فصل چهارم

عیوب کریستالی

عیوب کریستالی را می توان براساس ابعاد آنها به ۴ دسته تقسیم کرد:

۱-عیوب صفر بعدی (عیوب نقطه‌ای): برای مثال جاهای خالی و اتم‌های محلول.

۲-عیوب یک بعدی (خطی): نابجایی ها

۳-عیوب دو بعدی (صفحه‌ای): مرزدانه ها، نقص در چیده شدن و دو قلویی.

۴-عیوب سه بعدی (حجمی): آخال، حفره، مک.

با کنترل عیوب کریستالی می توان خواص ماده را کنترل کرد.

۴-۱-عیوب نقطه‌ای

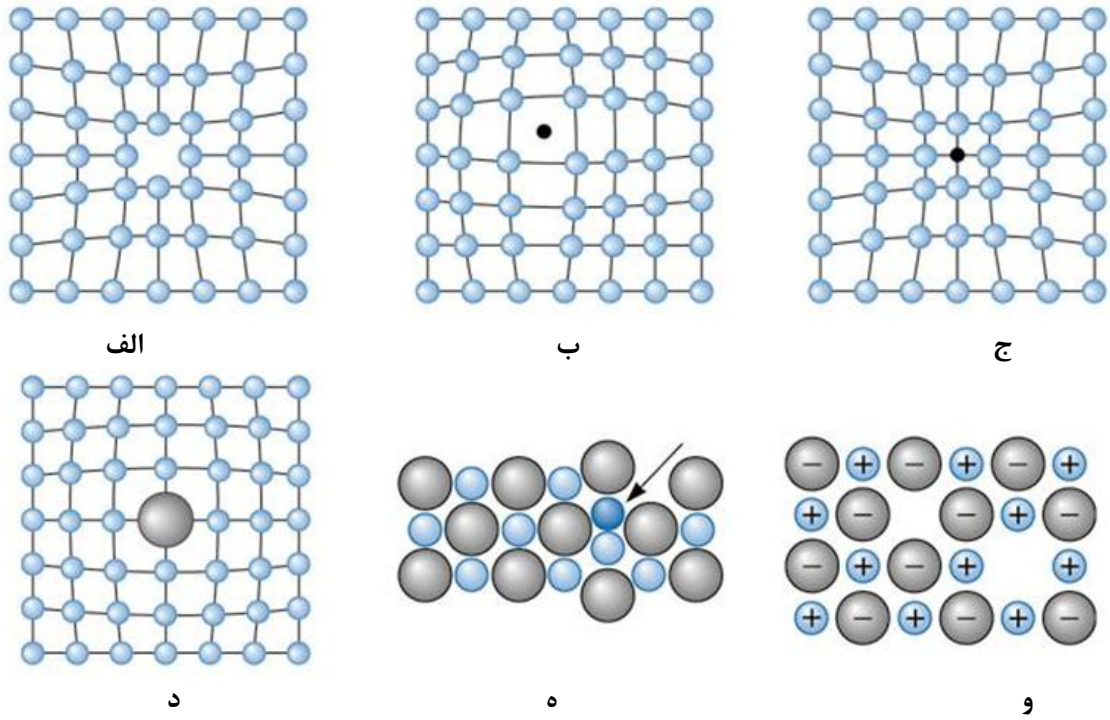
شکل ۱ انواع عیوب نقطه‌ای را نشان می‌دهد.

۴-۱-۱-عیب جالی خالی

۱-به یک مکان تعادلی خالی، جای خالی گویند (شکل۱-الف)
۲-عیوب جای خالی می تواند در حین فرایند انجماد، تغییر فرم پلاستیک، صعود نابجایی ها و یا در اثر تشعشعات اتمی به وجود آید.
۳-جاهای خالی از نوع عیوب تعادلی در ماده هستند بدین معنی که از نظر ترمودینامیکی همواره باید یک غلظت تعادلی جای خالی در ماده وجود داشته باشد.
۴-غلظت تعادلی جای خالی در هر دما از رابطه آرینوسی زیر پیروی می کند:

$$N = N_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

که درآن:
N: تعداد جای خالی در دمای T
N_0: تعداد اتم موجود در شبکه کریستالی در حالت کامل



شکل۱-عیوب نقطه‌ای در کریستال‌ها: الف) جای خالی ب) اتم بین نشین ج) اتم جانشین با اندازه‌ی کوچکتر از اندازه‌ی اتم‌های میزبان د) اتم جانشین با اندازه‌ی بزرگتر از اندازه اتم‌های میزبان ه) عیب فرانکل و) عیب شاتکی. همه‌ی عیوب موجب به هم خوردن نظم کریستالی و ایجاد اعوجاج در شبکه‌ی اتمی می‌شوند.

Q: انرژی لازم برای تشکیل ۱ مول جای خالی

R: ثابت گازها

T: دمای مطلق

تذکر: در صورتی که رابطه فوق به صورت $N = N_0 \exp\left(\frac{-Q}{KT}\right)$ نوشته شود، Q انرژی لازم برای تشکیل یک جای خالی خواهد بود.

به نسبت $\frac{N}{N_0}$ کسر جای خالی (n_v) گفته می شود.

بنابراین با افزایش دما، کسر جاهای خالی به صورت نمایی افزایش می یابد.

۵-حضور جاهای خالی در شبکه کریستالی نقش مهمی در ضریب نفوذ ماده دارد.

۴-۱-۲-اتم خودبین نشین:

۱-اتم خود بین نشین به اتمی گفته می شود که از جای خود در شبکه خارج شده و در یک مکان بین نشین قرار می گیرد.

۲-در فلزات حضور یک اتم خودبین نشین، منجر به ایجاد اعوجاج نسبتا زیادی در شبکه می شود زیرا اندازه اتم به طور قابل توجهی بیشتر از امکان بین نشین است. بنابراین تشکیل این عیب زیاد محتمل نیست.

۴-۱-۳-عیب فرانکل:

۱-این عیب در مواد یونی رخ می دهد.
۲-عیب فرانکل به یک جفت کاتیون- جای خالی و کاتیون- بین نشین گفته می شود. در واقع عیب فرانکل با ترک کردن یک کاتیون از مکان معمولی خود در شبکه و قرارگیری آن در یک مکان بین نشین تشکیل می شود (شکل۱-ه).
۳-حضور عیب فرانکل موجب تغییر در بار الکتریکی ماده نمی شود.
۴-حضور عیب فرانکل در شبکه کریستالی، دانسیته ماده را تغییر نمی دهد.

۴-۱-۴-عیب شاتکی:

۱-این در مواد یونی رخ می دهد.
۲-در مواد یونی از نوع AX یک عیب شاتکی عبارتست از یک زوج جالی خالی کاتیون – جای خالی آنیون. در واقع عیب شاتکی با خروج یک کاتیون و یک آنیون از شبکه کریستالی تشکیل می شود(شکل ۱-و).
۳-در مواد یونی AX_2 عیب شاتکی عبارتست از دو جای خالی آنیون و یک جای خالی کاتیون. در واقع عیب شاتکی در اثر خروج یک یون کاتیون A^{+2} و دو آنیون X^{-1} رخ می دهد. بدین وسیله تعادل بار الکتریکی در شبکه کریستالی نیز تغییر نمی کند.
۴- حضور عیب شاتکی در شبکه کریستالی، دانسیته ماده را کاهش می‌دهد.

۴-۱-۵-اتم‌های ناخالص:

افزودن اتم‌های ناخالص و یا اتم‌های میهمان به شبکه کریستالی عنصر میزبان بسته نوع ناخالص ها، غلظت آنها و دما می تواند منجر به تشکیل یک محلول جامد و یا یک فاز ثانویه جدید شود. در زیر به بررسی محلول جامد می‌پردازیم.

۴-۲-محلول جامد

۱-یک محلول جامد هنگامی تشکیل می شود که با افزودن عنصر حل شونده (اتم‌های عنصر میهمان) به عنصر میزبان با ساختار کریستالی حفظ شده و ساختار جدیدی تشکیل نشود.
۲-یک محلول جامد از نظر ترکیب شیمیای همگن است و اتم‌های حل شونده به طور رندوم و یکنواخت در آن توزیع شده اند.
آلیاژهای محلول جامد با آلیاژهایی تک فاز هستند.
۳-افزودن عنصر حل شونده بیش از یک مقدار مشخص به یک عنصر منجر به تشکیل یک ساختار چند فازی می شود. به این مقدار مشخص ، حد حلالیت گویند.
۴-بسته به محل قرارگیری اتم‌های میهمان در شبکه کریستالی اتم‌های میزبان، دو نوع محلول جامد تعریف می شود:
الف- محلول جامدهای جانشین: اتم‌های میهمان جایگزین اتم‌های میزبان می شود (شکل ۱-ج و ۱-د).
ب- محلول جامدهای بین نشین: اتم‌های میهمان بین اتم‌های میزبان در مکان‌های بین نشین قرار می گیرد (شکل ۱-ب).

تذکر

۱- اتم‌های بین نشین دارای اندازه بسیار کوچکتری نسبت به اتم‌های میزبان هستند. عناصری که می توانند به طور بین نشین با عناصر دیگر محلول جامد تشکیل دهند عبارتند از: O , B , N, C
۲- حد حلالیت محلول جامدهای بین نشین محدود است .

۴-۳-شرایط تشکیل محلول جامد کامل

قوانین هیوم- روتاری اصولی را برای پیش بینی محدوده حلالیت دو عنصر را ارائه می دهد:

۱) فاکتور اندازه اتمی: فاکتور اندازه نسبی را به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\text{فاکتور اندازه نسبی} = \left|\frac{r_A - r_B}{r_A}\right| \quad 100$$

r_A: شعاع اتمی اتم میزبان

r_B: شعاع اتمی اتم میهمان

هر چه مقدار این فاکتور کمتر باشد، حد حلالیت بیشتر خواهد بود.

در صورتی که مقدار نسبی اختلاف شعاع اتمی دو عنصر بیشتر ٪۱۴-۱۵ باشد، مقدار حلالیت در عنصر محدود خواهد بود.

در صورتی که مقدار نسبی اختلاف شعاع اتمی دو عنصر کمتر از٪۸ باشد، احتمال تشکیل محلول جامد کامل یاد خواهد بود.

در صورتی که مقدار نسبی اختلاف شعاع اتمی دو عنصر بین این دو حد باشد، حلالیت متوسط خواهد بود.

۲) فاکتور ساختار کریستالی: برای حلالیت بالای دو عنصر لازم است ساختار کریستالی مشابهی داشته باشند.

۳) اختلاف الکترو نگاتیویته: هر چه اختلاف الکترونگاتیویته بیشتر باشد تمایل به تشکیل ترکیب شیمیایی یا ترکیب بین فلزی بیشتر خواهد بود.

۴) فاکتور ظرفیت نسبی: دو عنصر با ظرفیت یکسان با تمایل بیشتری به تشکیل محلول جامد دارند.

در شرایطی که تمامی دیگر فاکتورها یکسان باشد با عناصر تمایل بیشتری به حل کردن عنصر با ظرفیت بالاتر از خود را دارند.

اهمیت فاکتورهای فوق از ۱تا ۴ کاهش می یابد.

۴-۴-عیوب خطی:

مهمترین عیب خطی در شبکه‌های کریستالی، عیب نابجایی است.

۱-بسته به زاویه‌ی بین بردار برگرز (b) و بردار خط نابجایی(l) نوع جابجایی متفاوت خواهد بود:

الف- در صورتی که بردار برگرز بر بردار خط نابجایی عمود باشد، نابجایی از نوع لبه‌ای است.

ب- در صورتی که بردار برگرز با بردار خط نابجایی موازی باشد، نابجایی از نوع پیچی است.

پ- در صورتی که بردار برگرز و بردار خط نابجایی نه بر هم عمود باشند نه با هم موازی، نابجایی از نوع مختلط است.

۲- حضور نابجایی‌ها در شبکه‌ی کریستالی موجب تسهیل تغییر فرم پلاستیک می‌شود.

۴-۵-عیوب صفحه‌ای (فصل مشترکی)

عیوب فصل مشترکی مرزهای دو بعدی هستند که معمولا مناطقی از ماده با ساختار کریستالی و/یا جهت گیری کریستالوگرافی متفاوت را از هم جدا می کنند. این عیوب شامل سطوح خارجی ماده، مرز دانه ها، مرزهای دو قلویی، نقص‌های چیده شدن و مرزهای فازی هستند.