Они тоже являются центрами, при которых решётка искажается. Атомы примеси в решётке могут располагаться двумя способами: путём внедрения и путём замещения. В этом случае кристаллическая решётка искажается, центром искажения является атом внедрения или замещения.

Поскольку междоузельные пространства очень малы, примесями внедрения могут быть атомы химических элементов, у которых малый атомный радиус, например H, O, N, B, C. При наличии атома замещения решётка также искажается. Если атом примеси имеет больший радиус, чем размеры атомов основного вещества, то атомы ближайшей сферы смещаются так, что период

решётки увеличивается. Если размер атома примеси меньше, чем размеры атомов основного вещества, то в этом случае атомы смещаются к примесному (период решётки уменьшается).

О размерах междоузлий.

В плотных упаковках, таких как ГЦК и ГПУ решетки, коэффициент укладки равен 0,74. Это значит, что 74% пространства занято атомами, а 26% приходится на междоузлия.

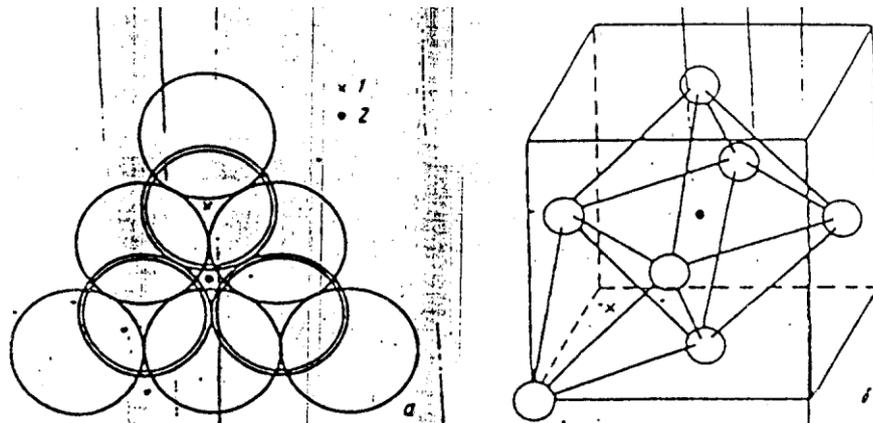


Рисунок 36. Тетраэдрическая (1) и октаэдрическая (2) пустоты в двухслойной плотнейшей упаковке (а) и в элементарной ячейке ГЦК решётки (б)

На рисунке 36 показано расположение атомов в двух смежных слоях

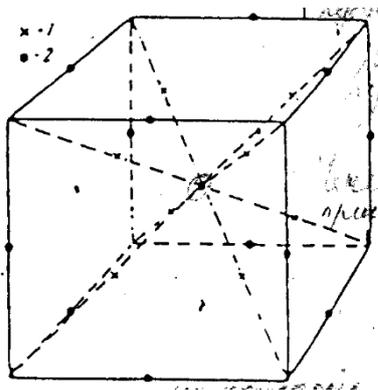


Рисунок 37. Положение тетраэдрических (1) и октаэдрических (2) пустот в ГЦК решётке

решётки ГЦК. Атомы первого слоя показаны в виде окружности, а второго в виде двух окружностей. В верхней части рисунка показана пустота, которая образуется, когда на три атома первого слоя укладывается один атом второго слоя. Эта пустота обозначена крестиком и называется тетраэдрической пустотой, потому что четыре атома образуют правильный тетраэдр. Тетраэдрические пустоты находятся, как показано, на рисунке 37. Они находятся на пространственных диагоналях на расстоянии $\frac{1}{4}$ диагонали от вершины куба, всего

таких пустот 8. Размер тетраэдрических пустот составляет 0,22 от радиуса атома.

Кристаллография и дефекты кристаллического строения

На рисунке 36а в нижней части показано расположение трёх атомов верхнего и трёх атомов нижнего слоев. Между ними также находятся пустоты. Такая пустота называется октаэдрической. Октаэдр - восьмигранник, показан на рисунке 36б, пустота находится в центре объема куба. Октаэдрическая пустота больше, чем тетраэдрическая, и её размер составляет 0,41 от радиуса атома. По количеству пустот в решётке ГЦК приходятся на каждый атом одна октаэдрическая пустота и две тетраэдрические. Каждая пустота, которая находится на середине ребра, принадлежит четырем ячейкам. В решётке ГПУ плотность упаковки такая же, как в решётке ГЦК, поэтому размеры пустот ГПУ структур такие же, как в ГЦК. На рисунке 38 показано положение октаэдрических и тетраэдрических пустот.

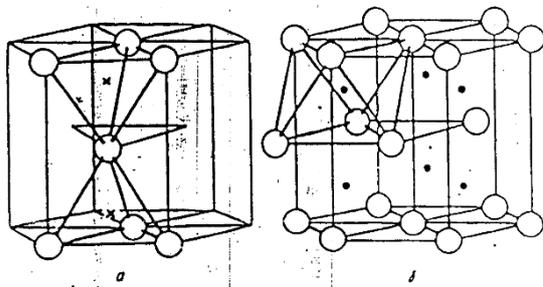


Рисунок 38. Положение тетраэдрических (а) и октаэдрических (б) пустот в ГПУ решётке

В решётке ОЦК плотность упаковки 0,68, пустоты имеют меньшие размеры. Октаэдрическая пустота показана на рисунке 39, её размер 0,154 радиуса атомов. Эта пустота не равноосная (октаэдр неправильный).

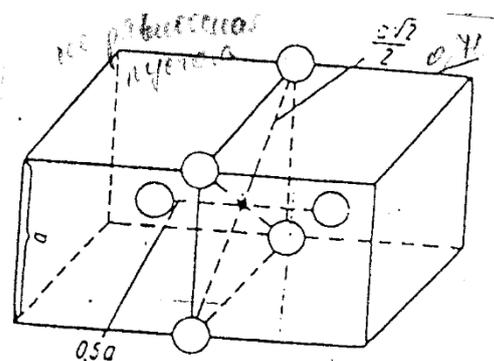


Рисунок 39. Шесть атомов, окружающих октаэдрическую пустоту в ОЦК решётке

На рисунке 40 показано положение тетраэдрической пустоты. Её размер 0,291 радиуса атома.

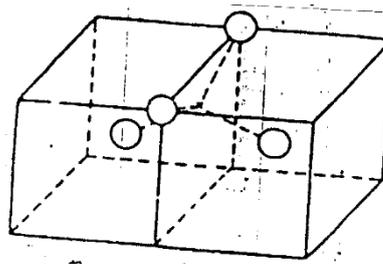


Рисунок 40. Четыре атома, окружающих тетраэдрическую пустоту (x) в ОЦК решётке

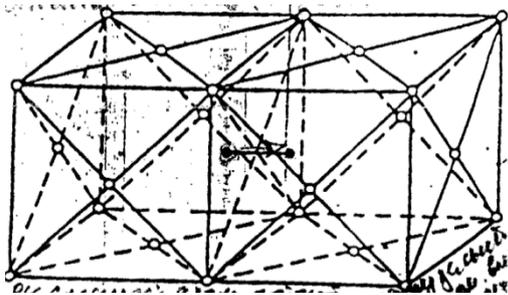


Рисунок 191. Гантель в ГЦК решётке, состоящая из двух атомов, отмеченных черными кружками

Поры ОЦК решётки меньше по размеру, но их больше. В междоузлиях поры очень маленьких размеров. Когда в них помещаются другие атомы, происходят искажения. Междоузельные атомы не являются одиночными, а образуют особые конфигурации. На рисунке 41 показана конфигурация «гантель» $\langle 100 \rangle$.

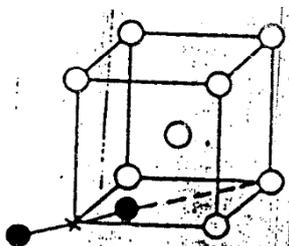


Рисунок 202. Гантель в ОЦК решётке

На рисунке 42 показана «гантель» $\langle 110 \rangle$ в решётке ОЦК. Междоузельные расстояния очень маленькие. Это приводит к тому, что атомы не помещаются целиком в междоузлие и происходит смещение соседних атомов.

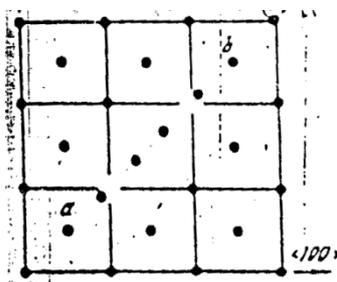


Рисунок 213. Краудион в ГЦК решётке

На рисунке 43 показана конфигурация «краудион» $\langle 110 \rangle$ в решётке ГЦК.

Между a и b должно быть 5 атомов, но появился междоузельный атом, который привел к смещению ряда и между a и b стало 6 атомов.

Анизотропия атомных смещений в области точечных дефектов.

Положение о том, что смещения атомов происходят в сторону вакансии справедливо для механики сплошной среды. На самом деле смещения атомов первой сферы происходят в сторону вакансии по направлению $\langle 110 \rangle$. Атомы второй сферы смещаются от вакансий. Отсюда видно, что поле атомных смещений анизотропно. Эти смещения небольшие. Атомы первой координационной сферы смещаются на 0,2% от периода решётки. Величина смещения межузельных атомов в решётке ОЦК в первой координационной сфере составляет 10% от периода решётки.

Концентрация собственных точечных дефектов в кристалле.

Речь идет о количестве этих точечных дефектов.

$$\frac{n_B}{N} = C_B = \exp\left(-\frac{E_B}{KT}\right)$$

n_B — количество вакансий.

N — общее количество атомов.

E_B — энергия образования одной вакансии.

T — абсолютная температура.

K — постоянная Больцмана – $1.38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град.

Концентрация вакансий зависит от температуры. Чем выше температура, тем больше концентрация вакансий!!!

Вакансии- дефекты термодинамических равновесий $E_B = 1\text{эв}$.

Cu

T, K	300	700	1100	1300
C_B	10^{-19}	10^{-8}	10^{-5}	10^{-4}

Концентрация междоузельных атомов : $\frac{n_B}{N} = \exp\left(-\frac{E_{m,y,a}}{KT}\right)$

$E_{m,y,a}$ - энергия междоузельного атома – выше чем энергия образования вакансий.

$E_{m,y,a} \sim 3, 4 \text{ эВ}$.

Для того чтобы атом попал в междоузлие нужна большая энергия. Поэтому концентрация междоузельных атомов в меди при 1100°C составляет 10^{-39} . Основным представителем класса собственных точечных дефектов являются вакансии.

Источники и стоки вакансий.

Раз концентрация вакансий больше, чем концентрация междоузельных атомов, то в обычных условиях вакансии образуются в независимости от междоузельных атомов. Механизм образования тепловых вакансий впервые описал Шоттки. Главное в этом механизме то, что источником независимых тепловых вакансий кристаллов являются наружные и внутренние (трещины, поры) поверхности кристалла.

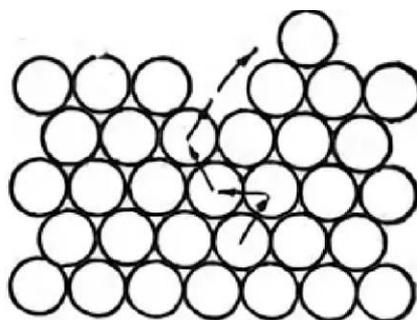


Рисунок 44. Механизм образования тепловых вакансий

При повышении температуры потенциальная энергия увеличивается. У атомов поверхностного слоя потенциальная энергия всегда выше нежели у атомов внутри кристалла т.к. не скомпенсированы силы межатомного взаимодействия у верхнего слоя. Если в кристалле внутри имеются дефекты, то и имеются свободные поверхности, на которых могут образовываться вакансии, т.е. образовавшись на поверхности вакансия движется вглубь кристалла. Таким образом, поверхность кристалла является источником, генерирующим вакансии, и чем выше температура, тем больше вакансий образуется. Также эти поверхности являются стоками для вакансий, когда кристаллы ими пересыщаются. Мощным источником вакансий являются

границы зёрен в кристаллах. Туда же стекаются и избыточные вакансии, и образуется лагуна (скопление вакансий). Так ведут себя точечные дефекты при нагревании и охлаждении.

Миграция точечных дефектов.

Миграция точечных дефектов происходит в кристаллах в связи с тепловой диффузией. Диффузия- процесс смещения атомов или вакансий на расстояния существенно больше межатомных. Если в процессе диффузии не изменяется концентрация, то этот процесс называется самодиффузией (характерна для чистых веществ). Если же концентрация изменяется, то этот процесс называется гетеродиффузией. Если бы не было точечных дефектов, то диффузионных процессов не происходило бы. Скорость протекания диффузионных процессов (скорость миграции точечных дефектов) определяется количеством вещества m , перенесенного в кристалле через единицу поверхности в единицу времени. Движущей силой миграции диффузии является градиент концентрации:

$$m = -D \frac{dc}{dx}, \text{ где}$$

c -концентрация,

x -расстояние,

D - коэффициент диффузии, определяет скорость миграции,

«-» показывает, что поток диффузии всегда устремлен в сторону уменьшения концентрации и в конце концов количество примесей уравнивается и процесс останавливается ($\text{grad } c=0$).

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right), \text{ где:}$$

D_0 – пред экспонентный множитель, зависит от типа кристаллической решетки,

E_g – энергия активации диффузии, связанная с величиной межатомного взаимодействия. Чем сильнее межатомные связи, тем больше энергия активации. При очень низких температурах, диффузия может быть подавлена.

$$E_g = 18kT_{пл}$$

Если речь идёт о миграции вакансий, то:

$$E_{\text{в}} = 0.6 E_g, E_g = E_{\text{в}} + E_{\text{мигр.}}$$

$E_{\text{м}}$ – энергия миграции.

Механизм миграции точечных дефектов.

Процесс диффузии контролирует очень многие внутренние процессы, которые происходят в твердых кристаллических телах при нагревании, охлаждении, деформации и т.д.

Миграция вакансий.

Миграция вакансий и собственных атомов-процесс самодиффузии.

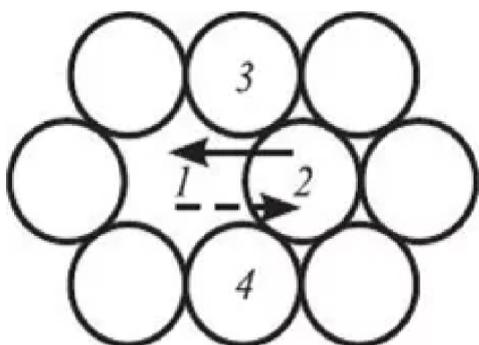


Рисунок 45. Варианты миграции вакансии

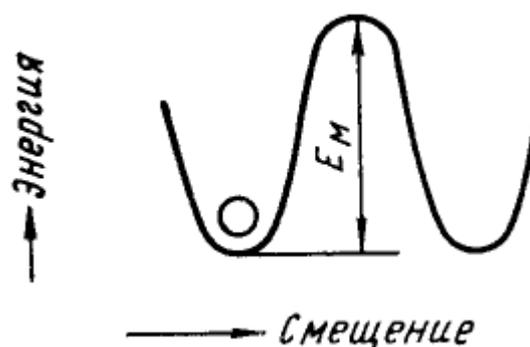


Рисунок 4622. Изменение энергии атома при перемещении его в вакантный узел

Вакансия может двигаться в кристалле, когда соседний атом передвигается на место вакансии и на его месте образуется вакансия (именно поэтому концентрация не изменяется). Энергия миграции вакансии меньше энергии образования вакансии.

Миграция примесных атомов.

При миграции примесных атомов в кристалле их концентрация в разных микрообъемах изменяется. Это гетеродиффузия. Примесные атомы замещения и внедрения мигрируют по разным механизмам. Примесные атомы внедрения, имеющие небольшой радиус (H, O, C, B, N), могут располагаться в междоузлиях атомов решётки.

Скорость миграции примесного атома внедрения больше в решетке ОЦК т.к. в одной ячейке на один атом приходится шесть тетраэдрических и три октаэдрических междоузлий.

Примесные атомы замещения мигрируют по вакансионному механизму. Радиус атома примеси больше радиуса атома решетки, поэтому скорость

диффузии примесных атомов замещения на порядок или два ниже скорости диффузии атомов внедрения.

Линейные дефекты.

Это нарушения атомного порядка, размеры которых малы только в двух измерениях, а в третьем измерении размеры соизмеримы с размером кристалла. Основным представителем класса таких дефектов является дислокация.

Дислокации играют важнейшую роль в кристаллах. Они оказывают решающее влияние на такие свойства как прочность, пластичность, способность к деформации, а также во многом определяют внутренние процессы, которые происходят в кристаллических телах. В 20-ых годах XX-ого века Френкель Я.И. впервые рассчитал прочность кристаллов при сдвиге. К тому времени после опытов Лауэ было доказано, что кристаллы имеют решётчатое строение.

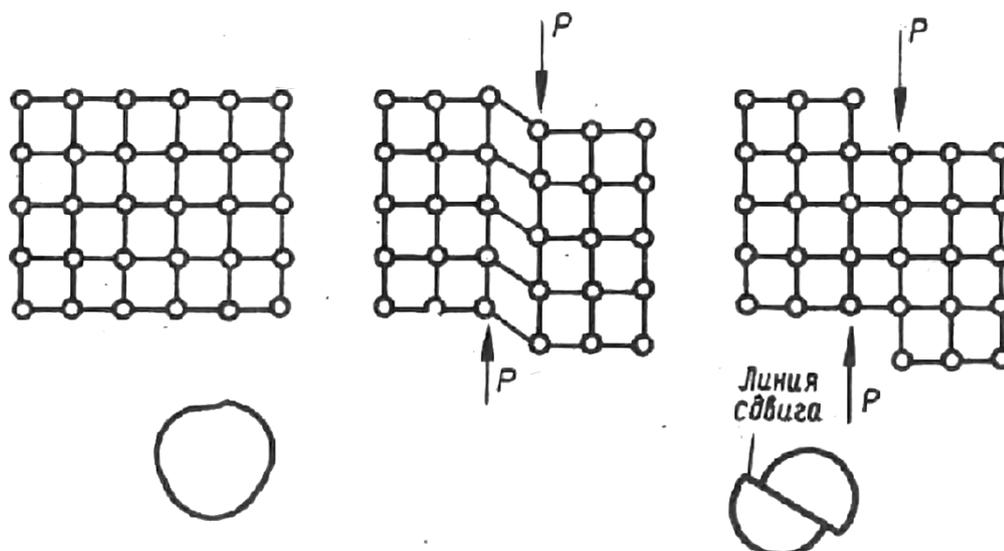


Рисунок 47. Сдвиг кристаллической решётки

При таком сдвиге произошла деформация т.е. изменение формы кристаллического вещества. Френкель рассчитал сопротивление кристалла такой деформации

Сопротивление деформации характеризует прочность кристаллического тела.

Он проинтегрировал значения силы разрыва межатомных связей, в результате чего оказалось, что этот расчет прочности на два-три порядка больше, чем реальная прочность, полученная при испытании этих материалов. Возникли рабочие гипотезы о том, что эта разница обусловлена различными дефектами атомного строения кристалла. И с этого момента начинается развитие науки «теория дислокации». В настоящее время это законченное аргументированное учение о наличии дефектов в кристалле, облегчающих сдвиг кристалла.

Геометрия краевой дислокации.

Наиболее простой способ введения в кристалл дислокацию-произвести сдвиг. Но дислокация далеко не всегда образуется в процессе сдвига.

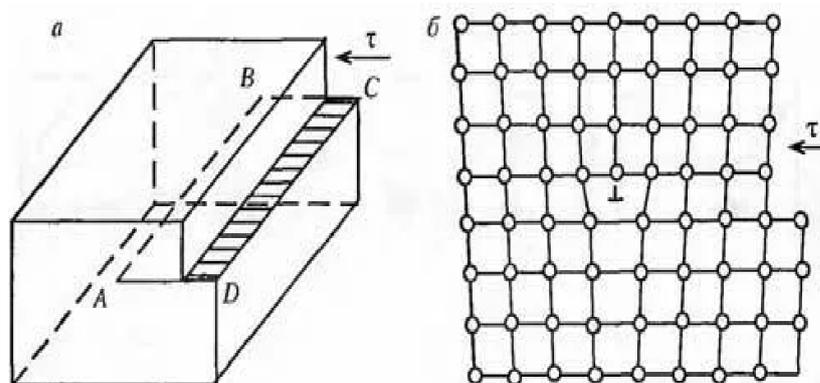


Рисунок 48. Краевая дислокация в кристалле

Лишняя плоскость – которая образовалась (экстраплоскость). В ее районе межатомные расстояния меньше, чем под краями (атомы смещены со своих стационарных позиций). Область нарушения тянется под краем экстраплоскости. Такая дислокация называется краевой.

Краевые дислокации в кристалле могут быть разного знака, положительные \oplus и отрицательные \ominus .

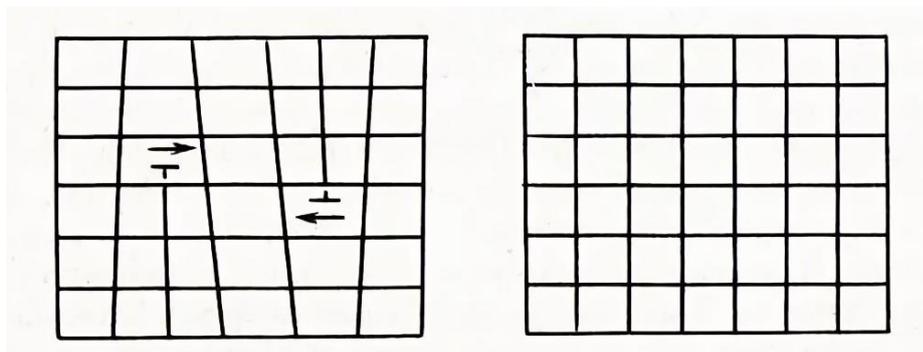


Рисунок 49. Аннигиляция дислокация разного знака

Деление дислокации на \oplus и \ominus делается, потому что в кристалле могут существовать одновременно дислокации разного знака. Самым важным свойством дислокации является то, что они могут двигаться в кристалле. Если прибавлять к силе τ еще силу $\Delta \tau$, то будет происходить движение дислокации. Экстраплоскость начинается двигаться влево и толкает соседнюю в том же направлении, и в конечном итоге связь разрывается, а экстраплоскость соединяется с оборванной и становится целой, а оборванная в свою очередь становится экстраплоскостью. Дислокация смещается на один шаг межатомного расстояния. Она выходит на поверхность кристалла, и весь кристалл получается смещенным на один шаг. Такой способ движения дислокации называется скольжение.

Если в кристалле есть дислокация, то сдвиг происходит гораздо легче. Поэтому реальные сдвиги в кристаллах осуществляются гораздо легче. В реальных условиях пластическая деформация в кристаллах — это результат движения дислокации в плоскости сдвига. И сопротивление деформации при этом существенно меньше, чем в теории.

Ситуации, возникающие при движении дислокации.

1. При движении в одной плоскости краевых дислокаций разного знака, лежащих в одной плоскости скольжения, они аннигилируют (рис. 49).
2. При движении краевых дислокаций одного знака, они останавливаются на границе зерна. Это непреодолимый барьер для движения дислокаций. Краевая дислокация может двигаться только в той плоскости, в которой она образована. Плоскостями лёгкого скольжения являются плотноупакованные атомные плоскости.

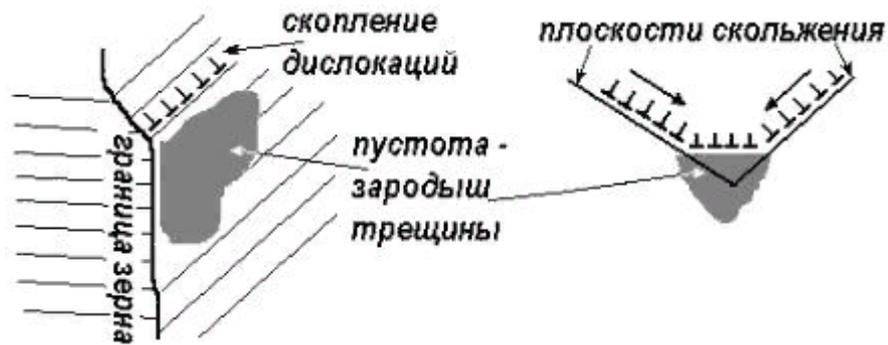


Рисунок 50. Положение дислокаций на границе зерна

В результате возле границ образуется плоское скопление дислокаций, в котором возникает перенапряжение материала, а в месте скопления дислокаций возникает зародыш трещины. Когда дислокаций становится очень много достигается теоретическая прочности по Френкелю и трещина развивается спонтанно. Вероятность образования плоскости скоплений тем выше, чем больше размер зерна.

Способы торможения разрушения.

В материале всегда могут находиться «готовые» микротрещины, которые возникают при сварке, при термической обработке, при обработки давлением. В устье трещины возникают локальные перенапряжения.

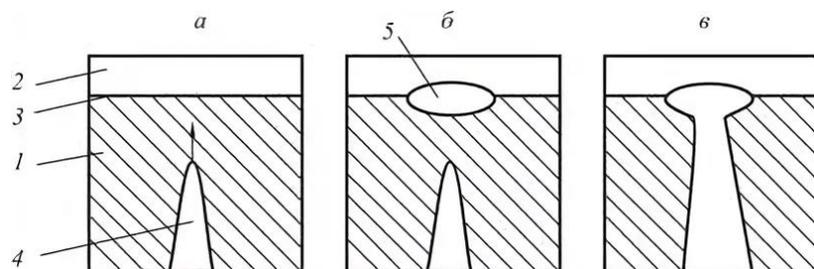
$$\sigma = \frac{P}{F}$$

P-сила, действующая на материал

F-площадь поперечного сечения

K_c -коэффициент интенсивности напряжений

Рисунок 51. Способ торможения трещины



$$K_c = \sqrt{\frac{l_{тр}}{r_{тр}}}$$

При повышенном напряжении трещина начинает двигаться (расти) двумя способами:

1. Если материал пластичен, то трещина будет двигаться путем перемещения своих берегов, при этом длина постоянна, а радиус увеличивается (рис. 51).
2. Если у материала нет запаса пластичности, то единственным вариантом движения трещины является увеличение её длины и при достижении критического значения K_c материал разрушается.

Остановить трещину можно путём увеличения её радиуса.

Движение краевых дислокаций переползанием.

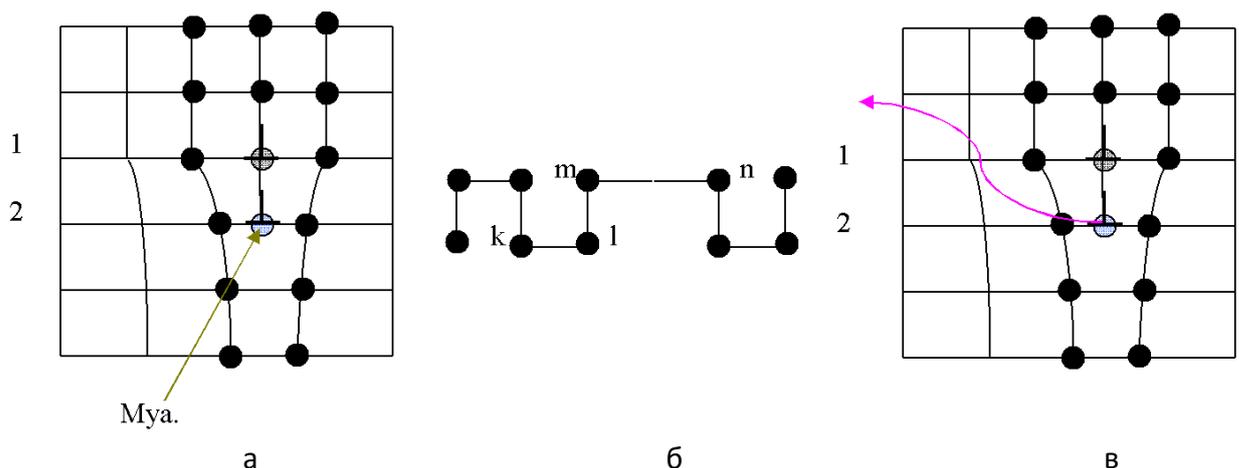


Рисунок 52. Движение дислокации переползанием.

Положительное переползание. Появление межузельных атомов (μ_a) под экстраплоскостью приводит к переползанию из 1-ой во 2-ую экстраплоскость (рис. 52а).

Как правило μ_a не располагаются вдоль всей линии, вследствие чего образуются пороги (см. рис. 52б). kl и mn могут двигаться в плоскостях 2-1, а пороги неподвижны, в силу чего пороги удерживают дислокацию. Пороги снижают способность дислокаций двигаться вдоль плоскостей, поэтому дислокации только выгибаются.

Отрицательное переползание. При $\Delta T > 0$ (нагрев), кромка экстраплоскости генерирует вакансии, в связи с чем, дислокации укорачиваются, переползая

из плоскости 2 в плоскость 1 (рис. 52в). И при таком переползании образуются пороги, это связано с тем, что не все атомы сублимируют.

Переползание также сопровождается деформацией. Эта высокотемпературная деформация приводит к возникновению в материале явления ползучести. При нагревании до достаточно высоких температур при неизменной нагрузке металл деформируется. Данное явление наблюдается, например, в лопатках газотурбинных двигателей.

Винтовая дислокация.

В винтовой дислокации, в отличие от краевых, атомы располагаются по винтовой линии. Её можно образовать воздействием внешней силы на часть материала. Например, воздействуем на правую часть материала (рис. 53). Происходит смещение на одно межатомное расстояние, и на кристалле образуется ступенька (в точке В она снижается до 0, а в точке А размер ступеньки – одно межатомное расстояние). Вследствие таких действий происходит образование винтовой дислокации ВС.

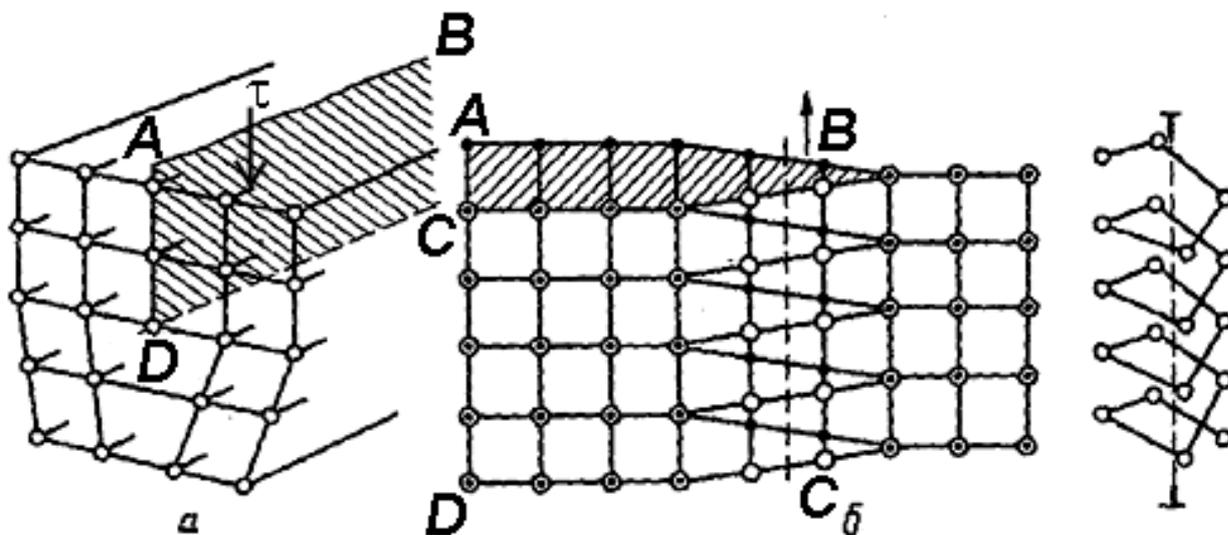


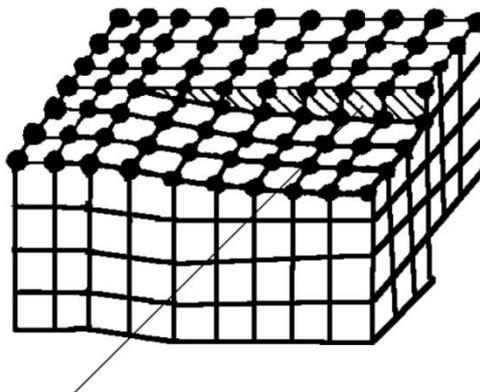
Рисунок 53. Образование винтовой дислокации.

Винтовые дислокации могут быть разного знака: правые, если дислокация обходится по часовой стрелке и левые (против часовой стрелки).

Вектор сдвига перпендикулярен линии краевой дислокации и параллелен винтовой.

Движение винтовой дислокации.

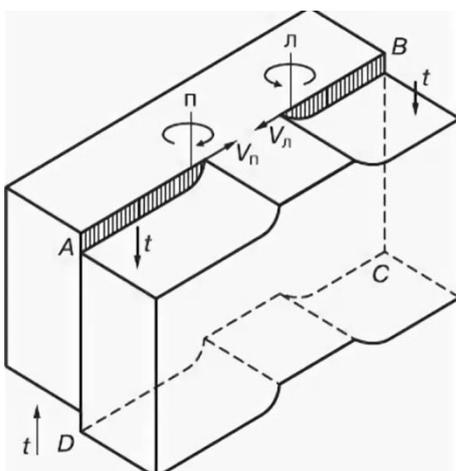
Винтовая дислокация может двигаться только путём скольжения (рис. 54).



Плоскость сдвига

Рисунок 54. Движение винтовой дислокации

Отличие при движении винтовой дислокации заключается в том, что по сравнению с краевой, винтовая дислокация при своем движении может менять свою плоскость скольжения и переходить в другую плоскость. Такое движение называется поперечным скольжением. Если дислокация переходит в другую плоскость, то данное движение называется двойным поперечным скольжением. В случае если во множество плоскостей, то, следовательно, множественное поперечное скольжение



Винтовая дислокация не определяет однозначно плоскость скольжения. Так же, как и у краевой дислокации, при движении дислокаций одного знака, встречая непреодолимый барьер, винтовая дислокация тоже останавливается. Винтовые дислокации разного знака, двигаясь в одной плоскости скольжения, при встрече аннигилируют (исчезают) (см. рис. 55).

Рисунок 55. Движение дислокаций разного знака

Геометрия реальных дислокаций.

Дислокация всегда является замкнутым контуром, часть этого контура может проходить по внешним поверхностям кристалла. Граница зоны сдвига состоит из краевых и винтовых дислокаций.

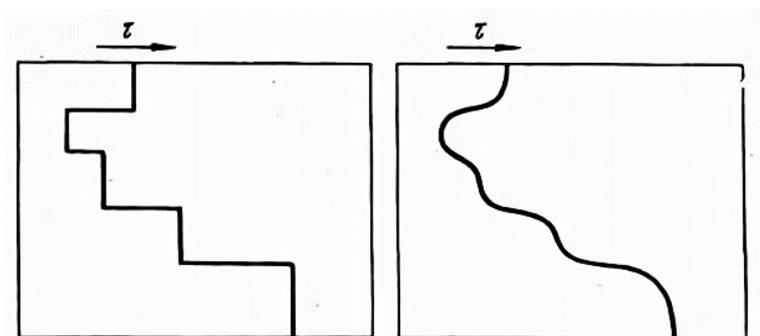


Рисунок 56. Зона сдвига и границы зоны сдвига.



Рисунок 57. Замкнутый контур дислокации.

Соппротивление различно. Граница получается ломаной линией.

Реальная дислокация – дислокация со смешанной ориентацией (отдельные участки могут быть винтовыми, другие только краевыми, а остальные смешанными). Расположение атомов в зоне смешанной дислокации компромиссное.

Дислокация всегда является замкнутым контуром и поэтому в кристаллах дислокация всегда петля.

Вектор Бюргерса.

Вектор Бюргерса (\vec{b})- главная характеристика дислокации.

\vec{b} -количественная мера искажения кристаллической решетки, вызванных наличием в этой решетке дислокаций.

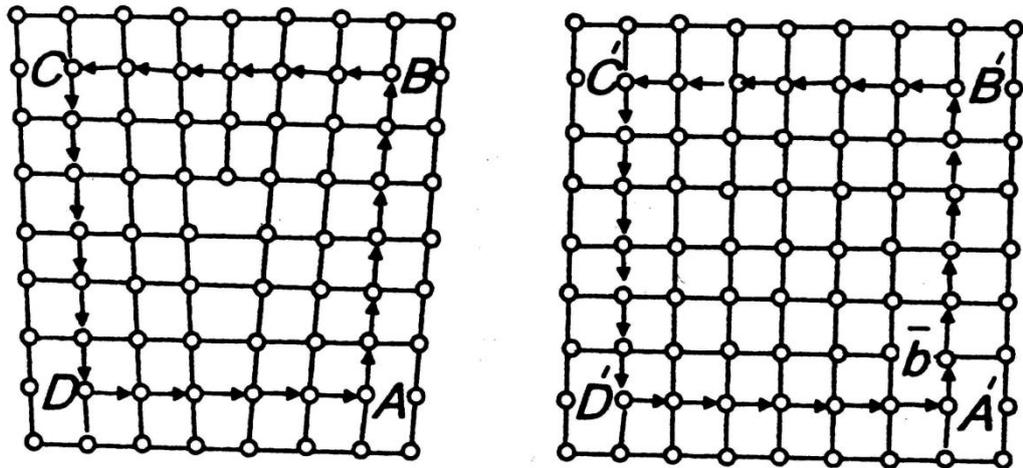


Рисунок 58. Контур Бюргерса

Контур Бюргерса – замкнутый контур произвольной формы, построенный путем последовательного обхода дефектов в «хорошей», неискаженной части кристалла. В идеальном кристалле такой контур будет замкнутым.

Правило построение контура: $\frac{FS}{RH}$

FS - финиш/ старт.

RH - по правилу правой руки.

\bar{b} как и любой вектор, это совокупность его проекций на ось координат.

$$\bar{b} = |b_x; b_y; b_z| = a[u; v; w]$$

$$|b| = \sqrt{b_x^2 + b_y^2 + b_z^2} = a\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}$$

$$\bar{b}_1 = |0a0| = a[010]$$

$$\bar{b}_2 = |aa0| = a[110]$$

$$\bar{b}_3 = |aaa| = a[111].$$

Любая дислокация называется через ее вектор Бюргерса.

$$|b_1| = a\sqrt{0^2 + 1^2 + 0^2} = a$$

$$|b_2| = a\sqrt{1^2 + 1^2 + 0^2} = a\sqrt{2}$$

$$|b_3| = a\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2} = a\sqrt{3}$$

Энергия дислокаций.

Дислокация-это центр внутренних искажений в кристаллической решетке.

$$E_g = \alpha * G * b^2 * l,$$

Где:

α = от 0.5 до 1 – коэффициент,

G- модуль упругости при сдвиге-характеристика, которая является мерой сил межатомного взаимодействия в кристалле (чем больше модуль упругости, тем сильнее межатомные связи),

b - Вектор Бюргерса,

l -длина дислокационной петли (вектор Бюргерса одинаков вдоль всей линии дислокационной петли),

E_g -это работа внешних сил для создания в кристалле смещений, равных вектору Бюргерса (чем больше искажений, тем больше нужно затратить работы).

E_g по сравнению с энергией образования точечного дефекта существенно больше, поэтому дислокации являются дефектами термодинамически неравновесными. Тепловые колебания не могут создать или уничтожить дислокацию. Точечные дефекты напротив являются термодинамически равновесными. Количество дислокаций не зависит от температуры.

Плотность дислокации.

Количество дислокаций принято характеризовать плотностью дислокаций.

Плотность дислокации (ρ) определяется соотношением:

$$\rho = \frac{\sum l_i}{V},$$

где:

$\sum l_i$ – сумма длин всех дислокаций,

V – объем.

Монокристалл: $\rho = 10^4 - 10^6 \text{ см}^{-2}$

Поликристалл: $\rho = 10^7 - 10^8 \text{ см}^{-2}$

Из-за большого количества границ зерен плотность дислокаций выше. Они располагаются на границах зерен.

Металл после холодной пластической деформации (ХПД) при обычной температуре имеет $\rho = 10^{10} - 10^{12} \text{ см}^{-2}$.

Поликристалл: 10^8 см^{-2} – это значит, что в $1 \text{ см}^3 \sum l_i = 10^8 \text{ см} = 10^6 \text{ м} = 10^3 \text{ км} = 1000 \text{ км!}$

При огромной плотности дислокации естественно, что они не могут не оказывать влияние на свойства материала такие как прочность, пластичность.

$\rho_{\text{кр}} \leq 10^{13} \text{ см}^{-2}$ -предельная (критическая) плотность дислокаций.

При такой высокой плотности дислокаций соседние дислокации сливаются своими ядрами и в кристалле не существует микрообъемов с правильным атомным порядком. Такой класс материалов с аморфной структурой называется металлическими стёклами. Они обладают рядом таких уникальных свойств, как:

1. Уникальная коррозионная стойкость.
2. Уникальные магнитно-мягкие свойства (высокая магнитная проницаемость).

Экспериментальное определение плотности дислокации.

1. Плотность дислокаций можно определять по уширению рентгеновских дифракционных линий (на дифрактограмме).
2. Определение плотности дислокаций по ямкам травления. Этот метод реализуется с помощью светового микроскопа.

$$\rho = \frac{n}{S_{\text{см}^2}}$$

n - количество ямок,

S , см^2 - площадь.

В этом методе большие погрешности т.к. на поверхность шлифа выходят не все дислокации.

3. Электронно-микроскопический метод реализуется путем просвечивания тонких металлических фольг. Является самым точным методом определения плотности дислокаций. Только фольга с толщиной $t \leq 2000\text{Å} = 200 \text{ нм}$ будет прозрачна для электронов.

Процесс подготовки фольги:

Вырезается цилиндрический образец материала $d = 3 \text{ мм}$. После этого такой образец режется на пяточки (очень тонким кругом 0.5 мм) без нагревания и деформации, в результате получают пяточки с толщиной $0,5 \text{ мм}$. Далее образцы утоняются вручную. На тонкой мокрой шлифовальной бумаге аккуратно шлифуют образцы до получения толщины $0,1-0,15 \text{ мм}$. Получается массивный образец. Окончательное полирование производится в специальном электролите (860 мл ортофосфорной кислоты и 140 г хромового ангидрида) в пинцете до получения тонкого отверстия, края которого являются фольгой.

Электролитическое полирование массивных образцов:

Полные и частичные дислокации.

Дислокационные реакции. Критерии Франка.

Если в кристалле происходит движение в дислокации $b \langle 100 \rangle$, и в конце концов она выходит на поверхность кристалла, то в этом случае полностью восстановится атомная конфигурация решётки.

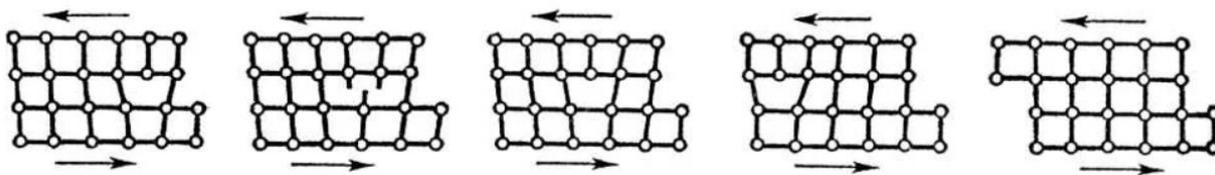


Рисунок 59. Восстановление атомной конфигурации при выходе дислокации на поверхность кристалла

Движение такой дислокации обеспечивает тождественную трансляцию.

В примитивной кубической решетке кроме дислокации $\vec{b} \parallel a \langle 100 \rangle$, тождественную дислокацию обеспечивают $\vec{b} \parallel a \langle 100 \rangle$, $\vec{b} \parallel a \langle 111 \rangle$. Такие дислокации называются единичными. Кроме единичных, тождественную дислокацию обеспечивают $\vec{b} \parallel n a \langle 100 \rangle$, где n – целое число (1, 2, 3, 4...) n кратной мощности.

Дислокация n -кратной мощности не устойчива поскольку создает большую энергию упругих искажений решётки, поэтому такая дислокация старается разойтись, чтобы образовать единичные дислокации.

Единичные дислокации и дислокации с n -кратной мощностью, которые при своем движении обеспечивают тождественную дислокацию, называются полными дислокациями. В сложных решетках ОЦК, ГЦК, ГПУ могут существовать полные и частичные дислокации, которые при своем пробеге не обеспечивают тождественность дислокации, т.е. не приводят решетку в исходное положение. В этом случае формируется атомное строение кристалла, отличное от исходного, обеспечивающего стабильное состояние. Вектор Бюргера частичных дислокаций, как правило, меньше, чем полной дислокации.

Дислокационная реакция.

Две частичные дислокации в кристалле с \vec{b} ($b_1 + b_2 = b_3$) объединяются в одну полную, а полная наоборот может расщепляться на две частичные ($b_1 = b_2 + b_3$). Также две частичные дислокации могут рекомбинировать ($b_1 + b_2 = b_3 + b_4$) с образованием двух других частичных дислокаций.

Вывод один: все эти дислокационные реакции должны приводить к понижению энергии кристалла.

Критерий Франка.

Суть данного критерия заключается в том, что сумма квадратов векторов Бюргерса дислокаций, вступающих в реакцию, должна быть больше, чем сумма квадратов векторов Бюргерса дислокаций, получившихся в результате.

$$b_1^2 + b_2^2 > b_3^2 + b_4^2$$

В частности, дислокационная реакция, приводящая к разбегу дислокации двукратной мощности.

$n^2 b^2 > n b^2$ – энергетически выгодная реакция

Взаимодействие дислокаций с атомами примеси внедрения.

Атомы примеси внедрения могут располагаться в междуузельном пространстве, которое является очень тесным.

Пустоты ≈ 0.4 радиуса атома.

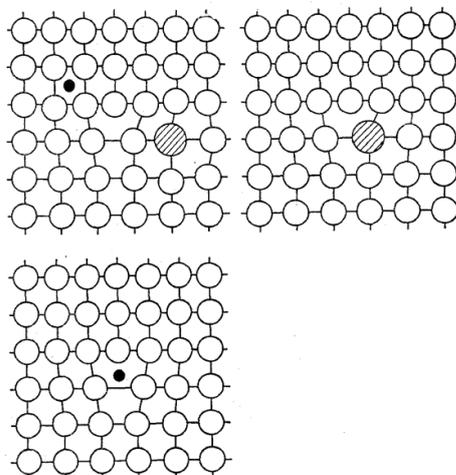


Рисунок 60. Образование атмосфер Коттрелла

Атомы таких элементов как Н, О, N, С, В могут поместиться в междуузлии.

Атмосфера Коттрелла - сегрегация примесных атомов, которые располагаются под краем экстраплоскости.

Наличие «зуба» и площадки текучести на кривых растяжения металлических образцов объясняется наличием атмосфер Коттрелла.

Атмосфера держит дислокацию, не дает ей двигаться, и только при достижении определенного напряжения дислокации отрываются от атмосферы и начинают двигаться, обеспечивая текучесть.

Торможение дислокаций.

При своем движении в кристалле дислокации встречаются с большим количеством структурных препятствий (барьеров), которые оказывают тормозящее влияние на движущуюся дислокацию. Чем больше таких структурных барьеров, тем сильнее тормозится движение дислокаций. При большом количестве барьеров повышается сопротивление пластической деформации т.е. прочность кристаллического тела. Вывод таков: если мы хотим увеличить прочность, упрочнить материал, то нужно в кристаллической структуре увеличивать количество барьеров для движущихся дислокаций.

1. Барьер Пайерлса-Набарро.

Если в кристалле нет никаких структурных барьеров, всегда присутствует один. Этот барьер представляет собой силу межатомного взаимодействия.

$$\tau = \varphi(G) - \text{барьер Пайерлса.}$$

Чем больше модуль упругости, тем сильнее межатомные связи и тем прочнее кристалл.

2. Торможение дислокаций границами зерен и субзерен.

- Смотри выше (движение краевых дислокаций).
- Смотри ниже (строение зерен и субзерен).

3. Торможение дислокаций полями искажений, вызванных наличием примесных атомов в решетке (рис. 61).

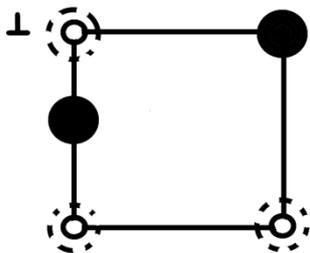


Рисунок 61. Торможение дислокации полями искажений

Примесные атомы создают поля искажений (смещений), которые добавляются к барьеру Пайерлса.

Атом внедрения находится в междоузлии, смещает атомы в стороны. Вокруг каждого смещенного атома образуется поле смещения.

Чем больше концентрация примесных атомов замещения или внедрения, тем сильнее тормозится

Кристаллография и дефекты кристаллического строения

движение дислокаций. Такой механизм торможения называется твердорастворным, а атомная структура, в которой имеются примесные атомы называется твердым раствором (рис. 62).

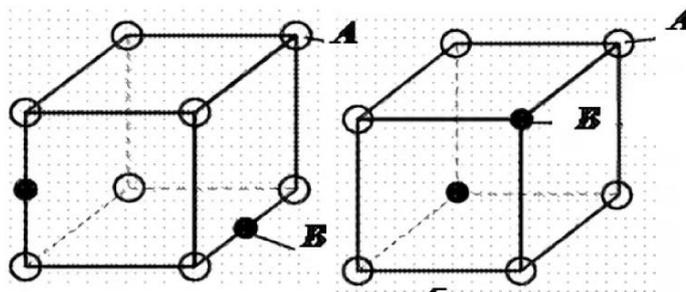


Рисунок 62. Твердый раствор внедрения и замещения

Чем больше примесных атомов, тем выше прочность.

4. Торможение дислокаций сегрегациями примесных атомов внедрения (смотри раздел «Взаимодействие дислокаций с примесными атомами»).



Рисунок 63. Отрыв дислокации от атмосферы Котрелла

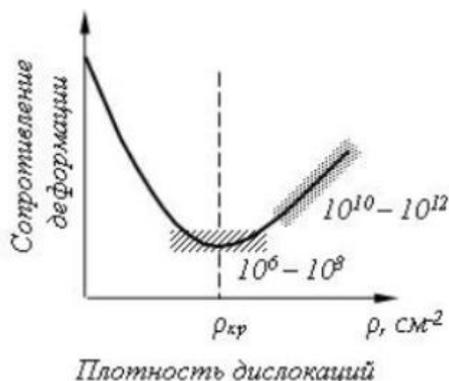
Сегрегации (атмосферы Котрелла) очень сильно влияют на подвижность дислокаций. Для того, чтобы оторвать дислокацию от атмосферы необходимо

приложить дополнительное усилие (рис. 63).

Наличие атмосфер Котрелла приводит к упрочнению материала (деформационный механизм).

5. Торможение дислокаций другими дислокациями.

При нагружении кристаллов дислокации двигаются преимущественно в плотноупакованных плоскостях. Дислокации, не лежащие в этих плоскостях,



называются сидячими или дислокациями «леса». Эти дислокации тормозят движущиеся дислокации, и чем гуще «лес», тем труднее двигаться в нём подвижным дислокациям. Чем выше плотность таких дислокаций, тем выше прочность (рис. 64).

Бездислокационные кристаллы обеспечивают теоретическую прочность. В настоящее время удалось вырастить кристаллы практически свободные от дислокаций, имеющие всего 1-2 винтовые дислокации. Растут они усами (50-100 мкм в длину) на холодной подложке из металлического пара. Данные кристаллы имеют маленький размер (диаметра порядка 1-2 мкм). Применяются для армированных мягких материалов.

Рисунок 64. Зависимость прочности от плотности дислокаций

6. Торможение дислокаций дисперсными частицами выделения.

Дисперсные частицы выделения появляются в сплавах при их термической обработке. Рассмотрим этот процесс на примере сплава меди с алюминием (дюралюмин).

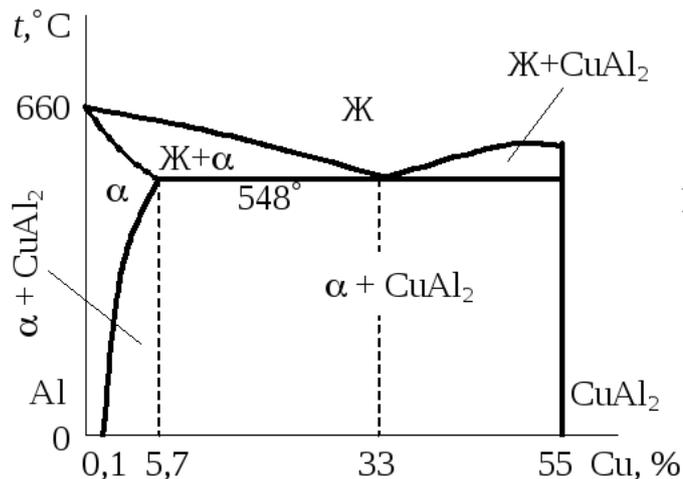


Рисунок 65. Фрагмент диаграммы состояния Al-Cu

Для каждого известного сплава существует диаграмма состояния. Она показывает в каком структурном состоянии пребывает сплав при разных температурах. На ней показана температура, при которой в веществе происходит изменение состояния. Выше линии ликвидус только жидкость, ниже солидуса жидкой фазы нет, α-твёрдый раствор меди в алюминии.

1 - начало кристаллизации

2 - конец кристаллизации

3 - пересыщение раствора

ab - сольвус-линия переменной растворимости

Между 2 и 3 никаких превращений не происходит. При переходе через 3 происходит выделение меди в виде CuAl_2 .

Торможение дислокаций дисперсными частицами выделений.

Прочность увеличивается при «старении», которое происходит в результате выделения из пересыщенного твердого раствора. При вылеживании быстроохлажденных заготовок Θ фаза сразу не выделяется. Предварительно в α -фазе происходит диффузия меди на очень небольшие расстояния и образуются скопления атомов меди. Эти скопления не имеют собственной кристаллической структуры. Их пространственная форма представляет собой плоский диск с диаметром 20-30 Å и толщиной 3-4 Å. Такие дисперсные скопления называются зонами Гинье-Престона (ГП).

При дальнейшем вылеживании в месте ГП-2 образуется Θ' фаза, имеет кристаллическую структуру, когерентна, связана с решеткой α -фазы (имеют общие кристаллографические плоскости). Наличие таких выделений приводит к торможению дислокаций.

Торможение дислокаций зонами Гинье-Престона.

Эти зоны не имеют кристаллической структуры, это просто скопления металлов. Но дислокация при действии внешних сил может пройти эту зону, перерезав её (рис. 66). В результате этого торможения сопротивление пластической деформации повышается т.е. повышается прочность. Дисперсное упрочнение связано с выделением дисперсных частиц. Когда образуется Θ -фаза, упрочнение становится еще больше. Θ -фаза имеет кристаллическую структуру.

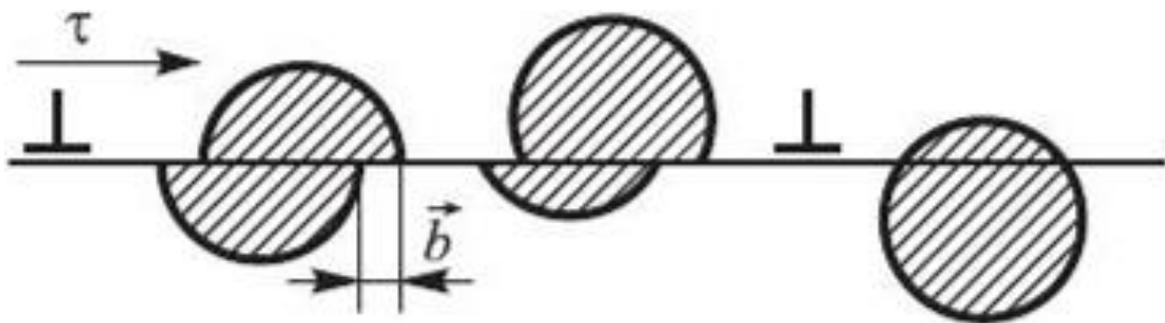
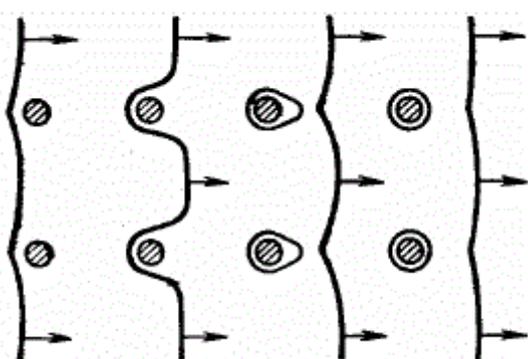


Рисунок 66. Проход дислокации через зону Гинье-Престона

Схема влияния дисперсных выделений (стопоров) на скольжение дислокаций (рис. 67).



Сильное торможение вызывает упрочнение.

Существует искусственное и естественное старение. При искусственном старении может появиться нежелательный эффект перестаревания, при котором прочность снижается.

Рисунок 67. Проход дислокации и её торможение

Размножение дислокаций при пластической деформации.

При обсуждении вопросов о плотности дислокаций при пластической деформации возникает вопрос о размножении дислокаций. В процессе деформации материалов на полированной поверхности шлифа появляется рельеф, вызванный выходом дислокаций на поверхность кристалла. В таких экспериментах оказалось, что высота ступени значительно больше, чем количество дислокаций в кристалле. В процессе деформации образуются новые дислокации помимо уже находившихся в кристалле. В результате общая плотность дислокаций повышается.

Механизм Франка-Рида.

Дислокации, существующие в кристалле, имеют точки закрепления. Это могут быть атомы примеси, пересечения с другими дислокациями и т.д.

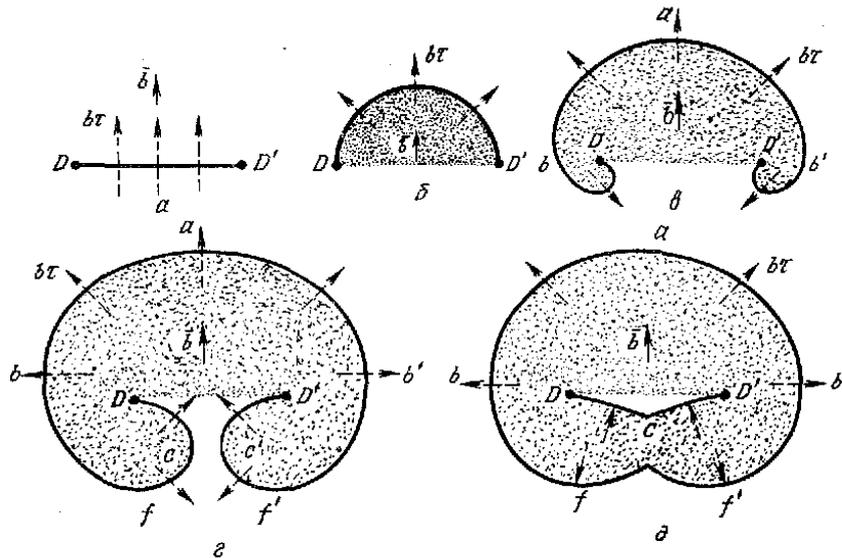


Рисунок 68. Работа источника Франка-Рида.

Дислокация возвращается в исходное положение под действием сил линейного напряжения т.е. дислокация ведёт себя как упругая струна. Её радиус определяется равенством внешней и восстанавливающей сил.

$$E_g = \alpha * G * b^2 * l \quad (\alpha * G * b^2 - \text{сила линейного натяжения})$$

l – длина дислокационной петли.

$$\tau = \frac{\alpha * G * b}{r}$$

Если напряжение становится выше критического, то радиус увеличивается. Дислокация находится в неустойчивом состоянии и распространяется в виде петли.

$$\tau_{кр} = G * b * l$$

Поверхностные дефекты.

Это нарушения атомной структуры кристалла, размеры которых малы только в одном измерении, в двух других они имеют макроскопический размер. Это поверхности, внутри которых нарушен порядок расположения атомов (границы зёрен и субзёрен).

В начале XX века существовала модель аморфной прослойки. В соответствии с этим представлением границы зерна имеют протяженность 15-20 межатомных расстояний, и атомы внутри этой границы расположены неупорядоченно, как в аморфном веществе. Эта модель не выдержала проверки временем. Оказалось, что энергия границ, определенная опытным

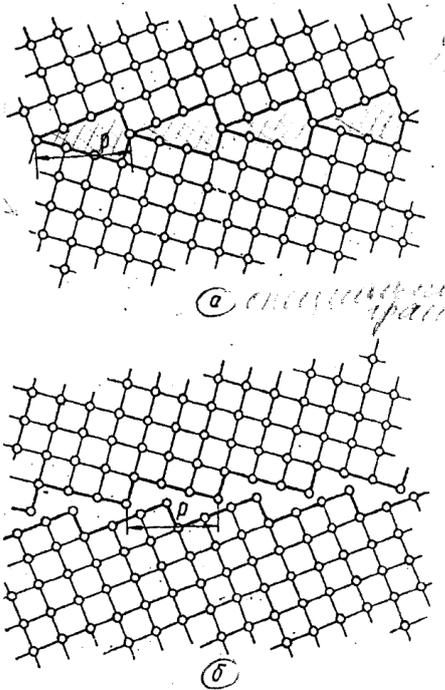


Рисунок 69. Наклонная граница между зёрнами с кубической решеткой в положении совпадения (а) и после взаимного смещения зёрен (б)

путём, меньше, чем теоретическая. 1921 год - Харгривс Хилл предложил модель переходной решетки (границы зерна имеют протяженность 1-2 межатомных расстояний, а атомы на границе занимают компромиссное положение). Все остальные модели предполагали, что граница очень маленькая и на ней существует определенный порядок.

1935 год- островковая модель Мотта (границы протяженностью 1-2 межатомных расстояний и состоят из неких островков хорошего и плохого совпадения).

1960 год- Кронберг и Вильсон предложили модель решётки совпадающих узлов(PCY).

Эта модель изображена на рисунке 69а.

Два соседних зёрна разориентированы на большой угол, островки совпадений заштрихованы, межатомные расстояния на границе могут быть гораздо больше, чем внутри зёрна, на границе существует своя собственная структура и свойства.

Свойства границы:

1. Потенциальная энергия на границе выше, чем внутри зёрна.
2. Границы имеют более низкую температуру плавления (плавление начинается на границе).

Модель давала точную сходимость только для определенных углов. После проведения эксперимента строились зависимости энергии границ от углов разориентировки. Такие границы называются специальными.

1970 год - Чалмерс и Глеймер предложили модель релаксированной границы (рисунок 69б). Связь между зёрнами на релаксированной границе существует за счёт наличия у такой границы зернограницных дислокаций.

Границы субзерен.

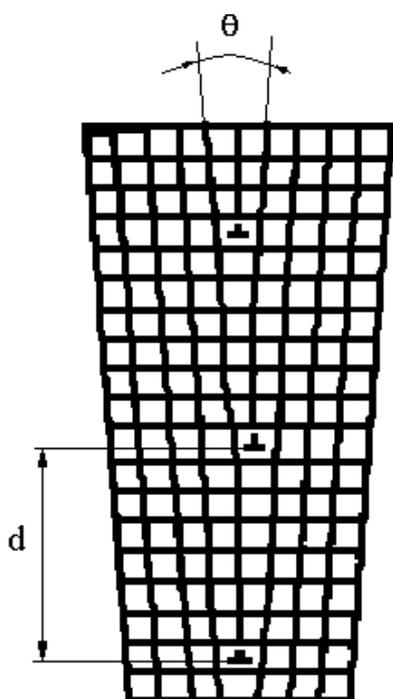


Рисунок 7023. Модель малоугловой границы наклона.

Внутри каждого зерна существуют области, которые кристаллографически разориентированы на малый угол, составляющий от нескольких минут до нескольких градусов (малоугловая граница или граница субзерна). И это тоже поверхностный дефект. Эти малоугловые границы бывают двух видов: границы наклона и границы кручения. Первые образуются за счёт краевых дислокаций. Границы кручения представляют собой ряд винтовых дислокаций.

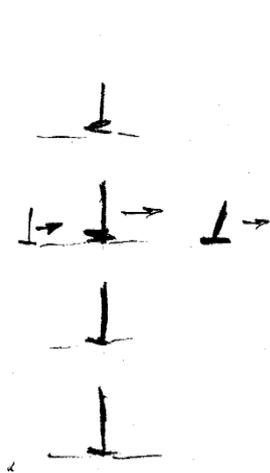
Расстояние между дислокациями на субгранице наклона $d = b/\theta$, где b – вектор Бюргерса.

Если θ меньше 10^0 , то это малоугловая граница.

Торможение дислокаций малоугловыми границами.

Дислокационная сетка является стабильной конфигурацией. Доходя до субграницы, дислокация тормозится. При повышении внешнего напряжения, движущаяся дислокация выталкивает дислокацию стенки в другое соседнее субзерно, а сама становится на ее место. Поэтому граница субзерна является барьером полупроницаемым. При пластической деформации материалов однозначно установлено два факта:

Кристаллография и дефекты кристаллического строения



1. Уменьшение размеров субзерен.
2. Увеличивается угол разориентировки между двумя соседними субзернами.

Эти два обстоятельства также оказывают влияние на увеличение плотности дислокаций (при холодной пластической деформации). Уменьшение размеров субзерен приводит к увеличению поверхности раздела между ними.

Рисунок 71. Торможение дислокаций границей субзерна

Процесс образования кристаллов (кристаллизация).

Если исходным веществом является жидкий раствор или расплав, то этот процесс называется первичной кристаллизацией.

Исходной фазой является (жидкая), а продуктом кристаллическая твердая фаза $Ж \rightarrow Тв$ (кристалл).

Фаза-однородная часть термодинамической системы, имеющая одинаковый состав, структуру и свойства и отделенная от других частей (фаз) поверхностью раздела (межфазовая граница).

Любой объект исследования в термодинамике называется системой (термодинамика-раздел физики, изучающий макроскопические состояния). Изучает устойчивость и стабильность этих состояний и возможность перехода в другое состояние также устойчивое и стабильное. Переход одного состояния в другое называется фазовым переходом.

Процесс первичной кристаллизации, как фазовый переход первого рода.

$Ж \rightarrow Тв$ (кристалл) – фазовая реакция, где:

Ж - исходная фаза,

Тв - продукты превращения,

\rightarrow - направление реакции.

Важно понимать, что этот переход не происходит мгновенно, а протекает в течении некоторого времени, когда обе фазы сосуществуют и между этими фазами имеет место граница раздела фаз. Строение этой границы очень похоже на строение границы зерна. Этот переход надо рассматривать так:

1. Термодинамика процесса- определить и понять движущие силы процесса превращения
2. Механизм превращений (как оно происходит, с чего начинается и чем заканчивается).
3. Кинетика превращений (как это превращение развивается во времени).
4. Морфология строения продуктов превращения (особенности строения продуктов превращения).

Термодинамика процесса первичной кристаллизации.

Движущей силой процесса кристаллизации является стремление термодинамической системы обрести состояние, которому при данных условиях (температура, давление) соответствует минимум свободной энергии.

$$F = U - TS, \text{ где:}$$

F-свободная энергия Гельмгольца (P=const),

U- внутренняя энергия системы-это совокупность потенциальных и кинетических энергий всех частиц, составляющих данную систему,

T- абсолютная температура,

S- энтропия системы-это количественная характеристика неупорядоченности системы (чем больше беспорядка, тем больше энтропия).

Межатомное взаимодействие - потенциальная энергия.

Кинетическая энергия - колебательное движение атомов.

$$S = k * \ln w, \text{ где:}$$

k - постоянная Больцмана = $1.38 * 10^{-16}$ эрг/град,

w - количество распределений (состояний), свойственных этой системе.

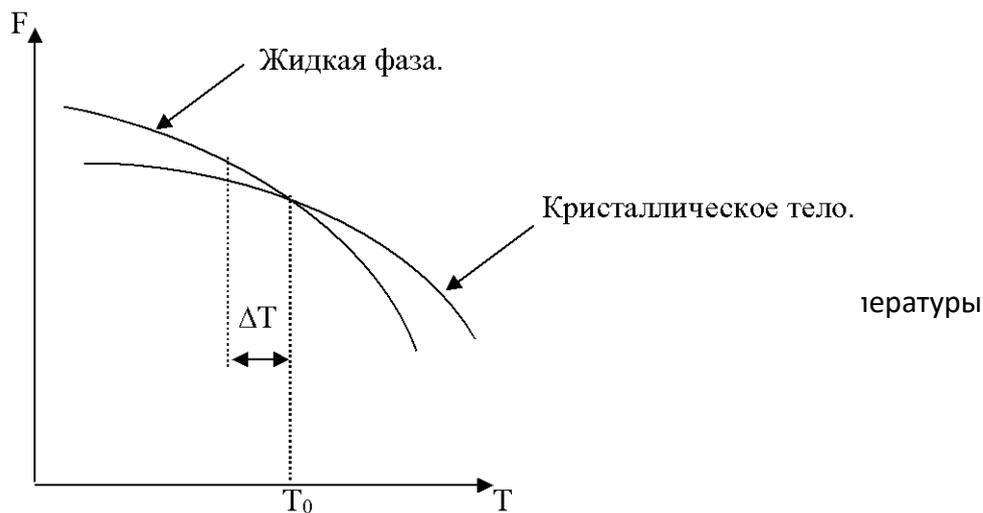
$w = 1 \quad \ln 1 = 0$ – это не реально.

$w = N-1$ - конфигурационная энтропия

N - число атомов.

Чем сильнее колебание движения, тем больше беспорядка, больше энтропия.

При низких температурах значение TS мало и определяющим является U (упорядоченное состояние). При возрастании температуры определяющей становится TS . Минимальная энергия- у большой энтропии (устойчивое неупорядоченное состояние).



T_0 - равновесная температура кристаллизации или плавления,

ΔT - степень переохлаждения,

ΔF - химическая движущая сила кристаллизации.

$\Delta T \sim (10 \div 30)^\circ\text{C}$ (у обычных металлов с примесью).

$\Delta T \sim 150^\circ\text{C}$ (у чистых металлов).

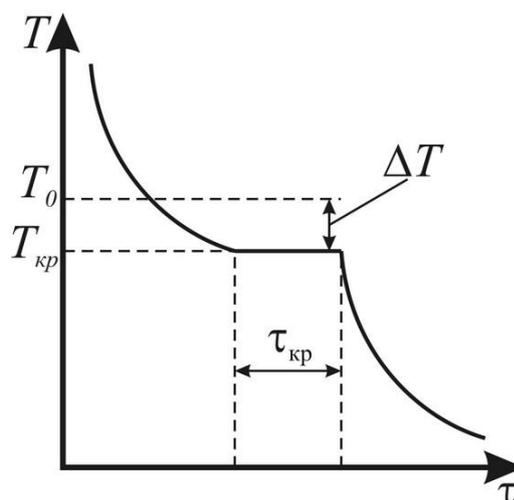


Рисунок 73. Кривая охлаждения

В процессе кристаллизации выделяется теплота, которая поддерживает постоянную температуру определенное время, эта теплота называется скрытой теплотой превращения (рис. 73).

Механизм процесса кристаллизации.

С точки зрения понимания механизма процесса кристаллизации мало что изменилось с середины 19 века, когда этот механизм впервые сформулировал Д.К. Чернов. Этот механизм состоит из двух этапов:

1. Образование зародышей кристаллизации
2. Рост кристалла

Рост зародышей происходит путём присоединения атомов жидкой фазы к зародышам. Рост зародышей возможен только до столкновения ими своими гранями. В месте столкновения рост прекращается, количество таких актов столкновения очень велико.



Рисунок 74. Процесс образования кристалла

Гомогенное образование зародышей.

Строение жидкой фазы является промежуточным между твердым веществом и газообразным. В жидкости не существует такого порядка, как в твердом теле, но и нет такого беспорядка как в газообразном веществе (фазе). В твердой фазе существует дальний порядок в расположении атомов т. е в любом микрообъёме этой фазы везде порядок в расположении частиц одинаковый. В газообразной фазе не существует никакого порядка в расположении частиц, их движение подчиняется Броуновским законам. В жидкой фазе существует ближний порядок в расположении атомов. В жидкой фазе частицы, двигаясь в какой-то момент времени, могут расположиться в маленьком микрообъём , также как в кристалле.

Явление существования в неупорядоченной системе микрообъёмов с порядком в расположении атомов называется ближним порядком. Эти микрообъёмы называются флуктуациями. Количество таких флуктуаций, их размеры и время жизни зависят от температуры: чем ниже температура, тем эти параметры выше. Ближний порядок не устойчив (микрообъёмы с ближним порядком размываются, но потом опять появляются). Такое мерцание характерно для жидкой фазы. При температуре начала кристаллизации наиболее крупные из этих островков, достигшие критического размера, могут стать центрами кристаллизации. В общем балансе энергии, который сопровождает фазовый переход, существует два слагаемых.

$\Delta F_{об}$ – движущая сила превращения (объемная энергия).

$\Delta F_{плав}$ – поверхностная энергия (сила поверхностного натяжения на межфазовой границе между Ж и Тв).

$$\Delta f = -\Delta F_{об} + \Delta F_{пов}$$

На границе между жидкой и твёрдой фазой возникает сила поверхностного натяжения. В этом случае термодинамическая система должна работать на преодоление сил поверхностного натяжения.

$$\Delta f = -\frac{4}{3}\pi R^3 * \Delta F_{об} + \sigma * S(4\pi R^2)$$
 -общая энергия системы

σ - сила поверхностного натяжения

Чем меньше R (размер зародыша), тем больше $\Delta F_{\text{пов}}$.

$\frac{4}{3}\pi R^3$	$4\pi R^2$	R
4	12	1
32	48	2
<u>108</u>	<u>108</u>	<u>3</u>
256	192	4

Исследуем функцию на max-min

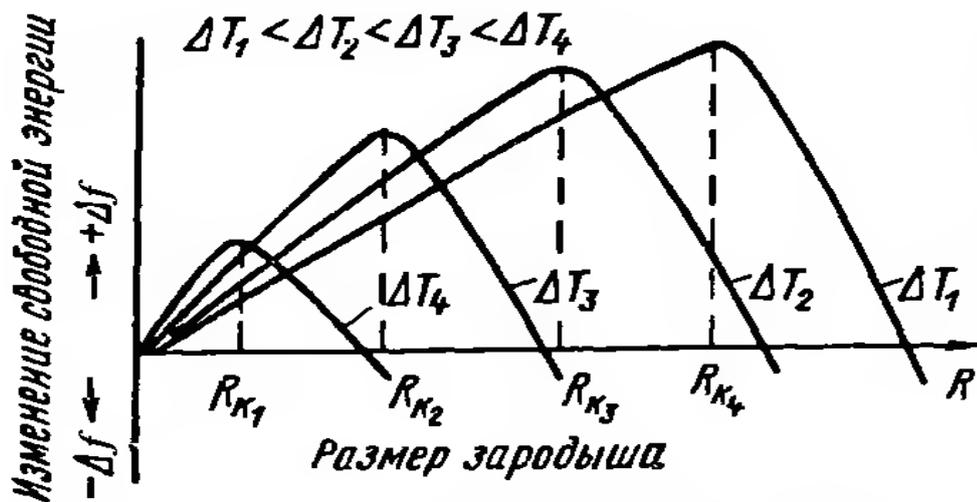


Рисунок 75. Зависимость Δf от размера зародыша

$$-\frac{4}{3}\pi * 3R^2 * \Delta F_{06} + \sigma * 4\pi R^2 = 0$$

$$8\pi R\sigma = 4\pi R^2 \Delta F_{06}$$

$$R_{\text{кр}} = \frac{2\sigma}{\Delta F_{06}} - \text{фундаментальная зависимость в теории фазового перехода}$$

первого рода. Процесс образования зародышей диффузионный

Критический зародыш тем меньше и устойчивее, чем больше ΔF_{06} .

Рост зародышей.

Рост зародышей происходит путем присоединения к ним атомов из жидкой фазы.

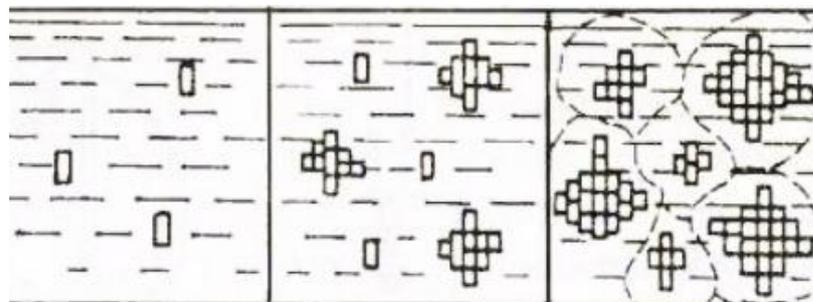


Рисунок 76. Рост зародышей путём присоединения атомов из жидкой фазы

Судьба одиночного атома, который подошел к островку, определена: он не может присоединиться к зародышу. Рост плоской грани возможен если к грани подходит группировка определенного критического размера (называется двумерным зародышем).

Рост кристаллов при гомогенном зарождении происходит не непрерывно, а с паузами, необходимыми для образования двумерных зародышей. И процесс зарождения, и процесс роста кристалла контролируются диффузией.

Намного легче происходит процесс роста кристаллов, если на какую-то из его граней выходит винтовая дислокация.

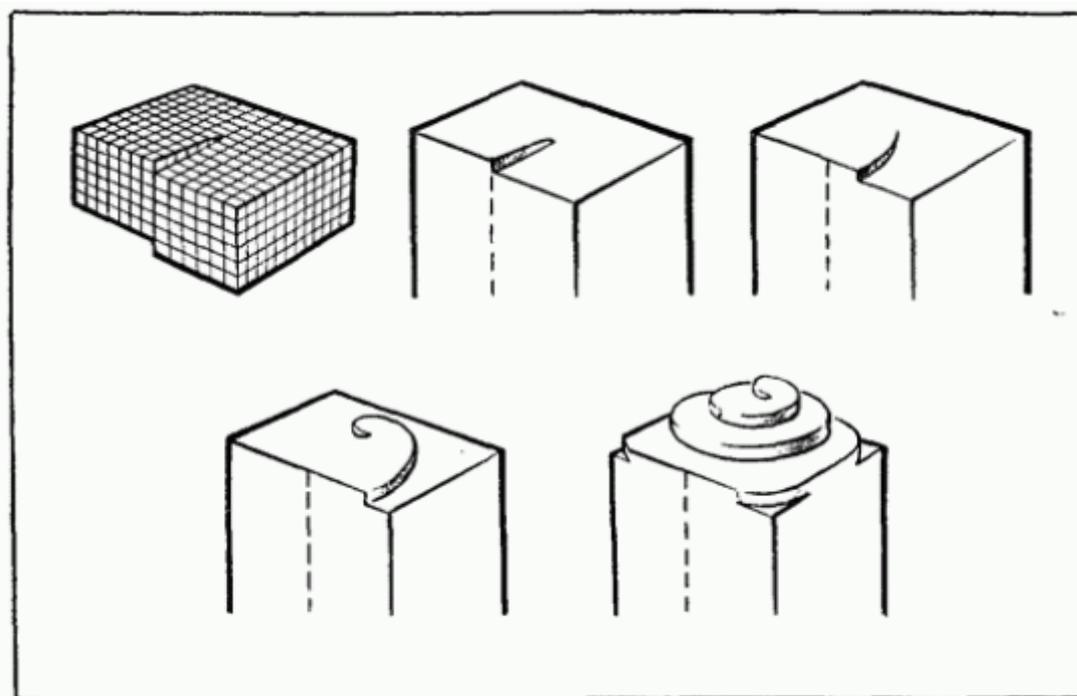


Рисунок 77. Рост кристалла на винтовой дислокации

Кинетика процесса кристаллизации.

Объемная скорость кристаллизации при прочих равных условиях зависит только от двух факторов:

- n - число центров, образующихся в единицу времени в единице объема $(\frac{1}{\text{мм}^3 \text{с}})$.
- m -скорость роста $(\frac{\text{мм}}{\text{с}})$.

Оба этих фактора зависят от степени переохлаждения.

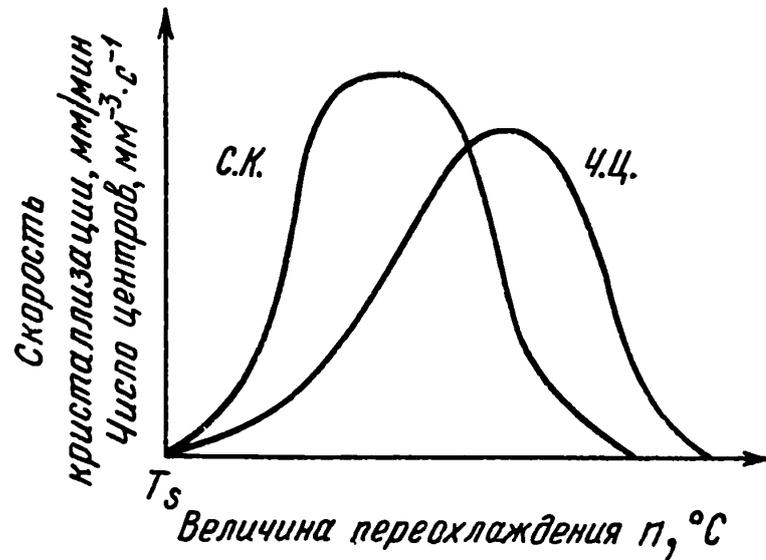


Рисунок 78. Кинетика процесса кристаллизации

При увеличении степени переохлаждения увеличивается количество центров и скорость роста. Металлы успевают закристаллизоваться до достижения высокой степени переохлаждения. А силикаты, смолы, стёкла очень склонны к переохлаждению, поэтому они переохлаждаются до низких температур. $m, n=0$ – при нулевой степени ΔT .

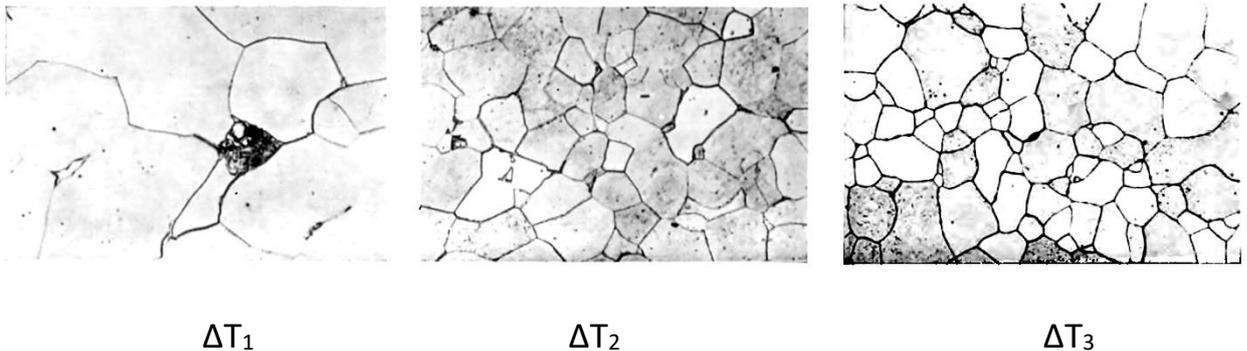


Рисунок 79. Влияние переохлаждения на размер зерна (степень переохлаждения растёт слева направо)

ΔT_1 : крупнозернистая структура.

ΔT_2 : мелкозернистая структура.

ΔT_3 : более мелкозернистая структура. Прочность больше у мелкозернистых (чем меньше размер зерна, тем больше предел текучести).

$$\sigma_T = \sigma_i + k_y * d^{-\frac{1}{2}} - \text{уравнение Холла-Петча}$$

При достижении максимальной степени переохлаждения будет получена самая мелкозернистая структура. В мелкозернистых материалах прочность всегда выше. Металл остывает, происходит кристаллизация (для более мелкого зерна нужно увеличить влажность смеси).

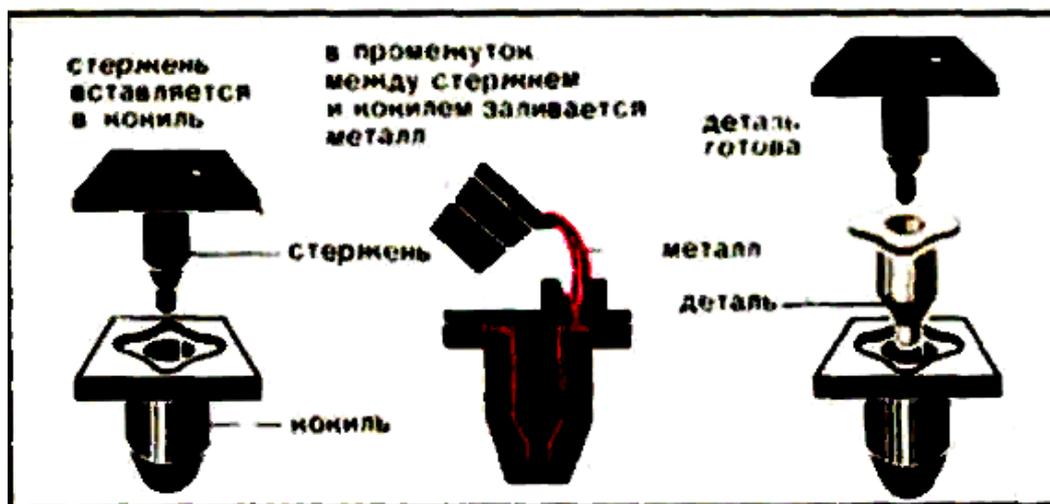


Рисунок 80. Получение детали путём отливки в металлическую форму (кокиль)

Опоки соединяются между собой. Прodelывается отверстие, которое называется литником. Поднимают верхнюю опоку, забирают деревянную деталь и опускают обратно, потом заливают жидкий металл и заполняют пустоту. Металл остывает и кристаллизуется. Получается деталь, которая имеет форму первоначальной модели. Способ реален, но достичь мелкозернистого строения трудно. Проще получить мелкозернистую структуру отливки если заливать металл в металлическую форму (кокиль).

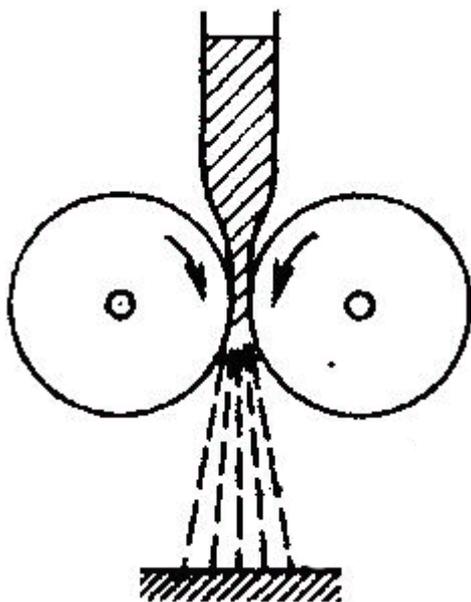


Рисунок 81. Схема прокатки жидкого металла

При достижении высоких степеней переохлаждения металлы могут переходить в аморфное состояние. В таком состоянии они обладают уникальными свойствами:

1. Высокая прочность
2. Огромная коррозионная стойкость
3. Очень высокие характеристики магнитной проницаемости

В настоящее время существует возможность получения металлов с аморфной структурой – металлические стекла. Технология получения таких материалов заключается в прокатке жидкого металла через массивные валки.

Степень деформации достигает 90%.

Влияние примесей на процесс кристаллизации. Гетерогенное зарождение.

Чистые металлы кристаллизуются гораздо тяжелее, чем металлы с примесями. Наличие примесей может существенно облегчить процесс кристаллизации именно на стадии образования зародыша. Примеси в металле могут образовывать с ним тугоплавкие химические соединения типа карбидов, нитридов, оксидов. Температура плавления химического соединения выше, чем у чистых веществ. Мельчайшие частички этих примесей находятся в жидком металле в твердом кристаллическом состоянии. Именно они и могут выступать в качестве центров зародышей, на которых будет происходить рост кристалла. Только при соблюдении определенных условий, которые называются принципом структурного и размерного соответствия (принцип Данкова-Конобеевского), они смогут стать центрами зарождения кристалла.

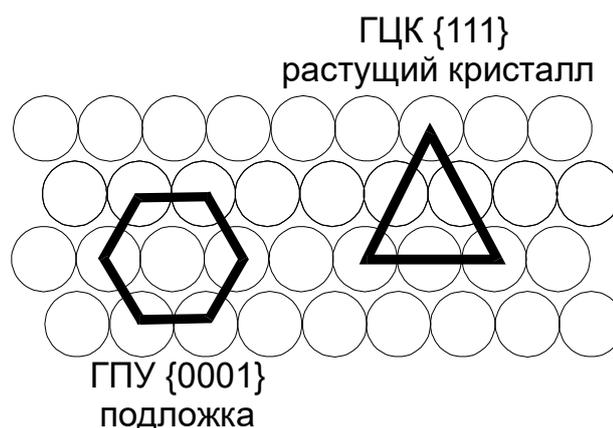


Рисунок 82. Соответствие похожих плоскостей решётки ГЦК и ГПУ

1. Структурное соответствие: твёрдая частица должна иметь кристаллическую структуру изоморфную той решётке, которая кристаллизуется (одинаковую либо близкую по строению). Есть кристаллические структуры, имеющие одинаковое строение отдельных кристаллографических плоскостей, например $\{0001\}$ ГПУ и $\{111\}$ ГЦК (рис. 82).
2. Размерное соответствие предполагает отличие периодов решетки затвердевшего металла и частички не более чем на 15%. Эти частички называются подложками. Гетерогенная кристаллизация-кристаллизация на подложке. Специальное введение в расплав таких частичек называется модифицированием.

Морфология продуктов кристаллизации.

Морфология - особенности строения кристалла. Они выявляются на промежуточной стадии роста. На этой стадии кристалл растет по механизму дендритного роста, т.е. кристалл растет наподобие дерева. В первую очередь формируется плотноупакованные атомные ряды и плоскости, так как они имеют энергетическое преимущество при росте: поскольку в плотноупакованном атомном ряде $\Delta F_{\text{ПОВ}}$ минимально.

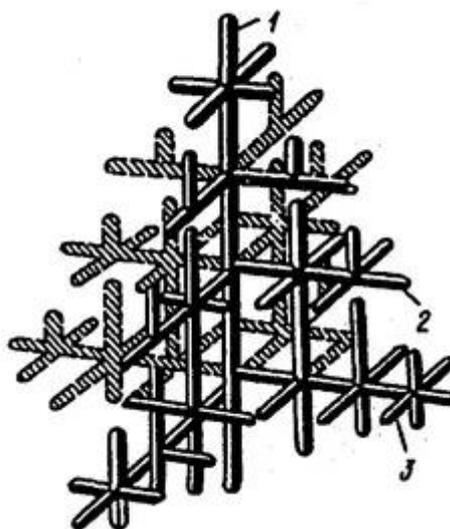


Рисунок 83. Строение дендрита (1,2,3 – оси разного порядка).

Из одного дендрита образуется зерно, а один дендрит формируется из одного зародыша.

Θ -угол разориентировки двух соседних зёрен (высокоугловой т.к. зародыши растут независимо друг от друга).

Образуется зародыш, в нем появляется плотноупакованные атомные ряды и образуются другие направления. Появляется «ствол», а на нем в свою очередь появляются другие направления. Рост продолжается до тех пор, пока растущий дендрит не заполнит весь объем жидкого металла.

Образование дислокаций в процессе кристаллизации.

Механизмы имеют вид рабочих гипотез.

1. Образование дислокаций высокоугловых границ (зернограничные дислокации)

Эти дислокации образуются за счет взаимодействия ветвей двух соседних дендритов. Характер этого взаимодействия выглядит как отгибание более мощной веткой от более слабой.

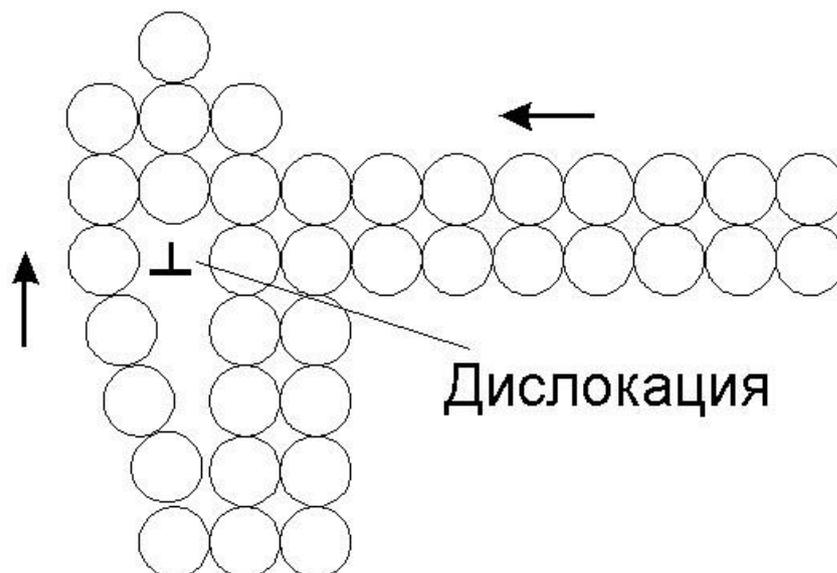


Рисунок 84. Образование зернограничной дислокации

2. Образование дислокаций субграниц

Дислокация образуется при взаимодействии двух ветвей одного и того же дендрита. Характер взаимодействия такой же, как и в зернограничных дислокациях, только в данном механизме образуются дислокации на границе субзерен.

3. Образование эпитаксиальных дислокаций (структурные дислокации или дислокации несоответствия)

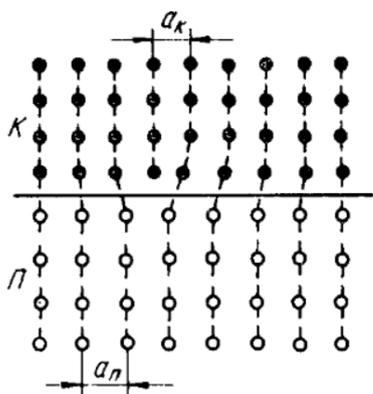


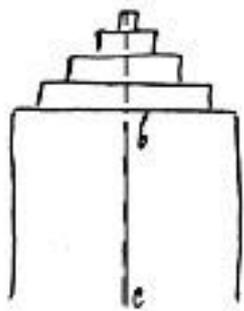
Рисунок 85. Эпитаксиальная дислокация

Такие дислокации возникают при росте кристалла на подложке. При этом на поверхности подложки накапливаются упругие напряжения. Их разрядка становится возможной за счёт образования лишней плоскости, которая не имеет продолжения в область подложки.

4. Образование эпитаксиальной дислокации на стыке двух микрообъёмов с разной концентрацией примесей

Возникают два смежных микрообъёма с разными периодами, так и возникает дислокация (происходит по механизму, описанному в п.3).

5. Образование винтовых дислокаций.



Если на поверхность подложки выходит винтовая дислокация, то она прорастает в кристалл по механизму спирали роста (от поверхности вглубь).

Рисунок 86. Образование винтовой дислокации

6. Образование дислокаций путем захлопывания дисков вакансий.

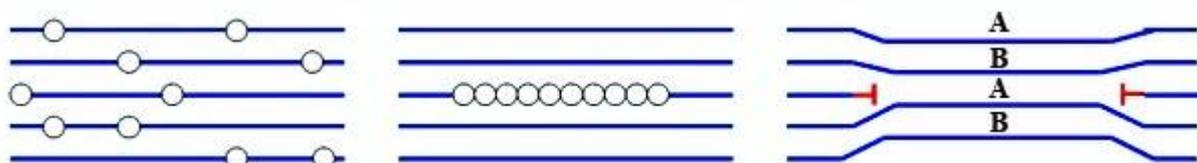


Рисунок 87. Образование дислокации вследствие объединения вакансий в диск при охлаждении кристалла

Этот механизм образования дислокаций работает при охлаждении затвердевшего металла (после кристаллизации), если охлаждение происходит с достаточно большой скоростью. При охлаждении кристаллов, количество вакансий уменьшается за счет миграций к стокам (границам зерен), и уменьшается концентрация вакансий. Если вакансии не успевают мигрировать стокам (при быстром охлаждении) происходит захлопывание дисков вакансий - образуется дислокационная петля. Захлопывание дисков вакансий с образованием дислокационных петель происходит не только при ускоренном охлаждении по окончании кристаллизации, но, естественно, и при охлаждении после специального нагрева под закалку. Кроме того, образуется еще один дефект в кристалле. Он возникает в связи с чередованием АВ АВ-для решетки ГПУ-дефект упаковки. При схлопывании диска в структуре ГЦК образуется островок структуры, имеющий структуру решётки ГПУ.

Полиморфные превращения.

Ряд химических элементов в твердом состоянии могут иметь разные кристаллические решетки в зависимости от температуры и давления. Это явление называется полиморфизмом, а сами кристаллические структуры полиморфными модификациями.

Ti – 2 полиморфные модификации

Mn – 4 полиморфные модификации

Fe – 2 полиморфные модификации

C – 6 полиморфных модификаций

При изменении температуры могут произойти превращения одной полиморфной модификации в другую, имеющую также другую кристаллическую решетку. Эти превращения называются полиморфными (переход из одной модификации в другую). Эти модификации принято обозначать α , β , γ , δ ...

$\beta \rightarrow \alpha$ – полиморфное превращение.

Главной особенностью является изменение типа кристаллической решётки. Это превращение протекает в твёрдом состоянии (превращение одной кристаллической фазы в другую). Полиморфное превращение является фазовым переходом первого рода (фазовая перекристаллизация) т.е. он имеет такие же характерные черты, как и процесс кристаллизации. Движущей силой полиморфного превращения является стремление термодинамической системой обрести такое состояние, при котором для данных внешних факторов существует минимум свободной энергии.

Рассмотрим характерные черты на примере железа.

Железо имеет две полиморфные модификации (железо α – ОЦК(Fe_α)), железо γ – ГЦК(Fe_γ)). Для этих двух модификаций температурная зависимость свободных энергий показана на рис. 88.

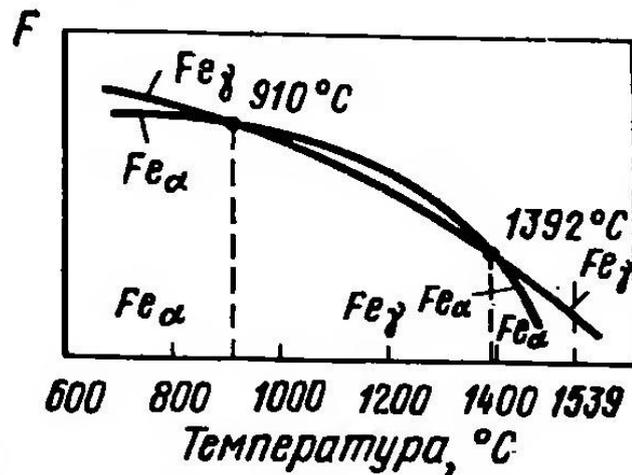


Рисунок 88. Температурная зависимость свободной энергии фаз железа

Преобразование $\gamma \rightarrow \alpha$ лежит в основе процессов термической обработки металлов.

Механизм полиморфного превращения.

Механизм этого превращения протекает в две стадии: образование зародыша и его рост. Образование зародышей в твердой фазе происходит путем сдвига, когда атомы в исходной фазе кооперативно и взаимосвязано смещаются на расстояния меньше межатомных, что приводит к образованию кристаллической решетки новой фазы.

Зародыш новой фазы должен иметь форму плоской пластины, при этом энергия упругих искажений будет минимальна. На границах атомы имеют более высокую потенциальную энергию, при этом образование в этом месте зародыша энергетически более выгодно т.к. освобождается часть зернограничной энергии в общем балансе свободной энергии.

$$\Delta f = -\Delta F_{об} + \Delta F_{пов} + \Delta F_{упр} - \Delta F_{гран}$$

Рост зародышей осуществляется путем диффузионного присоединения к ним атомов из матричной фазы.

Кристаллогеометрия.

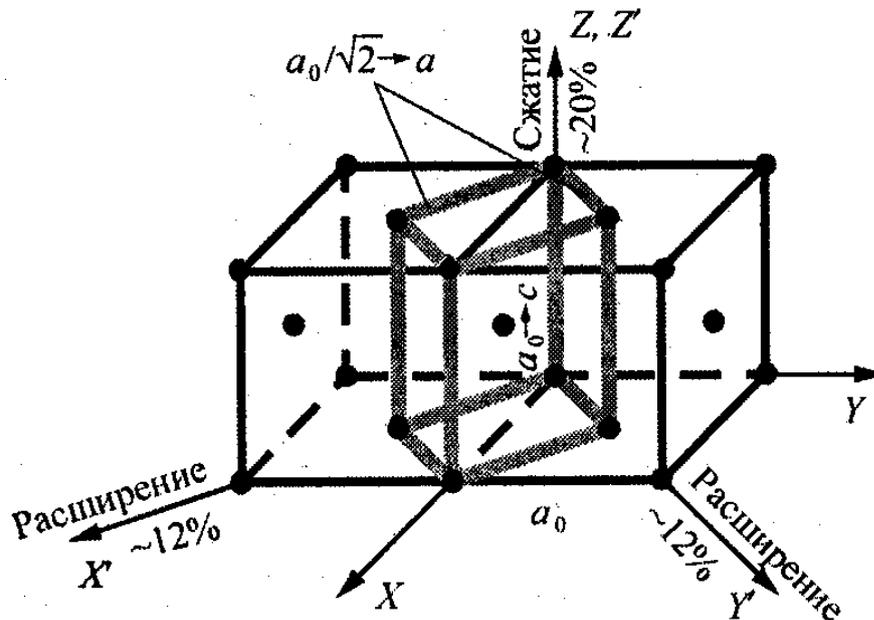


Рисунок 89. Показан схема перестройки ГЦК решетки γ -Fe в решетку α -Fe путем деформации вдоль оси Z (деформация Бейна).

При таком сдвиге имеется строго определенное соответствие между решётками старой и новой фазы. Эти ориентационные соотношения предполагают параллельность определенных плоскостей и направлений в решётках старой и новой фазы (ориентационное соответствие).

Траектория движения атомов при $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения сложнее, чем при деформации Бейна и включает линейный сдвиг и поворот решётки.

Рост кристаллических зародышей при полиморфном превращении происходит за счет присоединения к ним атомов из матричной фазы. Рост зародыша возможен только до столкновения соседних растущих кристаллов. В этом месте рост прекращается.

Кинетика полиморфного превращения.

Скорость образования центров и скорость их роста контролируются степенью переохлаждения также, как и при кристаллизации.

Морфология продуктов полиморфного превращения.

Морфология также зависит от степени переохлаждения (при очень больших значениях этой величины формируется пластинчатая или игольчатая

структура, при малых значениях из каждого центра зарождения вырастает зерно).

Фазовые переходы второго рода.

Для фазовых переходов первого рода характерны следующие основные черты:

1. Эти переходы требуют существования температурного гистерезиса ΔT (либо переохлаждение, либо перенагрев).
2. При фазовом переходе первого рода атомная симметрия изменяется.
3. При фазовом переходе первого рода энтропия (свободная энергия) меняется скачком. Следствием этого является выделение скрытой теплоты превращения.

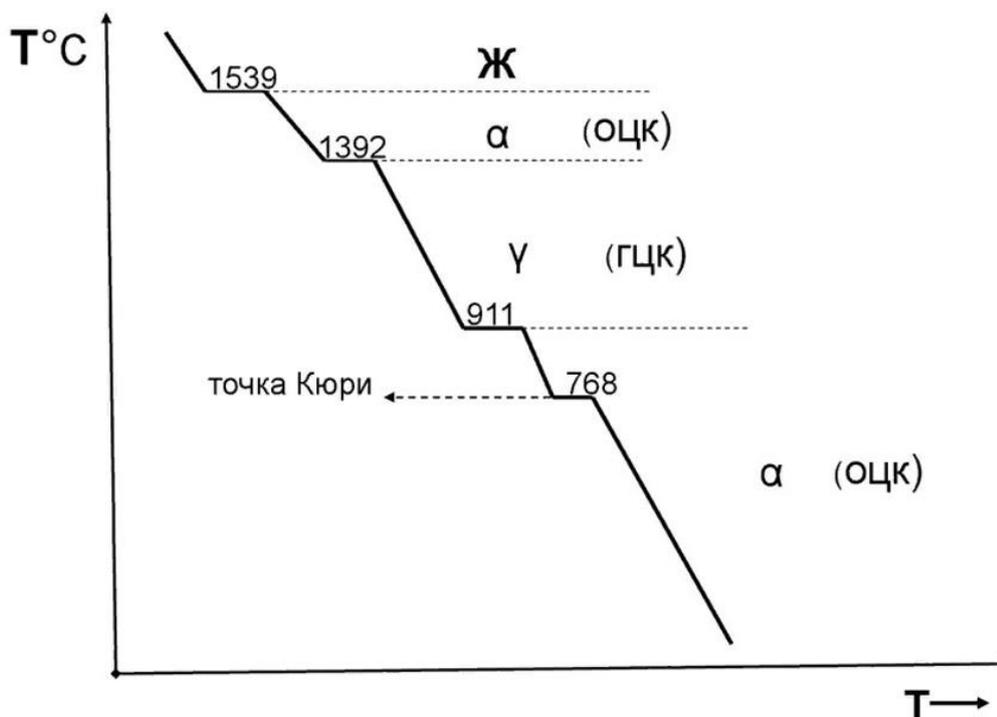


Рисунок 90. Термограмма Fe

На термограмме железа температура 768°C - точка Кюри. Это температура, при которой в железе происходит магнитное превращение. Это превращение называется фазовым переходом второго рода, и он не имеет таких характерных черт как фазовый переход первого рода.

При фазовом переходе второго рода атомная симметрия не изменяется, поэтому парамагнитное и ферромагнитное α -Fe имеет решетку ОЦК. При

фазовом переходе второго рода происходит изменение в электронной структуре, в частности при магнитном превращении происходит изменение в электронной структуре спинов. На 3d электронной оболочке Fe не имеется полного заполнения этой оболочки. У каждого электрона имеется спиновое квантовое число, или спин. Если число электронов четное, то они взаимно компенсируют друг друга, а если нечетное, то появляется электрон с нескомпенсированным спином, который является носителем магнетизма. На рис. 91 показана схема расположения спинов в парамагнетике (γ -Fe) и ферромагнетике (α -Fe).

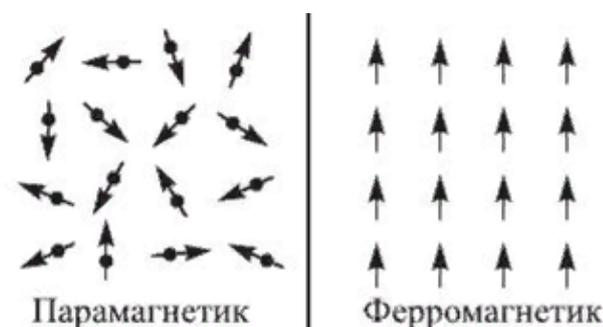


Рисунок 91. Хаотичное расположение спинов в парамагнетике и упорядоченное расположение спинов электронов в ферромагнетике

Параметром порядка является намагниченность.

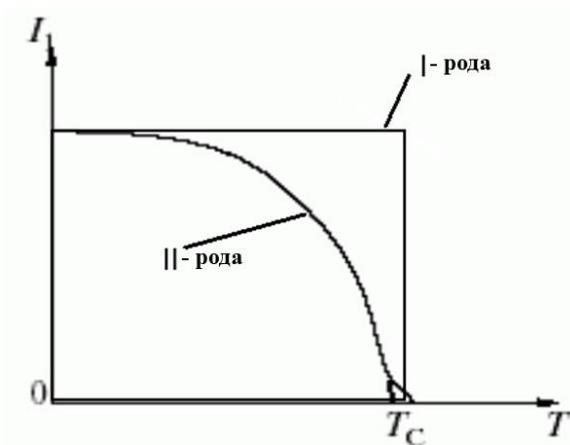


Рисунок 92. График зависимости намагниченности вещества от температуры

При достижении точки Кюри без переохлаждения начинает выстраиваться порядок спинов, полная упорядоченность достигается в температурном интервале от 768°C до 0 K . В этом случае параметр порядка не изменяется скачком. Поскольку параметры порядка устанавливаются постепенно, скрытая теплота при фазовом переходе второго рода выделится, но она

будет размазана на очень широкий температурный интервал, и не локализуется в точке перехода.

Список литературы

1. Шаскольская М.П. Кристаллография. – М.: Высшая школа, 1984.
2. Новиков И.И. Дефекты кристаллического строения металлов. – М.: Металлургия, 1983.
3. Лахтин Ю.М. Металловедение и термическая обработка металлов. – М.: Металлургия, 1984.
4. Гуляев А.П. Металловедение. – М.: Металлургия, 1986.
5. Методические указания к лабораторному практикуму по курсу «Кристаллография». – Ростов-на-Дону: Изд. центр ДГТУ, 2009.