

2. 4. Defekty struktur krystalicznych

Jak już powiedziano wyżej, siły międzyatomowe warunkujące spójność metalu są siłami przyciągania i odpychania. Trwałe rozłączenie atomów, czyli wywołanie złomu metalu jest uwarunkowane działaniem siły rozciągającej większej od maksymalnej wypadkowej sił między atomowych.

Wartość tej siły i krytyczną odległość odpowiadającą granicznemu odkształceniu sprężystemu można wyliczyć zarówno dla dwóch wyodrębnionych atomów, jak i całego kryształu, przy założeniu doskonałej jego budowy sieciowej. W tym drugim przypadku teoretyczne naprężenie rozciągające potrzebne do pokonania sił spójności wynosi ok. 100 000 MPa, a graniczne odkształcenie sprężyste — ok. 10%.

Jak jednak stwierdzono doświadczalnie, rzeczywiste wartości zarówno naprężeń rozrywających, jak i odkształceń sprężystych, są 100-1000 razy mniejsze od teoretycznych. Ta rozbieżność między obliczeniami teoretycznymi a wynikami pomiarów wielu własności metali nasunęła wniosek, potwierdzony następnie doświadczalnie, że struktura rzeczywistych kryształów nie jest doskonała i zawiera pewne wady, wywołujące określone nieprawidłowości budowy i wpływające na ich własności. Stwierdzono również, że niektóre własności metali (np. gęstość, ciepło właściwe, współczynnik rozszerzalności cieplnej) nie są wrażliwe na strukturę i nie zmieniają się ani na skutek nieprawidłowej struktury sieciowej pojedynczego kryształu, ani na skutek obecności w nim domieszek obcych atomów, a w przypadku budowy wielokrystalicznej nie zależą od wielkości ziarn.

Większość jednak własności metali, a przede wszystkim wytrzymałość i plastyczność, odporność na korozję, przewodność elektryczna i przenikalność magnetyczna, wyraźnie zależy od struktury. Wpływają na nie zarówno wszelkie nieprawidłowości struktury sieciowej, jak i wielkość ziarn rozłożenie ich granic.

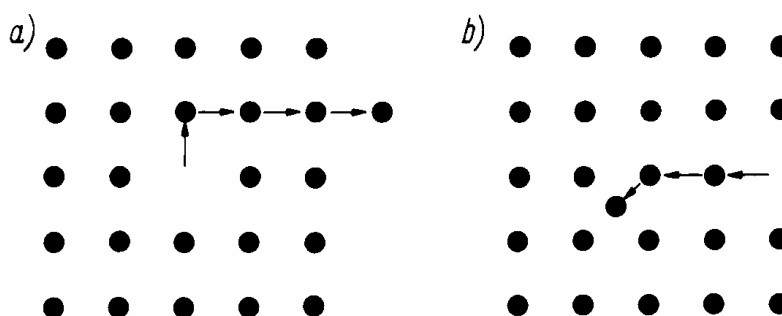
Nieprawidłowości struktury sieciowej spotykane w rzeczywistych strukturach krystalicznych można podzielić na trzy grupy:

- defekty punktowe,
- defekty liniowe,
- defekty złożone.

Defektami punktowymi nazywa się zakłócenia budowy krystalicznej umiejscowione wokół punktu. Najprostszym defektem tego typu jest brak atomu w węźle sieci przestrzennej, zwany *wakansem* albo luką.

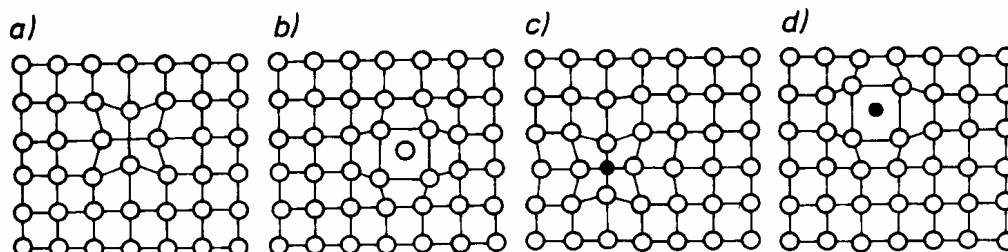
Wakanse powstają przede wszystkim wskutek drgań cieplnych sieci, które są tym większe, im wyższa jest temperatura. Przy określonej amplitudzie drgań atom może wypaść ze swego średniego położenia w węźle sieci i zająć pozycję międzywęzłową. Powstaną wówczas jednocześnie dwa defekty punktowe: wakans i atom wtrącony między węzłowo. Oba wywołują lokalne zakłócenie budowy sieciowej, gdyż obecność wakansu powoduje większe od normalnego zbliżenie sąsiednich atomów (rys. 2.15b), natomiast atom wtrącony powoduje rozsuniecie sąsiednich atomów na odległość większą od normalnej. Opisany defekt nosi nazwę *defektu Frenkla* i może powstawać tylko w strukturach metali alkalicznych, w których odległości między atomami są wystarczająco duże, by atom mógł zająć pozycję międzywęzłową (rys. 2.15b). Natomiast w zwarcie wypełnionych sieciach krystalicznych tworzą się defekty punktowe, polegające na powstawaniu wakansu i wywędrowaniu atomu, który ten wakans utworzył, na powierzchnię kryształu. Ten typ defektu nazywa się *defektem Schottky'ego* i jest powszechny w kryształach metali – rys. 2.15a. Wakanse powstające w sieci mogą wędrować wewnątrz kryształu przez zamianę miejsc z węzłami obsadzonymi atomami. Mogą wywędrować na powierzchnię kryształu, co prowadzi do zmniejszenia się ogólnej liczby wakansów. Mogą wreszcie się łączyć, tworząc tzw. zgrupowania wakansów. Liczba wakansów w metalu w stanie równowagi termodynamicznej, w temperaturze otoczenia jest stosunkowo niewielka, wzrasta jednak bardzo szybko przy podwyższeniu temperatury. Ponieważ defekty tego typu odgrywają istotną rolę w procesach dyfuzyjnych, w wielu przypadkach dąży się do uzyskania zwiększone liczby wakansów również w

temperaturze otoczenia, poprzez szybkie przechłodzenie metalu z wysokich temperatur, obróbkę plastyczną na zimno (tj. w temperaturach niższych od temperatury rekrytalizacji danego metalu) lub bombardowaniu ciężkimi cząsteczkami alfa.



Rys.2.15. Punktowe defekty sieci krystalicznej wywołane drganiem cieplnym: a) defekt Schottky'ego, b) defekt Frenkla

Punktowe defekty sieci tworzą również znajdujące się w niej obce atomy. Możliwe są tu następujące przypadki. Jeśli obcy atom ma średnicę atomową dużo mniejszą od średnicy atomowej atomów metalu, to zajmuje on położenie między węzłowe, wywołując lokalne rozsuniecie sąsiednich atomów i powiększenie parametrów sieci (rys.2.16b). W typowych sieciach krystalicznych metali przestrzenie międzywęzłowe są niewielkie, toteż położenie międzywęzłowe mogą zajmować w nich tylko atomy azotu, wodoru, węgla i boru, mające najmniejsze średnice atomowe. Wtrącone atomy innych pierwiastków mogą zajmować wyłącznie pozycje węzłowe zastępując atomy metalu podstawowego. W tym przypadku rodzaj zniekształcenia sieci krystalicznej zależy od tego czy obcy atom ma mniejszą, czy większą średnicę od atomu metalu podstawowego (rys. 2.16b i c). Jeśli większą — występuje lokalne rozsuniecie sąsiednich atomów (powiększenie parametrów sieci), jeśli mniejszą — lokalne zbliżenie atomów (zmniejszenie parametrów sieci)



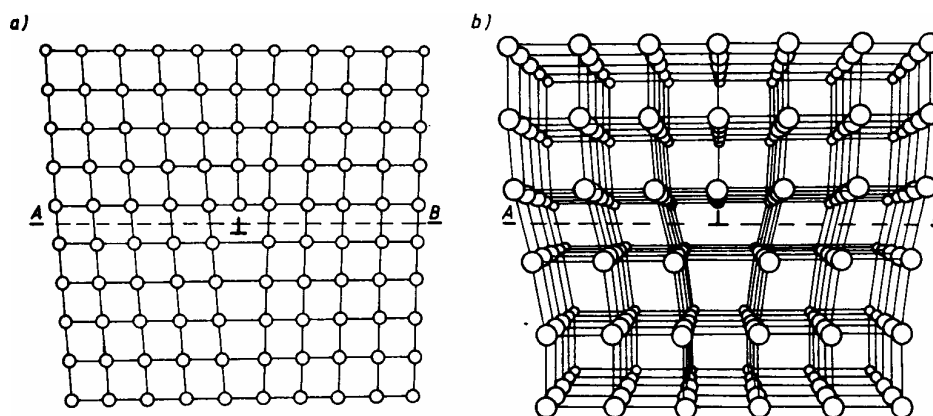
Rys.2.16. Defekty punktowe: a) wakans, b) atom międzywęzłowy, c) atom obcy węzłowy, d) atom obcy międzywęzłowy

Odształcenie sieci wywołane wakansem polega na kontrakcji, a atomem międzywęzłowym — na ekspansji. Atom obcy węzłowy powoduje kontrakcję, jeżeli jego promień jest mniejszy, albo ekspansję, jeżeli jego promień jest większy od promienia atomu bazowego, natomiast atom obcy międzywęzłowy zawsze powoduje ekspansję sieci. Wzajemne oddziaływanie defektów punktowych, przy większym ich stężeniu

Defektami liniowymi nazywa się zakłócenia budowy krystalicznej, które w jednym kierunku mają wymiar kilku odległości atomowych, a w drugim — całego ziarna lub znacznej jego części. Rozróżnia się dwa zasadnicze rodzaje defektów liniowych: dyslokację krawędziową i dyslokację śrubową. Pierwszą odkryli w 1934 i Taylor, Orowan i Polanyi, drugą w 1939 r. — Burgers.

Dyslokację krawędziową wywołuje obecność w przestrzennej sieci krystalicznej dodatkowej półpłaszczyzny obsadzonej atomami (zw. ekstrapłaszczyzną), które krawędź stanowi dowolna linia brzegowa, nazywana linią dyslokacji. W zależności od usytuowania

dotatkowej półpłaszczyzny rozróżnia się dyslokację dodatnią, oznaczoną symbolem \perp i ujemną, oznaczoną symbolem τ (pionowa kreska w symbolu dyslokacji oznacza dodatkową półpłaszczyznę, pozioma — płaszczyznę poślizgu). Na rysunku 2.17 pokazano dyslokację krawędziową dodatnią



Rys. 2.17. Schemat dyslokacji krawędziowej w kryształach o sieci regularnej: a) przekrój poprzeczny kryształu zawierający dodatnią dyslokację, b) perspektywiczny obraz rozmieszczenia atomów wokół dodatniej dyslokacji; AB — płaszczyzna poślizgu

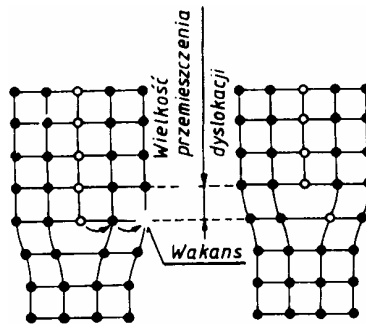
Wokół linii dyslokacji istnieje pole naprężeń sprężystych; ściskających w części kryształu zawierającej dodatkową półpłaszczyznę (odległości między sąsiednimi atomami są mniejsze od stałych sieciowych), rozciągających — w pozostałej części kryształu (odległości między sąsiednimi atomami są większe od stałych sieciowych). Wynika z tego, że wokół dyslokacji krawędziowej występuje jednocześnie postaciowe i objętościowe odkształcenie kryształu. Dyslokacje krawędziowe charakteryzują się określonymi własnościami dynamicznymi, m.in. mają możliwość poruszania się w płaszczyźnie poślizgu pod wpływem naprężeń wewnętrznych lub zewnętrznych, w wyniku czego następuje poślizg części kryształu wzdłuż określonej płaszczyzny sieciowej. Obliczono, że naprężenie potrzebne do wywołania przesuwania się dyslokacji jest bardzo małe, rzędu 1 MPa pod warunkiem, że siły wiązań w kryształach nie zależą od kierunków.

Dyslokacje krawędziowe mogą się przemieszczać w kryształach również przez wspinanie, polegające na odłączeniu się atomów od krawędzi dodatkowej półpłaszczyzny i ich migracji do wakansów (rys. 2.18). Oczywiście możliwe jest także zjawisko odwrotne, polegające na opuszczaniu pozycji węzłowych przez atomy i ich dołączaniu do krawędzi półpłaszczyzny. Przemieszczanie się dyslokacji krawędziowych przez wspinanie zależy od ilości wakansów w kryształach i zachodzi bardziej intensywnie w temperaturach podwyższonych, np. podczas pełzania metali. Innym przejawem własności dynamicznych jest przyciąganie się dyslokacji różnoimiennych i odpychanie się dyslokacji jednoimiennych. W pierwszym przypadku możliwa jest anihilacja (zanik) dyslokacji, jeśli leżą one w tej samej płaszczyźnie poślizgu lub w płaszczyznach równoległych.

Określone oddziaływanie występuje także między dyslokacjami krawędziowymi atomami obcych pierwiastków znajdujących się w metalu. Atomy o większych średnicach zajmujące położenia węzłowe oraz atomy o małych średnicach zajmujące położenia międzywęzłowe (węgiel, azot, wodór) migrują do rozciągniętej strefy kryształu, leżącej bezpośrednio pod krawędzią dodatkowej półpłaszczyzny. Natomiast atomy o małych średnicach, zajmujące położenia węzłowe migrują do ściskanej części kryształu, gdzie zastępując większe atomy metalu osnowy, obniżają energię odkształcenia kryształu

Drugim prostym rodzajem dyslokacji jest **dyslokacja śrubowa**, wyznaczająca granicę między przesuniętą i nieprzesuniętą częścią kryształu. Granica ta przebiega równolegle do kierunku poślizgu a nie prostopadle, jak to ma miejsce w przypadku dyslokacji krawędziowej.

Dyslokację śrubową najlepiej wyjaśnić na perspektywnym modelu fragmentu kryształu, którego jedna część jest przesunięta względem drugiej o jedną odległość atomową (rys. 2.19).

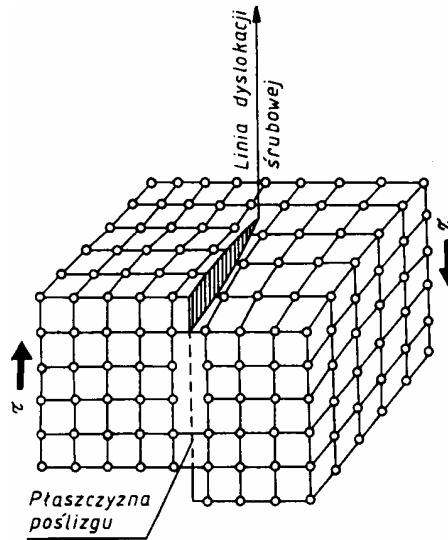


Rys. 2.18. Schemat przemieszczania się dyslokacji krawędziowej przez wspinanie

W wyniku tego przesunięcia poszczególne płaszczyzny atomowe przekształcają się w powierzchnie śrubowe. Rozróżnia się dyslokacje prawo-skrętne wywołujące poślizg w kierunku pokazanym na rys. 2.19, i dyslokacje lewo-skrętne wywołujące poślizg w kierunku przeciwnym.

Podobnie jak dyslokacje krawędziowe, dyslokacje śrubowe mogą przemieszczać się przy małych naprężeniach stycznych, jeśli w płaszczyźnie poślizgu nie ma przeszkód hamujących ich ruch. W przypadku obecności takich przeszkód (np. obcych atomów), naprężenie potrzebne do uruchomienia dyslokacji jest tym większe, im mniejsza jest odległość między sąsiednimi przeszkodami. Zjawisko to ma oczywisty wpływ na własności wytrzymałościowe stopów.

Równoległe dyslokacje śrubowe jednoimienne odpychają się, różnoimienne — przyciągają. Te ostatnie mogą się także w określonych przypadkach anihilować.



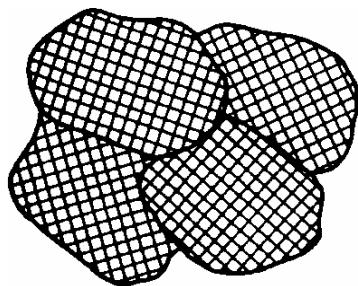
Rys. 2.19. Schemat dyslokacji śrubowej

Dyslokacjom śrubowym nie towarzyszy objętościowe odkształcenie kryształu. Dlatego wokół nich nie występuje wybiórcze rozmieszczenie atomów obcych pierwiastków.

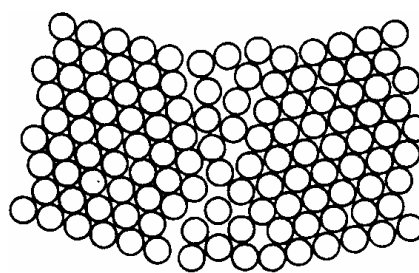
Proste typy dyslokacji występują w sieci krystalicznej rzadko. Większość dyslokacji stanowi kombinację dyslokacji krawędziowych i śrubowych.

Omówione defekty dotyczyły zakłóceń budowy sieci krystalicznej występujących w pojedynczym kryształ. Metale i stopy techniczne, jak już wiadomo, są jednak materiałami wielokrystalicznymi, złożonymi z wielkiej liczby ziarn. Orientacja krystalograficzna tych ziarn jest w zasadzie chaotyczna (rys. 2.20), toteż na granicy ziarn spotykają się różne zorientowane sieci przestrzenne, ukierunkowane względem siebie pod dużymi kątami, wynoszącymi najczęściej kilkanaście do kilkudziesięciu stopni (dlatego granice ziarn nazywa się także granicami dużego kąta). Jest rzeczą oczywistą, że ułożenie atomów na granicy ziarn

jest uzależnione od działania obu stykających się sieci krystalograficznych, w wyniku czego stanowi pewną mikrostrukturę przejściową, nie odpowiadającą orientacji ani jednego, ani drugiego ziarna - rys. 2.21. Ta przejściowa struktura o grubości kilku odległości międzyatomowych jest strukturą zakłóconą, tym bardziej, że na granicach ziarn grupują się również wszelkie zanieczyszczenia, które nawet w najczystszych metalach występują w pewnych ilościach. W rezultacie granice ziarn mają wyższą wytrzymałość niż inne ziarna, natomiast niższy potencjał elektrochemiczny, a więc mniejszą odporność chemiczną, objawiająca się m.in. łatwiejszym trawieniem na zglądach metalograficznych.. Łączna energia granic osiąga minimum w przypadku ziarn o kształcie (w przekroju) foremnych sześcioboków i prostoliniowych granicach. Ziarna o liczbie boków (w przekroju) mniejszej od sześciu mają granice wypukłe, a o liczbie boków większej od sześciu — granice wklęsłe (rys. 2.22).

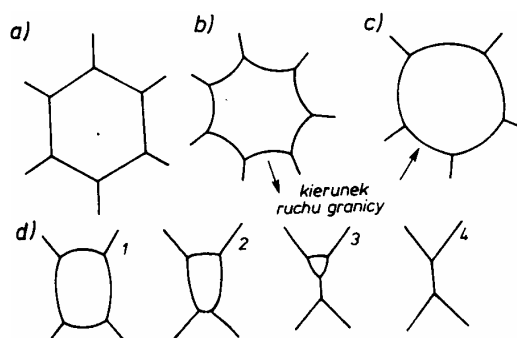


Rys. 2.20. Schemat orientacji krystalicznej poszczególnych ziarnach metalu



Rys. 2.21. Schemat zakłócenia budowy krystalicznej na granicy ziarn metalu

Tendencja do uzyskania stanu stabilnego o minimum energii granic objawia się ich migracją, tzw. **rozrostem ziarn**. Siły napędowej migracji dostarcza energia cieplna, toteż rozrost ziarn następuje w podwyższonej temperaturze. Najbardziej ruchliwe są niesprężone granice szerokokątowe.



Rys. 2.22. Kształt granic przekroju ziarna: a) równowagowy, b) i c) nierównowagowy, d) zanik ziarna (przy rozroście): 1 ÷ 4 — kolejne stadia

Ruch granicy odbywa się zawsze w kierunku środka jej krzywizny, jako rezultat elementarnych przeskoków atomów przez granicę w kierunku przeciwnym, ma więc charakter dyfuzyjny. Określony kierunek ruchu granicy sprawia, że rozrost ziarn jest selektywny. Mianowicie, rozrastają się ziarna o liczbie boków większej od sześciu, natomiast zanikają ziarna o liczbie boków mniejszej od sześciu, jak to przedstawiono poglądowo na rys. 2.22. Rozrostowi ziarn towarzyszy zmniejszenie ich liczby. Migracja stosunkowo stabilnych granic wąskokątych ma charakter ruchu bezdyfuzyjnego, którego siłą napędową jest obciążenie zewnętrzne.

Czynnikiem hamującym ruch granic szerokokątych (rozrost ziarn) są dyspersyjne wydzielienia obcej fazy, ale ich skuteczność jest ograniczona do temperatury, w której ulegają rozpuszczeniu w osnowie. Tak na przykład wydzielienia azotka aluminium (AlN) w stali

hamują rozrost ziarna do temperatury 950 -1050°C.

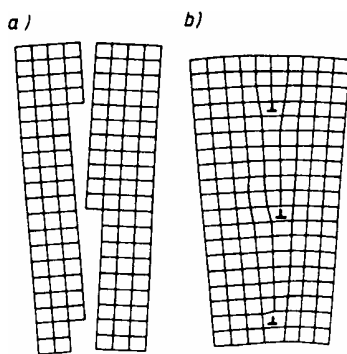
Granice wąskokątowe powstają podczas krystalizacji jako rezultat zrastania się gałęzi dendrytów oraz w stanie stałym podczas wygrzewania metalu uprzednio odkształconego plastycznie. Granice szerokokątowe niesprężone są rezultatem dużej liczby zarodków krystalizacji podczas krzepnięcia. Tworzą się również podczas wygrzewania metalu uprzednio odkształconego plastycznie (zdrowienie). Wreszcie granice szerokokątowe sprężone powstają głównie podczas przemian fazowych w stanie stałym (np. wydzielanie z przesyconego roztworu stałego), a granice bliźniacze — podczas odkształcenia plastycznego.

Granice ziarn nie są jedynymi *defektami złożonymi*, występującymi w materiałach polikrystalicznych. Okazało się, że pojedyncze ziarno składa się z dużej liczby drobnych bloków (o wymiarach liniowych ok. 0,000 01 cm) usytuowanych względem siebie pod niewielkimi kątami, wynoszącymi najczęściej kilka minut. Bloki te nazywa się blokami mozaiki, a strukturę ziarna z nich złożoną - strukturą mozaikową. Granice bloków mozaiki utworzone są przez ugrupowania jednoimiennych dyslokacji krawędziowych (rys. 2.23) towarzyszą im więc naprężenia sprężyste o analogicznym zasięgu, jak w tych dyslokacjach

Odkrycie dyslokacji umożliwiło wyjaśnienie dwójakiego wpływu defektów sieci krystalicznej na wytrzymałość kryształu .

Z jednej strony defekty sieci krystalicznej osłabiają kryształ, a odkształcenie plastyczne jest wynikiem przemieszczania się w nim dyslokacji bądź już istniejących, bądź powstających podczas odkształcania (czemu sprzyjają niektóre inne defekty sieciowe).

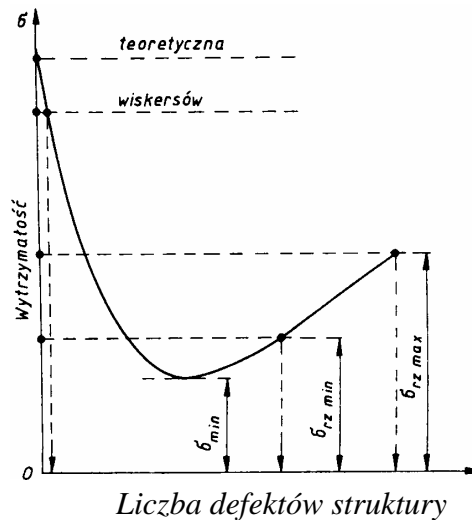
Z drugiej jednak strony wiadomo, że wytrzymałość pojedynczych kryształów jest mniejsza niż materiałów polikrystalicznych, ponieważ zaburzenia budowy sieciowej na granicach ziarn umacniają metal. Wiadomo też, że kryształy zawierające dużą liczbę defektów są bardziej wytrzymałe od kryształów z małą liczbą defektów. Dzieje się tak dlatego, że w przypadku dużej liczby defektów sieciowych ruch dyslokacji jest hamowany na skutek wzajemnego przecinania się dyslokacji (powstają dyslokacje nie tylko równoległe do siebie, ale również umiejscowione w różnych płaszczyznach i o różnych kierunkach), ich grupowania się, a także obecności przeszkód w postaci innych defektów sieciowych, np. obcych atomów.



Rys. 2.23. Schemat zakłócenia budowy krystalicznej na granicy bloków mozaiki: a) przed połączeniem się bloków, b) po połączeniu (widoczne pionowe ugrupowanie jednoimiennych dyslokacji krawędziowych)

Wynika z tego, że wytrzymałość rzeczywista metali zmniejsza się wraz ze zwiększaniem liczby (gęstości) dyslokacji i innych defektów sieciowych, tylko do pewnej granicy i po osiągnięciu minimalnej wartości, przy tzw. krytycznej gęstości dyslokacji zaczyna ponownie wzrastać. Zależność między rzeczywistą wytrzymałością metalu a liczbą defektów jego sieci krystalicznej pokazano na rys. 2.24.

Wynika z tego również, że warunkiem podwyższenia wytrzymałości metalu jest albo całkowite usunięcie z niego wszelkich nieprawidłowości budowy krystalicznej, albo zwiększenie oporu ruchu dyslokacji poprzez wytworzenie w nim odpowiedniej liczby dyslokacji i innych defektów.



Rys.2.24. Zależność między wytrzymałością metalu a liczbą defektów sieci krystalicznej; σ_{rzmin} i σ_{rzmax} wytrzymałości rzeczywistych metali i stopów technicznych

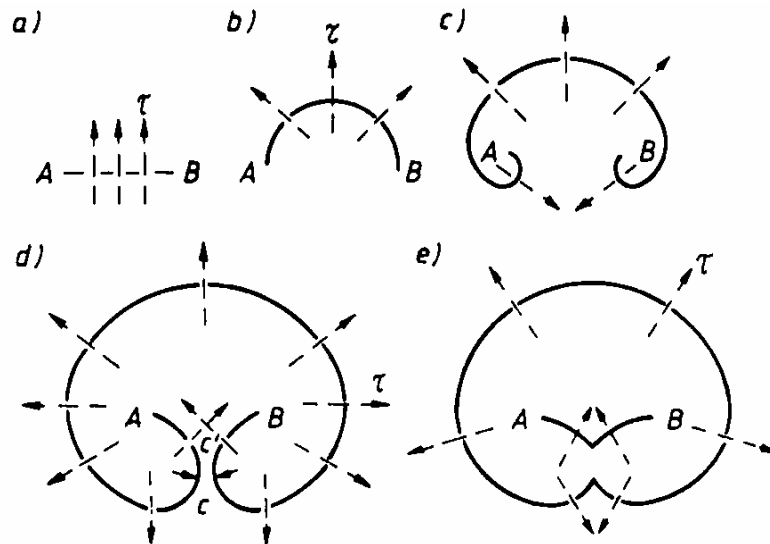
Pierwsza możliwość oznacza zbliżanie się do wytrzymałości teoretycznej i została potwierdzona doświadczalnie na otrzymywanych specjalnymi metodami kryształach włoskowych (z angielskiego zwanych także *wiskersami*), o strukturze krystalicznej zbliżonej do doskonałej. Włoskowe kryształy żelaza wykazują wytrzymałość na rozciąganie około 1330 MPa, miedzi - około 3000 MPa, cynku -około 2250 MPa, podczas gdy wytrzymałość na rozciąganie tych samych metali uzyskanych zwykłymi metodami (a więc zawierających defekty sieciowe) wynosi odpowiednio około 300, 220 i 180 MPa. Kryształy włoskowe nie wykazują poślizgów, zrywają się bez widocznego odkształcenia plastycznego. Jednak ich małe rozmiary (średnica kilku mikrometrów, długość do kilkunastu milimetrów) uniemożliwiają w obecnej chwili praktyczne wykorzystanie w technice.

Natomiast druga możliwość podwyższenia wytrzymałości metalu, polegająca na wytworzeniu w nim optymalnej gęstości dyslokacji i innych defektów, jest powszechnie w praktyce wykorzystywana.

Metod zwiększania liczby defektów sieciowych w metalach i stopach jest wiele. Jedną z najczęściej stosowanych jest odkształcanie metalu na zimno, czyli jego zgniot, drugą — tworzenie stopów, czyli tworzyw metalicznych uzyskiwanych najczęściej przez stopienie dwu lub więcej metali lub metalu z niemetalami. Powstawanie dyslokacji podczas odkształcania na zimno odkryli niezależnie od siebie uczeni Frank i Read, stąd źródła powstawania tych dyslokacji nazwane zostały źródłami **Franka-Reada**. Według ich teorii potwierdzonej doświadczeniem przyjmuje się, że w metalu nieodkształconym istnieje przestrzenny układ dyslokacji, czym niektóre z nich są w pewnych miejscach unieruchomione. Istnienie takich - unieruchomionych w dwóch punktach dyslokacji jest oczywiście możliwe również w płaszczyźnie poślizgu, tzn. w płaszczyźnie, w której następuje przesunięcie-się jednej części kryształu względem drugiej (będącej zwykle płaszczyzną najgęściej obsadzoną atomami).

Na rys. 2.25 przedstawiono linię dyslokacji utwierdzonej w węzłach **A** i **B**, prz czym płaszczyzna rysunku odpowiada płaszczyźnie poślizgu. Jeśli w płaszczyźnie poślizgu działa naprężenie styczne τ , linia dyslokacji zaczyna się wyginać tworząc w pierwszej fazie półokrąg, a następnie dwie przeciwnie zorientowane spirale. Powiększanie się tych spirali doprowadza do ich zetknięcia w punktach **C** i **C'** podziału na dwie dyslokacje: zewnętrzną — tworzącą zamkniętą pętlę i wewnętrzną — łączącą węzły kotwiczące **A** i **B**. Dyslokacja zewnętrzna rozrasta się aż do osiągnięcia granic kryształu lub bloku, a dyslokacja wewnętrzna, utwierdzona między węzłami **A** i **B**, wyginając się pod wpływem naprężeń stycznych daje początek kolejnej pętli linii dyslokacji.

Teoretycznie źródło Franka-Reada może wytworzyć nieskończenie wiele pętli linii dyslokacji, praktycznie jednak rozrastające się linie dyslokacji napotykać różne przeszkody, będące defektami strukturalnymi i rozwój ich jest hamowany.



Rys. 2.25. Kolejne etapy tworzenia się pętli dyslokacji ze źródła Franka-Reada; strzałki pokazują kierunek ruchu linii.

W zależności od rodzaju przeszkody źródło może zaniknąć całkowicie albo odnowić się pod wpływem większych naprężeń ścinających. W miarę zwiększania ilości dyslokacji wzrasta wytrzymałość metalu i jego twardość, maleją zaś jego własności plastyczne. Zmieniają się również niektóre własności fizyczne: np. maleje przewodność elektryczna i przenikalność magnetyczna wzrasta siła koercji i histereza magnetyczna, a także wzrasta potencjał elektrochemiczny (metal zgnieciony jest mniej odporny na korozję niż metal bez zgniotu).