

UNIVERZITET U TUZLI

PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

ODSJEK: FIZIKA

Azra Hodžić

ZAVRŠNI RAD
prvog ciklusa studija

DEFEKTI U ČVRSTIM TIJELIMA

Tuzla, februar 2020.godine

Mentor: dr. sc. Izet Gazdić, vanredni profesor

Broj stranica: 49

Redni broj završnog rada:

SAŽETAK

Kvaliteta kristala je vrlo osjetljiva pod utjecajem strukturnih i atomističkih nedostataka nastalih tokom rasta kristala. Takve nesavršenosti sadrže tačkaste defekte, nečistoće i obilne nehomogenosti, dislokacije, granice zrna, čestice druge faze, blizance.

Iako su tačkasti defekti u termodinamičkoj ravnoteži i stoga uvijek predstavljeni, sve druge vrste nesavršenosti su u neravnoteži i na taj način ih je u principu moguće spriječiti. Međutim, za te gotovo idealne uvjete potrebni su uglavnom neprofitabilni uvjeti rasta. Uz to, svaki rastući kristal pokazuje širenje tekućina - čvrstoča koje pokazuju različite karakteristike graničnih faza. Takve činjenice ne dopuštaju dobivanje potpuno savršenih kristala, zbog toga se moraju razmotriti defekti u tom kristalu. U uvodnom dijelu završnog rada data je prije svega definicija čvrstog stanja, potom definicija defekata te njihove osobine.

U nastavku je objašnjena kristalna struktura, kristalni sistemi kao i vrste kubnih rešetaka. Završni rad sadrži i poglavlja u kojima su navedene greške rešetke, te klasificirani i objašnjeni pojedini defekti u čvrstim tijelima. Posljednji dijelovi rada uključuju difuziju i uticaj defekata na svojstva materijala.

Ključne riječi: **čvrsto tijelo, defekti u čvrstim tijelima, kristalna rešetka, kristali.**

ABSTRACT

The quality of crystals is very sensitively influenced by structural and atomistic deficiencies generated during crystal growth. Such imperfections comprise point defects, impurity and dopant inhomogeneities, dislocations, grain boundaries, second-phase particles, twins.

While point defects are in thermodynamic equilibrium and therefore always presented, all another types of imperfections are in non-equilibrium and thus in principle preventable. However, for that nearly ideal mostly unprofitable growth conditions are required.

Additionally, each growing crystal exhibits a propagating fluid-solid interface showing distinct phase boundary characteristics. Such facts do not allow to obtain totally perfect crystals, therefore defects in that crystal must be considered.

In the introductory part of this thesis, the definition of solid state is given first, followed by the definition of defects and their properties. The crystal structure, crystal systems and types of cubic lattices are explained below.

This thesis also contains chapters that outline lattice errors, and classify and explain individual defects in solids. The last parts of this thesis include diffusion and the effect of defects on the properties of materials.

Keywords: **solid, defects in solid, crystal lattice, crystals.**

Sadržaj

1 UVOD	3
2 KRISTALNA STRUKTURA	4
2.1 KRISTALNI SISTEMI	4
2.2 JEDNOSTAVNA KUBNA REŠETKA	7
2.3 POVRŠINSKI CENTRIRANA KUBNA REŠETKA	8
2.4 PROSTORNO CENTRIRANA KUBNA REŠETKA	9
3 GREŠKE REŠETKE	10
4 TAČKASTI DEFEKTI	12
4.1 NESTEHIOMETRIJSKI DEFEKTI	13
4.2 DEFEKTI U F-CENTRU	16
4.3 DEFEKTI U H-CENTRU	16
4.4 INTERSTICIJA	17
4.5 VAKANCIJA	18
4.6 KONFIGURATIVNA ENTROPIJA USLJED VAKANCIJE	22
4.7 DOPRINOS VAKANCIJA TERMIČKOM ŠIRENJU	22
5 SCHOTTKY DEFEKT	23
5.1 DEFINICIJA I KARAKTERISTIKE SCHOTTKY DEFEKTA	23
5.2 PRORAČUN	24
6 FRENKEL DEFEKT	26
6.1 DEFINICIJA, KARAKTERISTIKE I PRORAČUN FRENKEL DEFEKTA	26
6.1.1 KLJUČNE RAZLIKE IZMEĐU SCHOTTKY I FRENKEL DEFEKTA	28
7 LINIJSKI DEFEKTI	29
7.1 DISLOKACIJE	30
7.2 POSMATRANJE, GUSTINA I ZNAČAJ DISLOKACIJA	31
8 BURGER'S-OV VEKTOR	33
9 POVRŠINSKI DEFEKTI	36
9.1 GRANICE ZRNA	37
9.2 GRANICE SUBZRNA	38

9.3	GRANICE ZRNA VELIKOG UGLA	39
9.4	GRANICA NAGIBA	39
9.5	DVOJNA GRANICA	40
9.6	MIKRO-PUKOTINE	40
9.7	DIFUZIJA	41
10	ZAPREMINSKI DEFEKTI	44
11	UTJECAJ DEFEKATA NA SVOJSTVA MATERIJALA	45
	ZAKLJUČAK	47
	LITERATURA	48

1 UVOD

Čestice koje mogu biti atomi, molekule, ioni, sistemi molekula nalaze se na okupu, te pri tome formiraju sistem čestica zahvaljujući intenzivnom unutrašnjem međudjelovanju. Za takav sistem kažemo da se nalazi u čvrstom stanju. Sistem čestica koji je uređen sa tzv redom dalekog dometa je u kristalnom stanju.

Kristali su gradeni od manjih strukturnih jedinica koje su pravilno raspoređene u trodimenzionalnu mrežu ili kristalnu rešetku. Ove manje strukturne jedinice su ili atomi ili grupe atoma ili cijele molekule. Idealni kristal zamišljamo kao prostornu tvorevinu dobivenu beskonačnim ponavljanjem jednakih strukturnih jedinica.

Savršeni kristal, sa svakim atomom iste vrste u ispravnoj poziciji ne postoji u prirodi, te se uvijek javlja kristalni defekti (nedostaci, nesavršenosti). Periodičnost rešetke narušena je raznim defektima. I sama površina konačnog kristala smatra se vrstom defekta.

Termin defekt se generalno koristi za opisivanje bilo koje devijacije od pravilnog poretku tačaka rešetke. Svi realni kristali sadrže nesavršenosti koji remete lokalno pravilni aranžman atoma. Njihovo prisustvo može značajno modifikovati osobine kristala. Defekti su obično prostorno lokalizirani, tako da ne utječu na kristalno dugodosežno uređenje.

Kada je odstupanje od periodičnog aranžmana rešetke lokalizirano na samo nekoliko atoma, onda se takav defekt zove tačasti defekt ili tačkasta nesavršenost. Međutim, ako se defekti šire preko mikroskopskog regiona kristala, zovu se nesavršenost rešetke.

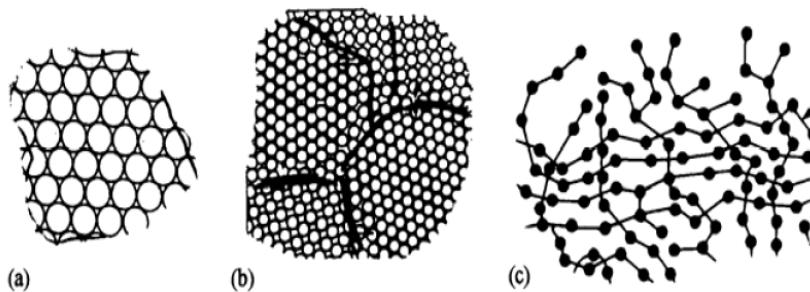
Defekti mogu bitno mijenjati osobine kristala:

- optičke
- mehaničke
- električne
- toplinske
- magnetne osobine..

Ove osobine se mijenjaju sa promjenom koncentracije defekata u kristalu.

2 KRISTALNA STRUKTURA

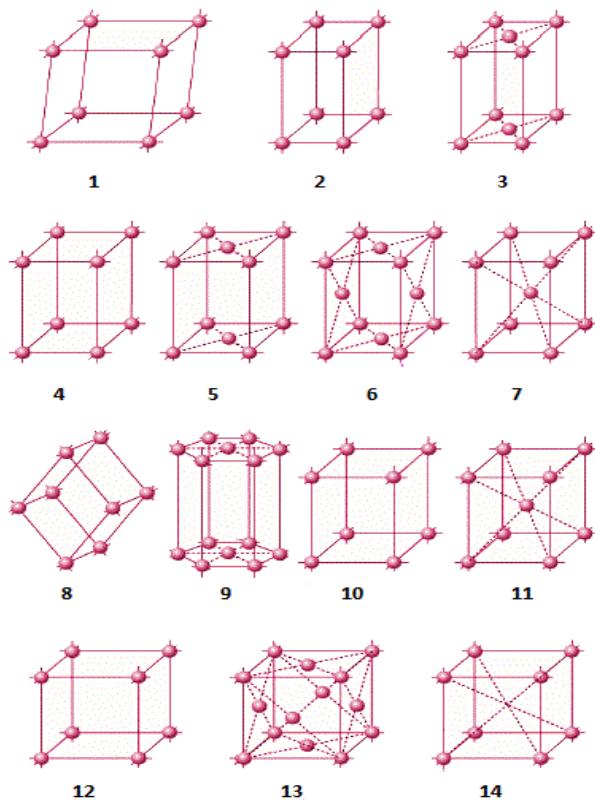
Metali u čvrstom agregatnom stanju mogu biti kristalni ili amorfni, ovisno o pravilnosti rasporeda atoma u prostoru. Kristalno stanje karakterizira ponavljanje ili periodičnost rasporeda atoma i to na većim udaljenostima. To je tzv. red dugog dosega. Prilikom skrućivanja taline atomi metala se vrlo često slažu u pravilan trodimenzionalan raspored, tako da je svaki atom povezan sa susjednim atomima pri čemu međudjelovanje brzo opada s udaljenošću i tvori kristalnu strukturu. O njoj ovise mnoga svojstva metala u čvrstom stanju. Kod predočavanja kristalnih struktura primjenjuje se pojednostavljen model atoma kao čvrstih sfera, što znači da se atomi prikazuju kao čvrste sfere određenog promjera.



Slika 1. Struktura čvrstih materijala: a) monokristal b) polikristal c) amorfni [3]

2.1 KRISTALNI SISTEMI

Kristalne strukture mogu se podijeliti u grupe sukladno konfiguraciji elementarne ćelije i rasporedu atoma. Postoji ukupno šest kombinacija parametara rešetke koji daju različite kristalne sisteme. Između 6 kristalnih sistema raspodijeljeno je 14 mogućih Bravaisovih rešetki.

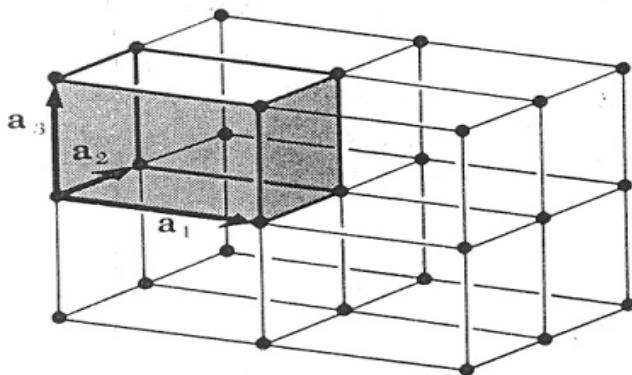


Slika 2. 14 Bravaisovih rešetki [3]

1. Triklinska celija
2. Jednostavna monoklinska celija
3. Bazno centrirana monoklinska celija
4. Jednostavna ortorompska celija
5. Bazno centrirana ortorompska celija
6. Površinski centrirana ortorompska celija
7. Prostorno centrirana ortorompska celija
8. Romboedarska celija
9. Heksagonski sistem
10. Jednostavna tetagonalna celija

11. Prostorno centrirana tetragonalna čelija
12. Jednostavna kubna čelija
13. Površinski centrirana kubna čelija
14. Prostorno centrirana kubna čelija

Premda je broj Bravaisovih čelija malen broj mogućih kristalnih struktura je velik, jer se položaji u čeliji mogu umjesto s jednim zamijeniti s grupama atoma koji čine motiv koji ima vlastitu simetriju, a i veličine parametara elementarne čelije mogu biti različite. Bakar i aluminij imaju npr. iste kristalne strukture, ali različite veličine parametara kristalne rešetke. Cjeloviti pristup u razvrstavanju mogućih kristalnih struktura uzima u obzir sve elemente simetrije kao što su osi, centar simetrije i ravnine simetrije. Takva analiza daje ukupno 32 kristalne klase. Kada se tome dodaju i elementi translacije koje daju zavrtajne osi i klizne ravnine dobije se ukupno 230 prostornih grupa simetrije koje opisuju sve moguće kristalne strukture. Najmanja jedinica trodimenzionalnog rasporeda atoma koja se dalje sa istim karakteristikama ponavlja u prostoru naziva se jedinična čelija (kristalna čelija ili kristalna rešetka). Mesta u kristalnoj rešetki koja zauzimaju atomi, ioni ili molekuli nazivaju se čvorovima kristalne rešetke, a najkraće rastojanje između dvije susjedne čestice na čvorovima je parametar rešetke. Prostorna rešetka je trodimenzionalni niz koji formiraju kristalne jedinične rešetke- čelije.



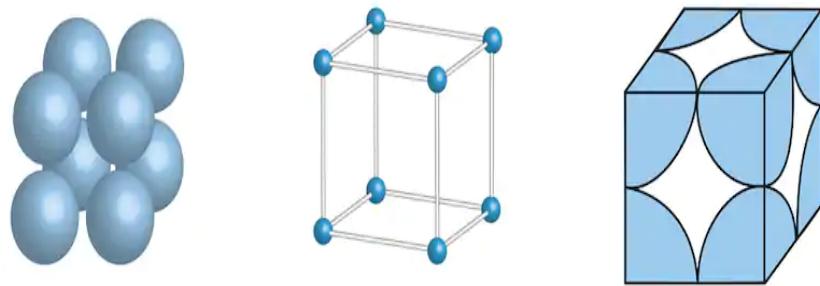
Slika 3. Primitivna čelija u tri dimenzije [2]

Postoje tri kubne rešetke :

1. Jednostavna kubna rešetka (SC-Simple Cubic)
2. Površinski centrirana kubna rešetka (FCC-Face Centered Cubic)
3. Prostorno centrirana kubna rešetka (BCC-Body Centered Cubic)

2.2 JEDNOSTAVNA KUBNA REŠETKA

Čvorovi jednostavne kubne rešetke su u vrhovima kocke. Svaki od osam čvorova graniči s osam kocaka, pa kocki pripada jedan čvor.



Slika 4. Jednostavna kubna rešetka [3]

Jednostavnji translacijski vektori rešetke su:

$$\vec{a}_1 = a(1 \vec{i} + 0 \vec{j} + 0 \vec{k})$$

$$\vec{a}_2 = a(0 \vec{i} + 1 \vec{j} + 0 \vec{k})$$

$$\vec{a}_3 = a(0 \vec{i} + 0 \vec{j} + 1 \vec{k})$$

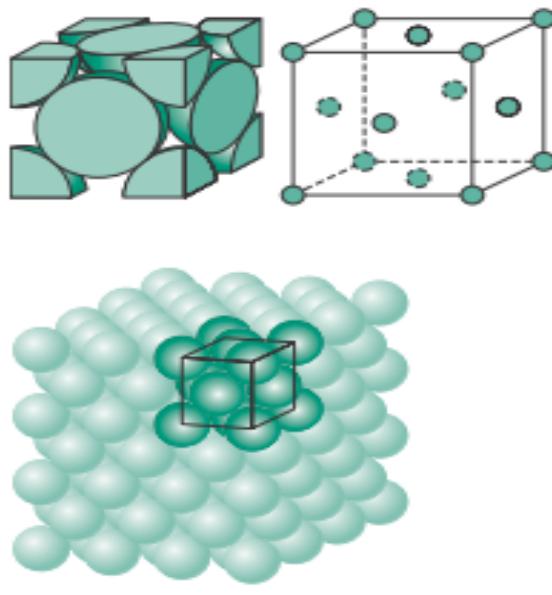
Volumen jednostavne kristalne celije jednak je volumenu kocke:

$$\Omega = \vec{a}_1 (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = a^3$$

Koordinacijski broj rešetke je 6, a udaljenost prvih susjeda jednaka je bridu kocke a. Od hemijskih elemenata jedino polonij u α -fazi kristalizira u jednostavnu kubnu rešetku.

2.3 POVRŠINSKI CENTRIRANA KUBNA REŠETKA

Osim u vrhovima kocaka, čvorovi površinski centrirane kubne rešetke nalaze se i u središtu površinskih dijagonalala. Uvažavajući da svaki čvor iz vrha kocke graniči s osam kocaka, a svaki čvor iz središta plohe s dvije kocke, zaključujemo da se u kocki nalaze 4 čvora.



Slika 5. Površinski centrirana kubna rešetka [3]

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

Cijeli se kristal može generirati jednostavnim translacijskim vektorima:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(0\vec{i} + 1\vec{j} + 1\vec{k})$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(1\vec{i} + 0\vec{j} + 1\vec{k})$$

$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(1\vec{i} + 1\vec{j} + 0\vec{k})$$

Volumen jednostavne kristalne celije iznosi:

$$\Omega = \frac{a^3}{4}$$

Koordinacijski broj je 12, a udaljenost prvih susjeda jednaka je polovici površinske dijagonale $a/\sqrt{2}$.

2.4 PROSTORNO CENTRIRANA KUBNA REŠETKA

Čvorovi prostorno centrirane kubne rešetke smješteni su u vrhovima kocke i u njezinu središtu. U svakoj kocki nalaze se dva čvora.

Jednostavnji translacijski vektori rešetke jesu:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(-1\vec{i} + 1\vec{j} + 1\vec{k})$$

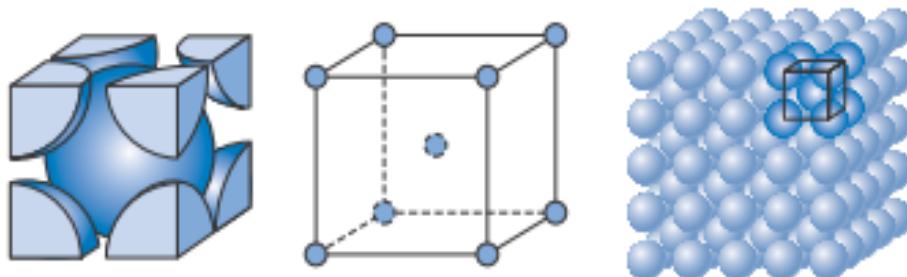
$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(1\vec{i} - 1\vec{j} + 1\vec{k})$$

$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(1\vec{i} + 1\vec{j} - 1\vec{k})$$

Volumen jednostavne kristalne celije jednak je volumenu kocke:

$$\Omega = \vec{a}_1(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = \frac{a^3}{3}$$

Koordinacijski broj prostorno centrirane kubne rešetke jest 8, a udaljenost između susjedna dva čvora jednaka je polovici dužine prostorne dijagonale kocke: $\frac{a\sqrt{3}}{2}$



Slika 6. Prostorno centrirana kubna rešetka [4]

3 GREŠKE REŠETKE

Do sada su se pri proučavanju metala, radi pojednostavljenja, koristili tzv. idealni kristali sa zamišljenim, savršeno periodičnim rasporedom atoma koji nazivamo idealna kristalna struktura. U prirodi postoji samo realni kristali u kojima raspored dijela atoma odstupa od periodičnosti zadane kristalnom rešetkom. Ovu pojavu nazivamo struktura s greškama iako to zapravo ne implicira stanje kvara koje bi recimo tehnološki nužno trebalo izbjegavati. Upravo je pojava odstupanja od kristalne rešetke jedan od alata postizanja određenih značajki inženjerskih metalnih materijala. Komercijalne legure postoje se upravo od takvih realnih kristala s više ili manje različitim tipova grešaka. Od posebnog je interesa da greške značajno utječu na mnoga svojstva metala te se njihova kontrola može koristiti u dizajnu materijala. Čak i u svakom drugom pogledu, rešetke bez grešaka nemaju atome na matematički zadanim pozicijama unutar kristala jer na konačnoj temperaturi atomi zapravo osciluju oko tih položaja koji su prosječna mješta preko više ciklusa termičkog kretanja. Frekvencija oscilovanja uglavnom je neovisna o temperaturi, a amplituda oscilovanja povećava se porastom temperature. Za bakar je amplituda oscilovanja kod sobne temperature približno upola manja od one u blizini tačke tališta i oko dvostruko veća od one u blizini 0 K. Da bi se mogla objasniti svojstva, koja značajno ovise o strukturi, potrebno je podrobno poznavati realne kristale. Kod idealnog kristala svi se atomi u rešetki slažu prema zadanim, savršenom rasporedu. To se u prirodi teško ostvaruje pa prilikom kristalizacije dolazi do pojave različitih defekata u strukturi kristalne rešetke. Ponekad, ti vrlo mali defekti imaju presudan utjecaj na svojstva realnih kristala kao što su čvrstoća, plastičnost, difuzija itd. Poznato je da greške s obzirom na svojstva nemaju negativnu konotaciju pa tako kristal metala s određenom koncentracijom nekih grešaka rešetke može biti termodinamički stabilniji od odgovarajućeg idealnog kristala. Strukturne greške rešetke možemo sistematizirati prema različitim parametrima: geometrijskim, relativnim odnosima atoma, termodinamičkim itd. S geometrijskog gledišta najvažnije greške kristalne rešetke su :

1) nul - dimenzionalne ili tačkaste (0-D)

- prazna mjesta (i Shottky defekti)
- intersticijski atomi
- prazna mjesta + intersticijski atomi (Frenkel defekti)
- višestruka prazna mjesta

- supstitucijski atomi
 - nakupine tačkastih grešaka
- 2) jedno - dimenzionalne ili linijske (1-D)
- dislokacije odgovorne za mehanička svojstva
- 3) dvo-dimenzionalne ili površinske (2-D)
- Granice zrna
 - Granice sraslaca
 - Granice faza
 - Antifazne granice
 - Greške slaganja slojeva atoma
- 4) tro-dimenzionalne ili zapreminske (3-D)
- pukotine
 - rupe u kristalu
 - strana tijela-inkluzije

S termodinamičkog gledišta greške mogu biti:

1. Termodinamički stabilne – npr. prazna mesta
2. Termodinamički nestabilne – npr. dislokacije

4 TAČKASTI DEFEKTI

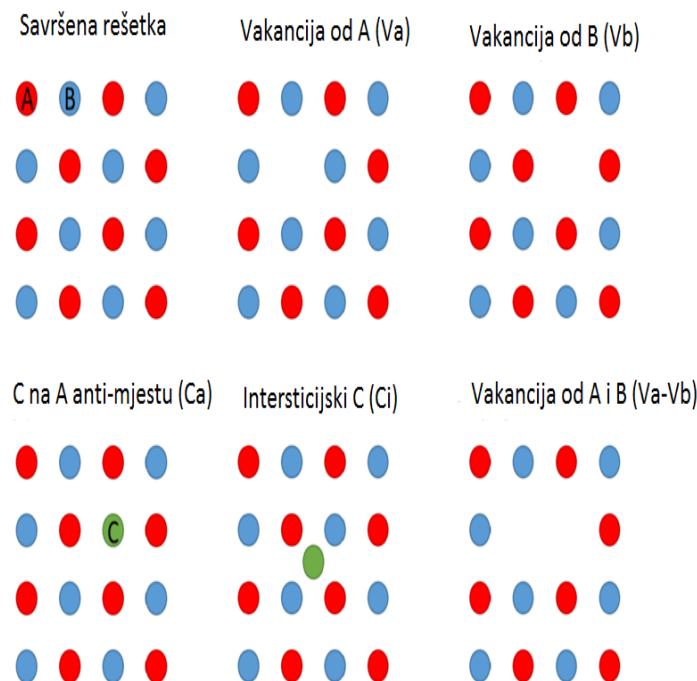
Tačkasti defekti objašnjavaju nesavršenosti čvrstih tijela, kao i vrste tačkastih defekata. Kristalne čvrste tvari nastaju spajanjem velikog broja malih kristala. Različite vrste oštećenja nalaze se u kristalima nakon procesa kristalizacije. Tačkasti defekti se uzimaju u obzir kada se proces kristalizacije odvija vrlo velikom brzinom. Ovi se defekti uglavnom događaju zbog odstupanja u rasporedu sastavnih čestica. U kristalnim čvrstim tijelima, kada je idealan raspored čvrstih čestica izobličen oko tačke ili atoma, to se naziva tačkasti defekt. Svi atomi u idealnoj rešetki zauzimaju tačno definirane položaje ignorujući termičke vibracije. U čistom metalu moguća su dva tipa tačkastih defekata:

- vlastiti defekti (intrinsic defects)- vakancija i intersticija
- vanjski defekti (extrinsic defects)

Vrste tačkastih defekata:

1. Stehiometrijski defekti
2. Nestehiometrijski defekti
3. Defekti nečistoća

Stehiometrijski defekti su defekti koji održavaju svoju stehiometriju, odnosno održavaju svoj omjer kationa i aniona.



Slika 7. Shema različitih tipova tačkastih defekata u izmišljenoj rešetki sastavljenoj od atoma A i B. [18]

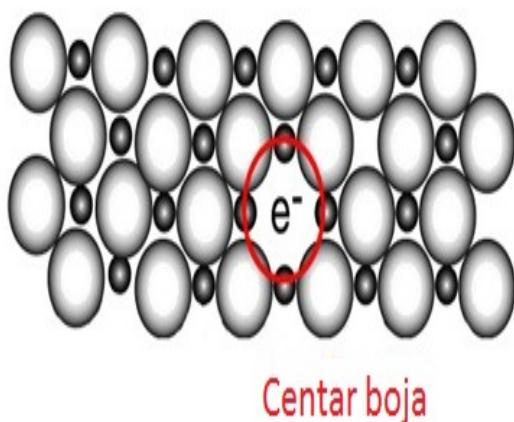
Element C je vanjska nečistoća. Najosnovniji tačkasti defekti su vakancije, anti-mjesta i intersticija odnosno atomi koji nedostaju, atomi na pogrešnom mjestu i atomi umetnuti između normalnih tačaka rešetke. Kompleksi se mogu oblikovati iz kombinacije osnovnih defekata, VaVb defekt sa slike 7. je primjer kompleksa defekata gdje su dvije vakancije uparene zajedno. Tačkasti defekti mogu biti unutarnji, što znači da sadrže samo atome koji pripadaju rešetki, kao u slučaju primjera Va, Vb i Va-Vb na slici 7.

4.1 NESTEHIOMETRIJSKI DEFEKTI

To su defekti koji će promjeniti omjer iona u čvrstom stanju. Ova nesavršenost uglavnom se nalazi u velikom broju anorganskih spojeva. Postoje uglavnom dvije vrste nestehiometrijskih defekata:

- Defekti sa viškom metala, centri boja - Ovdje postoji višak metalnih iona. To se može dogoditi na jedan od dva načina:

1. Slobodno pražnjenje aniona- ponekad anion nedostaje sa svog uobičajenog položaja u jediničnoj ćeliji. Taj prazan prostor zauzet će elektron za održavanje električne neutralnosti čvrste tvari. Taj prostor u koji ulazi elektron poznat je pod nazivom F-centar. Ovaj elektron s F centrom je ono što daje spoju boju. Jedan uobičajeni primjer je NaCl i žuta boja koju dobiva zagrijavanjem. Ova žuta boja nastaje zbog stvaranja nestehiometrijskog spoja natrijevog hlorida u kojem postoji mali višak natrijevih iona. U ovom se slučaju događa da neki natrijev metal dopira u kristal natrijevog hlorida, koji se zbog energije kristala ionizira u Na^+ i e^- . Ovaj elektron zauzima mjesto koje bi inače bilo ispunjeno hloridnim ionom, kao što je prikazano na slici 7.
2. Dodatni kationi - zagrijavanjem, mnogi spojevi rezultiraju stvaranjem dodatnih kationa. Ti se kationi uklapaju u međuprostorne stranice. Da bi uravnotežio neutralnost, isti broj elektrona učini isto. Ali krajnji rezultat je višak metala u čvrstom stanju. Primjer za to je kada se cink oksid zagrijava i gubi kisik.



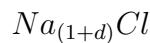
Slika 8. Prikaz slobodnog pražnjenja aniona [7]

Očito postoji višak metalnih iona iako je kristal u cjelini neutralan. Malo razmišljanje pokazalo bi da postoji šest Na^+ mesta uz prazno mjesto koje zauzima elektron. Ekstrakt elektrona na taj način se dijeli između svih šest Na^+ iona, što znači da taj elektron nije lokaliziran na upražnjenom mjestu Cl^- . S druge strane, ovaj je elektron sličan delokaliziranim p elektronima prisutan u molekulama koje sadrže konjugirane dvostrukе veze.

Svjetlost se apsorbira kada ovaj delokalizirani elektron olakšava prijelaz iz svog osnovnog u pobuđeno stanje. Kao rezultat toga, nestehiometrijski oblik natrijevog hlorida izgleda

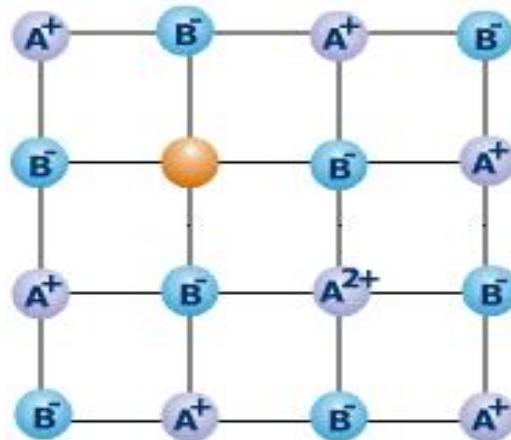
obojeno. Zbog toga su mjesta koja zauzimaju dodatni elektroni poznata kao centri boja. Oni se nazivaju i F-centri. Ovo ime dolazi od njemačke riječi Farbe što znači boja.

Neshiometrični natrijev hlorid može se predstaviti formulom :



gdje je d višak metala natrijuma u kristalu zbog izloženosti para natrija.

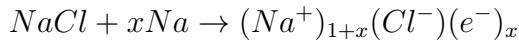
- Defekti sa nedostatkom metala- u takvim je spojevima manje metala od njegovih idealnih stehiometrijskih proporcija. Ponekad iz mjesta rešetke nedostaje pozitivan ion, ali će neutralnost čvrste tvari ostati ista jer će susjedni ion preuzeti dva naboja. Defekt sa nedostatkom metala se obično nalazi u prelaznim elementima koji imaju mogućnost višestruke valencije. Očito postoji manjak metalnih iona, iako je kristal u cjelini neutralan. Kristali FeO, FeS i NiO pokazuju ovu vrstu defekata. Na slici 9. je ilustrovano postojanje defekata sa nedostatkom metala u kristalu FeO. Vidljivo je da sve vrste tačkastih defekata rezultiraju stvaranjem slobodnih mesta ili „rupa“ u rešetki kristala. Prisutnost rupa smanjuje gustoću, kao i energiju rešetke ili stabilnost kristala. Prisutnost previše rupa može uzrokovati djelomični kolaps rešetke.



Slika 9. Prikaz postojanja defekata sa nedostatkom metala u kristalu FeO [7]

4.2 DEFEKTI U F-CENTRU

To su elektroni zarobljeni u anionskim slobodnim mjestima ili vakancijama, i nastaju izlaganjem kristala halogenida alkalnog metala, parama alkalnih metala. U sistemu postoji dodavanje metala.



Na	Cl	Na	Cl	Na
Cl	Na	Cl	Na	Cl
Na	Cl	Na	e	Na
Cl	Na	Cl	Na	Cl
Na	Cl	Na	Cl	Na

Slika 10. Prikaz u kojem anionski prazan prostor u kristalnoj rešetki zauzima jedan neparan elektron [8]

4.3 DEFEKTI U H-CENTRU

To su rupe koje se samo zarobljavaju i odgovorne su za uklanjanje metala iz sistema. Rupe su zapravo jedan negativni naboj koji se širi preko dva aniona, stvarajući vrstu X_2^- . Formula je $M_{1-x}X$, ali je pravilnije napisana kao :



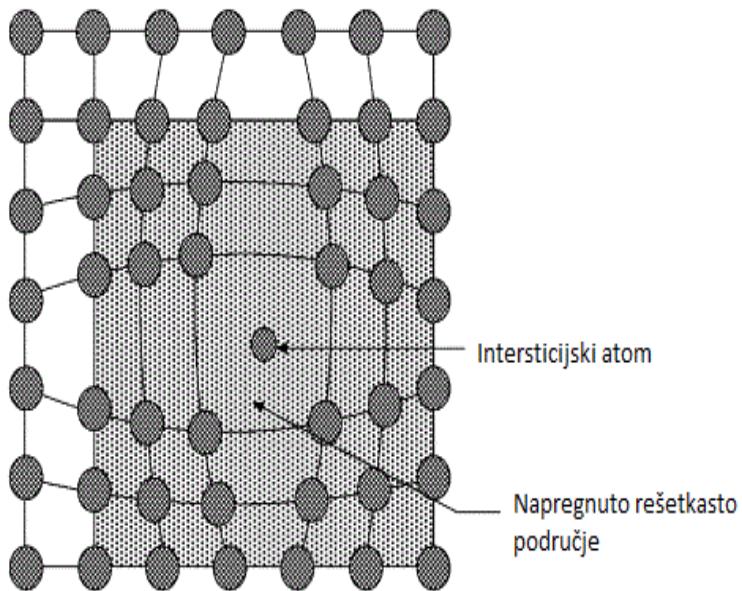
Nivo energije u X_2^- vrsti dobro je opisan uobičajenim molekulskim orbitalnim dijagramom za dijatomsku vrstu, a mogu se primjetiti i elektronski prijelazi između energetskih nivoa u X_2^- vrsti.

Na	Cl	Na	Cl	Na
Cl	Na	Cl	Na	Cl
Na	(Cl-Cl)			Na
Cl	Na	Cl	Na	Cl
Na	Cl	Na	Cl	Na

Slika 11. Prikaz u kojem je intersticijski Cl atom vezan za rešetku Cl-a. [8]

4.4 INTERSTICIJA

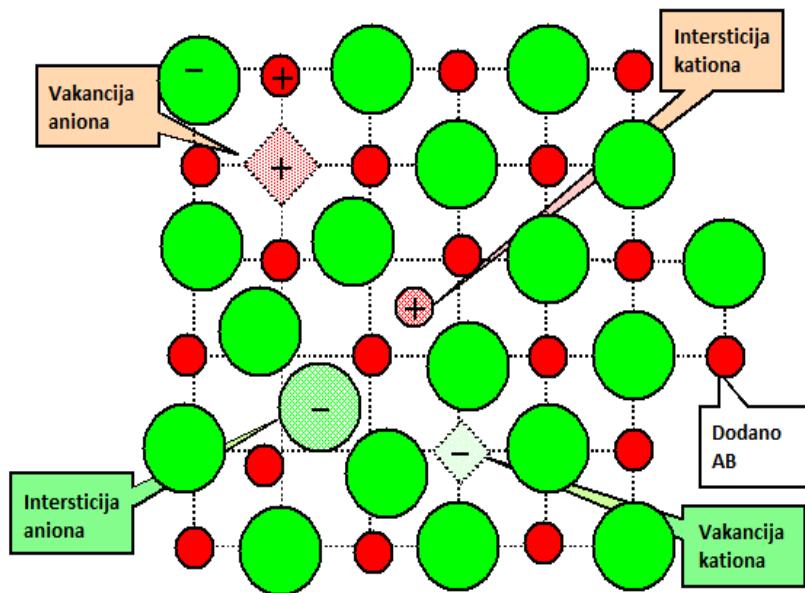
Intersticija se formira unošenjem atoma na mjesto koje nije tačka rešetke, odnosno intersticijski defekt nastaje kada se strani atom nalazi u kristalnoj strukturi u tački koja obično nije zauzeta. Defekt nastaje kada atom topljenog materijala, poput legirajućih elemenata, sjedi u razmaku između tačaka kristalne rešetke osnovnog metala. Intersticijski atom obično je manji od atoma osnovnog metala smještenih na tačkama rešetke, ali veći je od međuprostornog mesta koje zauzima. Posljedično, izobličena je okolna kristalna struktura. Intersticijski defekt se često formira u metalnim legurama kada je veličina topljenog atoma manja od oko 85% veličine atoma domaćina metala. U mnogim slučajevima topljivi atomi manji od polovine kao osnovni metal. Uglik u željezu (čelik) jedan je primjer intersticijskog elementa.



Slika 12. Intersticijski defekt u kristalnoj strukturi, gdje sjenčana regija označava područje visokog naprezanja uzrokovanih intersticijskim oštećenjem. [10]

4.5 VAKANCIJA

Vakancija se formira uklanjanjem jednog atoma iz njegovog sjedišta. U kristalografskoj upražnjenoj mjesto ili vakancija vrsta tačkastog defekta u kristalu. Kristali inherentno imaju nesavršenosti, koji se ponekad nazivaju i kristalnim oštećenjima. Defekt u kojem nedostaje atom, poput silicijuma, na jednom od rešetkastih mjeseta poznat je kao defekt „praznog mesta“. Poznat je i kao Schottkyev defekt, mada u ionskim kristalima pojmovi nisu identični. Slobodna mesta se javljaju prirodno u svim kristalnim materijalima. Pri bilo kojoj temperaturi, do tališta materijala, postoji ravnotežna koncentracija. Na talištu nekih metala omjer može biti približno 1: 1000. To je najjednostavniji defekt u tački. U ovom sistemu jedan atom nedostaje sa svog redovnog atomskog nalazišta. Slobodna mesta nastaju tijekom skrućivanja zbog vibracija atoma, lokalnog preuređenja atoma, plastične deformacije i ionskih bombardiranja. Stvaranje praznog mesta može se jednostavno modelirati uzimajući u obzir energiju potrebnu za prekid veze atoma unutar kristala i njegovih najbližih atoma. Jednom kada se taj atom ukloni s rešetke, on se vraća na površinu kristala i preuzima se nešto energije jer se uspostavljaju nove veze sa drugim atomima na površini. Međutim, postoji neto unos energije jer je između površinskih atoma manje veze nego između atoma u unutrašnjosti kristala.



Slika 13. „Opći“ poremećaj [10]

- Anioni prelaze na pozitivno nabijenu elektrodu koja se naziva i anoda, stoga su negativno nabijene čestice.
- Kationi se kreću prema negativno nabijenoj elektrodi koja se naziva i katoda.

Ako izvadimo negativno nabijeni kation Na^+ proizveli smo prazan prostor kationa koji ima pozitivan efektivni naboј i na taj način se ponaša kao anion.

Sve što se može dogoditi u jednostavnom kristalu NaCl :

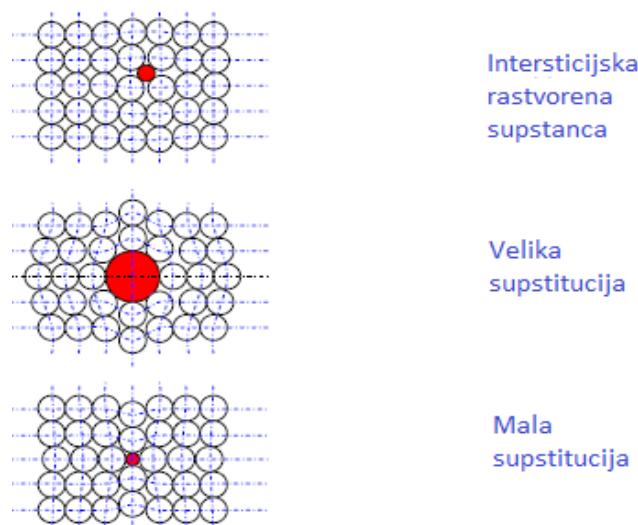
- Čak i za najjednostavnije ionske kristale tipa A + B poput LiCl ili NaCl , u principu možemo proizvesti proizvoljne koncentracije dviju vrsta vakancija i dvije vrste intersticija kao što je prikazano na lijevoj strani. Međutim, u rješavanju Schottkyjevih defekata, mora se održavati globalna neutralnost naboja. Stoga proizvoljne koncentracije zapravo nisu dopuštene, moramo zahtijevati da zbir pozitivno nabijenih defekata bude jednak zbiru negativno nabijenih defekata. Drugim riječima: moramo se pridržavati zakona o očuvanju naboja.
- Ako i broj atoma održavamo konstantnim, moramo dodati A ili B atom na površinu kristala za svaku čistu vakanciju koju proizvedemo. Drugim riječima, moramo se pridržavati zakona o očuvanju mase.
- Slika s lijeve strane ne bi trebala imati AB molekulu, jer imamo dvije intersticije. Ali budući da bi trebali ilustrirati opći slučaj, s proizvoljnim brojem defekata, na površinu treba uključiti A i B atome.

- Kao i uvijek, moramo imati na umu da su slike prikazane shematski - na realnijim slikama bi se ioni dotakli. Međutim, na realnijim slikama također bi bilo teže pokazati što je namijenjeno.
- To će uvijek biti tačno ako je anion veći kao kation što vrijedi za mnoge, ali ne sve ionske kristale. Stoga možemo sa sigurnošću pretpostaviti da je koncentracija jedne vrste intersticije, anionska intersticija, uvijek daleko manja od koncentracije ostalih triju vrsta defekata i jednostavno je možemo zanemariti.
- Međutim, za kristale s velikim i teškim kationima i lakim anionom, kation može biti jednak velik kao anion i pojaviti se kao intersticija.

Linearne dimenzije tačkastih defekata su uporedive sa razmakom između susjednih atoma. Primjesni (vanjski) tačkasti defekti nastaju kad neki drugi atom (manji ili veći) može u kristalu zamijeniti regularni atom (supstitucijska primjesa) ili se može smjestiti između regularnih atoma (intersticijska primjesa).

Atomi nečistoća mogu zauzeti dva različita položaja:

1. Substitucije: Atom rešetke je zamijenjen sa atomom nečistoće.
2. Intersticije: Atom nečistoće se smjestio negdje između atoma rešetke.



Slika 14. Primjer substitucije [17]

Što je više slobodnih mesta, to je veća temperatura, češće atomi skaču s jednog ravnotežnog položaja prema drugom i većem broju slobodnih mesta u kristalu. Zapravo, broj slobodnih mesta, N_v eksponencijalno raste s absolutnom temperaturom T i može se procijeniti pomoću jednadžbe (Boltzmannova distribucija)

$$N_v = N_s \exp(-E_v/k_b T)$$

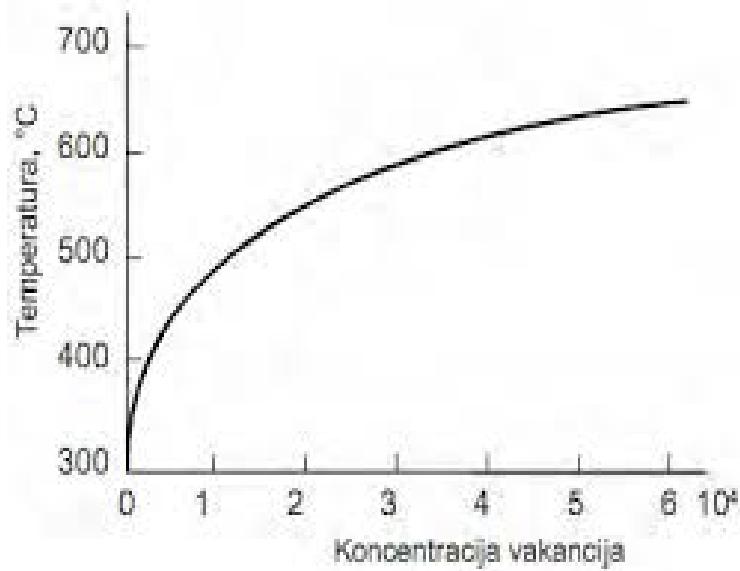
gdje je N_s broj redovnih rešetkastih mesta, k je Boltzmannova konstanta, a E_v energija potrebna za formiranje praznih rešetkastih mesta u savršenom kristalu.

Da bi atom skočio na slobodno mjesto, treba posjedovati dovoljno energije. Energija potrebna za kretanje, E_m naziva se aktivacijska energija za kretanje slobodnog mesta. Prosječna topotna energija atoma je obično mnogo manja od one energije aktivacije E_m .

Vjerovatnoća takve fluktuacije ili učestalost skokova R_j , eksponencijalno zavisi od temperature i može se opisati jednadžbom koja je pripisana švedskom hemičaru Arrheniusu:

$$R_j = R_0 \exp(-E_m/k_b T)$$

gdje je R_0 učestalost pokušaja proporcionalna vrijednosti frekvencija atomske vibracije.



Slika 15. Zavisnost koncentracije vakancija od temperature [10]

4.6 KONFIGURATIVNA ENTROPIJA USLJED VAKANCIJE

Broj atoma: N

Broj vakancija: n

Ukupan broj mjesto: $N + n$

Broj mikrostanja:

$$W = {}^{N+n} C_n = \frac{(N+n)!}{n!N!}$$

Porast entropije uslijed vakancije:

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

Stirlingova aproksimacija:

$$\ln N! \approx N \ln N - N$$

4.7 DOPRINOS VAKANCIJA TERMIČKOM ŠIRENJU

$$V = Nv$$

$$\Delta V = N\Delta v + V\Delta N$$

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta v}{v} + \frac{\Delta N}{N}$$

V -volumen kristala

v -volumen jednog atoma

N -broj sjedišta (atomi + vakancije)

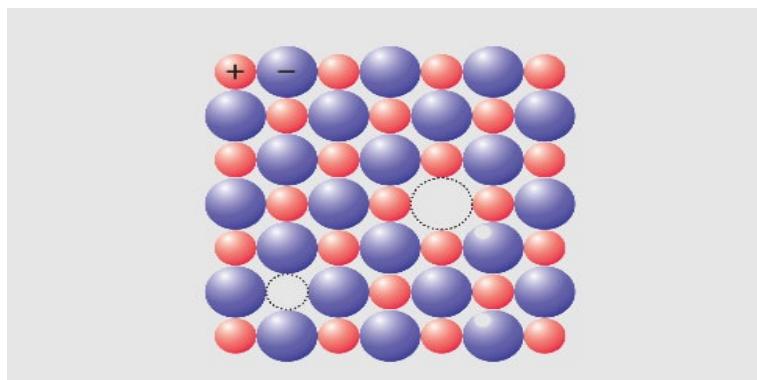
$\frac{\Delta V}{V}$ -totalna ekspanzija

$\frac{\Delta v}{v}$ -porast parametra rešetke

$\frac{\Delta N}{N}$ -vakancije

5 SCHOTTKY DEFEKT

Schottkyjev defekt ili efekat malog pucanja nazvan je po popularnom njemačkom fizičaru Walteru H. Schottkyju koji je 1936. godine čak i nagrađen Hughesovom medaljom Kraljevskog društva za otkriće ovog defekta. U svom modelu on objašnjava da se defekt formira u ionskim kristalima kada nasuprot nabijeni ioni napuste svoja rešetkasta mjesta što dovodi do stvaranja slobodnih mjesta. Ova slobodna mjesta su dodatno stvorena za održavanje neutralnog naboja u kristalu. Model dalje objašnjava da se i okolni atomi kreću da bi zauzeli ta slobodna mjesta. Kada se defekt nađe u neionskim kristalima naziva se oštećenjem rešetkastog slobodnog prostora.



Slika 16. Schottky defekt [3]

Schottkyjev defekt je, međutim, drugačiji od defekta Frenkela, pri čemu atomi trajno napuštaju kristal u smislu Schottky defekta, dok atomi obično ostaju unutar čvrstog kristala u defektu Frenkela.

5.1 DEFINICIJA I KARAKTERISTIKE SCHOTTKY DEFEKTA

Schottkyjev defekt je vrsta tačkastog defekta ili nesavršenosti u čvrstim tvarima koja je uzrokovana praznim položajem koji nastaje u kristalnoj rešetki zbog atoma ili iona koji se iz unutrašnjosti kreću prema površini kristala.

Karakteristike:

- Vrlo je mala razlika u veličini između kationa i aniona.
- I kation i anion napuštaju čvrsti kristal.
- Atomi se takođe stalno iseljavaju iz kristala.
- Generalno se formiraju dva slobodna radna mjesta.
- Što se tiče gustine čvrste tvari, ona se značajno smanjuje.

5.2 PRORAČUN

Posmatrajmo kristal sa N atoma i N_s vakancija nastalih odlaskom atoma na površinu (Schottkyjevi defekti).

Prepostavimo da je broj Schottkyjevih defekata mnogo manji od broja atoma:

$$N_s \ll N$$

Termodinamička vjerovatnoća da se N atoma i N_s vakancija razmjesti na $N + N_s$ položaja u kristalu je:

$$B = \frac{(N + N_s)!}{N! N_s!}$$

pa je entropija:

$$S = k \cdot \ln B = k \cdot \ln \frac{(N + N_s)!}{N! N_s!}$$

Primjenimo:

$$\ln x! = x \ln x - x; x \gg 1$$

Sada je:

$$S = k [(N + N_s) \ln(N + N_s) - N \ln N - N_s \ln N_s]$$

Ako je E_s energija potrebna za formiranje 1 Schottkyjevog defekta, onda je energija za stvaranje N_s defekata jednaka:

$$U = N_s E_s$$

Sada je slobodna energija:

$$F = U - TS = N_s E_s - kT [(N + N_s) \ln(N + N_s) - N \ln N - N_s \ln N_s]$$

Broj Schottkyjevih defekata u stanju termičke ravnoteže izračunavamo iz uslova da slobodna energija bude minimalna, tj:

$$\frac{\partial F}{\partial N_s} = 0$$

$$E_s - kT [\ln(N + N_s) - \ln N_s] = 0$$

$$\ln \frac{N + N_s}{N_s} = \frac{E_s}{kT}, N_s \ll N$$

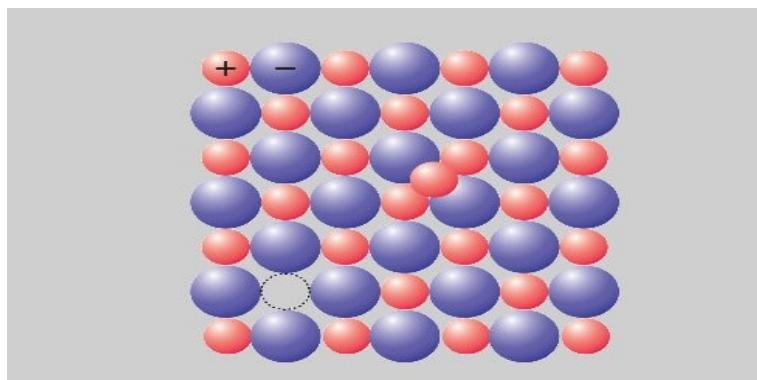
$$N_s = N e^{\frac{-E_s}{kT}}$$

N možemo izračunati pomoću formule:

$$N = \frac{\text{gustina.ionskog.kristalnog.spoja} \times NA}{\text{molarna.masa.ionskog.kristalnog.spoja}}$$

6 FRENKEL DEFEKT

Yakov Frenkel, ruski fizičar, bio je osoba koja je otkrila Frenkelov defekt dok je provodila istraživanja na molekularnoj teoriji kondenziranog stanja. Međutim, ovo je otkriće bilo važno jer je njegov model objasnio defekt u molekuli kristalne čvrste tvari pri čemu se atom ili ion pomaknuo s vlastitog rešetkastog mjesta, čineći ga praznim dok je na istom kristalu zauzimao neko drugo slobodno mjesto na istom kristalu. Defekt je također poznat i kao defekt dislokacije, a jasno prikazuje i nedostatke slobodnog prostora i samo-međuprostorne defekte.



Slika 17. Frenkel defekt [3]

Kao što je prikazano na slici, kation je ostavio svoje mjesto rešetke i prebacio se na novo mjesto između kationa i aniona.

6.1 DEFINICIJA, KARAKTERISTIKE I PRORAČUN FRENKEL DEFEKTA

Frenkelov defekt je drugi oblik tačkastog defekta koji nastaje kada atom ili kation napuste prvobitno mjesto u rešetkastoј strukturi kako bi stvorili prazno mjesto dok zauzima drugi međuprostorni položaj unutar čvrstog kristala.

Karakteristike:

Ovaj defekt se pojavljuje samo kad su kationi manje veličine u odnosu na anione. Takođe nema promjena u hemijskim svojstvima i nema značajnog utjecaja defekta Frenkela na gustoću čvrste tvari i zato su sačuvani i volumen i masa čvrste tvari. U takvim slučajevima, tvari održavaju i svoju električnu neutralnost.

Proračun:

Neka je slobodna energija $F = U - TS$ minimalna. U je ukupna energija potrebna za formiranje N_f Frenkelovih defekata: $U = N_f E_f$ gdje je E_f energija potrebna da atom iz ravnotežnog položaja pređe u intersticijski položaj. Posmatrajmo kristal sa N atoma. Termodinamička vjerovatnoća da $N - N_f$ regularnih položaja bude popunjeno, a N_f prazno je:

$$B_1 = \frac{N!}{(N - N_f)! N_f!}$$

Broj intersticijskih položaja u kristalu označimo sa N' . Termodinamička vjerovatnoća da $N' - N_f$ intersticijskih položaja ostane prazno, a N_f popunjeno je:

$$B_2 = \frac{N'!}{(N' - N_f)! N_f!}$$

Termodinamička vjerovatnoća stvaranja N_f Frenkelovih defekta je:

$$B = B_1 \cdot B_2$$

Sada je:

$$\ln B = N \ln N + N' \ln N' - (N - N_f) \ln(N - N_f) - (N' - N_f) \ln(N' - N_f) - 2N_f \ln N_f$$

$$F = N_f E_f - kT [\ln N + N' \ln N' - (N - N_f) \ln(N - N_f) - (N' - N_f) \ln(N' - N_f) - 2N_f \ln N_f]$$

$$\frac{\partial F}{\partial N_f} = 0$$

$$\frac{E_f}{kT} = \ln \frac{(N - N_f)(N' - N_f)}{N_f^2}; N_f \ll N, N'$$

$$N_f = \sqrt{NN'} e^{\frac{-E_f}{2kT}}$$

6.1.1 KLJUČNE RAZLIKE IZMEĐU SCHOTTKY I FRENKEL DEFEKTA

Jonski materijali imaju i Schottky i Frenkel defekt, ali postoje neke razlike među njima, a to su:

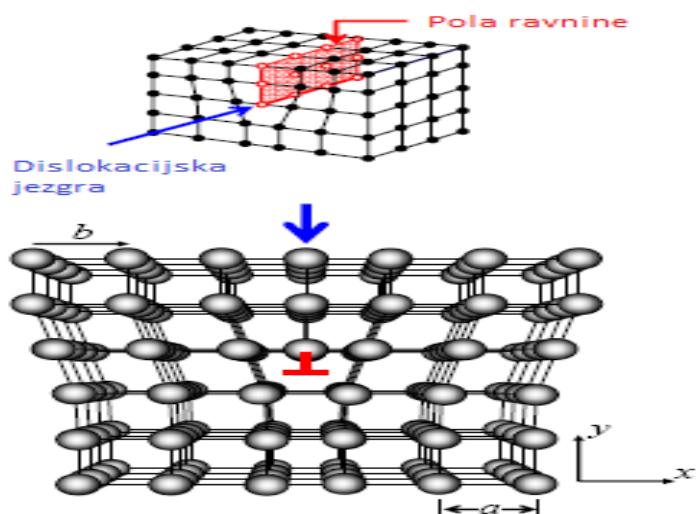
Schottky defekt
U Schottky defektu razlika u veličini između kationa i aniona je mala
I anion i kation odlaze iz čvrstog kristala
Atomi trajno napuštaju kristal
Postoje dva slobodna mjesta
Gustina čvrste tvari se smanjuje

Frenkel defekt
Frenkel defekt sadrži ionske kristale u kojima je anion veći od kationa
Obično manji ionski kation napušta svoju orginalnu rešetkastu strukturu
Atomi ostaju unutar čvrstog kristala
Stvara se samo jedno slobodno mjesto
Gustina ostaje ista

7 LINIJSKI DEFEKTI

Linijski defekti su dobili takvo ime jer se protežu kao linije ili kao dvodimenzionalna mreža u kristalu. Rubne i spiralne dislokacije su uobičajeni linijski defekti koji se uočavaju u materijalima. Linijski defekti ili dislokacije su nepravilnosti koje obuhvaćaju velik broj atoma duž linije u kristalu. Znatno utječe na mehanička, električna, magnetska, toplinska i druga svojstva čvrstih tvari. Kretanje i stvaranje tačkastih defekata u kristalnoj rešetki vezano je u velikoj mjeri uz linijske defekte. Kada je broj linijskih defekata jako velik, toliko se isprepletu da se ne mogu kretati, osobito u kombinaciji s tačkastim defektima, i na taj se način postiže poboljšanje mehaničkih svojstava pojedinih kovina. Linijski defekti (dislokacije) se u kristalu mogu obrazovati na više načina, mada najčešće nastaju uslijed klizanja pojedinih oblasti kristala tokom njegovog rasta, ili pri plastičnoj deformaciji. Predstavljaju nagomilavanje niza tačkastih nesavršenosti.

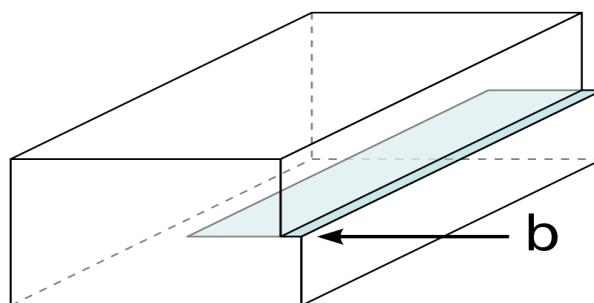
Ako se gornji dio kristala klizao prema donjem dijelu, pri čemu je u gornjem dijelu preostao višak jedne kristalne ravnine, tada se nastali defekt naziva rubnom dislokacijom.



Slika 18. Rubna dislokacija [17]

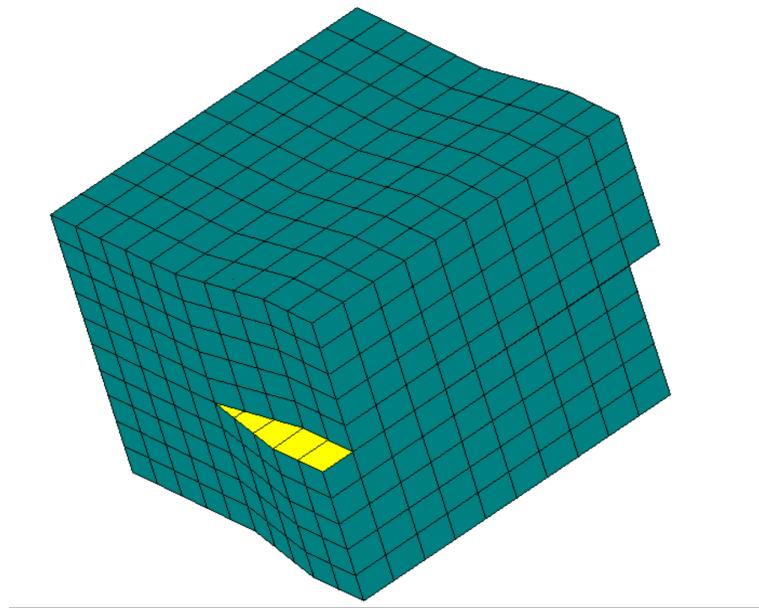
7.1 DISLOKACIJE

Najvažniji dvodimenzionalni ili linijski defekt je dislokacija . Dislokacije su važne za objašnjenje smicanja u kristalu. One su takođe veoma blisko povezane sa skoro svim ostalim mehaničkim fenomenima kao što su: tačka prinosa, očvršćavanje, zamor materijala, usjek i oštri lom. Dislokacija je linijski poremećaj koji nastaje na granici između skliznutih i neskliznutih dijelova kristalne rešetke, a može se odrediti i kao vrsta jednodimenzionalne ili linijske greške kristalne rešetke (defekt čvrstog stanja). Dislokacije nisu termodinamički stabilne, to jest ne mogu se nalaziti u termodinamičkoj ravnoteži kao prazna mjesta. Dolaskom dislokacije na površinu kristalne rešetke oslobođa se pohranjena elastična energija. U krajnjem slučaju dislokacije se dijele na stepenaste dislokacije i vijčane (spiralne) dislokacije. Jedna od osnovnih spoznaja fizike čvrstog stanja je ta, da svojstva metala ovise na jednoj strani o kristalnoj građi, a na drugoj o greškama kristalne rešetke. Pojam dislokacija uveden je 1934. Pri mehaničkom naprezanju kristala metala dolazi do plastične deformacije kod znatno manjih opterećenja, nego što bi se moglo očekivati na osnovi međatomskih veza u savršenoj kristalnoj rešetki. Prvi rezultati mjerena mehaničkih svojstava monokristala metala izazvali su mnoštvo teorijskih rasprava. Tako je Frenkel 1926. izračunao teorijsko kritično smicajno naprezanje jednog kristala metala uz pretpostavku, da se za vrijeme plastične deformacije struktura ne mijenja tj. da se deformacija zbiva istovremenim skliznućem susjednih atomskih ravnina za cjelobrojne periode kristalne rešetke. Na ovaj način izračunata teoretska vrijednost za kritično smicajno naprezanje bila je 104 - 105 veća od vrijednosti dobivenih eksperimentalnim putem, što je ujedno ukazivalo na krivu predodžbu o plastičnoj deformaciji metala. Značajan doprinos objašnjenju ove pojave dali su Smekal, Prandt i Dehlinger 1928. Prema njima, međusobni pomak dvaju ravnina kristalne rešetke dešava se na način da se lokalno izazove poremećaj, koji se zatim postepeno pomiče uzduž promatrane ravnine poput kretanja "nabora tepiha". Na površini kristala, pod djelovanjem smicajnog naprezanja, nastaje stepenica, koja se zatim kreće u unutrašnjost kristala, ali ne istovremenim već postepenim ili sukcesivnim pomicanjem atoma. Ovakav poremećaj rešetke naziva se dislokacija.



Slika 19. Stepenasta dislokacija [9]

Neka je kristal sastavljen od dva dijela. Atomske ravnine jednog dijela kontinuirano prelaze u atomske ravnine drugoga dijela. Atomske ravnine se izvijaju, pa taj linijski defekt nazivamo vijčanom dislokacijom. Kod vijčane dislokacije nema dodatne atomske ravnine kristala.

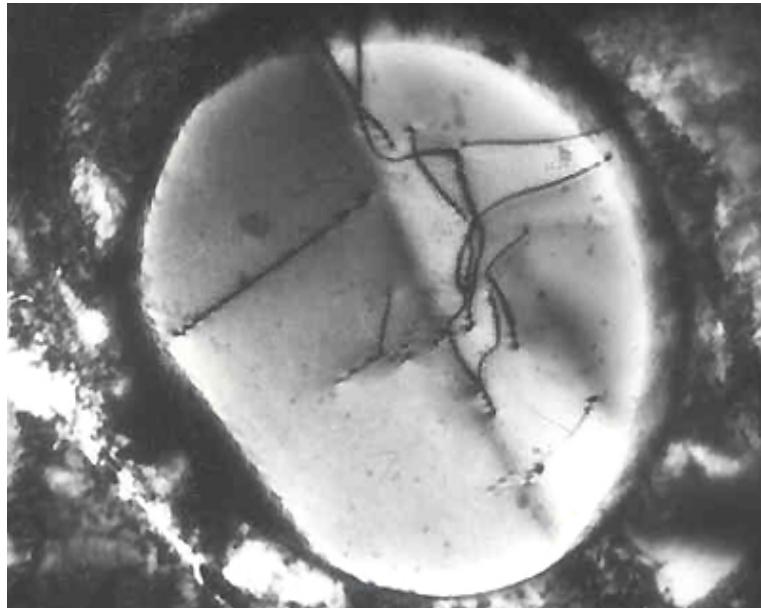


Slika 20. Vijčana dislokacija [9]

7.2 POSMATRANJE, GUSTINA I ZNAČAJ DISLOKACIJA

Dislokacije se mogu posmatrati pomoću metalografskog mikroskopa. Površina uzorka se prethodno pripremi hemijskim nagrizanjem koje će otopiti okolinu dislokacija. Nastaće „vrhovi“ koje je lako uočiti. Pošto su dislokacije veoma važne za mehanička svojstva materijala, ova tehnika je pogodna za određivanje gustine dislokacija:

$$\rho = \frac{\text{Broj.dislokacija}}{\text{Jedinica.površine}} \left[\text{1/m}^2 \right]$$

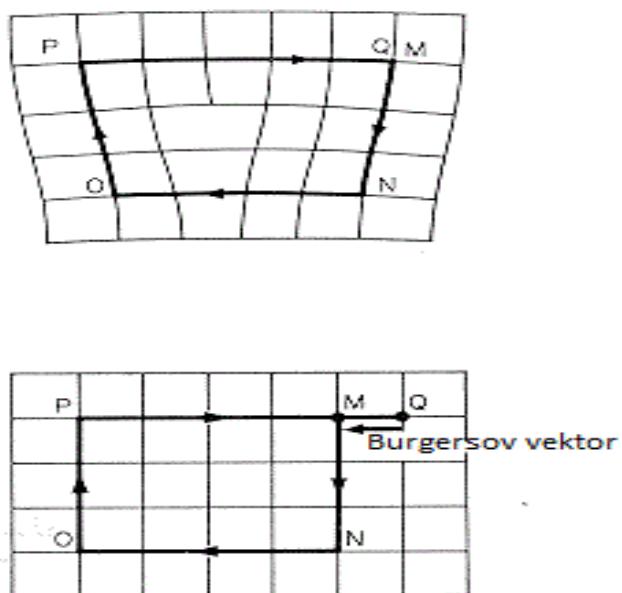


Slika 21. Dislokacije viđene elektronskim mikroskopom [12]

Gustina dislokacija je broj dislokacionih linija koje presijecaju jediničnu površinu unutar kristala. Gustina dislokacija kod jako deformisanih kristala može biti procijenjena na osnovu povećanja unutrašnje energije koje je posljedica plastičnog deformisanja. O međudjelovanju dislokacija spomenimo samo ukratko da interakcija među dislokacijama smanjuje elastičnu energiju jer to smanjuje Gibbsovu slobodnu energiju. Odmah se vidi da će se dislokacije suprotnog predznaka privlačiti jer se mogu poništiti (nestaje elastična energija), odnosno istog predznaka će se odbijati jer bi približavanje još više povećalo unutarnje naprezanje, dakle elastičnu energiju. U izvjesnim slučajevima, prisutne dislokacije mogu biti upravljujući činioci kod rasta kristala. Kada kristali rastu u uslovima niske presičenosti, reda 1 procenat, zapaženo je da je brzina rasta mnogo puta veća od teorijski izračunate za jedan idealni kristal. Stvarnu brzinu rasta je objasnio Frank, na osnovu uticaja dislokacija na rast. Dislokacije su vrlo važne za mehanička svojstva materijala. Za njihovo proučavanje 1934. god zasluzni su Taylor, Orowan i Polanyi koji su započeli sa istraživanjem i razumijevanjem mehaničkih svojstava materijala. Ona se i do danas intenzivno istražuju. Postojanje dislokacija u kristalima omogućava mehanizam pomoću kojeg dolazi do promjene oblika ili mehaničke deformacije. Kristalni materijali koji nemaju dislokacije su krhki i praktično neupotrebljivi kao konstrukcijski materijali, naročito u mašinstvu. Takođe, postojanje dislokacija u kristalima osigurava sposobnost deformisanja, jer je teorijska čvrstoća kristalnih čvrstih tijela drastično smanjena zbog njihove prisutnosti. Sva mehanička svojstva kristalnih čvrstih materijala zavise od ponašanja dislokacija.

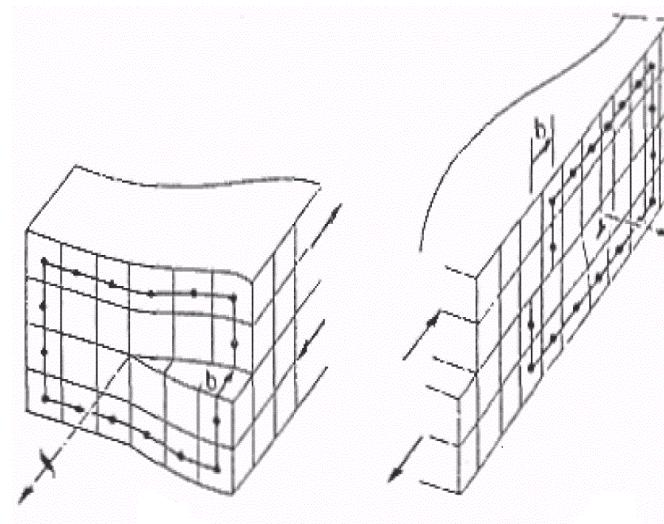
8 BURGER'S-OV VEKTOR

U nauci o materijalima, Burgers-ov vektor nazvan po nizozemskom fizičaru Janu Burgersu je vektor označen sa b koji je jednostavno vektor pomicanja potreban za zatvaranje stepenaste petlje oko defekta. Da bismo opisali veličinu i smjer glavne rešetke izobličenja uzrokovane dislokacijom, trebali bismo uvesti tzv Burgers-ov vektor b . Za dislokaciju ruba, b je okomit na liniju dislokacije. Za dislokaciju vijaka, b je paralelan s linijom dislokacije. Mješovita dislokacija ima i rubni i vijčani karakter.



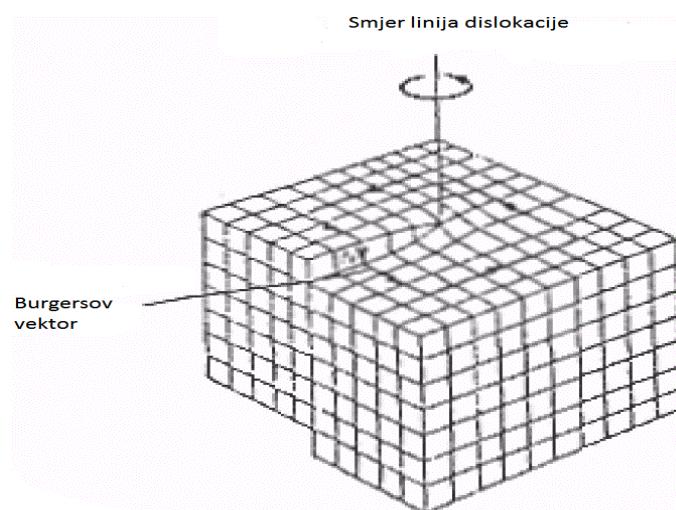
Slika 22. Burgers-ov vektor [11]

Burgers-ov vektor povezan s dislokacijom mjeri izobličenje rešetke uzrokovano prisutstvom linijskog defekta. Krug je napravljen oko linije dislokacije u smjeru kazaljke na satu, slika 22. sa svakim korakom kruga koji povezuje rešetkaste stranice koje su u potpunosti koordinirane. Ovaj se krug zatim prenosi na savršenu rešetku istog tipa. Zbog nepostojanja dislokacije unutar ovog kruga, ne uspijeva se zatvoriti na sebi, a vektor koji povezuje kraj kruga s početnom tačkom je Burgers-ov vektor, $b = QM$. Ovakvo definiran Burgers-ov vektor je jedinični vektor rešetke ako je dislokacija jedinična, a kraći stabilan vektor translacije rešetke ako je dislokacija djelomična.



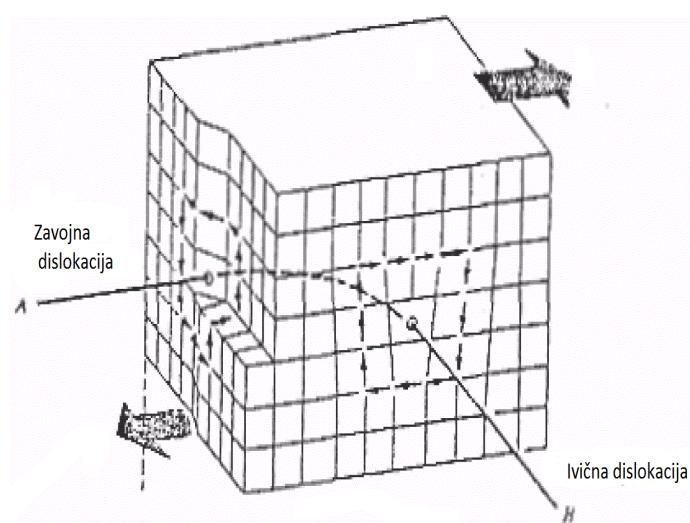
Slika 23. Burgers-ov vektor zavojne i ivične dislokacije [9]

Zavojna dislokacija - nastaje kada se spoljni dio kristalne rešetke pomjeri pod dejstvom spoljašnjih napona za izvjesnu dužinu u smjeru klizanja, pri čemu se dijelovi kristala za uže oblasti deformacije pomjere u istom smjeru, ali za manju dužinu onoliko koliko su udaljeni od mesta gdje je započela deformacija, obrazuje se zavojnica. Dislokaciona linija – prava koja leži u osi zavojnice, paralelna sa Burgers-ovim vektorom za kristale sa zavojnom dislokacijom.



Slika 24. Prikaz dislokacione linije [9]

Složena dislokacija - dislokaciona linija lijevo od ulaza u kristal je čisto zavojna, a na izlazu iz kristala na desno čisto ivična.

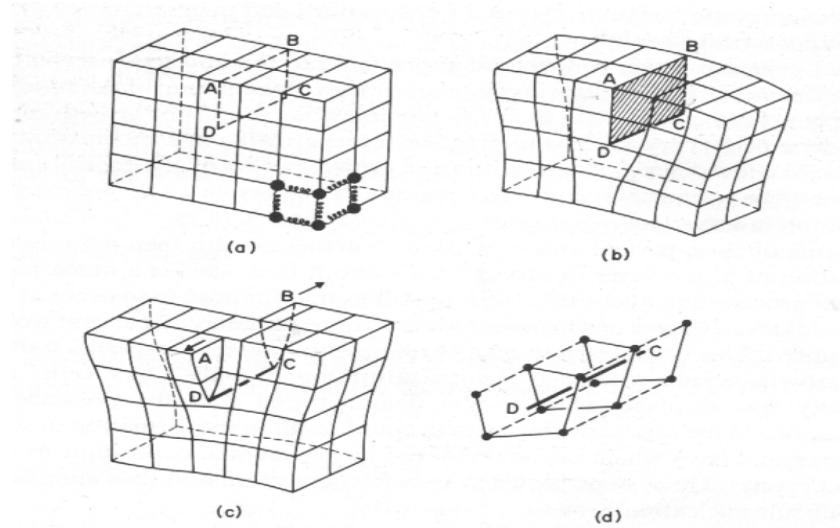


Slika 25. Složena dislokacija [9]

9 POVRŠINSKI DEFEKTI

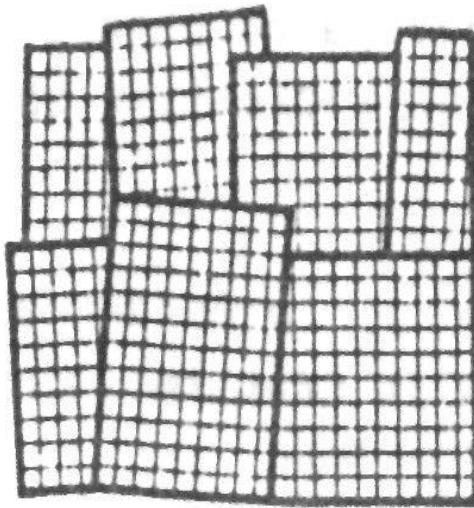
Površinski defekti nastaju okupljanjem linjskih defekata u ravni. Utisnuta ravan između dva gusto pakovana regiona je jedan tip površinskog defekta. Granice zrna, su takođe površinski defekti. Površinski defekti su oni na kojima je prekinuta pravilna sekvenca. Poredak atoma na jednoj FCC strukturi i nekoj HCP strukturi se može dobiti utiskivanjem gusto pakovanih ravni sfere. Prema definiciji idealnog kristala, koji je beskonačnih dimenzija, realni kristali su konačni te su vanjske plohe ustvari dvodimenzijski koje kao takve obično ne nabrajamo. Međutim kada se prekid savršene periodičnosti kristalne rešetke dogodi unutar kristala, govorimo o dvodimenzijskim defektima. U principu razlikujemo tri vrste dvodimenzijskih defekata:

1. greške u slijedu mrežnih ravnina ("stacking faults")
2. dislokacijski zidovi ("dislocation walls" ili "subgrainboundaries")
3. granice kristalita ("grain boundaries"): granice-plohe između pojedinih kristalita istog materijala i međuplohe ("interfaces"); granice-plohe između kristalita različitih materijala.



Slika 26. Površinski defekti [17]

Površinski defekti nastaju u mikro volumenima koji imaju međusobno neznatnu razliku o orijentaciji blokova, do $1/2$ lučne sekunde. Ovakva struktura naziva se mozaična, a prikazana je na slici 27.

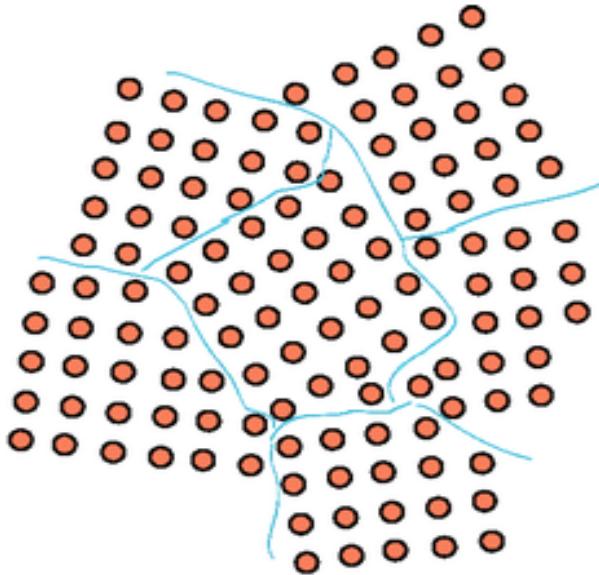


Slika 27. Mozaična struktura [11]

9.1 GRANICE ZRNA

Pod imenom granica zrna ("grain boundaries") podrazumijevamo granicu koja razdvaja dva kristalita različite kristalografske orijentacije u mikro ili nanokristalnom materijalu. Ako poraste razlika u orijentaciji dvaju susjednih zrna dislokacije se međusobno približavaju, da bi se najzad počele prekrivati, pojavljuju se u većem broju i druge greške (vakancije, intersticijali) i granice postaju neuređenog karaktera. Takve granice zrna tada se nazivaju granice sa velikim uglom, jer je to oblast sa relativno velikom koncentracijom tačkastih i linijskih grešaka, to znači oblasti sa izrazitim narušavanjem pravilnosti kristalne građe. To je najčešći tip granica u polikristalu. U metalima tehničke čistoće, naročito u legurama dva ili više metala, količina grešaka u oblasti granice zrna je još veća nego kod metala. Tu su često koncentrisani atomi različitih elemenata, koji smanjuju savršenost uređenja kristalne građe. Granice zrna imaju veliki uticaj na hemijske, fizičke i mehaničke osobine metala i legura. Npr hemijske reakcije-korozija, oksidacija- odvijaju se prvenstveno po granicama zrna. Kao posljedica većeg stepena narušavanja kristalne

građe, takođe je i difuzija po granicama zrna brža nego unutar zrna. Temperatura topljenja granica zrna je niža nego u dijelu kristala sa pravilnim rasporedom atoma, te se metali i legure počinju topiti na granici zrna. Kretanje dislokacija, koje je osnovni mehanizam za plastičnu deformaciju metala i legura obično se zaustavlja na granicama zrna.



Slika 28. Granica kristalnog zrna [11]

9.2 GRANICE SUBZRNA

Granice subzrna ili bloka jesu granice između oblasti sa uzajamno malom razlikom u orijentaciji kristalne rešetke. Pri malim razlikama u orijentaciji, struktura granica je relativno savršena i ni u čemu nije narušena osim ravnomjerno raspoređenim ivičnim dislokacijama, koje se nalaze između susjednih subzrna. Govorimo zato o tzv. dislokacionim granicama ili takođe o granici sa malim uglom, ponekad o sredjenoj granici. Granice zrna malog ugla nastale međusobnim nagibom zrna sastavljene su od niza stepenastih dislokacija za što postoje i eksperimentalni dokazi. Na osnovi dimenzija rešetke i udaljenosti nagriženih tačaka može se izračunati ugao razlike u orijentaciji između dva zrna:

$$\sin \phi \cong \phi \cong \frac{b}{D} (\text{za male ugle}, \prec 1^\circ)$$

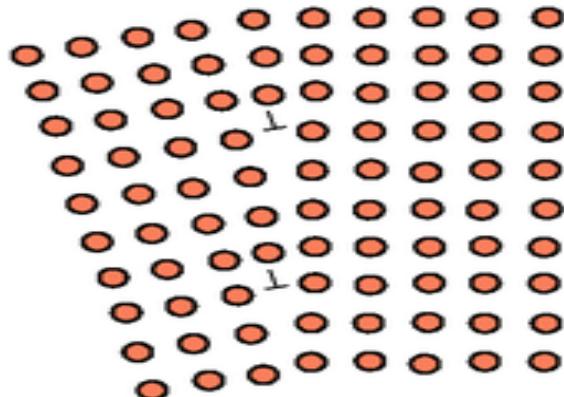
Gdje je b Burgers-ov vektor koji je jednak parametru rešetke, D je udaljenost između dislokacija, ϕ je ugao razlike u orijentaciji zrna. Granice zrna malog ugla nastale međusobnim zakretom zrna sastoje se od vijčanih dislokacija. Granice subzrna tj granice sa malim uglovima imaju znatan uticaj na mehaničke osobine metala i legura.

9.3 GRANICE ZRNA VELIKOG UGLA

To su najčešće i tipične granice zrna, a njihova je širina atomskih dimenzija. Takve granice često uključuju i velike šupljine među atomima što omogućava bržu difuziju i apsorpciju stranih atoma. Pošto su kod granica zrna velikog ugla probodišta dislokacija vrlo malo udaljena ili se prekrivaju, $D=0$ ne vrijedi više jednostavan odnos između ϕ i D , kao kod granica zrna malog ugla. Granica zrna velikog ugla može se predviđati modelom otoka dobrog i lošeg slaganja atoma. Prema Gleiteru atomi na granici zrna mogu se u nekim slučajevima opisati specifičnom jediničnom strukturu, koja se u granici periodički ponavlja. Ovakve granice zrna nazivamo specijalnim granicama. Debljina granica zrna kreće se od 2 - 3 atomska razmaka, što znači da se rešetke obaju zrna usko približavaju neometane. Energija granice zrna raste s razlikom u orijentaciji. Ona postaje približno konstantna kod razlika u orijentaciji većih od 30° .

9.4 GRANICA NAGIBA

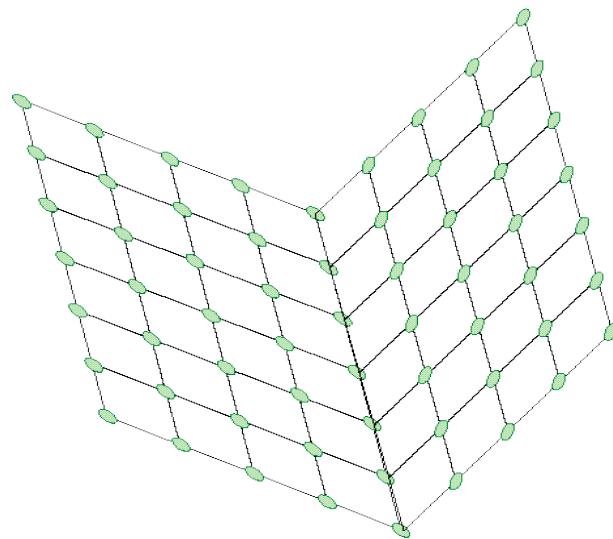
Granica nagiba između dva pomalo pogrešno usklađena zrna pojavljuje se kao niz rubnih dislokacija.



Slika 29. Granica nagiba [11]

9.5 DVOJNA GRANICA

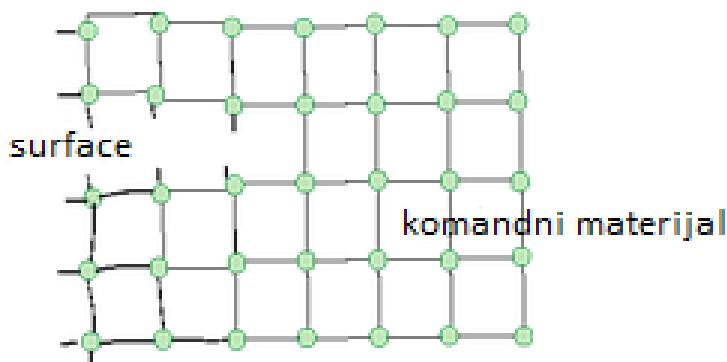
Dvojna granica se događa kada su kristali na obje strane ravni „ogledala“ jedan drugome. Granica između blizanastih kristala bit će jedna ravnina atoma. Ne postoji područje poremećaja i granični atomi se mogu posmatrati kao pripadnici kristalnih struktura oba blizanca. Blizanci su ili odrasli tokom kristalizacije, ili rezultat mehaničkog ili termičkog rada.



Slika 30. Dvojna granica tzv blizanci. [11]

9.6 MIKRO-PUKOTINE

Do mikropukotina dolazi kada unutarnje prekinute veze stvaraju nove površine. Veličine su oko $10 \mu\text{m}$ i postoji tendencija da se na površini formira čvrsta tvar, a ne u rasutom stanju. Oni se takođe formiraju na granicama zrna i drugim oblastima nereda. Područje preko kojeg su veze prekinute poznato je kao ravnina razdvajanja. Mikropukotine nastaju kada dolazi do udara s česticama prašine. Važni su u određivanju kako i gdje se čvrsta tvar može slomiti. Kad kristal ima više vrsta atoma, u granicama zrna pojavit će se hemijski i fizički poremećaj.



Slika 31. Mikropukotine [11]

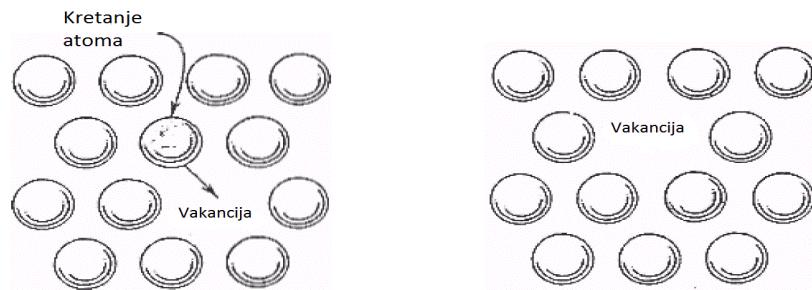
9.7 DIFUZIJA

Difuzija je premještanje atoma u kristalnom tijelu na rastojanje koje je prosječno rastojanje među atomima posmatrane materije gdje se posmatra kretanje atoma rastvorenog elementa. Samodifuzija je kretanje atoma osnovnog elementa u sopstvenoj kristalnoj rešetki. Difuzija nastaje zbog termičkog oscilovanja atoma u kristalnoj rešetki, kada amplituda nekog atoma bude dovoljno velika dolazi do prekidanja veze atoma sa susjednim i on se premješta u drugi supstitucijski ili intersticijski položaj. Sastavni dijelovi materijala, bez obzira na agregatno stanje, podvrgnuti su toplinskom kretanju. U plinovima, gdje su molekule relativno dosta razmaknute i međudjelovanja praktički zanemariva, toplinska energija molekula je samo kinetička. Molekule se kreću nasumično, neprestano mijenjajući smjer uslijed međusobnog sudaranja. To uzrokuje stalno miješanje materijala - imamo pojavu difuzije. Molekule, jednom blizu, udaljavaju se sve više i više od početnog položaja. No bez obzira na velike trenutne brzine, uslijed nasumičnog kretanja, brzine pomaka su male, svega nekoliko mm/s na sobnoj temperaturi. No, nakon dovoljno dugog vremena, ako spojimo posude s dva različita plina, smjesa će postati homogena. Takva spontana difuzija zbiva se i u tekućinama, ali kretanje molekula je usporeno uslijed međudjelovanja molekula koje se nalaze, u usporedbi s plinom, sasvim gusto složene. Proces difuzije je oko 1000 puta sporiji od onoga u plinovima. Pokusi pokazuju da dvije tekućine koje se miješaju, ako su na početku bile razdvojene, postaju homogene relativno vrlo sporo. Proses se zato ubrzava miješanjem. Na osnovu tih činjenica difuzija bi trebala biti nemoguća u savršenom kristalu, jer u čvrstim tijelima svaki atom odnosno ion ima dobro definirano mjesto u kristalnoj rešetki, toplinsko kretanje sastoji se samo od oscilovanja oko fiksnog ravnotežnog položaja u rešetki. No, pokusi pokazuju da i u čvrstim tijelima dolazi do difuzije iako u manjoj mjeri u usporedbi s tekućinama. Ako se npr. mehanički spoje dva bloka metala, recimo olova i zlata, prethodno dobro očišćenih površina, i grijе nekoliko dana na temperaturi od oko 3000 °C, uočava se ulazak olovnih atoma u zlato, i obrnuto. Iako je sloj penetracije manji od mikrometra, nesporno je da

je proces difuzije bio u toku. To međutim nije moguće ako pokus pokušamo napraviti s Al i Pb, dakle i u kristalnom stanju postoje materijali koji se miješaju i materijali koji se ne miješaju. Danas je proces difuzije jednostavno objasniti pomoću praznina, koje se nalaze u kristalima, ali još četrdesetih godina prošlog stoljeća, mehanizam difuzije je bio velika misterija, jer se nije znalo za postojanje praznina. Poznate su bile mnoge eksperimentalne činjenice o difuziji, ali nije bio poznat sam mehanizam difuzije u kristalnoj strukturi, za koju se smatralo da su sva mjesta u rešetki popunjena atomima, te bi na taj način proces kretanja kroz kristalnu rešetku trebao biti nemoguć. Difuzija je od izričite važnosti u fizici materijala. Procesi, koji bi na sobnoj temperaturi u usporedbi s prosječnom dužinom života čovjeka trajali praktički vječno, na povišenim temperaturama mogu se zbiti unutar nekoliko minuta, a to omogućava metalurškoj industriji kao i industriji poluvodiča da proizvodi odgovarajuće materijale za svakodnevnu upotrebu.

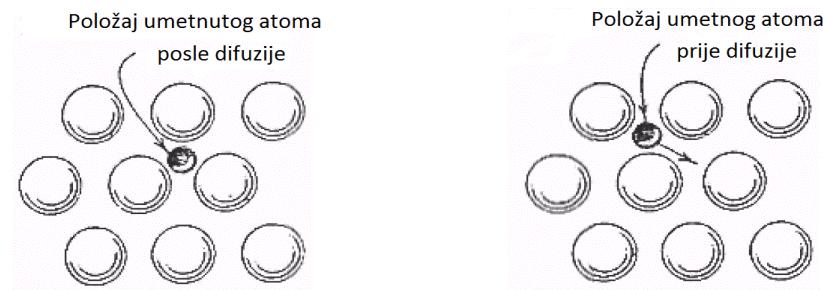
2 mehanizma po kojima se odvija difuzija :

- Vakancijski (supstitucijski) - atomi u kristalnoj rešetki se premještaju iz jednog u drugi položaj, pod uslovom da ima dovoljno energije aktivacije (energija potrebna da se započne reakcija) za termičko oscilovanje atoma, da postoje vakancije ili druge greške. Povećanje temperature – povećanje broja vakancija, količine toplotne energije, brzine difuzije.



Slika 32. Vakancijski mehanizam difuzije [5]

- Intersticijski - atomi se premještaju iz jednog intersticijskog položaja u drugi bez pomjeranja atoma u rešetki osnovnog elementa – mnogo brže od vakancijskog jer je intersticijski atom manji i ima mnogo više intersticijskih položaja nego vakancija.



Slika 33. Intersticijski mehanizam difuzije [5]

Difuzija kod metala i legura obavlja se:

1. kroz zapreminu - atomi se kreću kroz kristal od jedne kristalne rešetke do druge ili od jednog intersticijskog položaja do drugog, energija aktivacije veća, brzina difuzije manja.
2. po granicama metalnog zrna po površini - lakše nego kroz zapreminu, na granicama metalnog zrna narušena pravilnost rasporeda atoma, manja je gustina pakovanja atoma i velika koncentracija grešaka, energija aktivacije manja, veći koeficijent difuzije i maseni tok atoma. Stacionarni sistem difuzije – ako predpostavimo da u nekom vremenskom periodu imamo na jednoj ravni koncentraciju i da nema promjene koncentracije rastvorenih atoma na ravnima sa promjenom vremena.

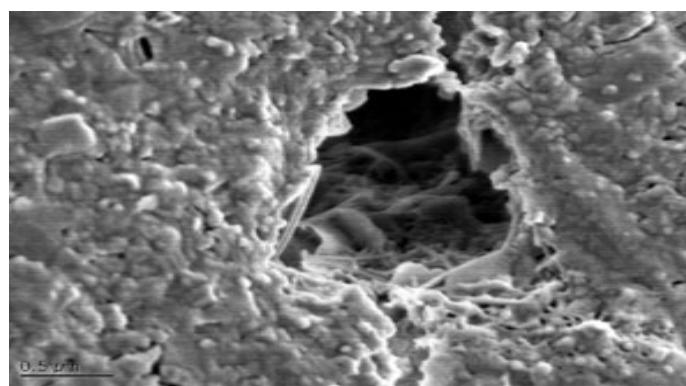
Koeficijent difuzije zavisi od :

- prirode atoma rastvorenog elementa
- prirode atoma elementa rastvarača i temperature

Veća temperatura povećava difuziju. Difuzija je brža duž granice zrna, zona sa greškama i manjim pakovanjem atoma.

10 ZAPREMINSKI DEFEKTI

Zapreminski defekti predstavljaju prazna mjesta u zapremini materijala i utiču na poroznost materijala. Ime govori za sebe, pukotine, rupe u kristalu, strana tijela – inkruzije. To mogu biti npr zaostali mjeđuhurići zraka prilikom stvarnjavanja tekućine. Iako bi se u višefaznim materijalima male količine druge faze mogle smatrati zapreminskim defektom u principu se ne smatraju pravim trodimenzionalnim defektima. Pravi trodimenzionalni defekti su prazna zapreminska mjesta u materijalima. Zapreminski defekti su trodimenzionalne prirode. Ovi se defekti uvode obično tokom obrade i operacije izrade poput lijevanja, oblikovanja. Ovi defekti djeluju poput podizača stresa i na taj način su štetna mehanička svojstva matične čvrste tvari. U nekim se slučajevima dodaju strane čestice kako bi se ojačalo stvarnjavanje sa čvrstom disperzijom. Dodane su čestice prepreke za kretanje dislokacija koje se moraju smanjiti zaobilazeći čestice čime se povećava čvrstoća. Zapreminski defekti pojavljuju se na znatno većoj skali od ostatka defekata u kristalima. Međutim, radi cjelevitosti i dokle god oni utječu na kretanje dislokacija, spomenut će se češći zapreminski defekti. Praznine su regije u kojima postoji veliki broj atoma koji nedostaju iz rešetke. Slika 34. pokazuje praznine u komadu metala. Slika je stečena pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM). Praznine se mogu pojaviti iz mnogo razloga. Kada se praznine pojave zbog toga što mjeđuhurići zraka postaju zarobljeni kada se neki materijal očvrsne, obično se naziva poroznost. Kada nastane praznina uslijed skupljanja materijala kako se očvrsne, nastaje pojava koja se zove kavitacija. Druga vrsta defekata nastaje kada se atomi nečistoća grupiraju zajedno da bi tvorili male regije a različite faze. Izraz "faza" odnosi se na područje prostora koje zauzima fizički homogen materijal. Ove regije često se nazivaju inkruzijama.



Slika 34. Praznine u komadu metala [10]

11 UTJECAJ DEFEKATA NA SVOJSTVA MATERIJALA

Idealno kristalno stanje je sistem najniže energije pa su stoga sistemi s defektima u "pobuđenom stanju" jer imaju višu energiju. Očekuje se da defekti stoga utječu na ponašanje materijala.

- Neke manifestacije tačkastih defekata

Hemski substitucijski defekti u siliciju znatno mijenjaju svojstva poluvodiča. Intersticijski smješten ugljik u željezu daje čelik. Sva moguća svojstva čelika i njegove vrste danas su "nauka za sebe", a značajno je to da svega do 1.7% C znatno mijenja i una-prijeđuje svojstva željeza. Nehrdajući čelik sadrži i 10-12% hroma. Primjese u metalima ili defekti umanjuju električnu vodljivost, pogotovo na nižim temperaturama. Nestehiometrijski kisik u visokotemperaturnim supravodičima mijenja kritičnu temperaturu.

- Neke manifestacije dislokacija:

Jedna od najvažnijih pojava je proklizavanje ravnina u monokristalima. To stvara znatno nepovoljnija elastična svojstva. Npr. kod Zn se lako dogodi makroskopska plastična deformacija. Ako je poznato da je materijal sklon stvaranju dislokacija, načini ga polikristalom, tj. uvedi još defekata radi poboljšanja mehaničkih svojstava.

- Neke manifestacije granica zrna

1. Mehanička stabilnost - ograničavaju plastični tok otežavajući kretanje vakancija MgB_2 supravodič je zrnate strukture pa mu treba osigurati mehaničku potporu putem Fe oklopa. Žice u nanoznanosti: vrlo male žice ($L=1\mu m$, $W=100nm$, $d=20nm$) trebaju biti vrlo polikristalne, naročito za vrlo čiste metale (Au, Ag) jer se inače dogodi difuzija atoma.

2. Hemijske promjene - polimorfne transformacije počinju na granicama zrna - difuzija olakšana duž granica zrna – primjese i precipitacija.
 3. Vođenje struje kroz supravodiče - na granicama zrna veliki je nered, pa je tamo supravodljivost puno slabija nego u zrnima, stoga struja ne ide ravno, nego izabire cik-cak smjerove tako da ide preko najmanje neuređenih granica zrna.
 4. Magnetska svojstva nanokristalnih slitina – promjena magnetizacije odvija se kretanjem domenskih zidova, pa ju je teže promijeniti ako zidovi negdje zapnu.
- Ostale vrste nereda u materijalima

Ako je idealno kristalno stanje, stanje najniže energije onda svako odstupanje od tog stanja predstavlja nered. Najočigledniji primjer je amorfno stanje, gdje nekakvo uređenje ima doseg od svega nekoliko atomskih razmaka. Amorfno je stanje slično zamrznutoj tekućini. Zapreminske nerede, makroskopske, pore, pukotine, druge faze i materijali. Toplinski nered – vibracija atoma – prekidanje veza.

- Nekristalno stanje - jaki nered

Biološki sistemi, plastike, stakla, metalne slitine, fluidi. To su prostorne 3D nepravilnosti. Zovu se amorfni.

ZAKLJUČAK

Postoje hiljade raznih vrsta kristalnih struktura. Kristalne strukture načinjene su od kristalnih rešetki. Većina metala i nezapaljivih plinova kristaliziraju se u tzv. gusto centriranim strukturama. Najveću moguću gustoću poprimaju površinski centrirane kubne rešetke i heksagonski gusto raspoređene rešetke. Za tijela u čvrstoj fazi kažemo da su čvrsta u smislu da se opisu promjeni oblika. Općenito tvari u čvrstoj fazi su karakterizirana svojstvima da imaju određeni oblik i obim. Atomi u čvrstoj tvari osciluju oko ravnotežnih položaja na način da se amplituda oscilacija povećava s povećanjem temperature. Pri kristalizaciji javljaju se greške u strukturi kristala, tj. odstupanja u savršenosti rešetke, takve nesavršenosti nazivamo strukturalni defekti rešetke.

Defekti mogu biti poželjni i nepoželjni, ovisno o specifičnoj primjeni. Realni kristali su, u većini slučajeva, nesavršeni. Prirodne nesavršenosti se javljaju kod mnogih čvrstih tijela, kao i kod legura koje imaju visoku koncentraciju tačkastih nesavršenosti. S obzirom da možemo zaključiti da ne postoji savršeni kristal, defekti su neizbjegna pojava svakog kristala koji mogu biti tačkasti, linijski, površinski i zapreminske defekti. Njihovo prisustvo značajno modifikuje osobine kristala. Na svojstva materijala utječu defekti i manifestuju se u više oblika.

Defekti se koriste za opisivanje bilo koje devijacije od pravilnog poretku tačaka rešetke. Po samim nazivima defekata možemo zaključiti kako se protežu, jer nam samo ime govori. Pored toga, najjednostavnija nesavršenost je vakancija, poznata kao defekt po Schottkyju, dok drugi tip vakancijskog defekta nazivamo defekt po Frenkelu, kod kojeg je jedan atom premješten sa svog položaja u rešetki u intersticijski položaj. Postoje još dvije vrste nesavršenosti u kristalima a njih nazivamo dislokacijama. Iz svega navedenog možemo zaključiti da su čvrsta tijela kao ljudi, nesavršeni. Upravo su defekti ti, koji ih čine jedinstvenim i zanimljivim.

LITERATURA

- [1] Feynman, Leighton, Sands, The Feynman lectures on Physics, New Millenium Edition, http://www.feynmanlectures.caltech.edu/II_toc.html, (1964)
- [2] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, John Wiley and Sons, Inc., New York, 7nd ed, (1956)
- [3] W. D. Callister, Materials Science and Engineering-An Introduction, Wiley&Sons, New York, (2003)
- [4] W. G. Moffatt, G. W. Pearsall, and J. Wulff, The Structure and Properties of Materials, Vol. I, Structure, p. 51. Copyright © 1964 by John Wiley & Sons, New York.]
- [5] Massa, W., Crystal Structure Determination, Springer, New York, NY, 2004
- [6] C. J. Humphreys, Understanding Materials, Maney Publishing, London, 2002
- [7] J. H. Schulman, W.D. Compton "Color Centers in Solids" Oxford, Pergamon 1962
- [8] W. Hayes, A.M. Stoneham "Defect and Defect Processes in Nonmetallic Solids" Wiley 1985
- [9] D. Hull and D. J. Bacon, Introduction to Dislocations, 5th edition (Butterworth-Heinemann, 2011) or earlier editions, dislocations.
- [10] A. Kelly, G. W. Groves, P. Kidd, Crystallography and Crystal Defects (John Wiley and Sons, 2000)
- [11] Leonid.V.Zhiligei ,Defects and Microstructure in Materials, Department of Materials Science and Engineering University of Virginia,2015.
- [12] Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science, 4th ed. (2009)
- [13] Peter Rudolph Crystal Technology Consultation, 2011.
- [14] J.H. Schulman and W.H.Etze1, in Method of Experimental Physics, K.Louk Horovitz and V.J.Johnson (Eds) (Academic Press, New York, 1959) Vol VI, Chap 11,
- [15] K.Thamalingam, J.Phys.Chem.Solids, 25,255 (1964).

- [16] C. Hammon, The Basics of Crystallography and Diffraction, Oxford University Press, Oxford, 1998.
- [17] <https://www.scribd.com/doc/150453963/3-Defekti-u-Kristalima>
- [18] https://www.researchgate.net/figure/10-Schematic-of-different-types-of-point-defect-in-the-fictional-lattice-composed-of_fig10_313064670