

Дефекты кристаллического строения

тема 2

Содержание

1. Попытки классификации.
2. Точечные дефекты.
3. Линейные дефекты.
4. Планарные дефекты.
5. Контрольные вопросы.

Классификация дефектов

Зейтц:

1) фононы; 2) электроны; 3) экситоны; 4) вакансии и внедрённые атомы; 5) примесные атомы в узлах и междоузлиях; 6) дислокации.

Пик:

1) химическая неупорядоченность, обусловленная наличием примесей;

2) структурная неупорядоченность, характеризующаяся любыми отклонениями атомов от положения в узлах кристаллической решётки;

3) электрическая неупорядоченность, определяемая нарушением строгой периодичности в распределении электрического заряда в решётке;

Зегер:

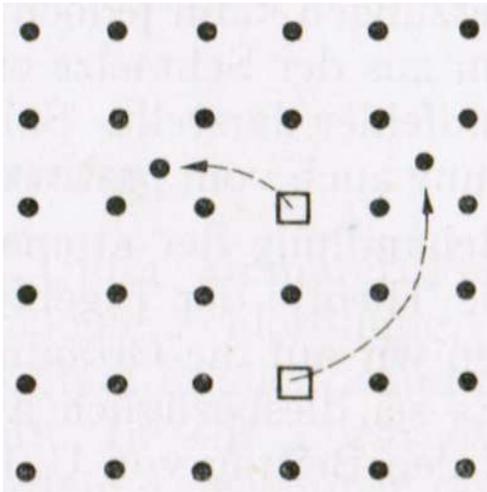
- 1) нуль-мерные, или точечные дефекты (вакансии и межузельные атомы, собственные или примесные);
- 2) одномерные, или линейные дефекты (дислокации);
- 3) двумерные дефекты (границы двойников, дефекты упаковки, границы зёрен);
- 4) трёхмерные (включения второй фазы)

I. Точечные дефекты

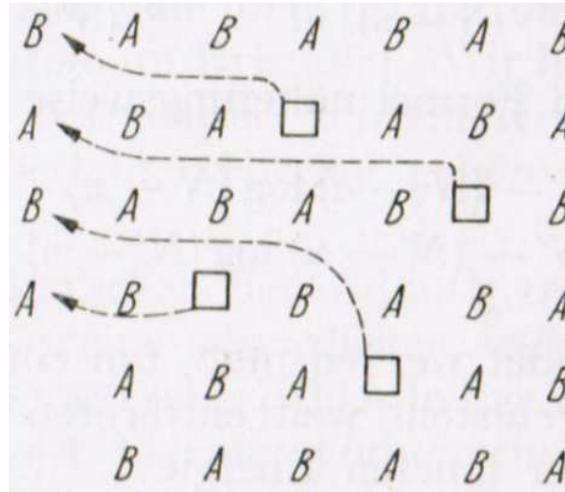
- 1) вакансии, дефекты Шоттки, пары Френкеля, межузельные атомы, комплексы точечных дефектов: комплексы вакансий, пары примесный межузельный атом – вакансия;
- 2) термодинамика точечных дефектов.
- 3) неравновесные концентрации: закалочные, радиационные, деформационные)
- 4) равновесные вакансии в твёрдых растворах внедрения.

Точечные дефекты

Пара Френкеля



Вакансии в ионных кристаллах



дефекты
Шоттки

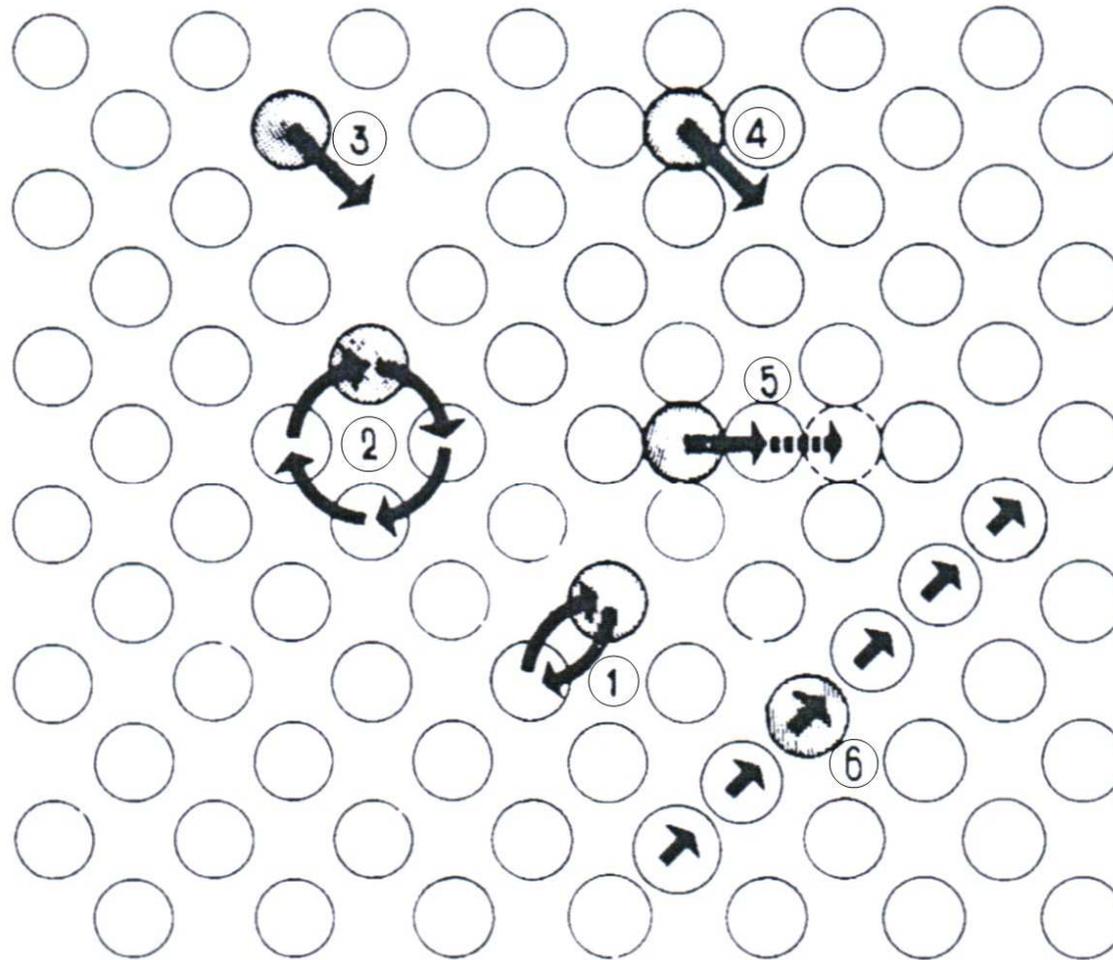
Вакансия – узел, в котором отсутствует атом.

В ионных кристаллах – пары вакансий противоположного знака.

Релаксацию решётки в окружении вакансии впервые рассчитал Masuda (1972):

Атомы первой координационной сферы смещаются к центру вакантного узла. Атомы следующей сферы смещены в противоположном направлении.

Типы точечных дефектов в кристаллах



3 – вакансия, 4- собственный межузельный атом,
5 – межузельность, 6 - краудион

Комплексы точечных дефектов

Дивакансии. При температурах вблизи точки плавления ~15%. Их подвижность выше в сравнении с моновакансиями.

Тривакансии – возможны как тетраэдр вакансий в центре которого находится атом в узле (расчёт Виньярда и Динса, 1960), однако не обнаружены экспериментально.

Комплексы вакансия - примесный внедрённый атом.

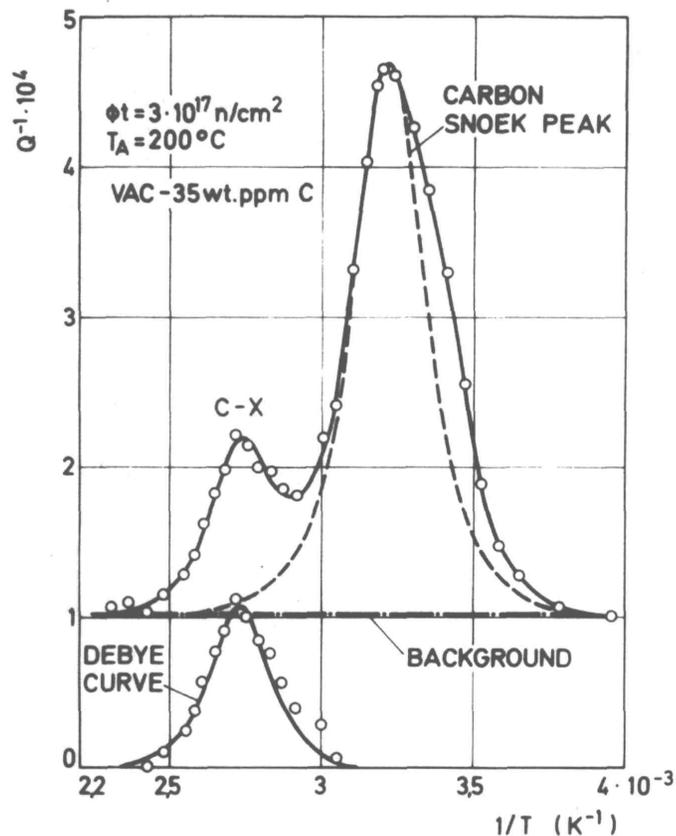
Комплексы дивакансия - примесный внедрённый атом. Их подвижность выше, чем у одиночных вакансий или внедрённого атома.

Ускорение сегрегации примесных внедрённых атомов на границах зёрен – «вакансионный насос».

Пример: образование сегрегаций углерода на границах зёрен в металлах.

Комплексы моновакансия – примесный внедрённый атом (C, N, H).

Энергия связи в комплексе $C-V_1$ в ОЦК железе - 0.8 eV , энергия миграции C - 0.8 eV , энергия миграции V_1 - 0.8 eV , энергия диссоциации комплекса - 1.6 eV . (Weller, Diehl, 1976).



Подвижность комплекса $C-V_1$ меньше в сравнении с моновакансией или изолированным внедрённым атомом C.

Термодинамика точечных дефектов

Энтальпия образования вакансий в термодинамически равновесном кристалле $\Delta H_v \sim 2.5-3 \text{ eV}$. Однако, их наличие повышает конфигурационную энтропию кристалла, что уменьшает его свободную энергию.

Пусть кристалл содержит N узлов. Удаляем из него n атомов. Это можно сделать $N!/(N-n)!n!$ различными способами.

Приращение конфигурационной энтропии:

$$\Delta S = k \ln \frac{N!}{(N-n)!n!}$$

Формула применима как для вакансий, так и межузельных атомов.

В ионных кристаллах N - число пар ионов в кристалле, n - число связанных дефектов Шоттки.

Увеличение внутренней энергии $\Delta U = n\Delta H$. Изменение свободной энергии $\Delta G = n\Delta H - T\Delta S$.

Подставляя выражение для ΔS и минимизируя ΔG по n с применением формулы Стирлинга для факториала большого числа:

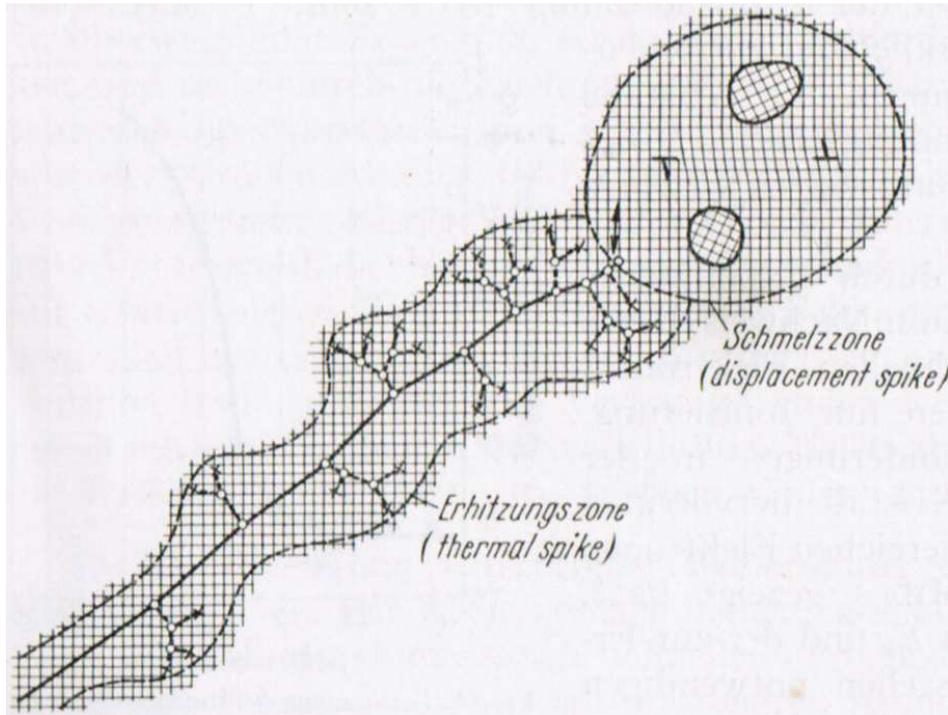
$$n! = \sqrt{2\pi n} \cdot n^n e^{-n}$$

получаем термодинамически равновесное число вакансий или межузельных атомов в кристалле:

$$n_{equi} = N e^{-\Delta H / kT},$$

которое возрастает экспоненциально с температурой.

Равновесная концентрация вакансий в металлах не превышает 10^{-4} до 10^{-6} .



Неравновесные точечные дефекты

1. Облучение

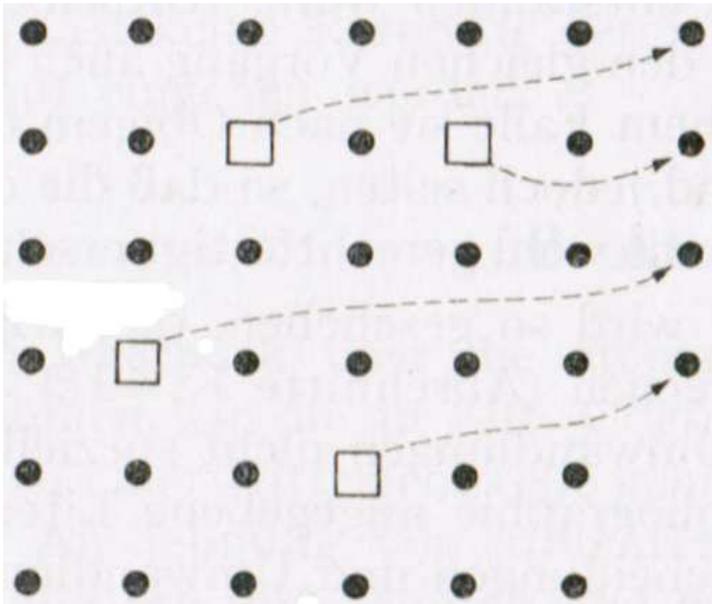
Генерация дефектов при облучении металла нейтронами с энергией ~ 5 MeV.

Каждый нейтрон выбивает около 100 атомов. Выбитый атом производит то же, образуя «термические рога».

Затормозившись, нейтрон отдаёт свою энергию металлу, образуя зоны плавления. В результате объёмного эффекта плавления и кристаллизации возникают дислокации.

Механизм радиационного распухания

Конструкционные материалы, применяемые в ядерных реакторах, подвергаются облучению, что приводит к их распуханию вплоть до 20%.



Энтальпия миграции $H_m = \sim 1.0$ eV для вакансии.

$H_m = \sim 0.3$ eV для собственного межузельного атома в металле.

Будучи термодинамически неравновесными, вакансии образуют плоские кластеры внутри металла,

Межузельные атомы образуют новые поверхности.

ИЗБИТОЧНЫЕ РАВНОВЕСНЫЕ ВАКАНСИИ В ТВЁРДЫХ РАСТВОРАХ ВНЕДРЕНИЯ

Растворение элементов внедрения (C, N, H, B, O) увеличивает равновесную концентрацию вакансий (McLellan, Смирнов, Fukai).

$$C_v = \frac{C_v^0}{1 + C_v + C_x} \exp\left(\frac{f_x C_x + f_{x-x} C_x^2 - P\nu}{k_B T}\right) \quad \text{Смирнов, Бугаёв}$$

C_v^0 - равновесная концентрация вакансий в отсутствие межузельных атомов,

C_x - концентрация межузельных атомов,

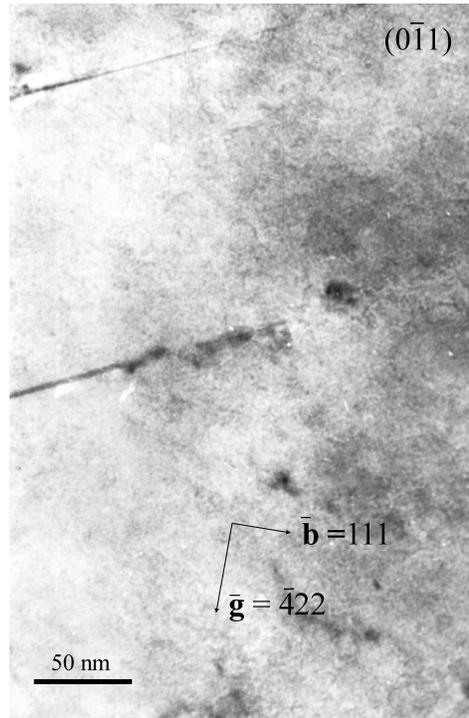
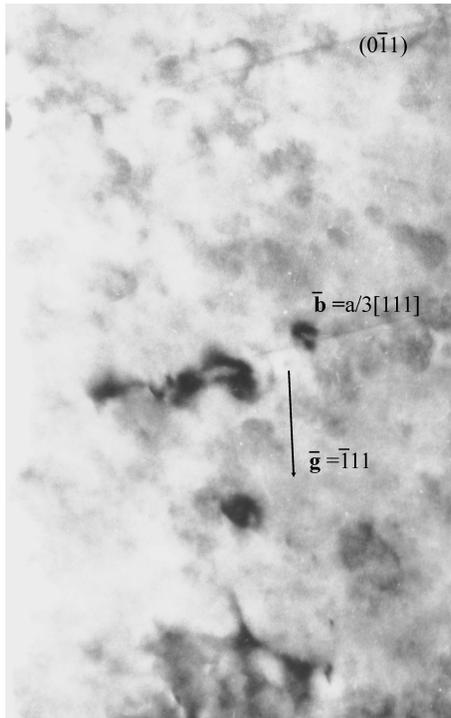
f_x - свободная энергия внедрения межузельного атома,

f_{x-x} - вклад в f от X-X взаимодействия,

P - давление, ν - объём элементарной ячейки

После удаления атомов внедрения из твёрдого раствора вакансии становятся неравновесными и образуют кластеры.

Плоские вакансионные комплексы, в аустенитной стали после дегазации водорода



Вакансионные петли, окаймлённые дислокациями Франка:

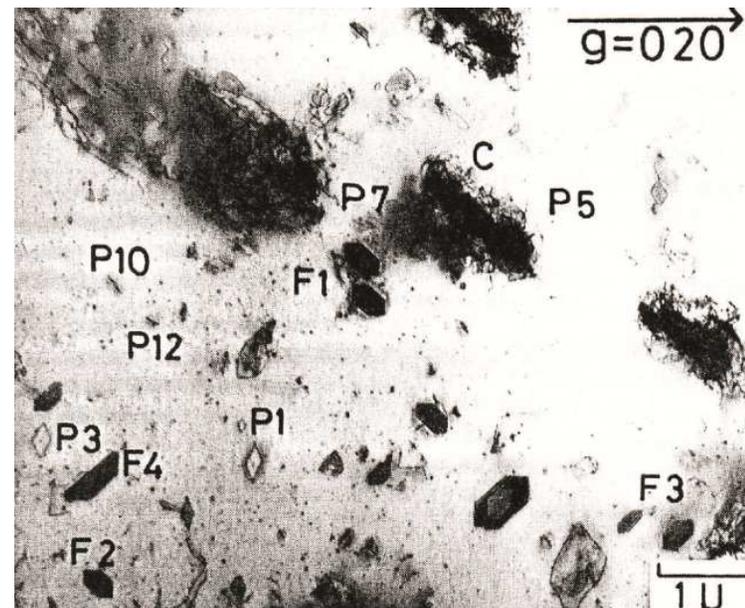
$$\mathbf{b} \cdot \mathbf{g} = 0.$$

V.G. Gavriljuk, V.N. Bugayev, Yu.N. Petrov

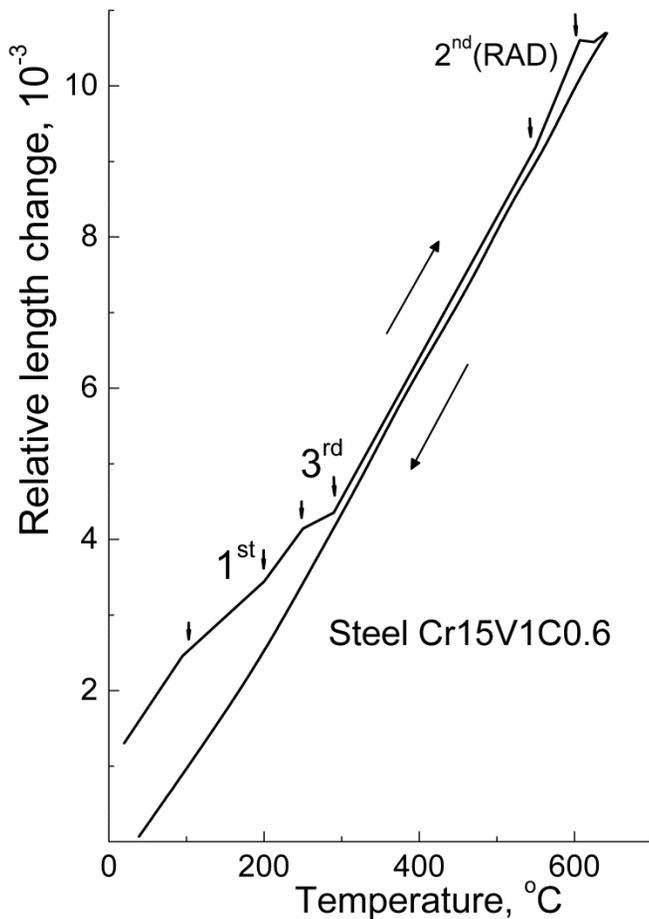
Scripta Materialia 1996;34:903.

Азот в аустенитной стали: →
после выделения нитрида хрома.

M. Kikuchi et al. Metall Transactions
1974;15:1520.



Равновесные вакансии в пересыщенных твёрдых растворах внедрения на основе железа



Выделение карбидных фаз при нагреве закалённой стали: ϵ -карбид (1-е превращение) и реакция $\epsilon \rightarrow \theta$ -карбид (3-е превращение).

Объёмный эффект 3-го превращения превышает различие удельных объёмов ϵ и θ .

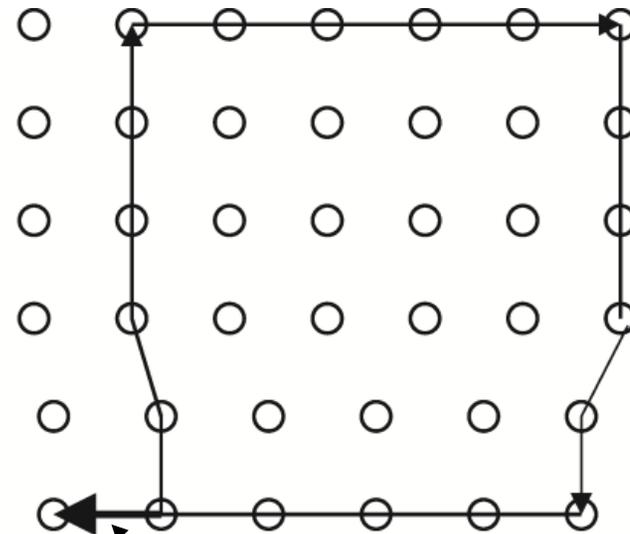
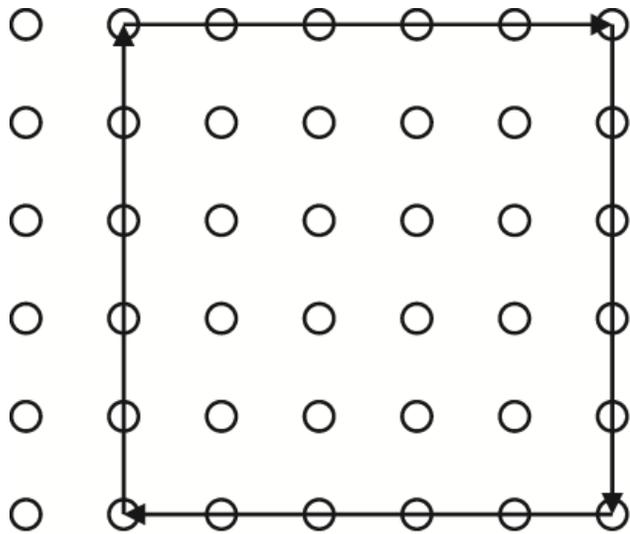
Причина. Атомы С повышают равновесную концентрацию вакансий. Освободившиеся после выделения цементита вакансии становятся неравновесными и удаляются из твёрдого раствора, увеличивая объёмный эффект 3-го превращения.

II. Линейные дефекты:

- 1) общее определение дислокаций (контур Бюргерса), типы дислокаций;
- 2) энергия дислокаций, силы, действующие на дислокацию;
- 3) пересечение дислокаций, тройные узлы, зарождение дислокаций.
- 4) распределение дислокаций в плоском скоплении: формула Эшелби-Франка-Набарро;
- 5) Взаимодействие дислокаций с примесными атомами.
- 6) Строение малоугловых и большеугловых границ зёрен,.

Дислокации, их типы

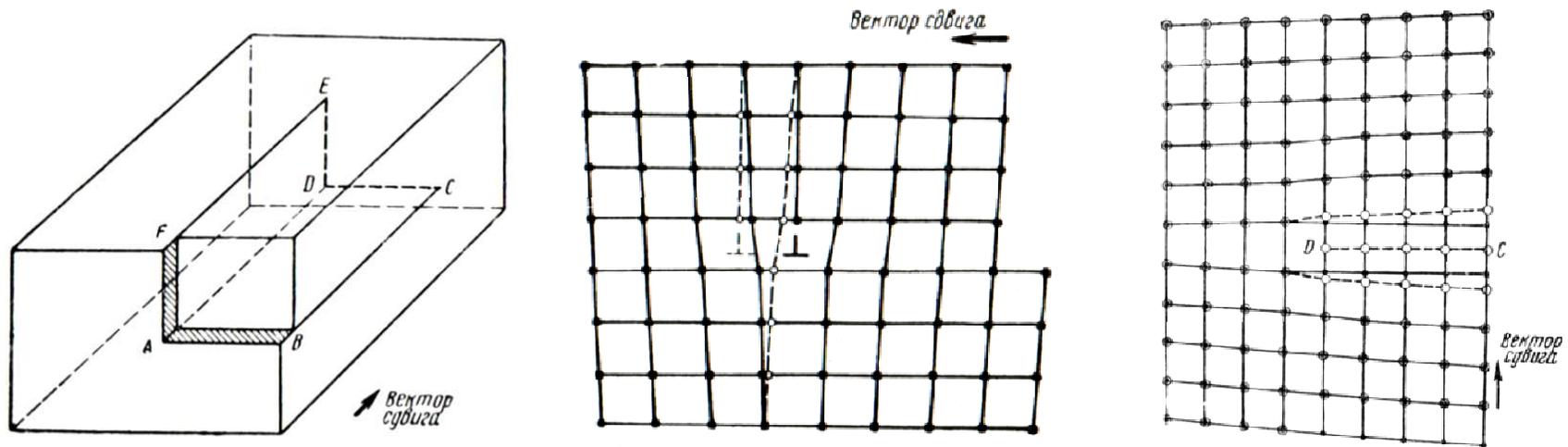
Дислокацией называется линейный дефект, контур Бюргерса вокруг которого **незамкнут**.



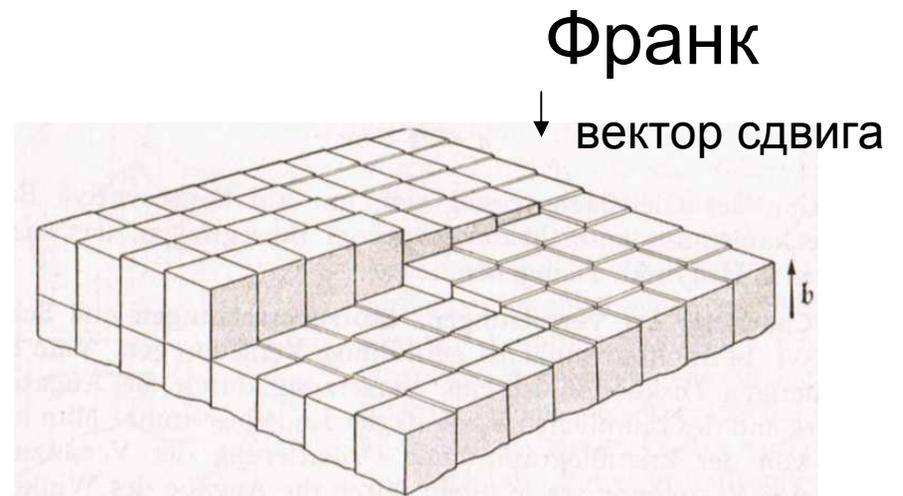
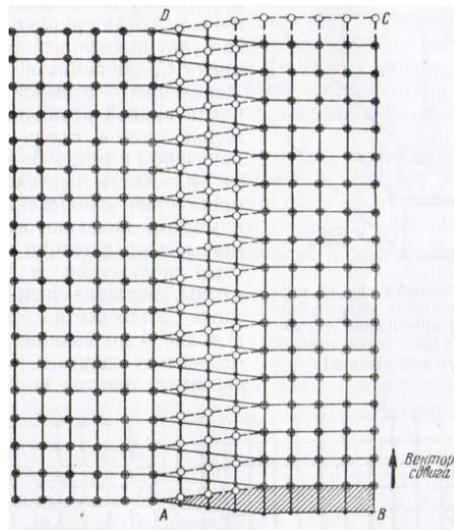
Вектор
Бюргерса

Этим свойством дислокация отличается от цепочки вакансий.

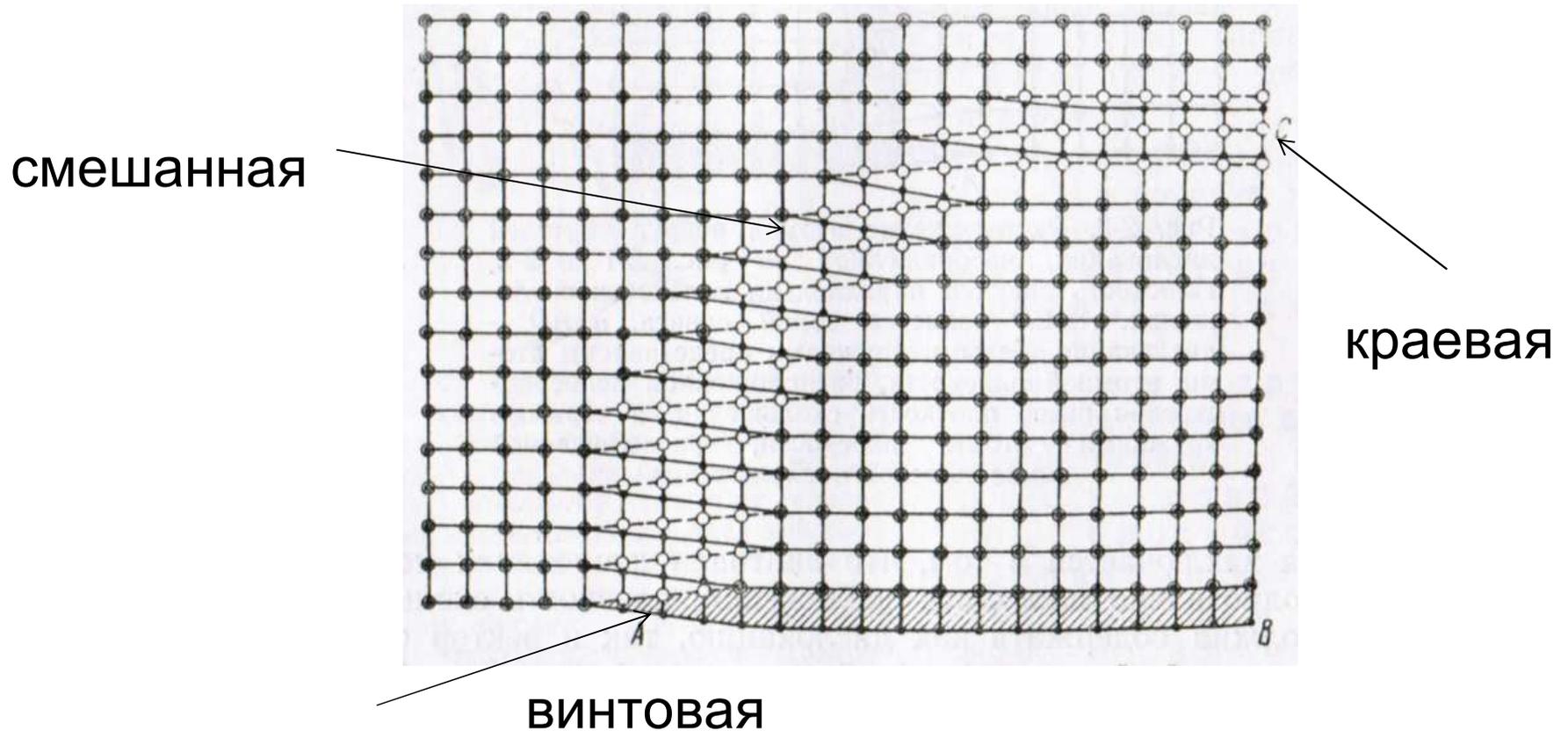
Краевая дислокация (edge dislocation)



винтовая дислокация (screw dislocation)



Смешанная дислокация

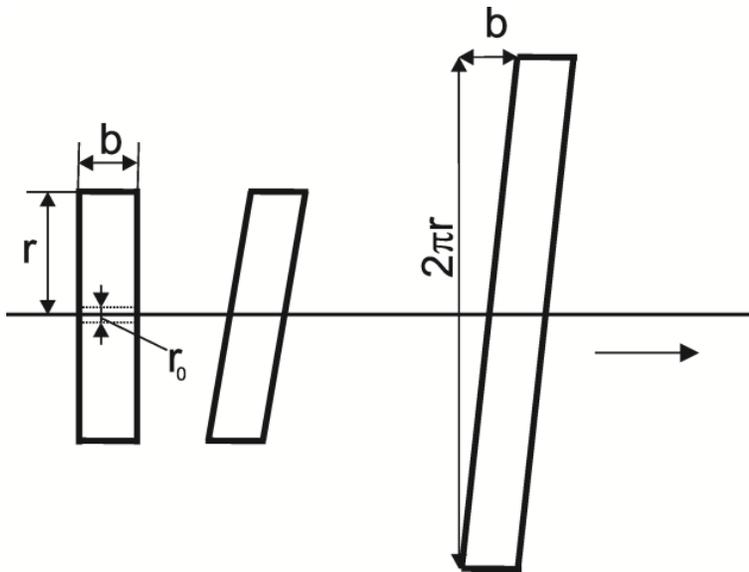


В краевой дислокации её линия и направление вектора Бюргера определяют плоскость скольжения.

Винтовая дислокация может скользить по любой плоскости.

Энергия дислокаций

Энергия винтовой дислокации. Исключим из рассмотрения энергию ядра дислокации (зона радиусом r_0), где атомы существенно смещены и теория упругости неприменима.



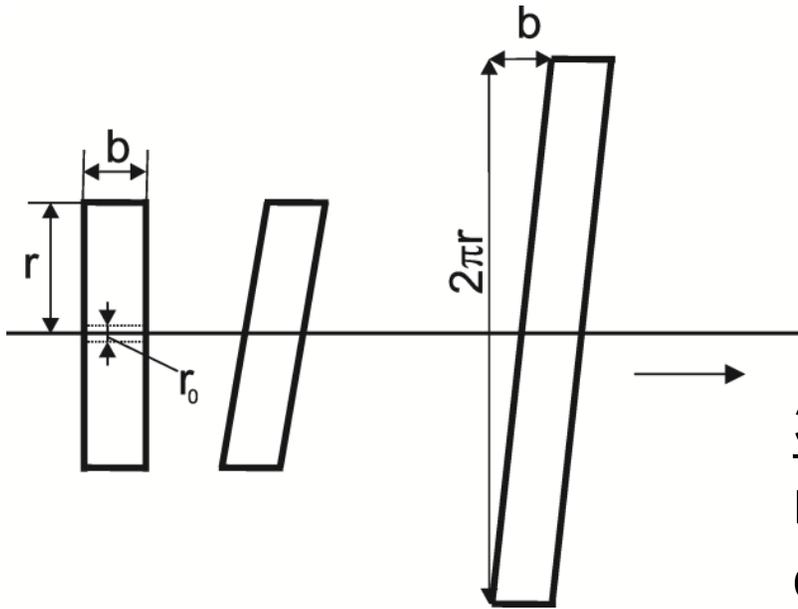
Анализируется ситуация на некоем расстоянии r от ядра.

Рассмотрим тонкое кольцо радиусом r и шириной b , окружающее винтовую дислокацию с вектором Бюргерса b .

Поле напряжений винтовой дислокации исказит кольцо и закрутит его в спираль.

Каждый конец спирали сместится на величину $b/2$.

В развёрнутом положении эта полоса длиной $2\pi R$ окажется параллелограммом, и сдвиг на расстоянии $2\pi R$ будет равен вектору Бюргерса b .



Деформация на расстоянии r
равна $\varepsilon = b/2\pi r$.

Касательное напряжение:
 $\tau = G(b/2\pi r)$.

Энергия деформации:

пусть сила, действующая на
отрезке l , возрастает от 0 до P и
вызывает абсолютное смещение Δl .

Энергия деформации равна работе $E_{\text{strain}} = \frac{1}{2} P \Delta l$,
где $\frac{1}{2} P$ – среднее значение силы.

Плотность энергии деформации δE , т.е. энергия деформации
на единицу объёма,

$$\delta E = \frac{\frac{1}{2} P \Delta l}{V} = \frac{\frac{1}{2} P \Delta l}{Fl} = \frac{1}{2} \tau \varepsilon$$

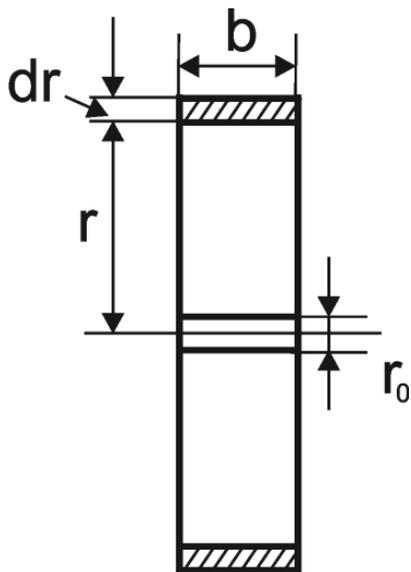
где τ - напряжение, ε - деформация, V – объём, равный Fl .

Подставим значения τ и ε :

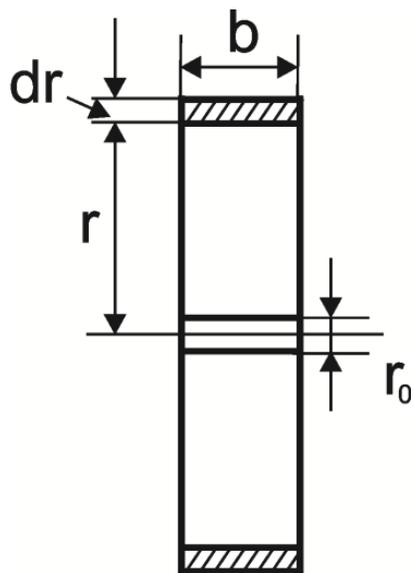
$$\delta E = \frac{1}{2} G \frac{b}{2\pi r} \cdot \frac{b}{2\pi r} = \frac{1}{2} G \left(\frac{b}{2\pi r} \right)^2.$$

Чтобы определить энергию в элементарном объёме вокруг дислокации, выделим в этом объёме полый цилиндр с внешним радиусом $r+dr$ и внутренним радиусом r .

Деформация в этом цилиндре $b/2\pi r$, объём цилиндра $2\pi r dr$, а энергия деформации в цилиндре:



$$E = \frac{1}{2} G \left(\frac{b}{2\pi r} \right)^2 \cdot 2\pi r dr$$



Полная энергия деформации E_{screw} в элементарном объёме вокруг винтовой дислокации, представляющем полый цилиндр, ограниченный внешним радиусом $R = r + dr$ и внутренним радиусом r_0 , равна:

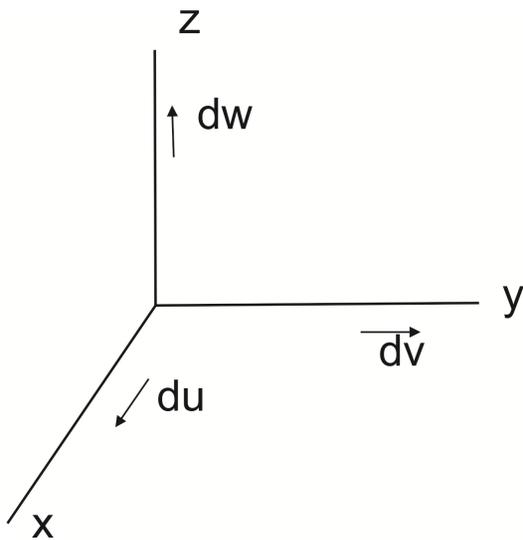
$$E_{\text{screw}} = \int_{r_0}^R \frac{1}{2} G \left(\frac{b}{2\pi r} \right)^2 \cdot 2\pi r dr = \frac{Gb^2}{4\pi} \int_{r_0}^R \frac{dr}{r} = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0}$$

Логарифмическая зависимость энергии от расстояния определяет **дальнодействующий характер напряжений вокруг дислокации.**

Отсюда следует, что любая дислокация оказывает влияние на другие дислокации в кристалле.

Энергия краевой дислокации. Отличие от винтовой дислокации состоит в том, что поле напряжений не обладает такой простой симметрией: над плоскостью скольжения – сжатие, под плоскостью – растяжение.

Для расчёта принимается модель плоской деформации, т.е. $w = 0$, $(du/dz) = (dv/dz) = 0$.



$$E_{edge} = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0}$$

ν - коэффициент Пуассона

Контрольные оценки

Зададимся пределами интегрирования $R = 1$ см и $r_0 = 5 \cdot 10^{-8}$ см.

Расстояние от ядра дислокации r_0 , на котором применима линейная теория упругости, равно примерно межатомному расстоянию.

Пусть R - радиус кристалла, содержащего одну дислокацию.

Разумные значения: $G \approx 50$ Гн·м² ($5 \cdot 10^{11}$ дн·см²),
 $b \approx 3 \cdot 10^{-8}$ см.

Отсюда значение энергии деформации на единицу длины дислокации $\Gamma = 2$ ндж/м ($2 \cdot 10^{-4}$ эрг/см) или $6 \cdot 10^{-19}$ дж ($6 \cdot 10^{-12}$ эрг) на атомный промежуток.

Γ - удельная энергия дислокации (**линейное натяжение**).

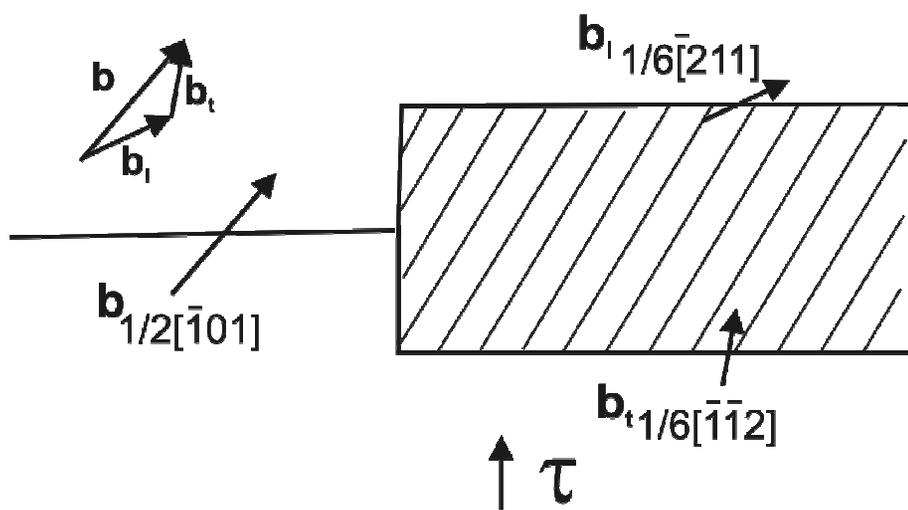
Линейное натяжение дислокации:

$$\Gamma \approx (Gb^2/4\pi)/\log(\mathcal{R}/5b),$$

\mathcal{R} - радиус кривизны дислокации.

Квадратичная зависимость энергии дислокации от величины вектора Бюргерса предопределяет **расщепление дислокаций**.

на частичные дислокации с меньшими векторами Бюргерса, соответствующими расстояниям между ближайшими атомами.



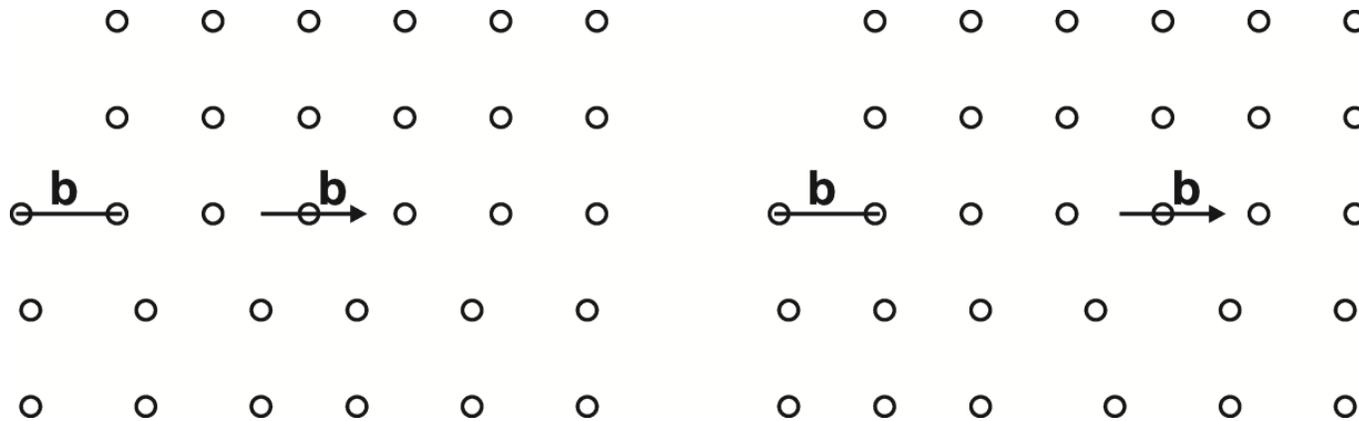
$$\mathbf{b} = \mathbf{b}_l + \mathbf{b}_t$$

$$b_l^2 + b_t^2 = b^2 + Q_{sfe}$$

← Дефект упаковки
(stacking fault)

Действие приложенных напряжений на дислокацию (Формула Пича-Кёлера)

Краевая дислокация длиной L с вектором Бюргерса \mathbf{b} под действием силы F_L перемещается на величину \mathbf{b} по плоскости скольжения. Площадь, на которой произошёл сдвиг $\mathbf{s} = \mathbf{b}L$.



Затраченная энергия $W = \tau \mathbf{s} \mathbf{b} = \tau \mathbf{b}^2 L$.

$$F_L = \frac{\partial W}{\partial x} = \frac{\partial W}{\partial b} = \tau \mathbf{b} L$$

Сила, действующая на единицу длины, $\mathbf{F} = \tau \mathbf{b}$.

Силы изображения

В отсутствие внешнего воздействия, на дислокацию действуют виртуальные силы: изменение свободной энергии кристалла при движении дислокации.

В физике такое явление называется **самодействием**.

Энергия винтовой дислокации, параллельной свободной поверхности, зависит от расстояния до этой поверхности l следующим образом:

$$E_{screw} = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \frac{\alpha l}{b} ,$$

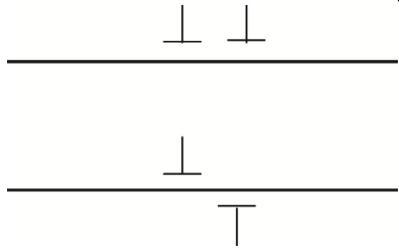
$r_0 \approx b$, $\alpha \approx 4$ отражает дискретную структуру кристалла, т.е. его прерывность и анизотропность, L – длина кристалла.

Сила, действующая на единицу длины дислокации, равна:

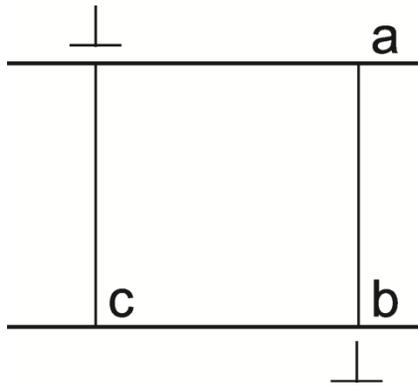
$$\frac{F}{L} = \frac{\partial E}{\partial l} = \frac{Gb^2}{4\pi l} .$$

Эта сила стремится вытолкнуть дислокацию к поверхности.

Взаимодействие дислокаций

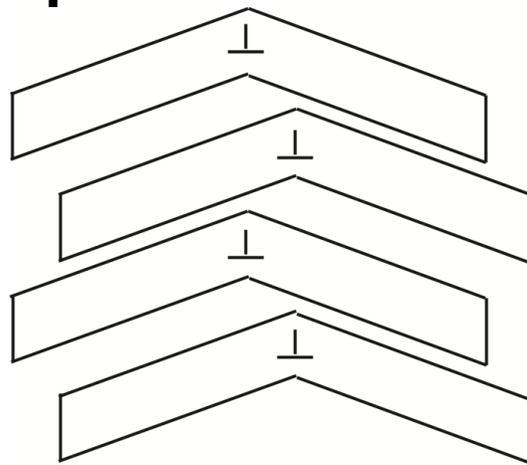
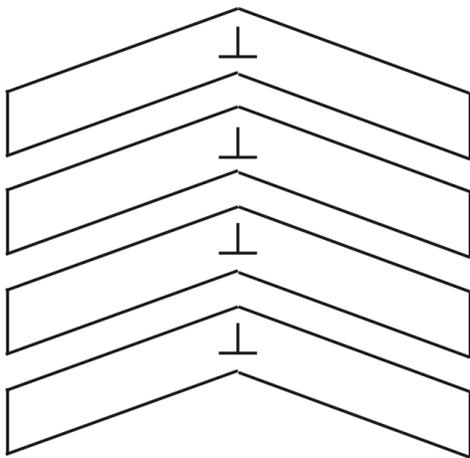


Лежащие в одной плоскости одноименные дислокации отталкиваются, разноименные — притягиваются.



Лежащие в параллельных плоскостях одноименные дислокации отталкиваются, если $ab \ll bc$.

Если $ab \gg bc$, одноименные дислокации притягиваются и стремятся расположиться одна под другой.



Причина — низкая симметрия поля напряжений вокруг краевой дислокации.

Энергия уменьшается при образовании вертикальных стенок из дислокаций - дислокационных границ наклона.

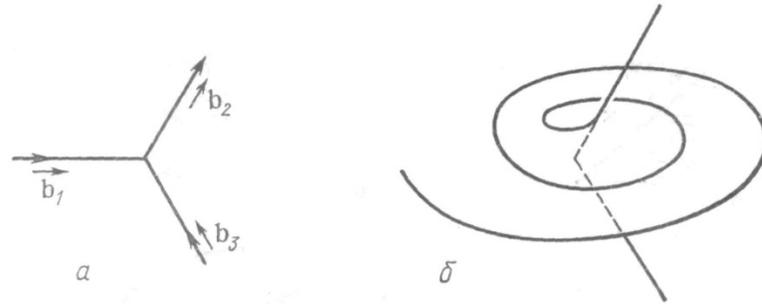
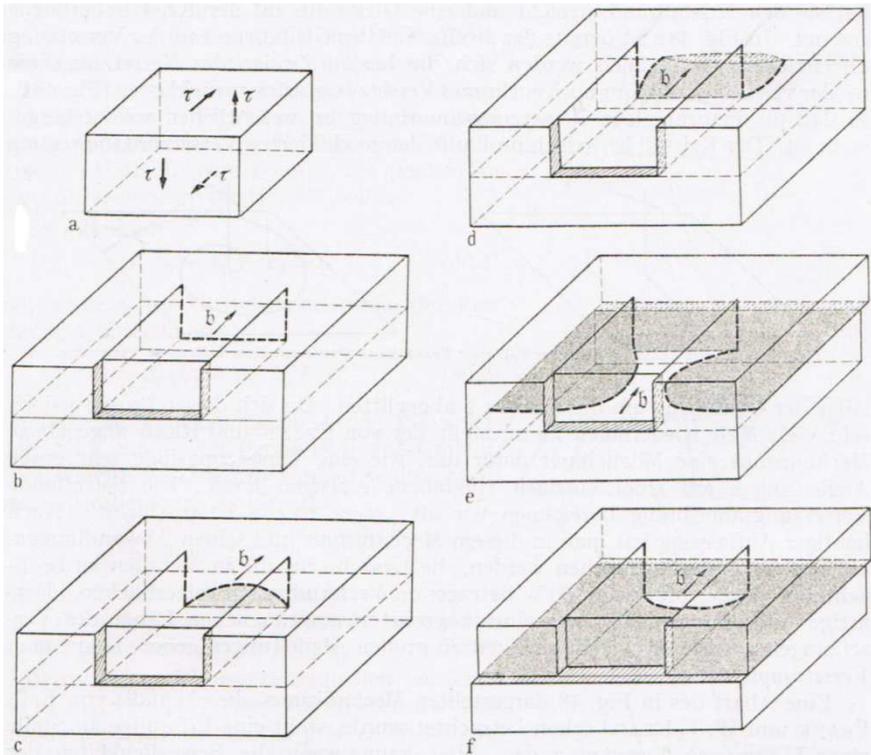
Стенки из винтовых дислокаций - дислокационные границы кручения.

Этот процесс имеет место при нагреве деформированных металлов и называется **полигонизацией**: хаотическое скопление дислокаций превращается в полигональную структуру.

В процессе полигонизации дислокации противоположного знака в одной плоскости или в предельно близких плоскостях аннигилируют.

Зарождение дислокаций

источник Франка-Рида



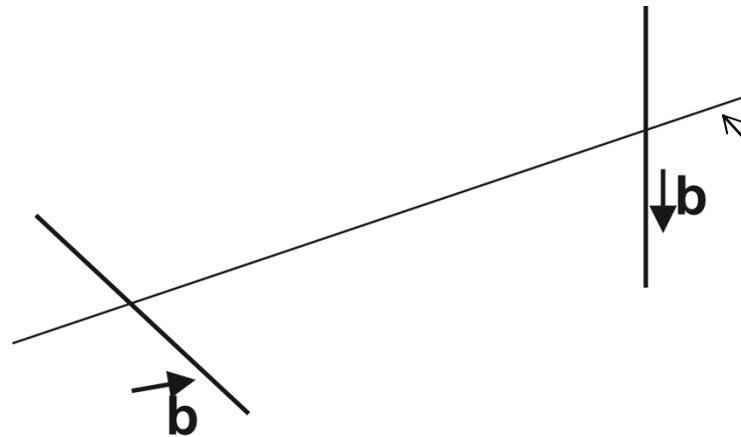
Полюсный механизм:
зарождение
геликоидальных
дислокаций

Источник излучает дислокации до тех пор, пока суммарное напряжение отталкивания одноименных дислокаций не сравняется с приложенным.

Пересечение дислокаций

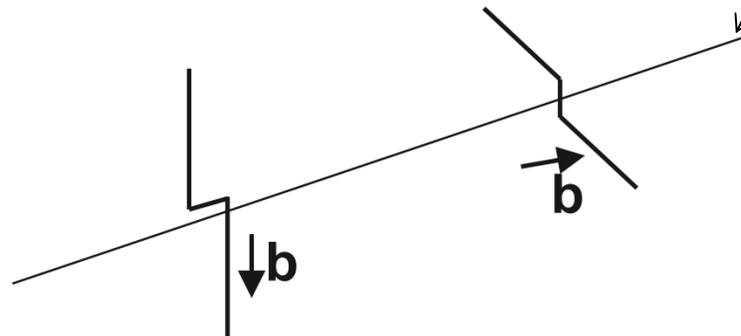
При пересечении дислокаций на каждой из них образуется порог (jog), направление и величина которого совпадают с таковыми для вектора Бюргерса пересекаемой дислокации.

до
пересечения



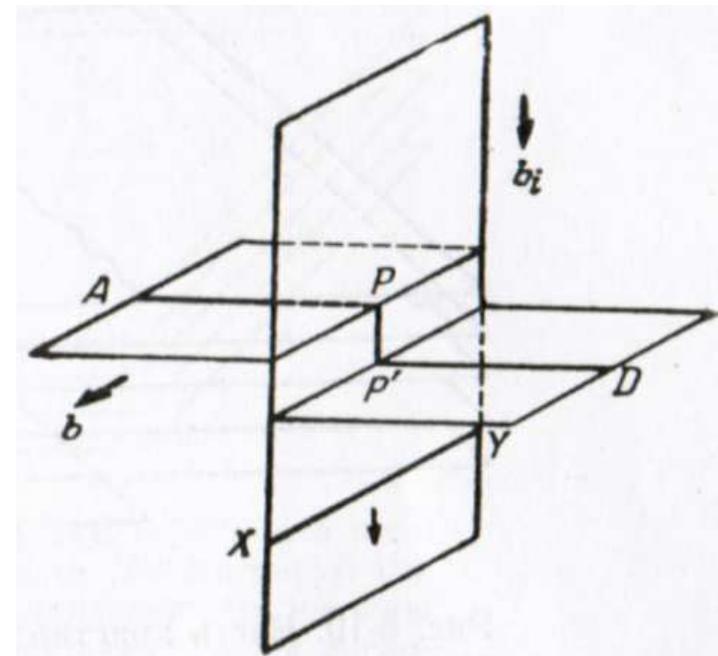
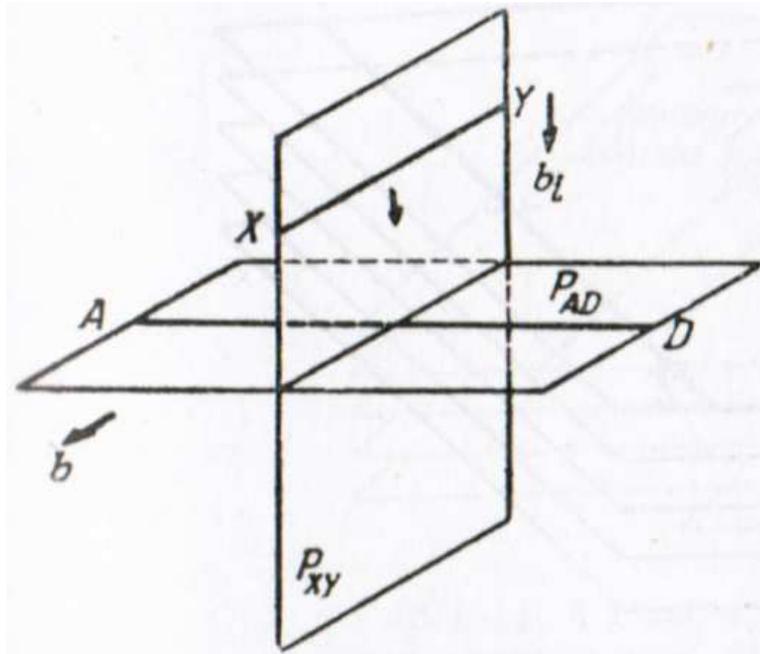
Линии
пересечения
плоскостей
скольжения

после
пересечения



Пересечение двух краевых дислокаций

Для простоты выбраны ортогональные плоскости и дислокации

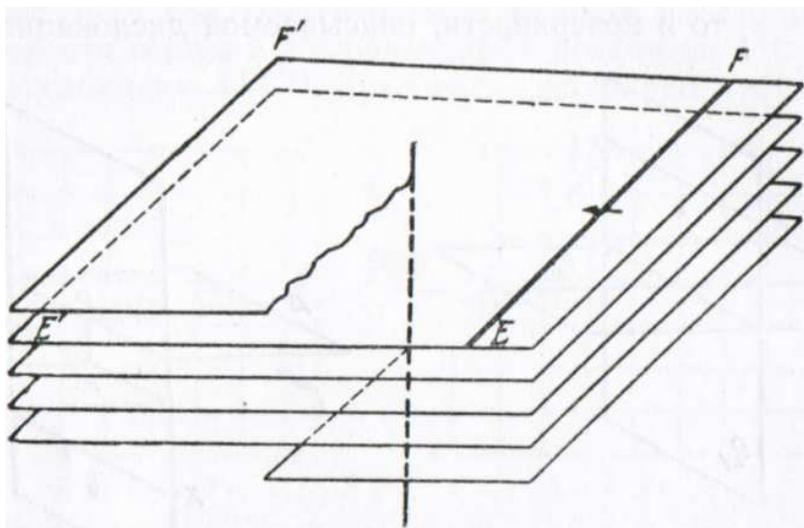


Движущаяся краевая дислокация перерезает пересекаемую плоскость, образуя на ней выступ величиной в вектор Бюргерса.

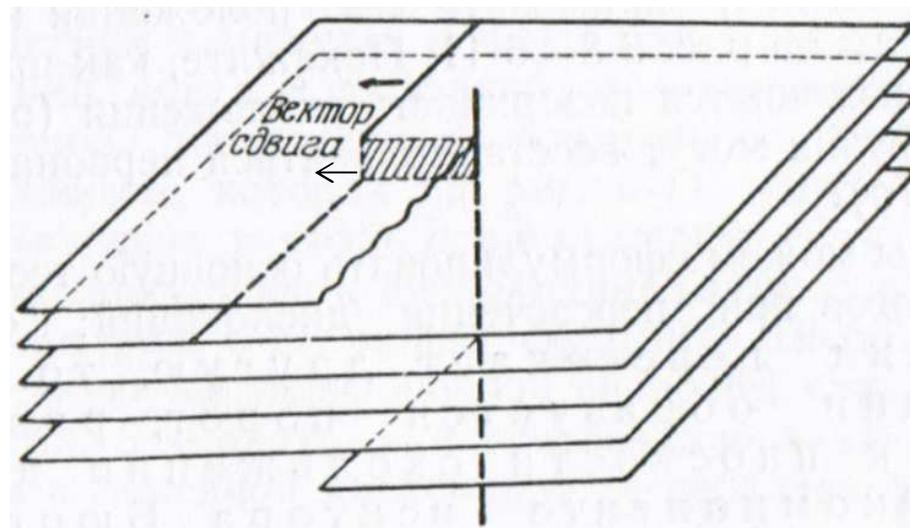
На пересекаемой дислокации образуется порог.

Пересечение краевой и винтовой дислокаций

до пересечения



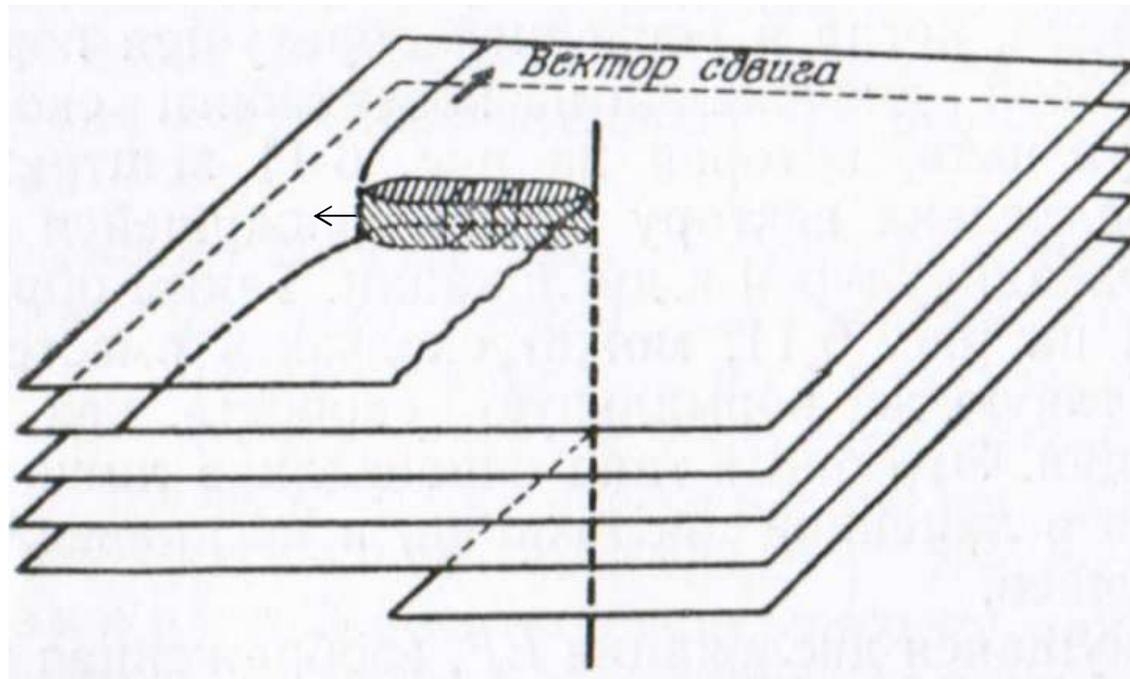
после пересечения



После пересечения на движущейся краевой дислокации образовался порог, равный по величине и направлению вектору Бюргерса винтовой дислокации.

Однако он является краевой дислокацией и потому движется **консервативно** вместе с основной дислокацией.

Пересечение двух винтовых дислокаций



Пересечение винтовых дислокаций сопровождается излучением точечных дефектов, поскольку порог является краевой дислокацией и его скольжение требует удаления атомов из края лишней полуплоскости.

Дислокационные реакции

Если пересекаются две дислокации с произвольными векторами Бюргерса \mathbf{b}_1 и \mathbf{b}_2 , может образоваться третья дислокация с вектором Бюргерса \mathbf{b}_3 равным векторной сумме двух исходных дислокаций:

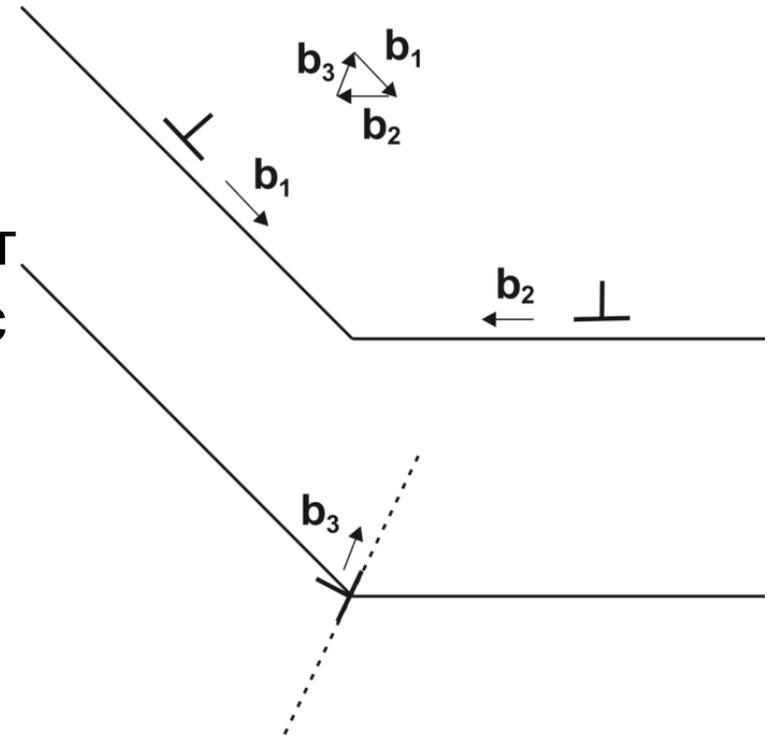
$$\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 = \mathbf{b}_3.$$

Энергия дислокации на единицу длины пропорциональна $G\mathbf{b}^2$.

Энергетический баланс для этой реакции:

$$b_1^2 + b_2^2 = b_3^2 + Q,$$

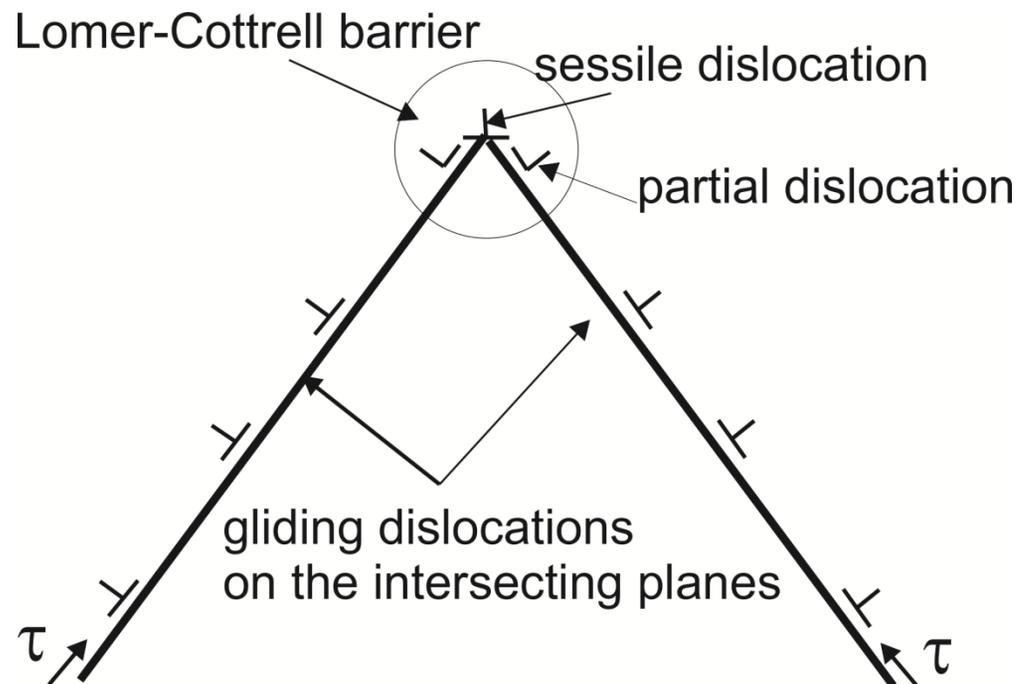
где Q - выигрыш в энергии.



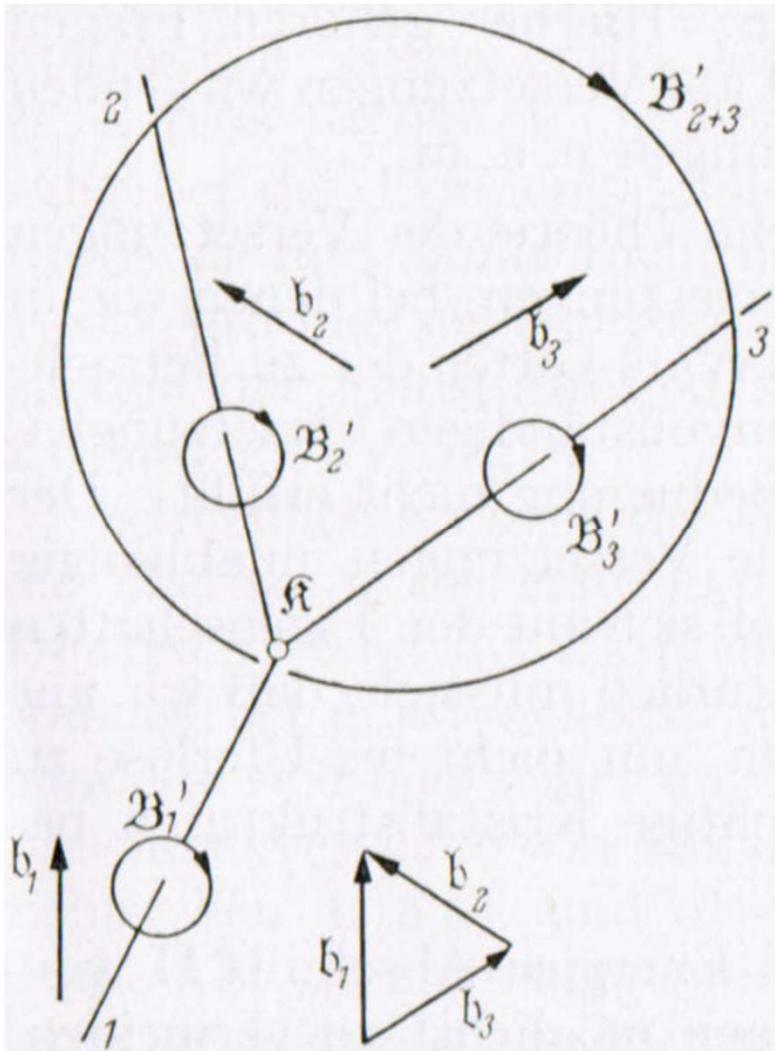
Особенность пересечения дислокаций в ГЦК кристаллах

Скольжение по пересекающимся плоскостям $\{111\}$ приводит к образованию сидячей вершинной дислокации, запирающей скольжение.

Барьер Ломер-Коттрелла: вершинная дислокация + два дефекта упаковки. Мощный фактор упрочнения.



Тройные дислокационные узлы, сетка Франка



Пересечение трёх дислокаций образует тройной узел (triple node).

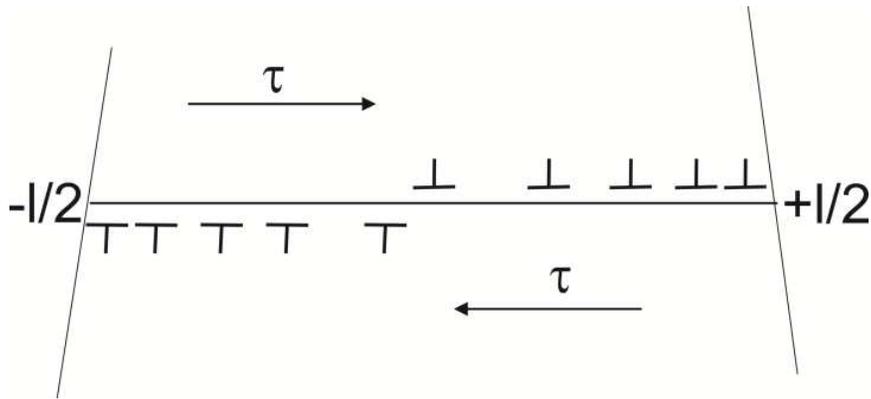
Тройные дислокационные узлы неподвижны, поскольку суммарный вектор Бюргерса равен нулю:

$$\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3 = 0$$



Сетка Франка в сплаве на основе титана

Распределение дислокаций в плоском скоплении (pile-ups), формула Эшелби-Франка-Набарро



Равновесное скопление дислокаций длиной l , образованное источником Франка-Рида, заблокировано препятствиями.

db/b – число дислокаций на отрезке dx .

Плотность дислокаций:

$$n(x) = \pm \frac{1}{b} \frac{db}{dx},$$

$n(x)dx$ - число дислокаций на участке между x и $x+dx$.

Сила отталкивания между одноименными дислокациями

$$F = \frac{Gb^2}{2\pi(1-\nu)r}$$

r – расстояние между дислокациями.

Сила, оказываемая приложенным напряжением, и силы взаимодействия между дислокациями должны уравниваться:

$$\tau b = \frac{Gb^2}{2\pi(1-\nu)} \int_{-l/2}^{l/2} \frac{n(x') dx'}{x' - x}, \quad -\frac{l}{2} \leq x' \leq \frac{l}{2}.$$

Введём переменную $\eta = \frac{2x}{l}$ и, соответственно, определим функцию $f(\eta)$ как

$$f(\eta) = n(x) = n\left(\frac{l\eta}{2}\right).$$

Перепишем выражение для равновесия сил:

$$\frac{2(1-\nu)\tau}{Gb} = \frac{1}{\pi} \int_{-1}^{+1} \frac{f(\eta') d\eta'}{\eta' - \eta}, \quad -1 \leq \eta' \leq +1$$

Учитывая, что $\frac{2(1-\nu)\tau}{Gb}$ является константой, введём её

под знак интеграла

$$\frac{1}{\pi} \int_{-1}^{+1} \frac{f(\eta') Gb}{2(1-\nu)\tau} \frac{d\eta'}{\eta' - \eta} = 1$$

Функция $f(\eta)$ может быть найдена через полином Чебышева:

$$T_n(x) = \cos(n \arccos x) = x^n - \binom{n}{2} x^{n-2} (1-x^2) + \binom{n}{4} x^{n-4} (1-x^2)^2 - \dots$$

Воспользуемся полиномом первого порядка $T_1(\eta) = \eta$. Этот полином выражается через определённый интеграл:

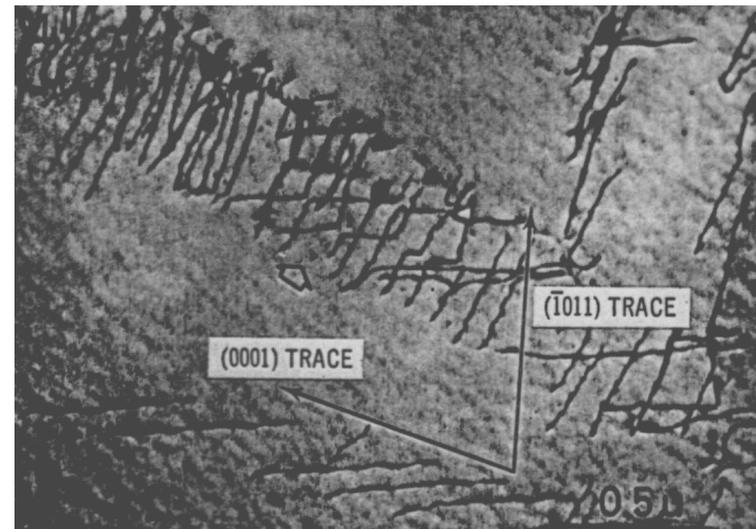
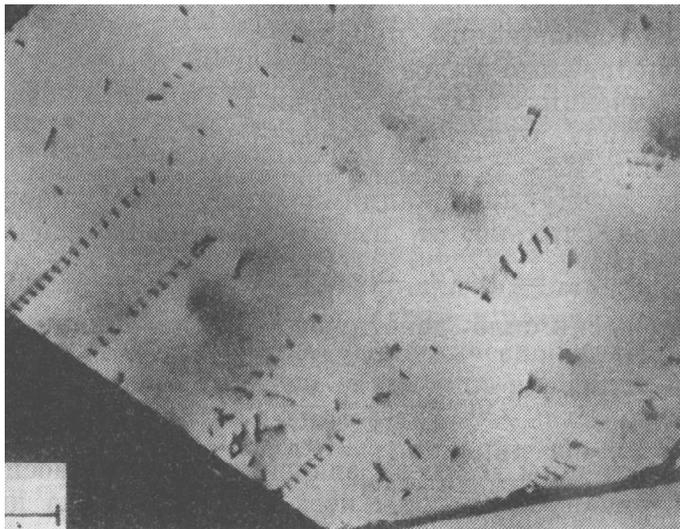
$$\frac{1}{\pi} \int_{-1}^{+1} \frac{T_1(\eta')}{\sqrt{1-\eta'^2}} \frac{d\eta'}{\eta' - \eta} = 1 \qquad \frac{1}{\pi} \int_{-1}^{+1} \frac{f(\eta') Gb}{2(1-\nu)\tau} \frac{d\eta'}{\eta' - \eta} = 1$$

Из равенства интегралов делается вывод о равенстве подынтегральных выражений, и

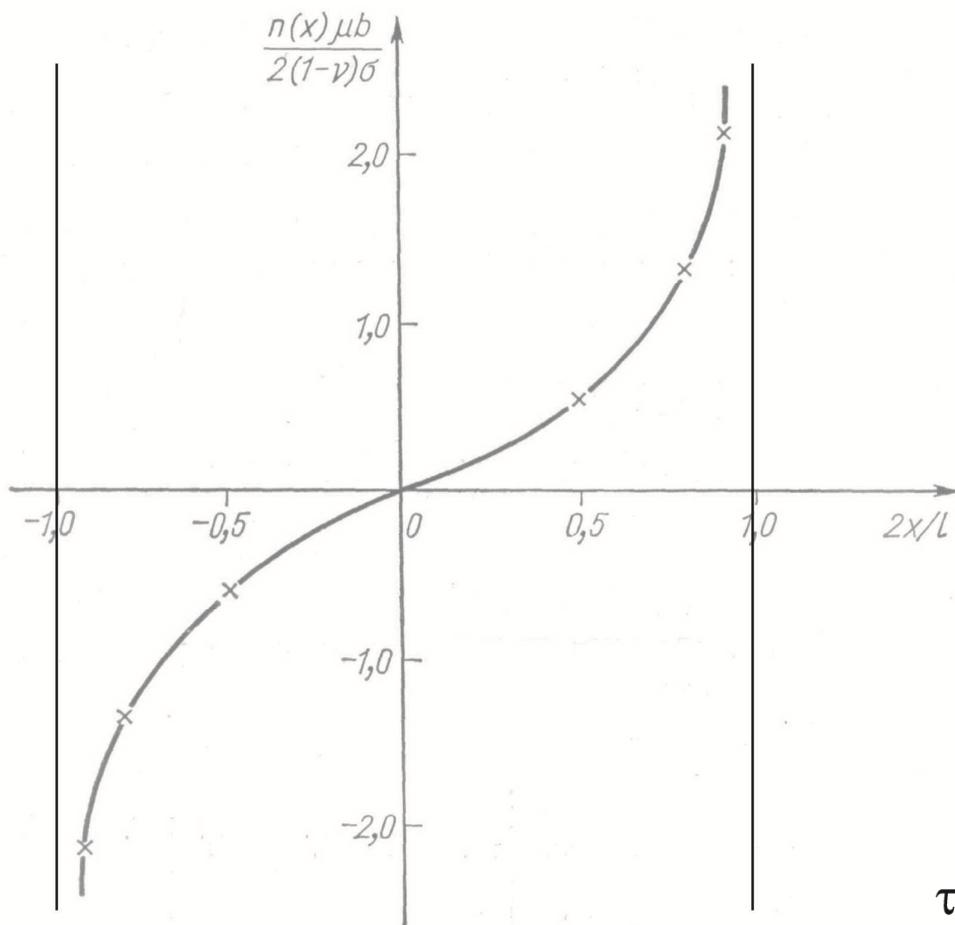
$$f(\eta) = \frac{2(1-\nu)\tau}{Gb} \cdot \frac{T_1(\eta)}{(1-\eta^2)^{1/2}} = \frac{2(1-\nu)\tau}{Gb} \cdot \frac{\eta}{(1-\eta^2)^{1/2}}$$

Возвращаясь к x , получаем выражение для равновесного распределения дислокаций в плоском скоплении:

$$n(x) = \frac{2(1-\nu)\tau}{Gb} \cdot \frac{x}{[(l/2)^2 - x^2]^{1/2}}$$

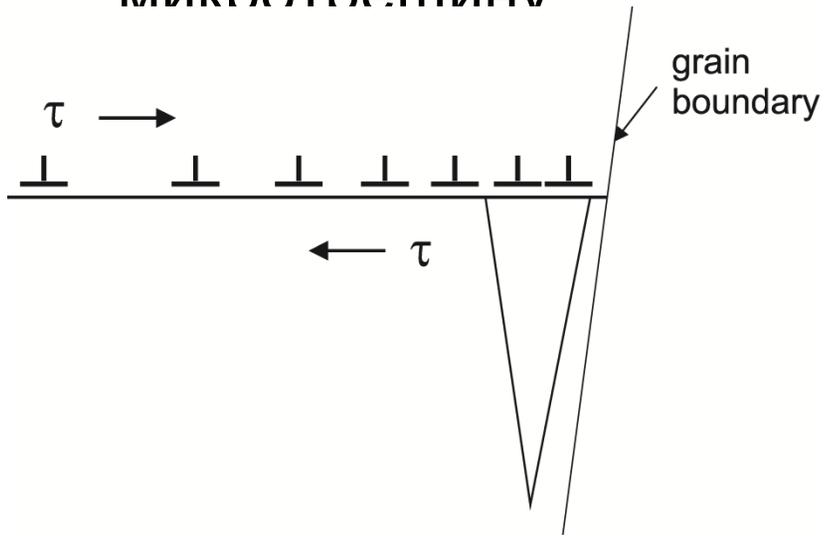


В присутствии напряжений, распределение дислокаций отличается от расчетного.



Полученная функция имеет асимптоты при $(2x/l) = 1$.

При достаточно большом τ плотность дислокаций у препятствия может быть настолько большой, что ядра дислокаций сливаются в микроотрешинки



$$\tau_L = n\tau$$

Взаимодействие дислокаций с примесными атомами

1. Упругое взаимодействие. Cottrell and Bilby, 1949.

Пространство под краевой дислокацией имеет свободный объём. Атмосфера Коттрелла:

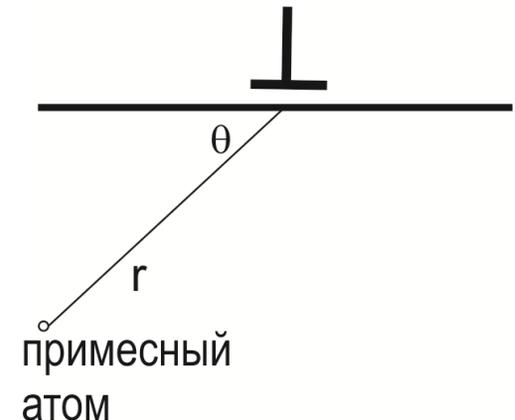
$$c = c_0 \exp\left(\frac{\beta \sin \theta}{rkT}\right), \quad c_{disl} = c_0 \exp\frac{H_b}{kT}$$

c – концентрация атомов в атмосфере на расстоянии r от ядра дислокации,

c_0 – концентрация в матрице,

θ - угол между вектором Бюргерса и линией, соединяющей ядро дислокации с примесным атомом,

β - соотношение атомных объёмов .



Энтальпия связи для атмосферы Коттрелла в металлах $H_b \sim 0.8 \text{ eV}$. Cocharadt, Schoeck, Widersich, 1955: тот же результат для винтовых дислокаций.

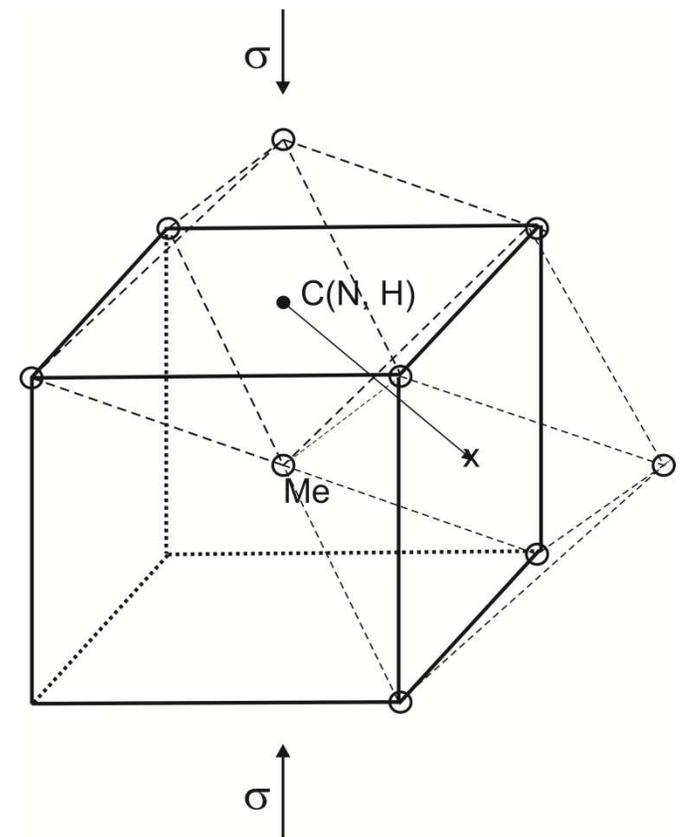
2. Взаимодействие упорядочения. Примесные атомы внедрения могут перераспределяться вблизи дислокации, совершая атомный прыжок в междоузлие, энергетически более выгодное в поле напряжений дислокации.

Это явление называется упорядочением Снука (Snoek).

Такое перераспределение внедрённых атомов повышает напряжение, необходимое для их движения.

Атмосфера Снука устанавливается мгновенно в отличие от атмосферы Коттрелла.

Энергия взаимодействия с дислокацией для атмосферы Снука $\sim 0.05-0.1$ eV.



3. Химическое взаимодействие.

В расщеплённых дислокациях чередование плоскостей в дефекте упаковки имеет иную последовательность, чем в основном кристалле:

Например, АВВВ в ГПУ решётке в сравнении с АВСАВС в ГЦК кристаллах.

Т.о., дефект упаковки в ГЦК кристалле имеет ГПУ кристаллическую решётку.

Растворимость примесных атомов в разных кристаллических структурах различна.

Соответствующие атмосферы называются атмосферами Сузуки.

Энтальпия связи дислокаций с атмосферой Suzuki ~ 0.3 eV. Взаимодействие линейно уменьшается с температурой.

4. Электрическое взаимодействие.

Краевая дислокация представляет собой ряд электрических диполей с избытком электронного заряда в зоне сгущения атомов над плоскостью скольжения и недостатком его в зоне разрежения под плоскостью скольжения .

Винтовые дислокации являются положительно заряженными трубками: в ядре винтовой дислокации электронов меньше, чем в окружающей кристаллической матрице.

Примесные атомы также несут некий эффективный заряд в кристалле. Таким образом, имеет место электростатическое взаимодействие между примесными атомами и дислокациями.

Количественные оценки ненадёжны.

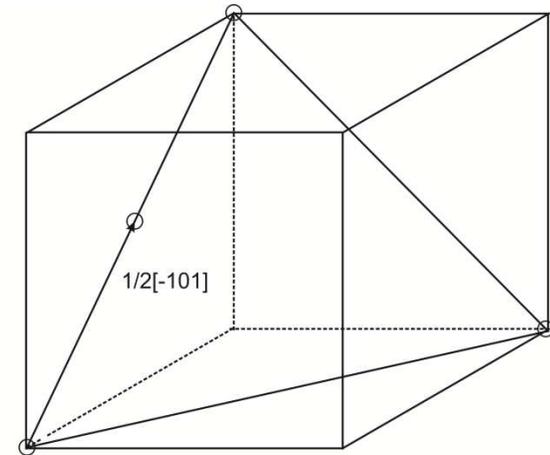
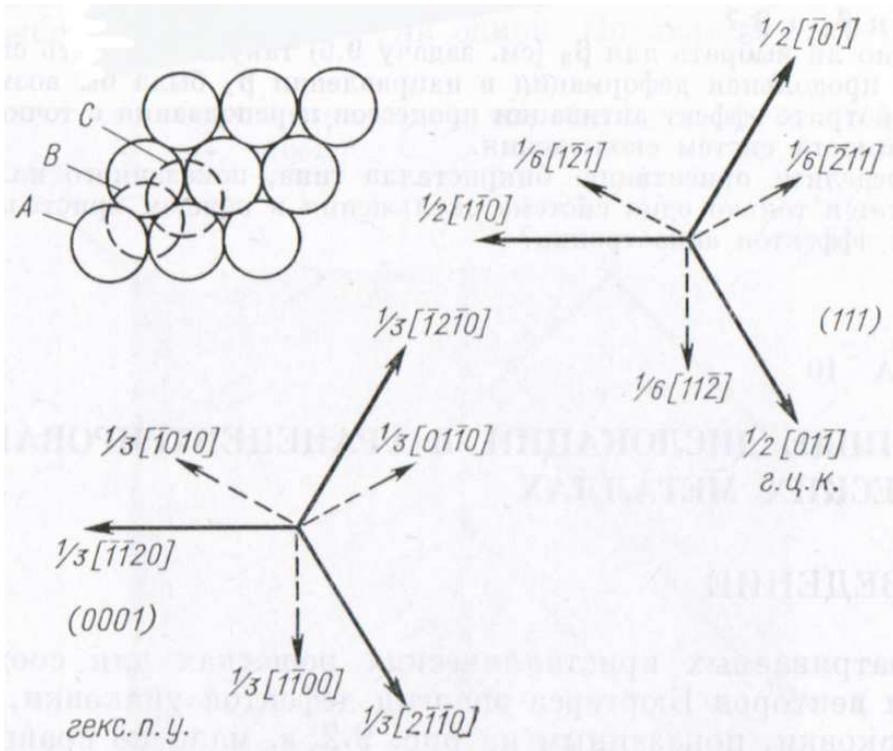
III. Планарные дефекты

- 1) дефекты упаковки и двойники, энергия дефекта упаковки, ЭДУ;
- 2) образование дефектов упаковки при сдвиге, скольжение расщеплённой дислокации;
- 3) влияние напряжений и кристаллографической текстуры на расщепление дислокаций;
- 4) корреляция между ЭДУ и электронной структурой;
- 5) понятие о дисклинациях.
- 6) границы зёрен и их свойства, строение малоугловых и большеугловых границ зёрен;
- 7) удаление дефектов: возврат и рекристаллизация.

Дефекты упаковки

Дислокации с векторами Бюргерса, равными межатомным расстояниям, обладают большой энергией, $\sim Gb^2$, и расщепляются на частичные дислокации + дефект упаковки. Дефект упаковки (stacking fault): нарушение укладки атомных плоскостей, т.е. ошибка в чередовании атомных плоскостей.

ГЦК структура:, плоскость $\langle 111 \rangle$



Второй слой укладывается в положение **B**, 3-й слой – в положение **C**.

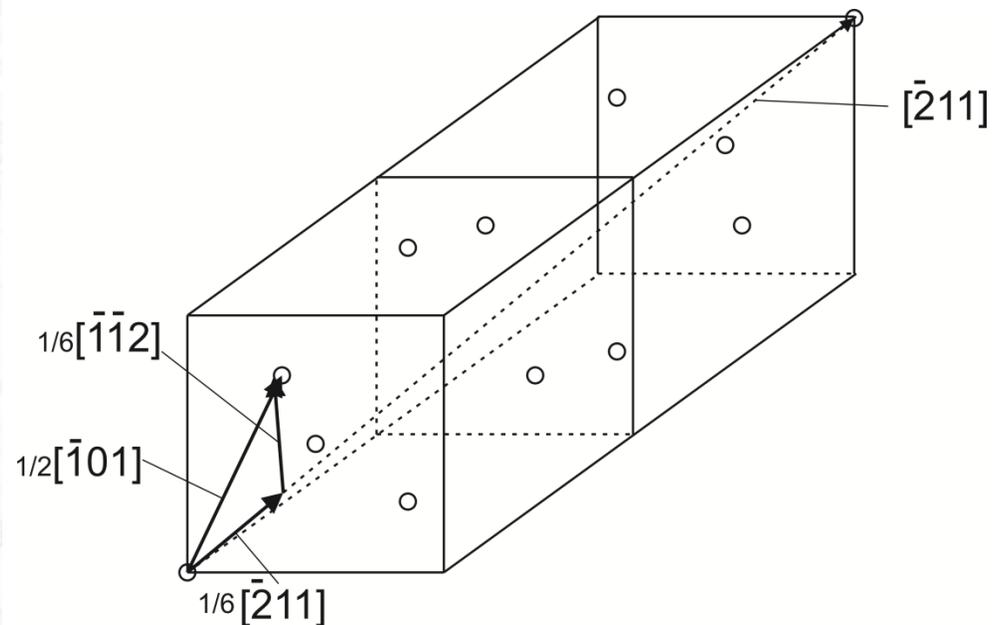
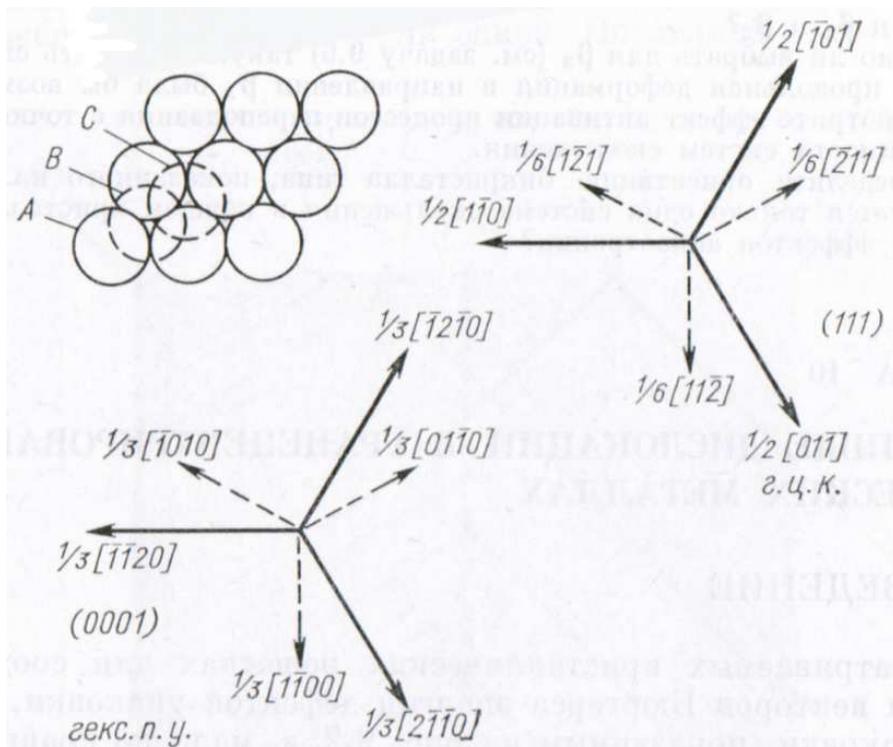
4-й слой - в положение **A**.

Чередование **ABCABC....**

Если третий слой уложить в положение **A**, получится также плотноупакованная структура с чередованием **ABABAB.....**, характерная для ГПУ структуры.

Кристаллографические направления в ГЦК и ГПУ структурах различны.

Числа 1/2, 1/6 – вектора сдвига в долях расстояния между атомами, окаймляющими элементарную ячейку.



Дефект упаковки в ГЦК структуре можно получить двояким образом. В дефекте типа вычитания удаляется один слой атомов из нормальной последовательности:

ABCAB | ABC

В дефекте типа внедрения в нормальную последовательность вставляется лишняя плоскость:

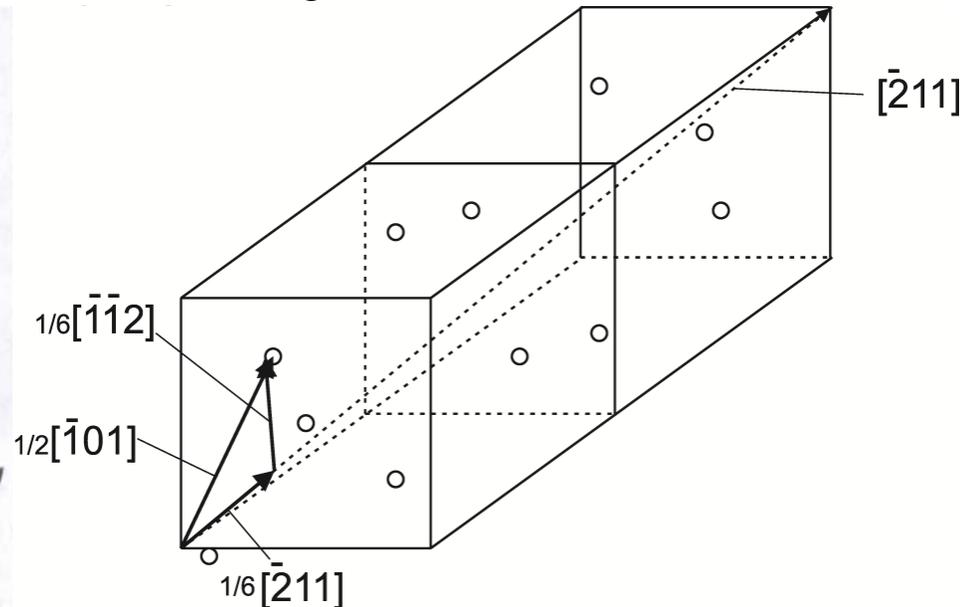
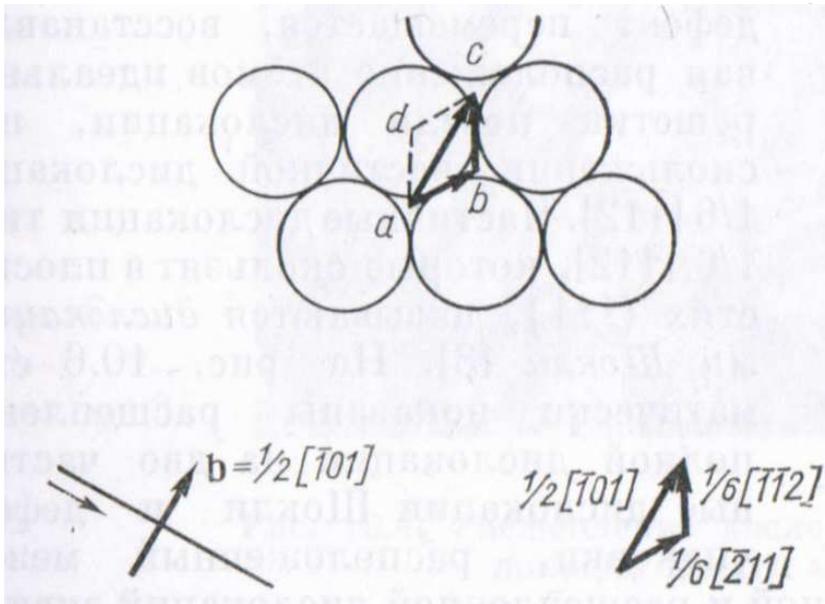
ABCBAVC

Энергия, вносимая в кристалл образованием дефекта упаковки, называется **энергией дефекта упаковки, ЭДУ (SFE)**.

ЭДУ зависит только от химического состава и характеризует термодинамическую стабильность материала.

В материалах с низкой энергией дефекта упаковки одна кристаллическая структура легко трансформируется в другую.

дефект упаковки и расщепление



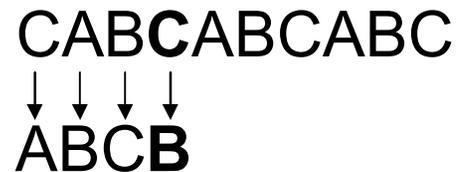
Дефекты упаковки в ГЦК структуре могут быть вызваны сдвигом плоскостей. Изображена упаковка в плоскости A (111). Если плоскость B вместе со всеми плоскостями над ней сместить на вектор $1/6[-211]$, плоскость B перейдёт в положение C и т.д. $C \rightarrow A$, $A \rightarrow B$ ABCABCA

$\downarrow \downarrow \downarrow$
CABCA

Таким образом, возникает последовательность плоскостей $ABCA \mid CABCA$ с дефектом упаковки вычитания.

Дефекты упаковки внедрения, двойники

Если плоскость **C** под плоскостью **A**, вместе со всеми плоскостями ниже её, сместить в направлении $1/6[-211]$:

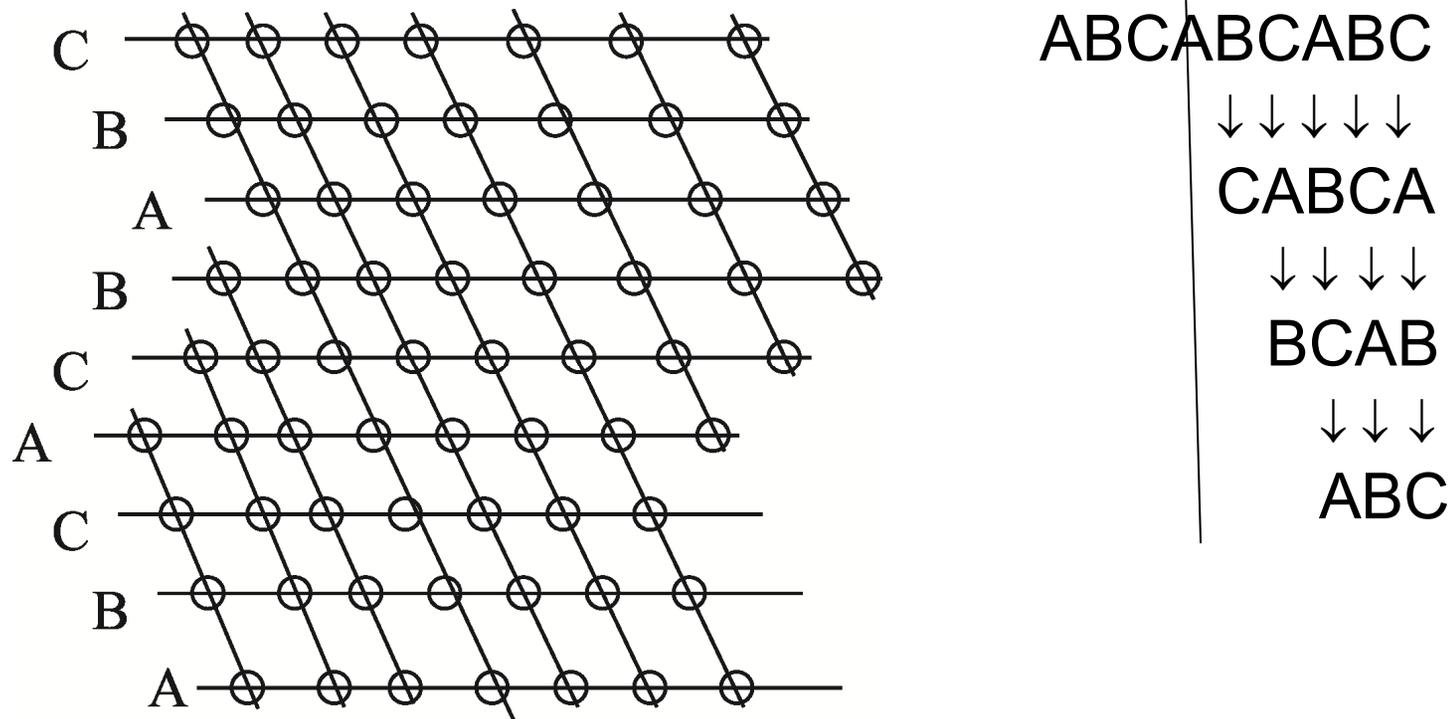


получим дефект упаковки внедрения: **A**BC**B**A BC A BC

Посредством аналогичных сдвигов можно также получить двойник.

Двойником называют область кристаллической структуры, чередование атомных плоскостей в которой зеркально симметрично их упаковке в основном кристалле относительно некоторой плоскости, называемой плоскостью двойникования.

Если смещение $1/6[-211]$, продолжить в каждой плоскости выше плоскости А:



образуется двойник **АСВА** с плоскостью двойникования А.

Типы и свойства двойников

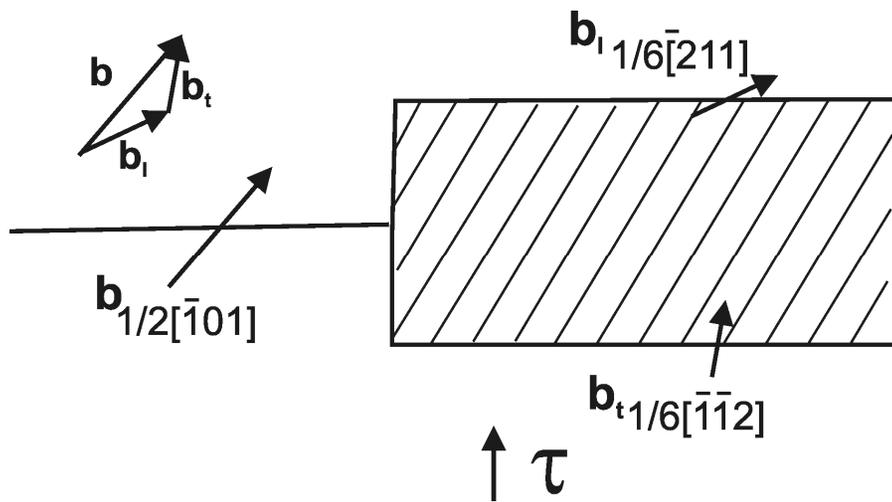
Двойники возникают также путём вращения относительно плоскости двойникования.

В когерентном двойнике сопряжение атомных плоскостей вдоль границы двойника идеально. В реальном (некогерентном) двойнике нестыковка плоскостей на границе компенсируется наличием дислокаций.

Напряжение двойникования обычно выше напряжения для скольжения дислокаций, и потому деформация двойникованием включается обычно при снижении температуры, когда уменьшается подвижность дислокаций. Аналогично влияет повышение скорости деформации.

Двойникование является основным механизмом бездиффузионных фазовых переходов.

Дефекты упаковки и частичные дислокации



Поскольку $\Gamma \sim Gb^2$, энергетически выгоден сдвиг из положения \mathbf{a} в положение \mathbf{c} двумя последовательными сдвигами \mathbf{ab} и \mathbf{bc} на расстояния $1/6[-211]$ и $1/6[-1-12]$.

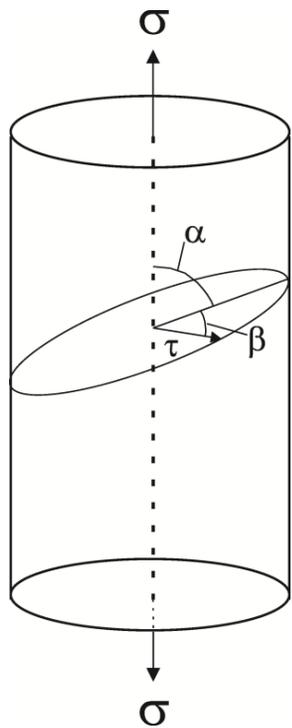
Т.о, полная дислокация с вектором Бюргерса $1/2[-101]$ расщепляется на две частичные дислокации $1/6[-211]$ и $1/6[-1-12]$.

Первый сдвиг создаёт дефект упаковки вычитания. Второй сдвиг ликвидирует этот дефект, возвращая ГЦК кристаллу нормальное чередование атомных плоскостей.

Вектор Бюргерса полной дислокации равен векторной сумме векторов Бюргерса двух частичных дислокаций.

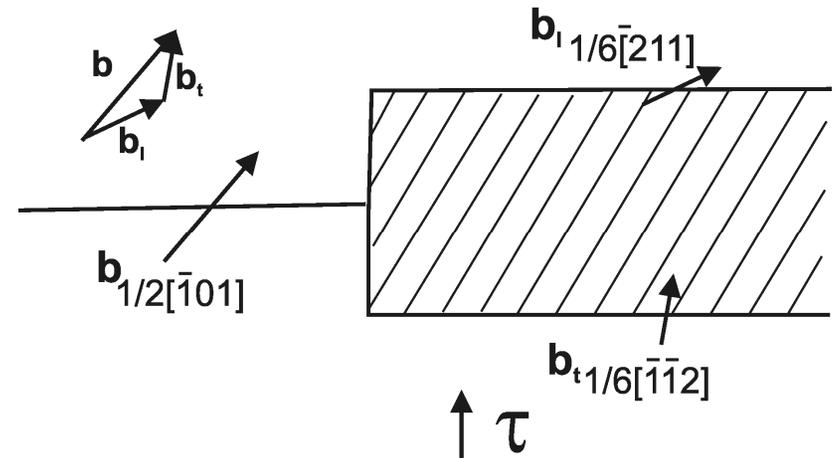
Расщепление дислокаций в присутствии напряжений (эффективная ЭДУ)

Направление вектора Бюргерса по меньшей мере одной из двух частичных дислокаций не совпадает с направлением действующего касательного напряжения.

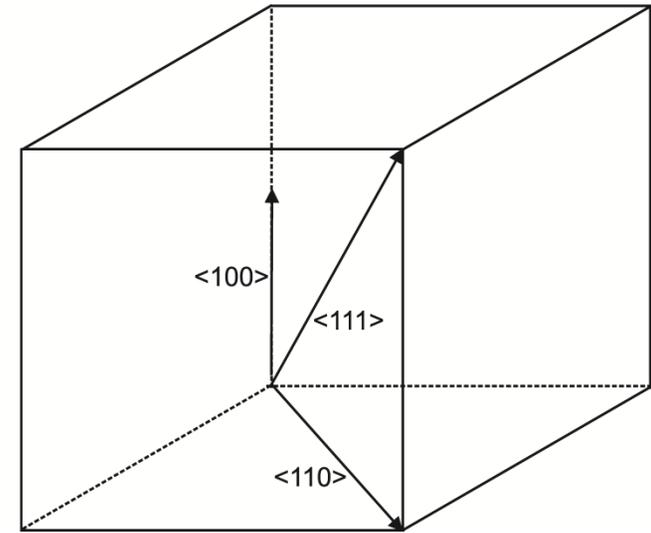
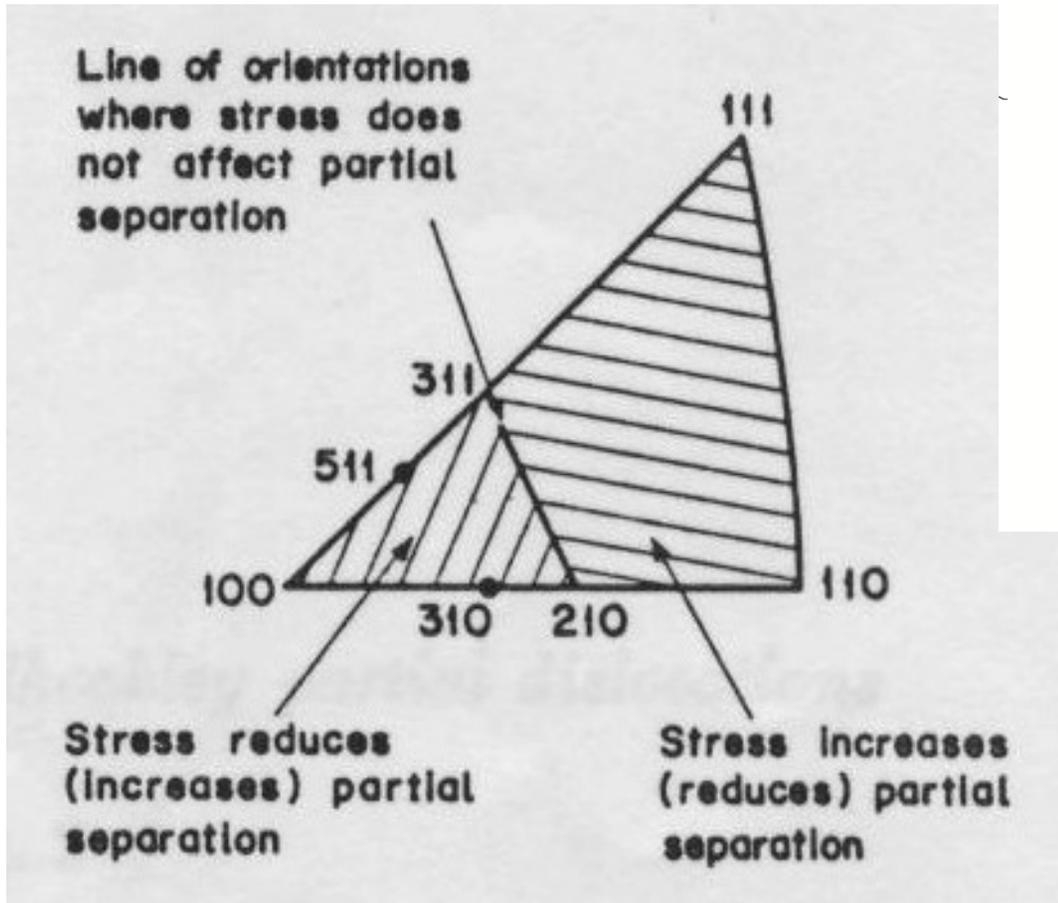


фактор Шмида:
 $m = \cos\alpha\cos\beta$

$$\tau = \sigma\cos\alpha\cos\beta$$



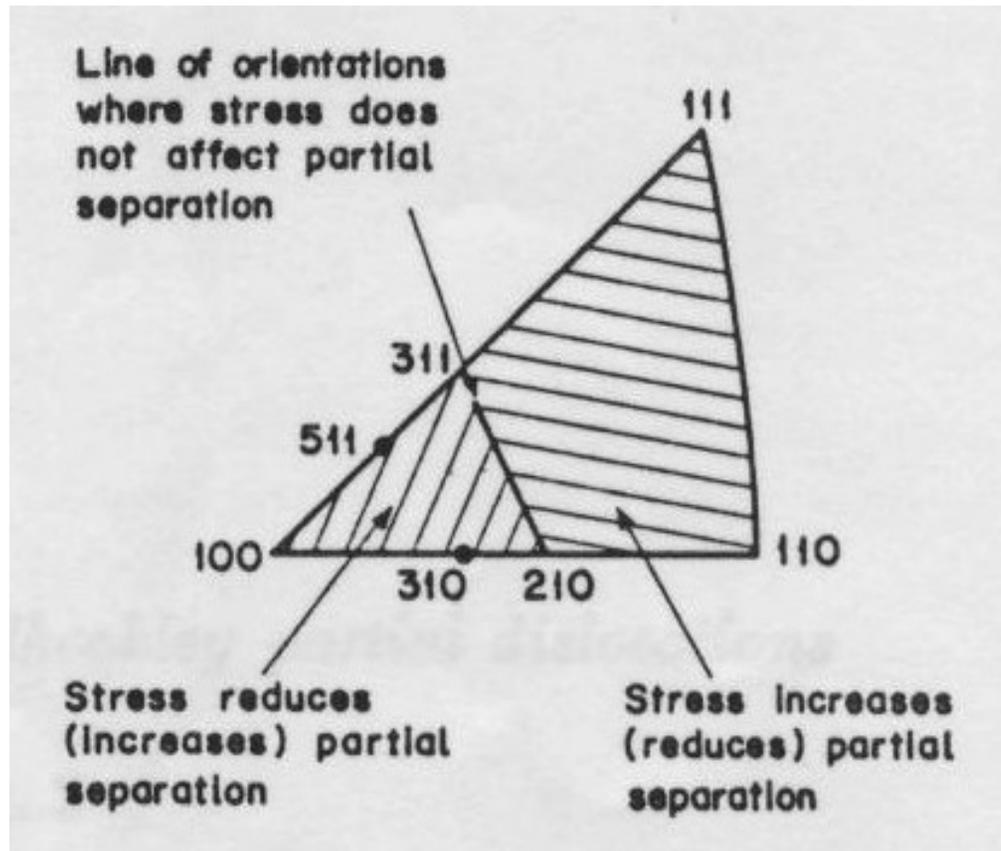
Расщепление дислокаций зависит от соотношения напряжений, действующих на лидирующую и замыкающую дислокации.



$\langle 100 \rangle$ - hard direction,
 $\langle 111 \rangle$ and $\langle 110 \rangle$ -
 soft directions.

При растягивающем нормальном напряжении, расщепление увеличивается при ориентации кристалла в направлении напряжения $\langle 100 \rangle$ и уменьшается при ориентациях $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$.

Ориентационная зависимость расщепления



$$\gamma_{eff} = \gamma \pm \frac{(m_2 - m_1)}{2} \sigma b$$

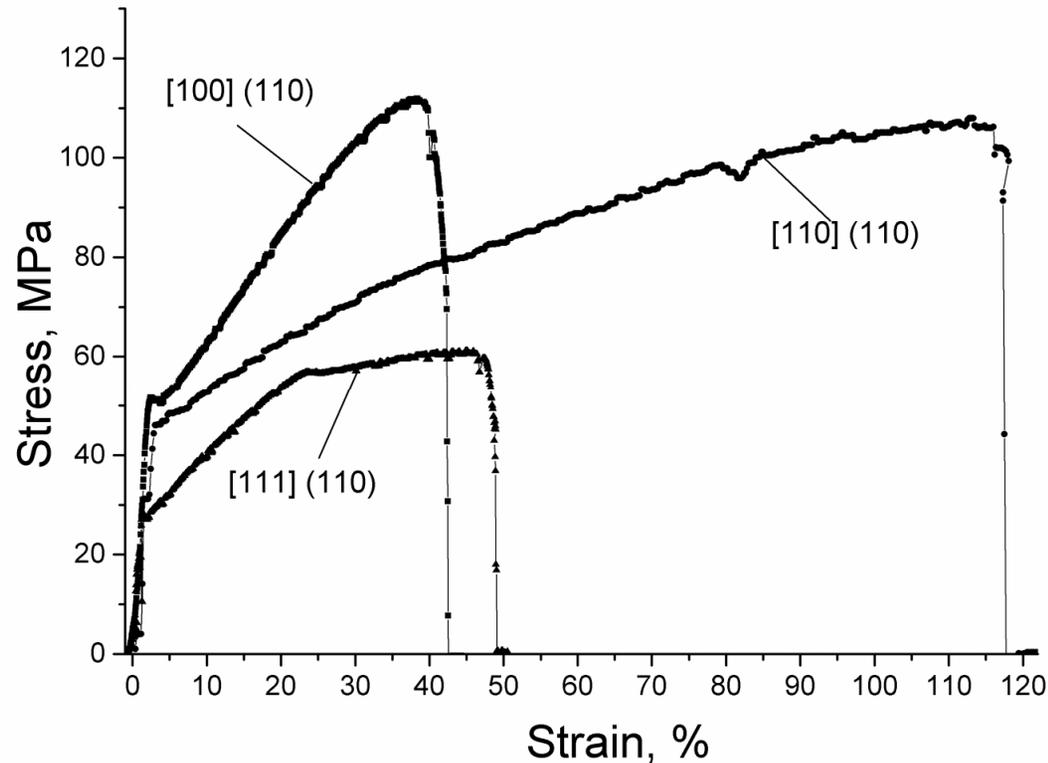
m_1 и m_2 – факторы Шмида лидирующей (leading) и замыкающей (trailing) частичных дислокаций

Поскольку расщеплённые дислокации подвижнее полных, расщепление должно уменьшать прочность кристалла и увеличивать его пластичность.

Информация в скобках относится к сжимающим напряжениям.

Ориентационная зависимость механических свойств

Монокристалл
стали
Cr18Ni16N0.2



При наличии внешнего воздействия или остаточных напряжений, кристаллографическая ориентация монокристалла (зерен в поликристаллах) влияет на прочность и пластичность.

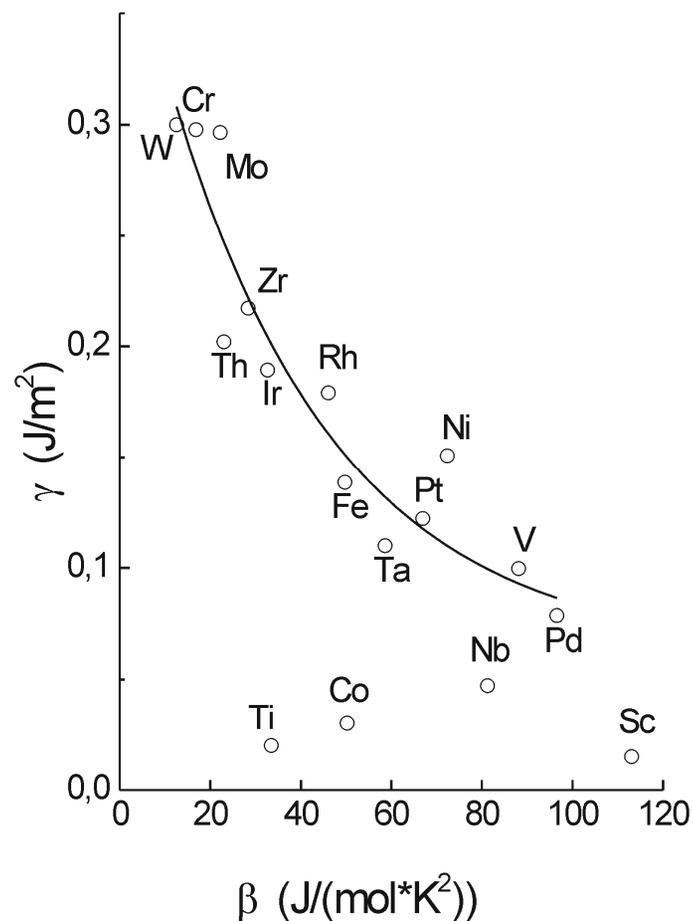
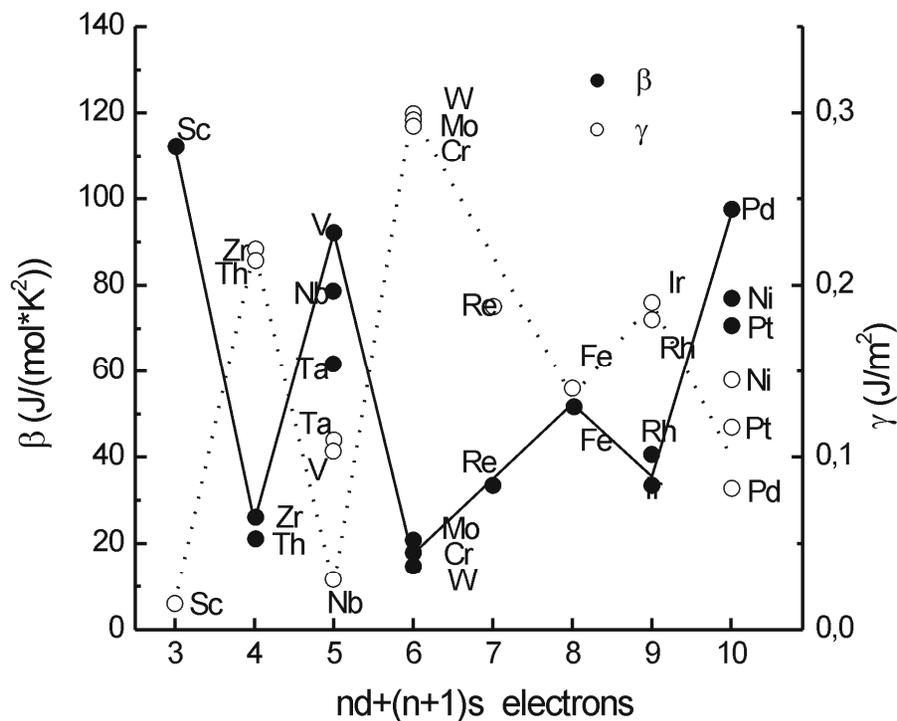
$$\gamma_{eff} = \gamma \pm \frac{(m_2 - m_1)}{2} \sigma b$$

Физическая природа дефектов

упаковки

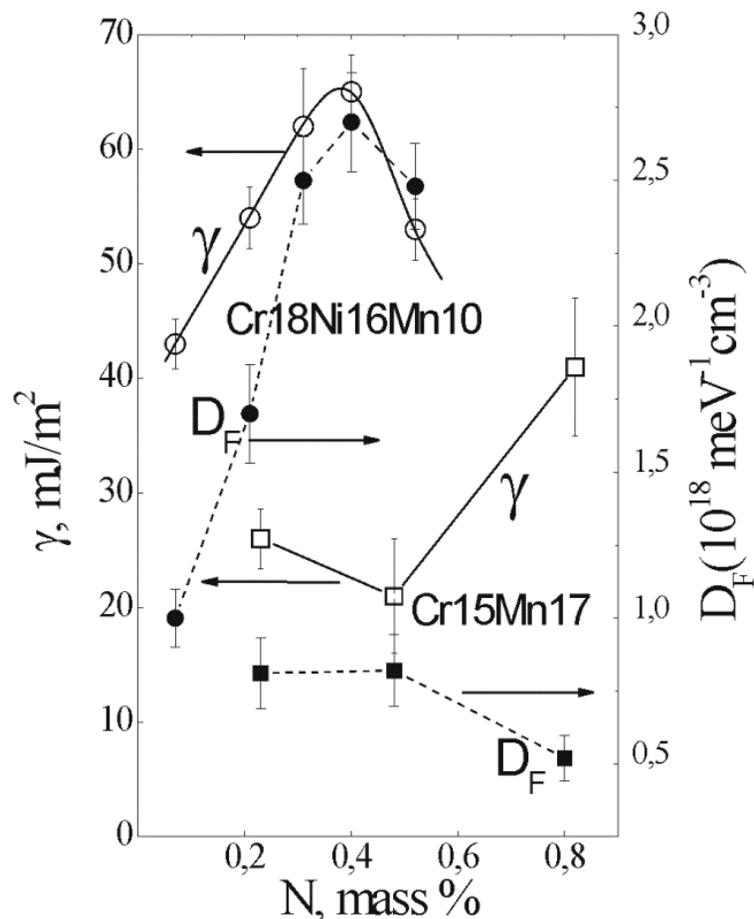
Носкова, Немнонов, Павлов (1968),

Фадин, Панин (1970)



Электронная теплоёмкость β пропорциональная плотности состояний на уровне Ферми, обратно пропорциональна энергии дефекта упаковки γ .

Корреляция между энергией дефекта упаковки и плотностью состояний на уровне Ферми



Азот в аустенитных сталях увеличивает концентрацию свободных электронов.

В зависимости от химического состава, корреляция между γ и D_F может быть обратной или прямой.

Возможно, различие определяется соотношением радиуса сферы Ферми и расстояния до границ зоны Бриллюэна.

ЭДУ и термодинамическая стабильность

Чем выше плотность электронных состояний на уровне Ферми, тем меньше ЭДУ, т.е., тем меньше термодинамическая стабильность данной фазы.

Дефект упаковки вычитания в **ГЦК** является зародышем **ГПУ** структуры.

Если энергия дефекта упаковки достаточно мала, превращение **ГЦК**→**ГПУ** может быть легко реализовано, и для этого не требуется диффузия атомов.

Таков механизм фазовых превращений в сплавах с эффектом памяти формы.

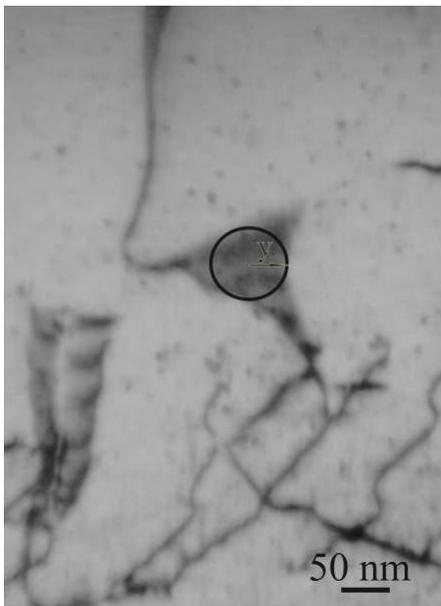
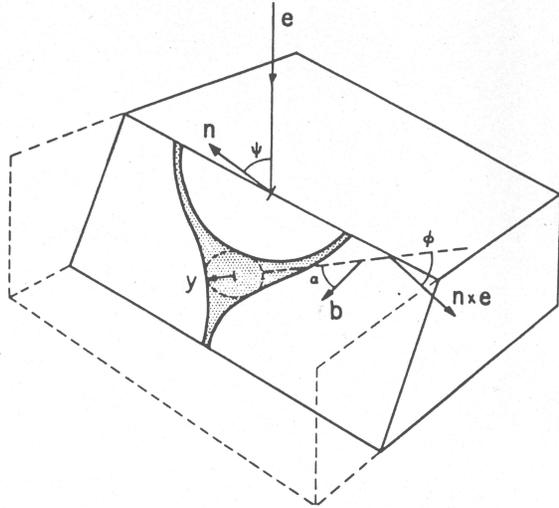
Измерение ЭДУ

Два метода измерения ЭДУ:

- (i) рассеяние рентгеновских лучей (нейтронография),
- (ii) электронная микроскопия (ТЭМ).

В ТЭМ пользуются методом слабых пучков (прямое разрешение расщепления дислокаций) или измерением тройных узлов.

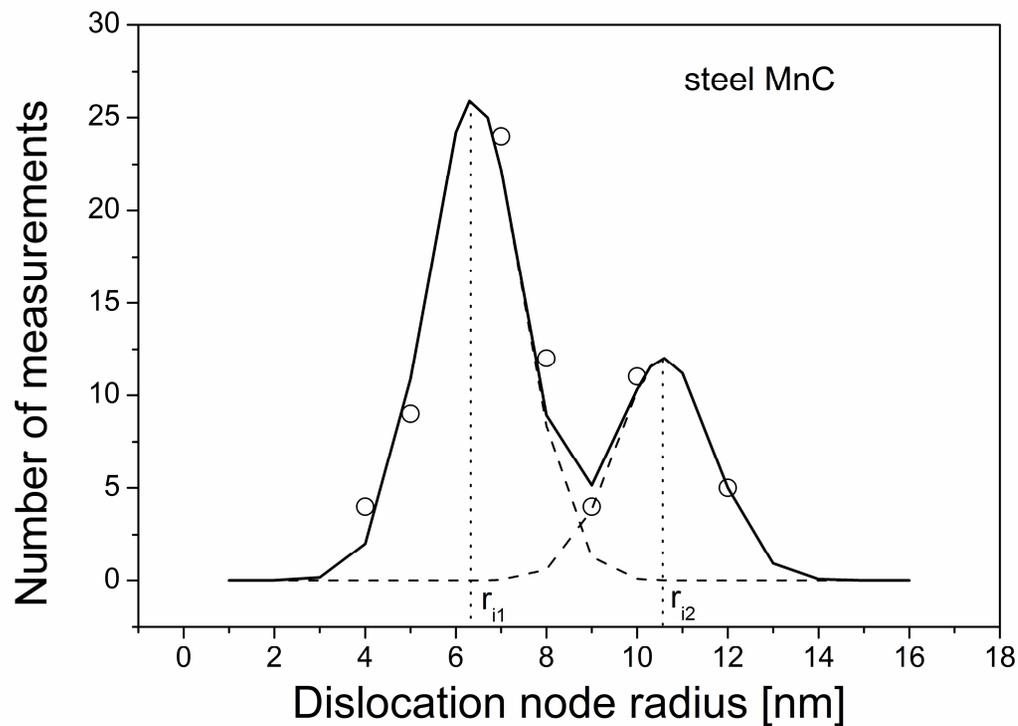
0.26 получают из выражения, содержащего коэффициент Пуассона и косинус угла, образуемого вектором Бюргерса и касательной к линии дислокации.



$$\gamma = 0.26 \cdot \frac{Gb^2}{y}$$

Зависимость ЭДУ от ближнего атомного порядка

Энергия дефектов упаковки определяется только химическим составом исследуемого материала.



Расслоение твёрдых растворов имеет место, когда энергия связи одноименных атомов превышает таковую для разноименных атомов.

Границы зёрен

После кристаллизации слиток металла состоит из дендритов – древовидных кристаллов, внутри которых кристаллическое строение в грубом приближении идеально. Дендритная структура возникает потому, что после образования зародыша твёрдой фазы скорость роста его поверхности различна в различных кристаллографических направлениях.

Закристаллизованный слиток обычно выдерживают при высоких температурах для выравнивания химического состава (гомогенизации) или деформируют при высоких температурах для быстрого разрушения дендритной структуры.

В обоих случаях суммарная площадь поверхности между кристаллами уменьшается, поскольку поверхностная энергия значительна. Поскольку сфера имеет минимальную поверхность, кристаллы в конце концов становятся приблизительно равноосными зёрнами.

Границы зёрен играют важную роль для свойств материала по трём причинам:

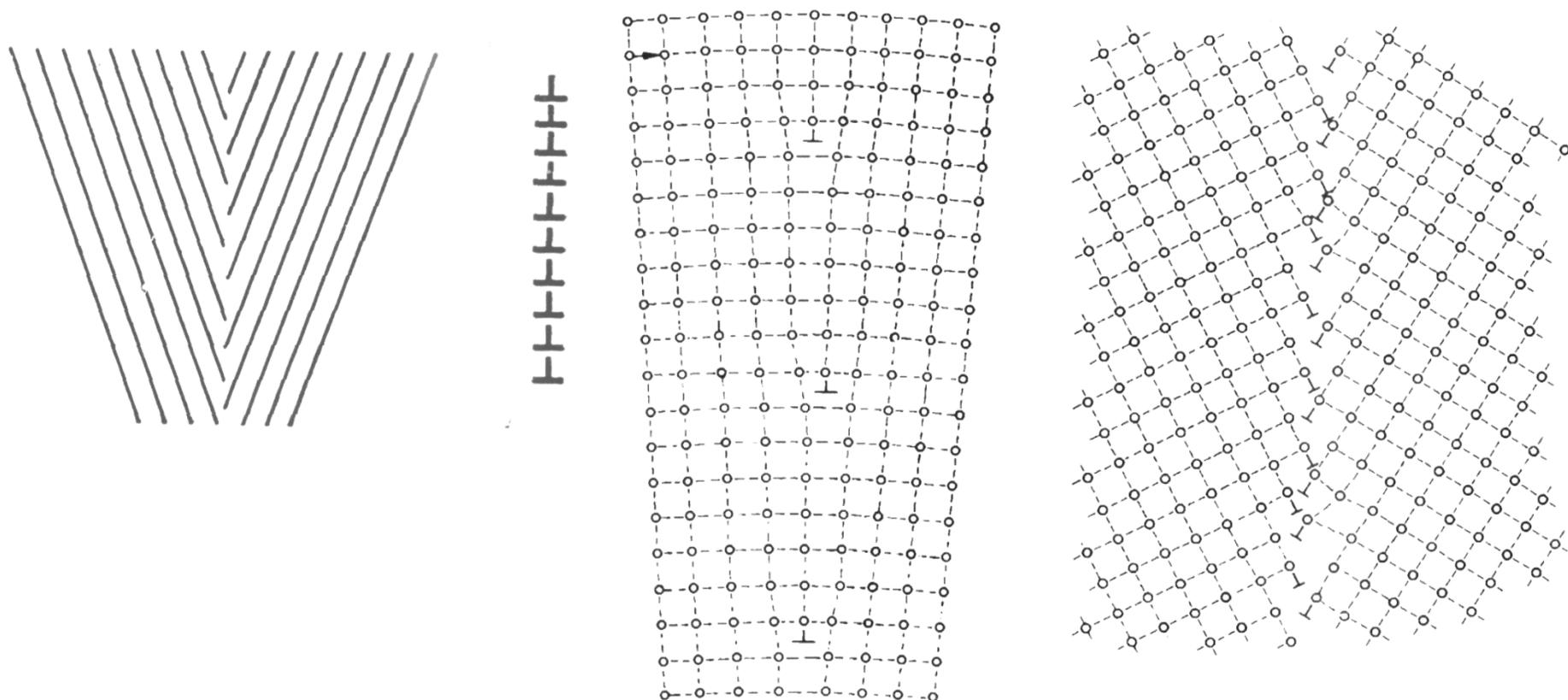
1. Явление внутренней интеркристаллитной адсорбции.

Она заключается в том, что малорастворимые примеси (S, P, O) образуют сегрегации на границах зёрен и охрупчивают материал, образуя сульфиды, фосфиды, оксиды.

2. Границы зерна контролируют многие физические свойства, в частности, механические. Для увеличения прочности нужен как можно меньший размер зерна, т.е. развитую межзёренную поверхность – в пределе нанокристаллическую структуру.

3. Структура границ зерна (угол наклона или вращения между соседними кристаллами) играет определяющую роль в свойствах поликристаллических материалов.

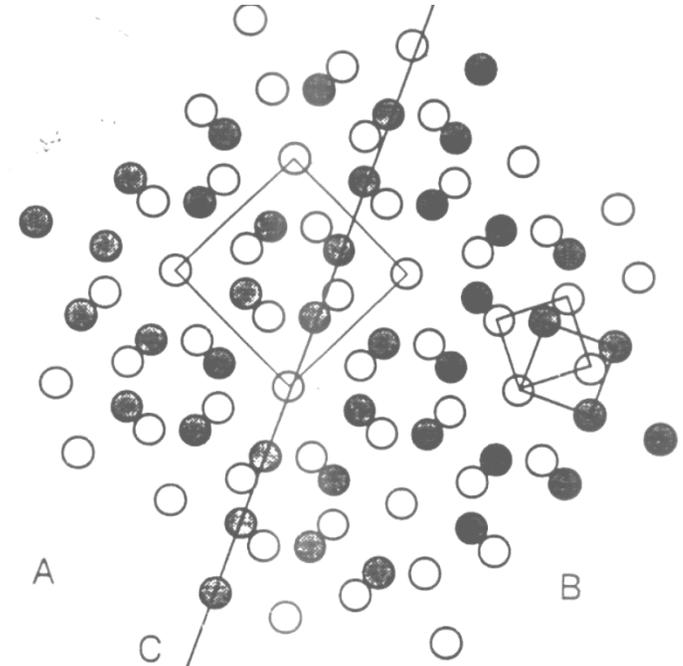
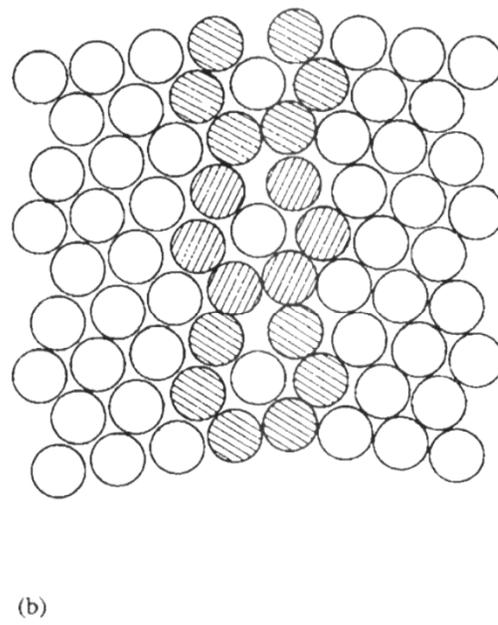
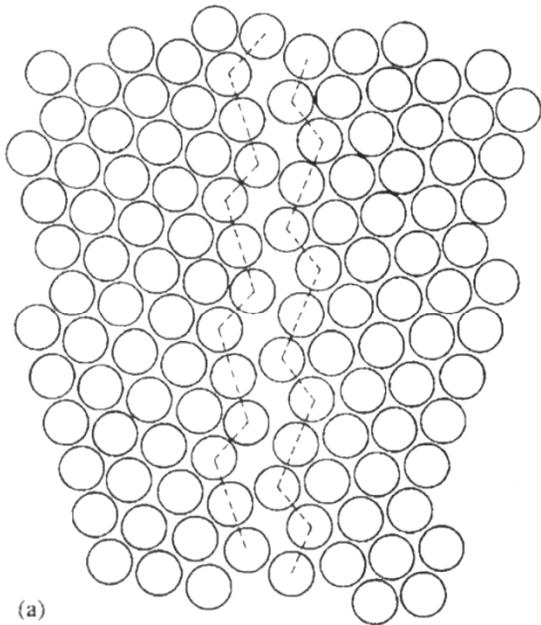
Структура границ зёрен



Большеуголовая граница зерна не может быть построена дислокациями, поскольку при больших углах разориентировки ядра дислокаций перекрываются и дислокации теряют стабильность.

Структура границ зёрен

История: Rosengain – цементит в сплавах железа, 1920-1930,
 Mott – зоны «плохого» и «хорошего» материала, 1950-1960,
Решётка совпадающих узлов, coincidence sites lattice, since 1980.



Специальные границы (расчет методами молекулярной динамики)	Σ	ось поворота	угол поворота, $^{\circ}$
	3	$\langle 111 \rangle$	60
	5	$\langle 100 \rangle$	36.86
	7	$\langle 111 \rangle$	38.21
	9	$\langle 110 \rangle$	38.94

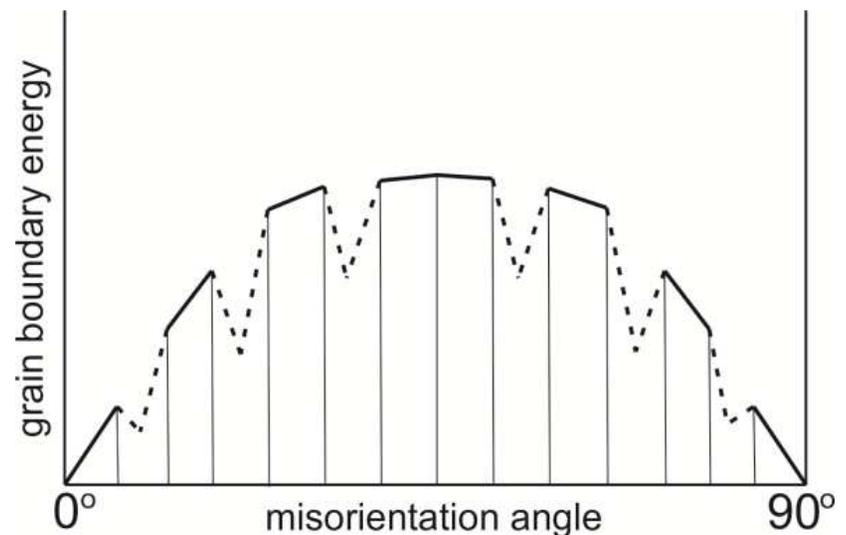
Структура границ зёрен

Специальные границы обладают особыми свойствами:

(i) на кривой зависимости энергии границ от угла разориентировки специальным границам соответствуют провалы;

(ii) Специальные границы отличаются малой подвижностью при рекристаллизации, низкой сегрегационной способностью и малым значением коэффициента зернограницной диффузии.

Σ	ось поворота	угол поворота, °
3	$\langle 111 \rangle$	60
5	$\langle 100 \rangle$	36.86
7	$\langle 111 \rangle$	38.21
9	$\langle 110 \rangle$	38.94



Отклонения от специальных разориентировок описывают в терминах так называемых зернограничных дислокаций и расстояние между ними определяют по формуле

$$h = b/\Delta\theta,$$

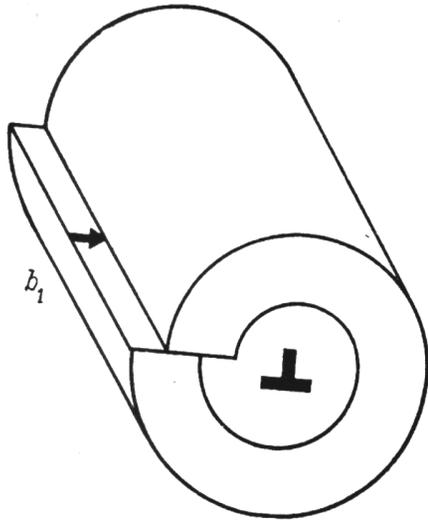
где

$\Delta\theta$ - отклонение разориентировки от специальной,
 b – вектор Бюргерса зернограничной дислокации,

h не должно быть меньше некоторого критического расстояния в несколько межатомных расстояний.

Границы зёрен могут быть построены в модели дисклинаций.

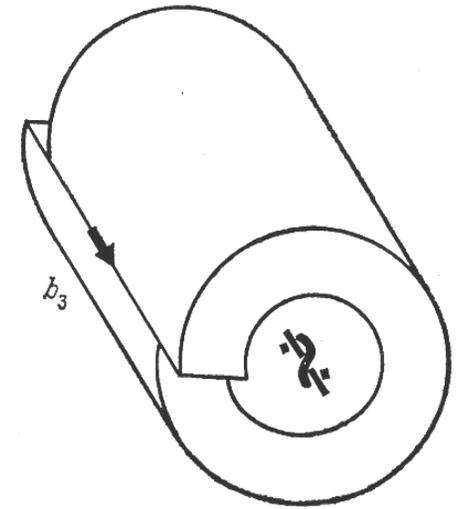
краевая
дислокация



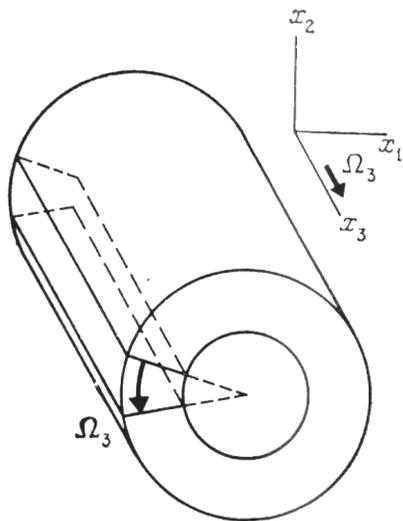
Дисклинация

винтовая дислокация

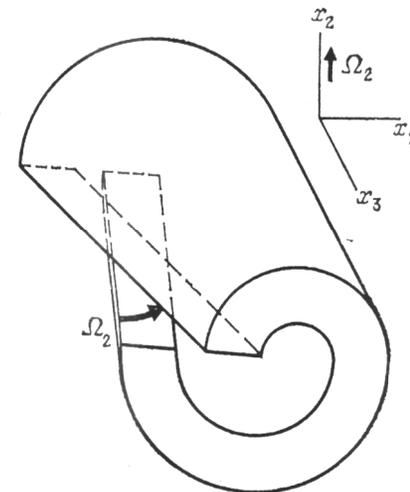
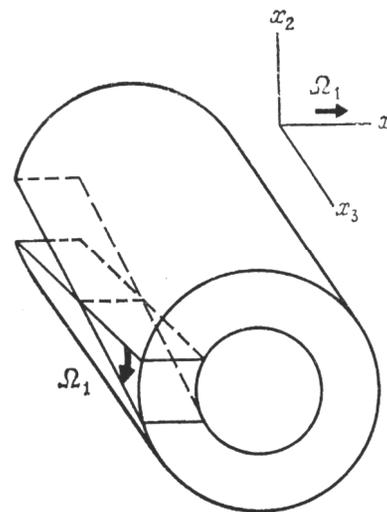
В отличие от дислокаций, напряжения, вносимые дисклинацией, возрастают с удалением от дисклинации. Поэтому, за исключением зоны у границ зёрен, стабильны лишь дисклинационные диполи



клиновья
дисклинация



дисклинация наклона
и кручения



Поворотные и ротационные моды при больших деформациях, невозможно описать в дислокационной модели. Дисклинации характеризуют коллективные смещения атомных ансамблей.

Помимо анализа структуры сильнодеформированных кристаллов, дисклинационная модель также применима для описания границ зёрен.

Границы зёрен непрозрачны для дислокаций. Дисклинации в процессе деформации могут пересекать границы зёрен.

Возврат и Рекристаллизация

Нагрев деформированного металла приводит к возвращению его свойств к исходным значениям, и первая стадия процессов, происходящих при нагреве, называется возвратом.

Термин возврат охватывает все изменения, которые не включают «выметание» деформированной зёрненной структуры движущимися большеугловыми границами.

Рекристаллизацией называют последующую замену зёрненной структуры, образовавшейся при деформации. Механизм рекристаллизации – зарождение новых зёрен и их рост посредством движения большеугловых границ.

Процессы при возврате:

- 1) залечивание избыточных вакансий;
- 2) полигонизация (зависит от энергии дефектов упаковки).

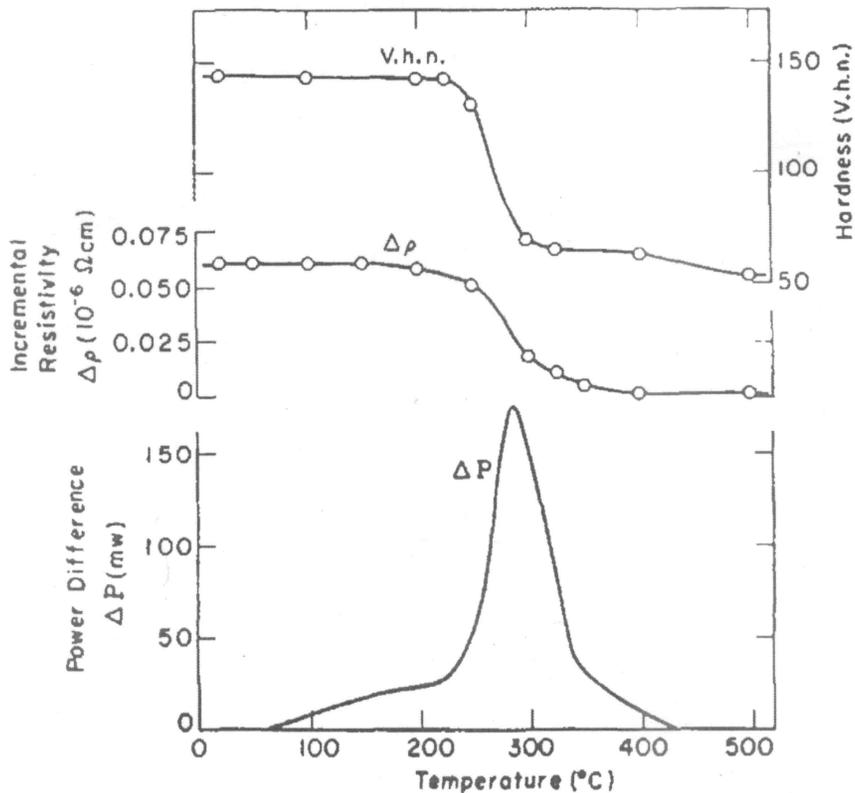
Процессы при рекристаллизации:

- 1) зарождение новых зёрен;
- 2) движение большеугловых границ
- 3) замена текстурованной зёренной структуры;

Свойства, изменяющиеся в процессе возврата и рекристаллизации:

- 1) запасённая энергия;
- 2) электросопротивление;
- 3) твёрдость, прочность.

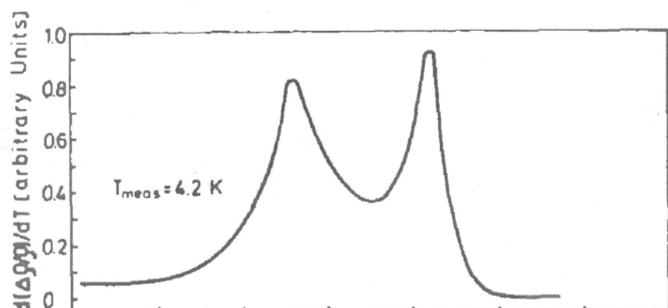
Возврат и рекристаллизация в деформированной меди



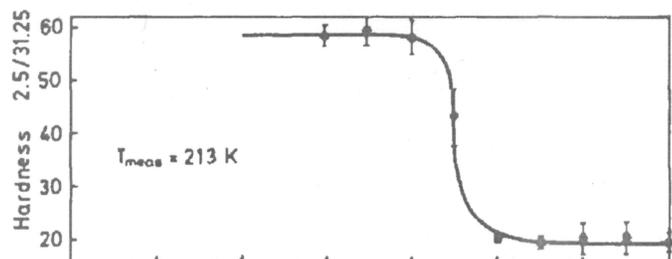
1. Низкая энергия дефектов упаковки, расщеплённые дислокации и двойники.
2. Дислокации движутся в своих плоскостях скольжения и реже пересекаются, вследствие чего невелика доля образовавшихся вакансий.
3. Возврат выражен слабо. Запасённая энергия выделяется в основном при рекристаллизации.

Твёрдость и электросопротивление уменьшаются в основном при рекристаллизации. Полигонизация отсутствует.

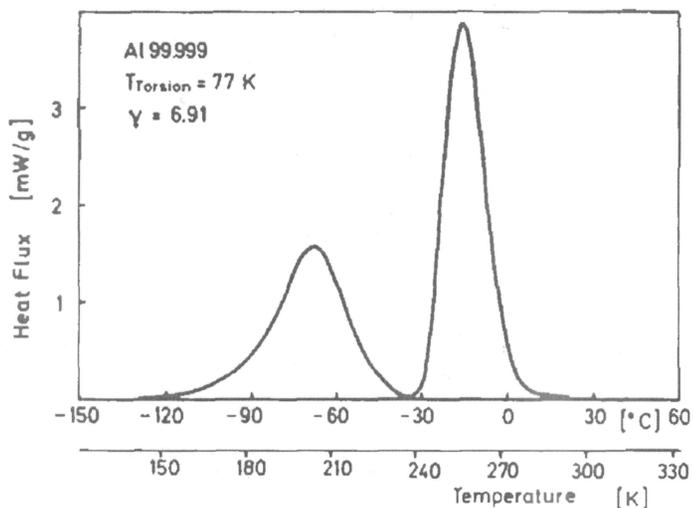
Возврат в алюминии



Высокая энергия дефектов упаковки, узкие дислокации с хаотичным распределением пересечением и генерацией вакансий.



Две стадии возврата: исчезновение неравновесных вакансий и полигонизация.

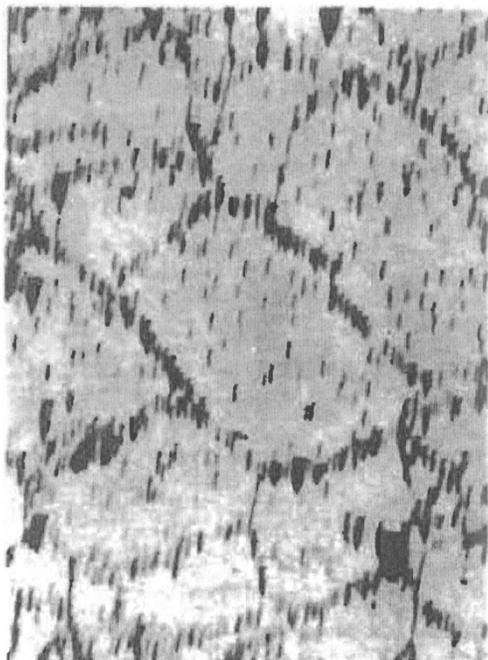


Соответственно, двухстадийно выделяется тепло и уменьшается электросопротивление.

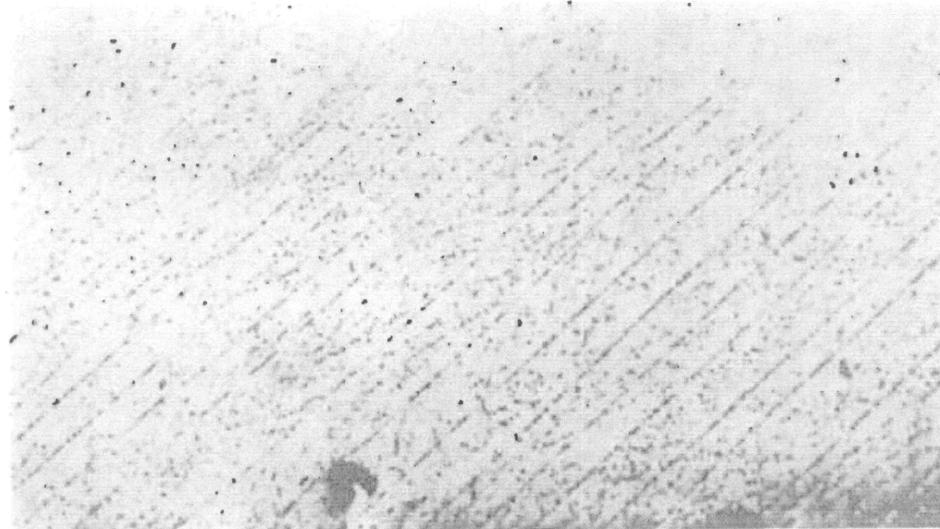
Твёрдость уменьшается в процессе полигонизации.

Ячеистая дислокационная структура и полигоны в алюминии

При деформации металлов с высокой энергией дефектов упаковки и соответствующим скольжением по многим пересекающимся плоскостям образуются дислокационные ячейки. Последующий нагрев делает их границы более резкими и приводит к полигонизации.



Субзёрна в деформированном алюминии, $\times 100$.



Дислокационные стенки, образовавшиеся при возврате в Al, $\times 70$.

Условие рекристаллизации:
неравномерность деформации.
Дислокации должны пересекаться.

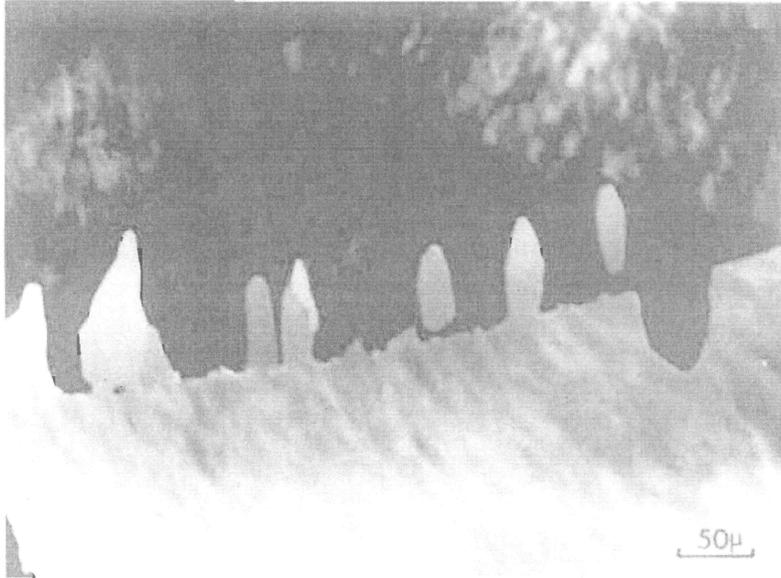
Стадии рекристаллизации:

- 1) первичная (зарождение новых зёрен и рост),
- 2) стадия роста зёрен,
- 3) Вторичная (собирательная) рекристаллизация.

Роль диффузии (эксперимент Бокштейна)

Зарождение зёрен

Al, сжатие 40 % + отжиг
328 °C, 1ч

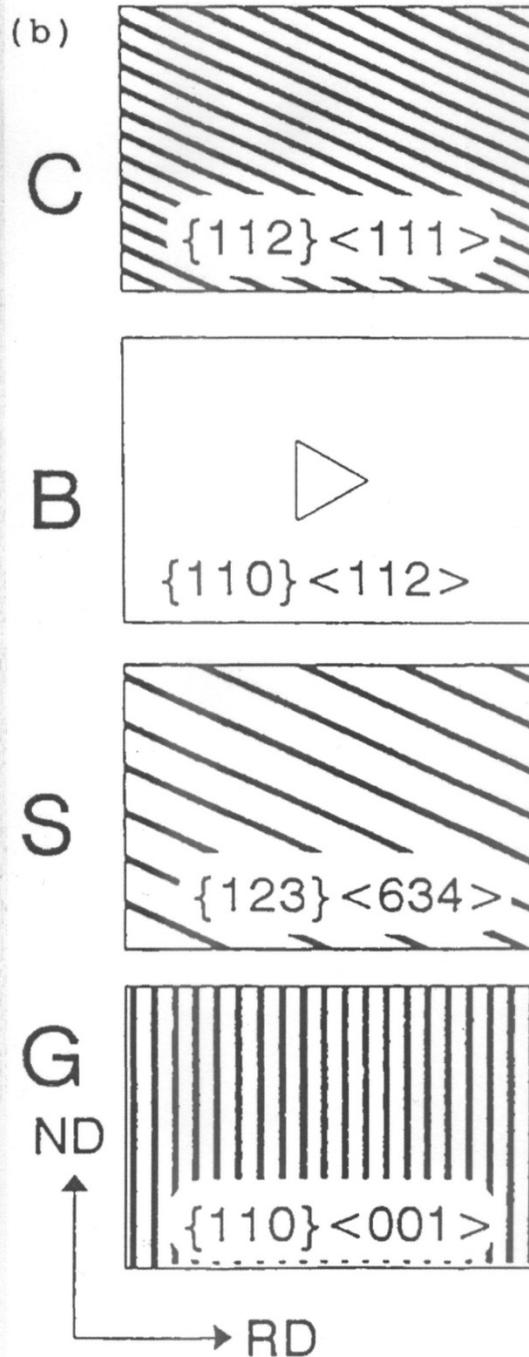
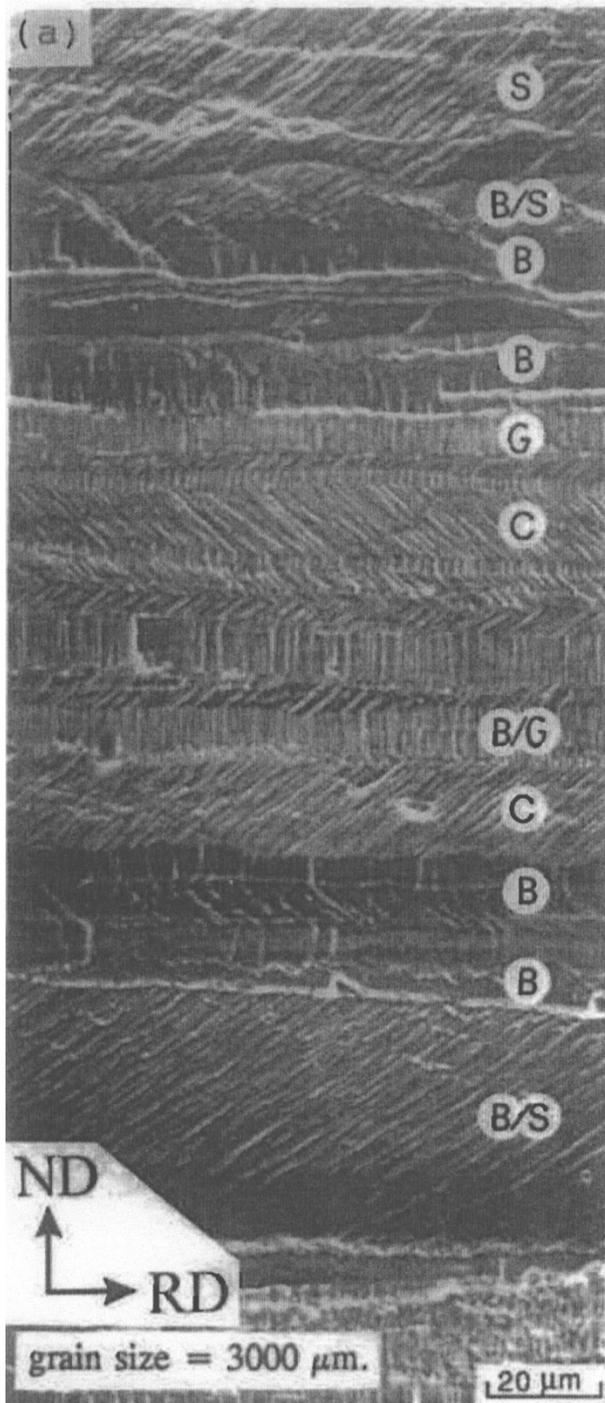


Новые зёрна зарождаются на границах зёрен деформированного металла и растут за счет деформированной структуры, поглощая её.

сплав Ti-Mo после деформации и отжига.



Зарождение первичных зёрен на пересечениях деформационных полос.



Медь, деформация прокаткой, 85% .

Рекристаллизация без

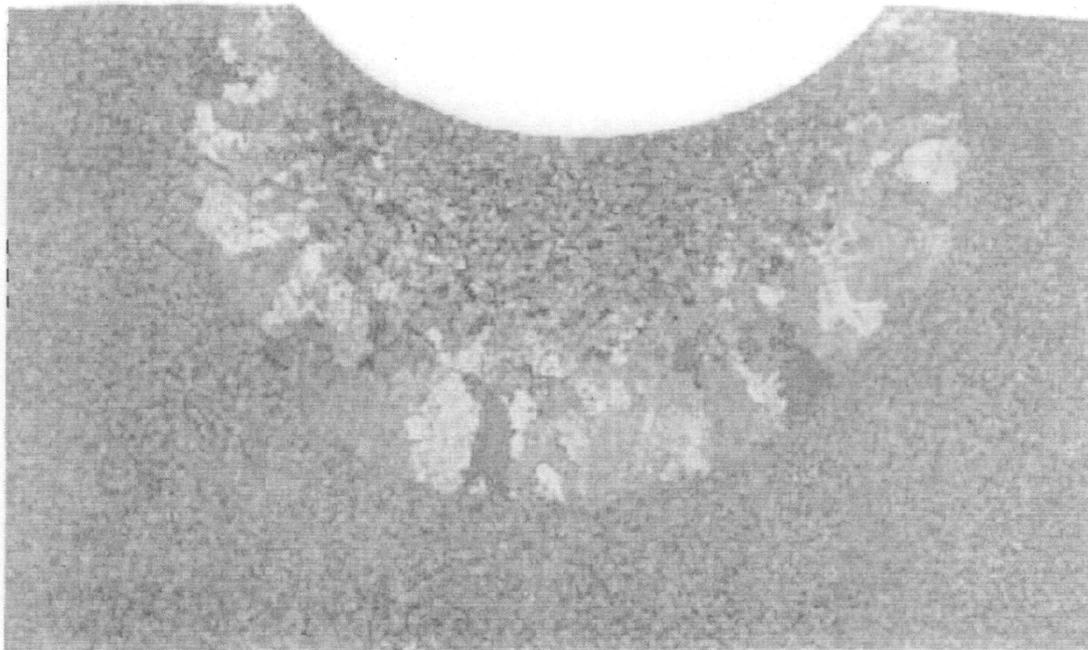
полигонизации:

- 1) образование перекрывающихся полос деформации;
- 2) Рост одних полос деформации за счет других.

В результате, текстура сохраняется после отжига.

Размер зерна при первичной рекристаллизации контролируется балансом скоростей зарождения и роста.

С увеличением степени деформации скорость зарождения превышает скорость роста зёрен.



Недеформированная малоуглеродистая сталь после вдавливания шарика Бринелля и последующего отжига при 750 °С.

Размер зерна сильно увеличивается с удалением от поверхности вдавливания, что соответствует уменьшению величины деформации.

По мере поглощения старой структуры, скорость роста зёрен замедляется и имеет место взаимный каннибализм среди новой популяции зёрен, называемый стадией роста зёрен.

Обычно все границы движутся с примерно одинаковыми скоростями, так что зёрна остаются примерно одинаковыми по размеру.

Однако, миграция некоторых границ ограничена, и иногда небольшое число зёрен растут быстрее за счет остальных.

Эта стадия называется вторичной, или собирательной рекристаллизацией

В заключение, основные закономерности рекристаллизации:

- 1) необходима некоторая критическая деформация, чтобы инициировать рекристаллизацию;
- 2) чем меньше степень деформации, тем выше температура, требуемая для рекристаллизации;
- 3) увеличение длительности рекристаллизационного отжига уменьшает температуру, необходимую для полной рекристаллизации;
- 4) финальный размер зерна зависит в основном от степени деформации и, в меньшей степени, от температуры отжига.
Обычно он тем меньше, чем больше степень деформации и чем ниже температура отжига;

5) чем крупнее исходное зерно, тем больше деформация, необходимая для завершения рекристаллизации при заданных температуре и времени;

6) при данной степени деформации, повышение температуры деформации влечёт за собой повышение температуры рекристаллизации;

7) новые зёрна не растут в направлении деформированных зёрен идентичной или близкой кристаллографической ориентации или в зёрна с ориентацией, близкой к двойниковой по отношению к новому зерну.

Контрольные вопросы

1. Как и почему изменяется объём кристалла при образовании вакансий?
2. Механизм радиационного набухания металлов.
3. Почему растворение межузельных атомов увеличивает равновесную концентрацию вакансий?
4. Механизм генерации точечных дефектов при пересечении дислокаций.
5. Общее определение дислокации. В чем различие между дислокацией и цепочкой вакансий?
6. Почему дислокация стремится сократить свою длину?
7. В чем различие между энергиями краевой и винтовой дислокаций?

8. Что такое силы изображения и дислокации изображения?
9. Типы взаимодействия между дислокациями.
10. Механизмы эмиссии дислокаций.
11. Чему равно напряжение действующее на лидирующую дислокацию в плоском дислокационном скоплении?
12. Чем определяется расстояние между дислокациями в плоском дислокационном скоплении?
13. Механизм эффекта Баушингера в терминах дислокаций.
14. Какова причина существования дефекта упаковки в кристаллах?
15. Физический смысл энергии дефекта упаковки.
16. Зависимость энергии дефекта упаковки от электронной структуры кристаллов.

12. Механизм скольжения расщеплённой дислокации.
13. Природа зависимости напряжения скольжения дислокаций от кристаллографической ориентации.
14. Кристаллографическое строение границ зерна.
15. Механизмы полигонизации и рекристаллизации.
16. Представление о дисклинациях в кристаллах.