

### 3. DEFEKTI KRISTALNE REŠETKE

#### 3.1. Uvod

Definiciju idealnog kristala pomoću Bravaisove beskonačne rešetke naveli smo u pogl. 2. i napomenuli da realno takav idealni kristal (jer idealni kristal je beskonačnih dimenzija), ne može postajati. No kako se omjer površinskih atoma prema ukupnom broju atoma odnosi kao  $1/N$ , vidimo da je za makroskopske dimenzije kristala taj omjer zanemariv te se i konačni kristali bez defekata mogu zvati idealnima. Međutim takvi kristali u stvarnosti ne postoje, jer svaki realan kristal sadrži defekte ili nepravilnosti (npr. nedostaje atom, ili je ubačen neki strani atom/primjesa, itd.). To znači da je u realnim kristalima idealna periodičnost strukture ostvarena samo djelomično. Elemente nereda u kristalnoj strukturi nazivamo defektima rešetke. Pokazuje se, da se mnoga makroskopska svojstva kristala, primjerice optička svojstva, električna i toplinska vodljivost, magnetska svojstva, a pogotovo mehanička svojstva kao i procesi difuzije, koji su najdirektnije povezani s faznim pretvorbama materijala, mogu jedino objasniti postojanjem i promjenom koncentracije defekata u kristalima.

Ustvari, možemo reći da se realni kristalni materijali odlikuju najraznovrsnijom mikrostrukturom, koja uvjetuje fizička svojstva materijala. Mikrostruktura kristalnih materijala određena je vrstom, strukturom, brojem, oblikom i topološkim uređenjem defekata rešetke koji općenito ne moraju predstavljati termodinamičku ravnotežnu strukturu. U principu bilo koja mikrostruktura može se interpretirati kao rezultat međudjelovanja strukturnih defekata i faznih pretvorbi.

Osnovni elementi mikrostrukture su točkasti defekti, nakupine točkastih defekata, dislokacije i pogreške u slaganju ravnina, a nadgradnju tih osnovnih elemenata predstavljaju granice između zrna iste strukture ("grain boundaries"), granice između zrna različitih struktura-faza ("interphase boundaries"), granice između kristalne i amorfne strukture, te mikrokristalni i nanokristalni materijali (nanokompoziti, nanostakla).

Zašto postoje defekti vrlo je lako objasniti termodinamičkim razmatranjem. Svaki kristal teži stanju minimalne slobodne energije (minimalna Gibbsova funkcija). Promotrimo utjecaj uvođenja jednog defekta u kristal (primjerice stvorimo prazno mjesto tako da izvadimo jedan atom). Postupak će zahtijevati određenu promjenu energije entalpije  $\Delta H$  (entalpija  $H=U+pV$ ) ali istovremeno će se prilično povećati entropija  $\Delta S$  uslijed velikog broja mogućih položaja (za mol materijala  $\approx 6 \times 10^{23}$ ) gdje možemo stvoriti prazninu. Porast entropije, u ovom slučaju konfiguracione entropije, jednak je prema Boltzmannu  $\Delta S = k \ln B$ , gdje je  $B$  termodinamička vjerojatnost, definirana kao broj mikroskopskih realizacija promatranog termodinamičkog stanja sustava (za naš slučaj  $B \sim 6 \times 10^{23}$ ). Kao posljedica toga promjena slobodne (Gibbsove) energije

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

je negativna; slobodna energija se smanjuje. Ustvari, uvođenje nekoliko defekata u kristal samo će malo povećati entalpiju ali će se zato enormno povećati konfiguracionu entropiju kristala tako da će realni kristali na nekoj temperaturi uvijek sadržavati određeni ravnotežni broj defekata, definiran uvjetom da je će povećanje entalpije uslijed uvođenja još nekog defekta biti veće nego što je povećanje konfiguracione entropije.

Ovo vrlo pojednostavljeno razmatranje ujedno pokazuje da će se ravnotežni broj defekata povećavati s temperaturom.

U širem smislu pojam defekti rešetke obuhvaćaju sve nepravilnosti rešetke koje dijelimo na dvije velike grupe, na dinamičke i na statičke defekte.

Dinamički defekti/pogreške/nepravilnosti kristalne rešetke nastaju pobuđivanjima kristalne rešetke:

**fononi**-kvanti titranja kristalne rešetke,

**magnoni**-kvanti spinskih valova u feromagnetima i antiferomagnetima,

**plazmoni**-kvantizirani valovi plazme sastavljeni od elektrona ili šupljina,

**polaritoni**-složena osnovna (elementarna) pobuđenja koja uključuju fotone; primjerice, oni mogu nastati interakcijom fotona s fononima ili eksitonima,

**polaroni**- kvantizirani polarizacijski valovi,

**eksitoni**-vezana električno neutralna stanja elektrona i šupljina.

Statički defekti/pogreške su nepravilnosti geometrijske strukture kristala, nastale pri konstrukciji kristalne rešetke ili kasnijim postupcima (mehaničkim deformacijama, grijanjem, zračenjem, i drugo). S obzirom na sadržaj kolegija *Fizika nanomaterijala*, dinamički defekti su sporedne važnosti, te ćemo se uslijed toga detaljnije pogledati samo statičke defekte.

Statički defekti se klasificiraju prema svojim dimenzijama na:

**"0"-dimenzijski ili točkasti defekti:** praznine, interstijski atomi....,

**"jednodimenzijski" ili linijski defekti:** dislokacije, odgovorne za mehanička svojstva,

**"dvodimenzijski" defekti:** granice zrna i površine kristala,

**"trodimenzijski" ili volumni defekti:** pukotine, rupe u kristalu, strana tijela –inkluzije.

A. R. West: *Basic State Chemistry*, Wiley&Sons, New York, 2002

R. Jenkins, R. L. Snyder: *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*, Wiley&Sons, New York, 1996.

C. Hammon, *The Basics of Crystallography and Diffraction*, Oxford University Press, Oxford, 1998.

C. S. Barret and T. B. Massalski, *Structure of Metals*, McGraw-Hill, 1966.

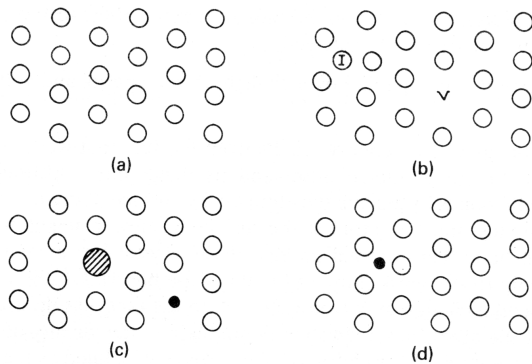
R. E. Hummel, *Understanding Materials Science*, Springer, Berlin, 1997.

J. I. Gersten, F. W. Smith, *The Physics and Chemistry of Materials*, Wiley&Sons, New York, 2001.

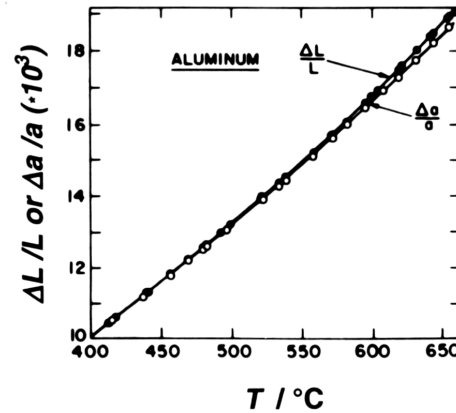
W.F. Smith, *Principles of Materials Science and Engineering*, McGraw-Hill, New York, 1986.

### 3.2. Povijest

Uzmimo idealnu rešetku u kojoj su svi čvorovi popunjeni s istim elementom i pokušajmo zamisliti kakvi bi mogli postojati točkasti defekti. Primjerice možemo na regularnom mjestu rešetke (**sl. 3-1a**) osnovnog elementa zamisliti neki drugi atom (strani atom ili atom primjese), po volumenu veći, isti ili manji (**sl. 3-1c**); ili da se strani atom smjesti izvan regularnog položaja kristalne rešetke (t.z. intersticijski položaj; **sl. 3-1d**). No možemo zamisliti i da atoma jednostavno nema, da je regularno mjesto u rešetki prazno i taj defekt jednostavno nazovemo **praznina ("vacancy")** (oznaka  $v$  na **sl. 3-1b**). Povijesno gledano, defekt u obliku stranog atoma/primjese, bilo je lako zamisliti; no o postojanju praznina se dugo nije znalo, i tek u četrdesetim godina prošlog stoljeća počelo se o tome naslućivati. 1942. pojavio se teorijski rad H. B. Huntingtona i F. Seitza u kojem su izračunali energiju aktivacije za vlastitu difuziju bakra (oko 1 eV) i sugerirali da se mehanizam vlastite difuzije odvija preko praznina. Međutim, taj rad je niz godina ostao nezamijećen (najvjerojatnije uslijed 2. svjetskog rata), kao i rad E. Kirkendalla, koji je u članku 1947. (iako je to naslućivao već tokom izrade svojeg doktorskog rada 1938.g. o mjerenu difuzije cinka u mjedi-"brass"; sada se pojava koju je proučavao zove Kirkendallov efekt) iznio potpuno novi model difuzije (Kirkendall nije znao za rad Huntingtona i Seitz). Štoviše, mnogi tadašnji autoriteti u području difuzije oštro su se protivili Kirkendallovim objašnjenjima kao i postojanju praznina sve do 1950 g., kada su se na "ASM National Metal Congress"-u u sekciji o difuziji okupili tadašnji autoriteti iz područja difuzije (među njima primjerice J. Bardeen, H. B. Huntington, F. Seitz, R.F. Mehl i D. Turnbull) i prihvatili da se mehanizam difuzije odvija preko praznina (najviše se trebali uvjeravati Mehla).



Slika 3-1



Slika 3-2

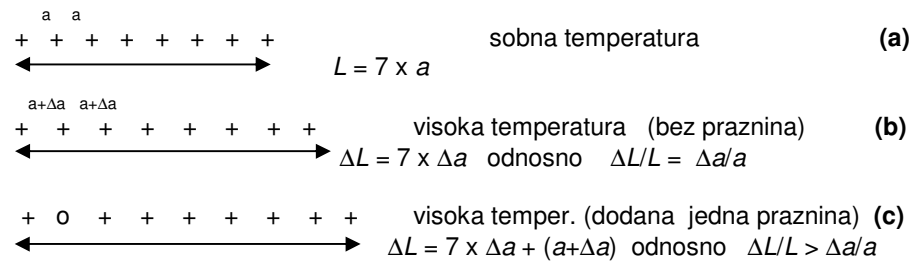
R. W. Balluffi, zajedno sa R. H. Alexanderom, objavljuje 1952.g. rad u kojem tvrdi da se Kirkendallov efekt može objasniti jedino pomoću praznina, ali praznine nisu mogli dokazati, tako da pravog eksperimentalnog dokaza za postojanje praznine nije bilo sve do povijesnog pokusa kojeg su načinili i objavili 1960.g. R. W. Balluffi i R. O Simmons. Naime, uskoro poslije 1957.g. Balluffi i Simmons dolaze na ideju, da bi se istovremenim mjerenjem makroskopskog temperaturnog rastezanja materijala dilatometrijskim metodama i promjene dimenzije kristalne rešetke rentgenskom difrakcijom moglo dokazati, odvija li se proces vlastite difuzije preko praznina ili preko intersticijskih položaja, i ako su u igri praznine moglo bi se procijeniti njihov atomski udjel.

Ideja je bila slijedeća i u biti vrlo jednostavna. Pretpostavimo da na sobnoj temperaturi postoji zanemarivi broj praznina (**sl. 3-3**; jednodimenzijski model rešetke). Grijanjem na visoke temperature, ako nema praznina, relativna promjena dimenzije jedinične ćelije kristalne rešetke  $\Delta a/a$  bit će jednaka relativnoj promjeni makroskopske duljine  $\Delta L/L$  (**sl. 3-3b**). Međutim uz postojanje, odnosno stvaranje praznina s porastom temperature, praznine se mogu stvoriti samo ako atomi odlaze na površinu materijala, te bi time moralo doći do neslaganja između mjerenja relativnog makroskopskog produljenja i relativnog produljenja parametra rešetke ( $\Delta L/L > \Delta a/a$ ). Razlika bi morala biti proporcionalna koncentraciji praznina. S obzirom da je toplinsko rastezanje kao i broj praznina "volumni" efekt, moramo razliku množiti s brojem 3, te uz oznaku  $n_v$  za broj praznina i  $N$  za ukupan broj mjesta u kristalnoj rešetki dobivamo za atomski udjel praznina

$$3 (\Delta L/L - \Delta a/a) = n_v/N \text{ odnosno } (\Delta L/L - \Delta a/a) = c_v/3 \quad \Rightarrow \quad c_v = 3 (\Delta L/L - \Delta a/a)$$

Ako defekti nisu praznine (ako ne postoje) već atomi odlaze samo u intersticijske položaje, onda bi mjerenja morala pokazati da je  $\Delta L/L \approx \Delta a/a$ .

To je na "papiru" izgledalo jednostavno, no eksperimentalni postupak je bio sve prije nego jednostavan jer je potrebno istovremeno vrlo precizno mjeriti makroskopsku dilataciju i mikroskopsku promjenu dimenzije jedinične ćelije pomoću rentgenske difrakcije ( $1:10^5$ ). Čitav uređaj je bio relativno velikih dimenzija da se, kako je Balluffi kasnije pisao, ni vrata laboratorija nisu mogla zatvoriti.



Slika 3-3

Prvi uzorak je bio aluminij kvadratnog oblika  $1.3 \times 1.3 \times 50 \text{ cm}^3$ . Eksperiment je nedvosmisleno pokazao razliku ( $\Delta L/L > \Delta a/a$ ) i rezultati su 1960.g. objavljeni u Physical Review (**slika 3-2**). Dobili su za udjel praznina blizu tališta aluminija oko  $9.4 \times 10^{-4}$ , što je bio jako dobar rezultat.

U slijedeće dvije godine objavili su rezultate za koncentraciju praznina i u srebru, zlatu te bakru (počelo se također nagađati da bi se praznine mogle grupirati u dvije, tri,...). Balluffi u svojim memoarima piše kao anegdodu, da se pročulo, da u laboratoriji imaju veliki komad zlata, pa se čudi da nitko nije pokušao "provaliti" u laboratorij, što ne bi bilo teško jer vrata nije ni bilo; no za svaki slučaj je Balluffi preko noći stavljao šipku zlata na policu iza knjiga.

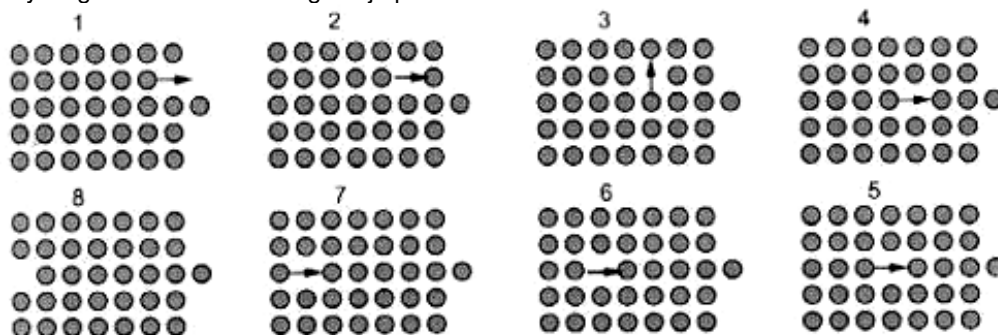
Kako god su navedena mjerenja bila potvrda postojanju praznina, bila su to ipak indirektna mjerenja i tek razvojem t.z. "field ion microscopy" (FIM) moglo se direktno "vidjeti" i izbrojiti praznine. Vrlo jednostavno rečeno, u toj tehnici se radi o skidanju sloja atoma s nekog materijala (Balluffi je koristio platinu) na način "sloj po sloj" pomoću naponskih pulsova i preslikavanjem tih slojeva na odgovarajući ekran. Ako umjesto atoma postoji prazno mjesto, na ekranu se to može primijetiti. To je bio mukotrpan posao jer je nakon svakog pulsa trebalo staviti novi film, razviti film i brojati točkice-atome. Balluffi sa suradnicima piše u radu objavljenom 1973.g. da su prebrojali 593.800 točkica i pronašli 157 praznina ("monovacancies") i 9 dvostrukih praznina ("divacancies"). Dvostrukih praznina je bilo dakle nešto manje od 6% od ukupnog broja praznina. To je potvrdilo pretpostavku da su praznine dominantni defekti, ali da se i divakancije ne mogu zanemariti. Također je procijenjena energija veze divakancije na oko 0.23 eV.

### 3.3. Vrste točkastih defekata

Ponovimo ukratko definicije pomoću **slike 3-1**. Najjednostavniji poremećaj idealne kristalne rešetke dobivamo ako je regularno mjesto kristalne rešetke prazno. Defekt se zove praznina ("vacancy"). Ako se na mjestu regularnog atoma u rešetki nađe strani atom, defekt se zove supstitucijska primjesa ili supstitucijski atom, odnosno ako se nalazi na mjestu rešetke koje nije regularno, defekt zovemo intersticijska primjesa/atom ili intersticij (u principu su to uvijek atomi koji su mnogo manji od vlastitih atoma rešetke, primjerice ugljik). U slučaju da supstitucijski ili intersticijski položaj zauzima vlastiti atom, defekt se zove vlastiti intersticijski atom ili vlastiti intersticij ("self-interstitial")

Stvaranje praznine možemo zamisliti na dva načina:

a) atom odlazi iz regularnog mjesta rešetke na površinu i iza sebe ostavlja prazno mjesto. Takav par (atom na površini+praznina) zove se **Schottkyev defekt** (dominantni defekt). Na **slici 3-4** prikazano je stvaranje Schottkyevog defekta i dinamika gibanja praznine.



Slika 3-4

b) ako intersticijski atom nastane pomakom vlastitog atoma iz regularnog položaja, gdje ostaje praznina dobivamo t.z. **Frenkelov defekt** (pojavljuju se primjerice u halogenidima srebra).

### 3.4. Ravnotežni broj praznina i intersticija

S obzirom da je stvaranje praznine aktivacijski proces, ravnotežni broj praznina mora ovisiti o temperaturi. Na danoj temperaturi njihov broj mora biti takav da kristal posjeduje minimalnu Gibbsovu slobodnu energiju. Našli smo da se slobodna energija kristala uslijed stvaranja praznine promjeni za  $\Delta G_f$ , odnosno za  $n_f$  praznina (po jedinici volumena) za  $n$  mogućih mjesta ( $n$  je broj raspoloživih mjesta rešetke po jedinici

volumena, koja su popunjena atomom ili prazna), promjena je  $n_v \Delta G_f$ , no istovremeno se povećava entropija konfiguracije za  $\Delta S_c = K \ln B$  (konfiguracijska entropija je logaritmu termodinamičke vjerojatnosti uslijed činjenice da postoji  $B$  različitih mogućnosti raspoređivanja  $n_v$  praznina po  $n$  raspoloživih mjesta). Ukupna promjena Gibbsove energije je onda

$$\Delta G = n_v \Delta G_f - T \Delta S_c$$

Imamo dakle  $n$  mogućnosti da stavimo u ta mjesta prvu prazninu,  $(n-1)$  mogućnosti za drugu prazninu itd., odnosno za zadnju prazninu preostalo je još  $(n-n_v+1)$  mogućih mjesta. S obzirom da se praznine međusobno ne razlikuju, dolazimo do iste konfiguracije bez obzira kojim redom smještamo praznine, tako da moramo onda sve skupa dijeliti s permutacijom broja praznina  $n_v!$

Slijedi

$$B = \frac{n(n-1)(n-2)\dots(n-n_v+1)}{n_v!} = \frac{n!}{(n-n_v)!n_v!}$$

Primijenimo Stirlingovu formulu (za  $N$  jako veliko):  $\ln(N!) \approx N \ln N - N$ , što u našem slučaju daje

$$\ln B = \ln(n!) - \ln(n_v!) - \ln[(n-n_v)!] \approx n \ln n - n - n_v \ln n_v + n_v - [(n-n_v) \ln(n-n_v) - (n-n_v)]$$

$$\approx n \ln n - n_v \ln n_v - n \ln(n-n_v) + n_v \ln(n-n_v)$$

$$\approx n_v \ln\left(\frac{n}{n_v} - 1\right) - n \ln\left(1 - \frac{n_v}{n}\right)$$

no kako je  $n/n_v \gg 1$ , možemo pisati

$$\ln\left(\frac{n}{n_v} - 1\right) \approx \ln\frac{n}{n_v} \quad \text{i} \quad \ln\left(1 - \frac{n_v}{n}\right) \approx -\frac{n_v}{n} \quad (\text{uslijed } \ln(1-x) \approx -x)$$

dakle imamo

$$\Delta G = n_v \Delta G_f - TK\left(n \ln\frac{n}{n_v} + n_v\right)$$

Uvjet za termičku ravnotežu je da funkcija  $\Delta G$  bude minimalna s obzirom na promjenu broja praznina, dakle  $\partial \Delta G / \partial n_v = 0$ , što u našem slučaju izlazi (uslijed  $d \ln x = dx/x$  i  $d(\ln x)/dx = 1/x$ )

$$\Delta G_f - TK \ln\frac{n}{n_v} = 0$$

što nam antilogaritmiranjem daje za atomski udjel praznina na temperaturi  $T$ :

$$N_v = n_v/n = \exp(-\Delta G_f / KT) \quad \Delta G_f = E_{F\delta} \quad (\text{energija stvaranja Schottkyevog defekta}).$$

Na sobnoj temperaturi  $n_v$  je oko  $10^8$  praznina po  $\text{cm}^3$  (ili 1 praznina na  $10^{15}$  atoma rešetke), a blizu tališta taj se broj penje na  $10^{19}$ , ili jedna praznina na svakih 10.000 atoma rešetke (primjerice u bakru  $N_v$  je redom  $10^{-17}$  na  $300^\circ\text{C}$ ,  $6 \cdot 10^{-7}$  na  $800^\circ\text{C}$  i  $1.25 \cdot 10^{-4}$  na  $1300^\circ\text{C}$ ;  $\Delta G_f$  je reda veličine 1 eV za metale).

Pogledajmo kako se mijenja entropija konfiguracije-miješanja s promjenom broja praznina za vrlo mali broj praznina:

$$\begin{aligned} \text{Imali smo } \Delta S_c = \ln B &= \ln \frac{n!}{(n-n_v)!n_v!} = \ln(n!) - \ln(n_v!) - \ln[(n-n_v)!] \\ &= n \ln n - n_v \ln n_v - n \ln(n-n_v) + n_v \ln(n-n_v) \end{aligned}$$

i  $\Delta S_c = K \ln B$ ;

$$\begin{aligned} \text{dakle } \partial \Delta S_c &= dS_c / dn_v \cdot \partial n_v = dK \ln B / dn_v \cdot \partial n_v \\ &= K[0 - 1 \ln n_v - n_v/n_v + n/(n-n_v) + \ln(n-n_v) - n_v/(n-n_v)] \partial n_v \\ &\quad \text{uslijed } n \gg n_v \text{ imamo} \\ &= K[-\ln n_v - 1 + 1 + \ln(n-n_v) - 0] \partial n_v \\ \partial \Delta S_c / \partial n_v &= K[\ln(n-n_v) / n_v] \end{aligned}$$

Kada  $n_v$  teži nuli slijedi da  $\lim \ln[(n-n_v)/n_v]$  teži prema  $\infty$ .

Iz toga slijedi da je porast entropije po dodanoj praznini ekstremno velik za prvih nekoliko praznina (dakle jako smanjenje Gibbsove slobodne energije) i kontinuirano pada od neke velike početne vrijednosti. Slijedi da je termodinamički vrlo povoljno da svaki metal ili slitina imaju određeni broj praznina na svakoj temperaturi.

**Intersticijski defekt** je atom koji zauzima određeni položaj u rešetki koji normalno nije zaposjednut u savršenom kristalu. Može biti vlastiti atom kristala ili strani atom (atom primjese). Pretpostavljajući da je broj Frenkelovih defekata  $n_f$  mnogo manji i od broja atoma  $n$  i od broja intersticijskih položaja  $n'$ , u termičkoj ravnoteži dobiva se istim postupkom kao za Schottkyev defekt relacija

$$N_f = n_f = \sqrt{nn'} e^{-\frac{E_f}{2KT}} \quad E_f \text{ je energija potrebna za formiranje Frenkelovog defekta.}$$

Da li će u nekom kristalu dominirati Frenkelovi ili Schottkyevi defekti ovisi o energiji aktivacije pojedinog defekta, koja je uvjetovana i geometrijskim faktorima strukture. Općenito, energija stvaranja Frenkelovog defekta je mnogo veća nego za Schottkyjev defekt. Ustvari se Frenkelovi defekti pojavljuju u strukturama s više atoma od kojih je barem jedan mnogo manji od ostalih. No i uz to se u rešetki pojavljuju velika

naprezanja rešetke (deformacija ravnina) što ima veliki utjecaj na mehanička svojstva (o tome više kasnije kod mehaničkih svojstava).

U slučaju bakra atomski udjel intersticija je na raznim temperaturama kao  $10^{-67}$  na  $300^{\circ}\text{C}$ ,  $10^{-25}$  na  $800^{\circ}\text{C}$  i  $10^{-15}$  na  $1300^{\circ}\text{C}$ , što je u usporedbi s udjelom praznina zanemarivo malo i mogu se u normalnim metalima i slitinama intersticijski atomi potpuno zanemariti.

Frenkelovi i Schottkyjevi defekti mogu se dobiti (stvoriti) odnosno povećati njihov broj (jer na danoj temperaturi postoji neki ravnotežni broj defekata):

- zračenjem visokoenergijskim česticama koje mogu izbaciti atom iz čvora rešetke i stvoriti par praznina-intersticijski atom (procjenjuje se da jedan brzi neutron može stvoriti od 100 do 200 praznina),
- plastičnom deformacijom kristala,
- brzim kaljenjem (hlađenjem) sa visokih temperatura,
- grijanjem kristala.

**Primjesa/nečistoća** kao defekt se pojavljuje, ako se umjesto vlastitog atoma nalazi strani atom bilo u regularnom mjestu rešetke bilo u intersticijskom položaju. U prvom slučaju govorimo o supstitucijskoj čvrstoj otopini, a u drugom o intersticijskoj čvrstoj otopini. S obzirom na svoje veličine, nečistoće mogu uzrokovati prilične deformacije rešetke.

Nečistoće jako utječu na kemijska, optička, magnetska, električna, mehanička i druga svojstva kristala. S druge strane čisti metali imaju posebna svojstva. Npr. čisti kositar ima otpornost oko  $2000\ \Omega\text{m}$ , dok primjese u koncentraciji od samo  $10^{-9}$  smanjuju otpornost nekoliko puta.

Ge je dugo bio smatran metalom slabe vodljivosti, dok se nije otkrilo da ustvari sadrži mnogo primjesa, i tek nakon što se uspjelo proizvesti čisti Ge zaključilo se da je Ge ustvari poluvodički materijal.

Dobivanje vrlo čistih materijala zahtijeva vrlo skupu tehnologiju. Sadašnja granica udjela nečistoća/primjesa je oko  $10^{-12}\%$ . Naime ultra čisti materijali potrebni su u nekim uređajima (termonuklearna fuzija, mikroelektronički elementi i slično).

Podsjetimo se da materijali s primjesama imaju manju Gibbsovu energiju nego čisti tako da je jednom proizveden čisti materijal vrlo teško održavati u tom stanju. To dobro znaju znanstvenici koji se bave fizikom površina i koji imaju velike poteškoće da jednom očišćene površine takve i održe.

**Međudjelovanje praznina:** U metalu se defekti privlače uslijed elastičnih sila (jedna praznina uzrokuje elastičnu deformaciju rešetke), te se može pokazati da je promjena unutarnje energije manja ako se dvije praznine spoje, odnosno da su jedna do druge-defekt nazvan dvostruka praznina ("divacancy"). Ako se energija spajanjem smanjuje, dakle postoje privlačne sile, treba dovesti energiju da se dvostruka praznina razdvoji na dvije posebne praznine (energija disocijacije dvostruke praznine). Mjerenja i teorijski proračuni pokazuju da je u metalima omjer praznina i dvostrukih praznina oko 9:1.

R. W. Balluffi, *In Pursuit of the Lattice vacancy*, MRS Bulletin, February (1991) 23-28

J. W. Christian, *The Theory of Transformation in Metals and Alloys*, Part I, Pergamon, Amsterdam, 2002.

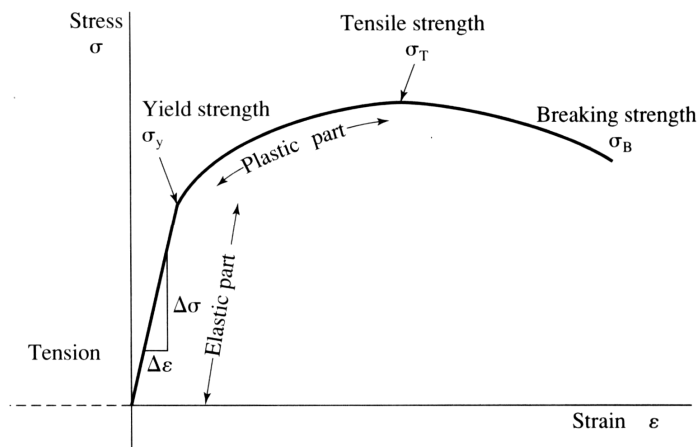
H. J. Wollenberger, *Point Defects*, in *Physical Metallurgy Vol. II*, R. W. Cahn and P. Haasen, eds., North-Holland, Amsterdam, 1996, 1621-1646.

A. R. West, *Basic State Chemistry*, Wiley&Sons, New York, 2002.

A. Nicolas, J. P. Poirier, *Crystalline Plasticity and Solid State Flow in Metamorphic Rocks*, Wiley&Sons, New York, 1976.

### 3.5. Dislokacije

Početakom 20. stoljeća počeli su se uspješno stvarati modeli i teorije za objašnjenje toplinskih, električnih, magnetskih, optičkih i drugih svojstava, no nije bilo pravog modela koji bi na zadovoljavajući način objasnio mehanička svojstva. To je ustvari bila jedna dosta neobična situacija, da su se mehanička svojstva vrlo dobro poznavala, postojale su knjige s tabličnim podacima (primjerice vrijednosti u **Tablici 3-5**) koji se nisu mogli objasniti odgovarajućim modelom. Ustvari, ako se te veličine željelo povezati s modelima deformacije na atomskom nivou, dolazilo se do velikih poteškoća.



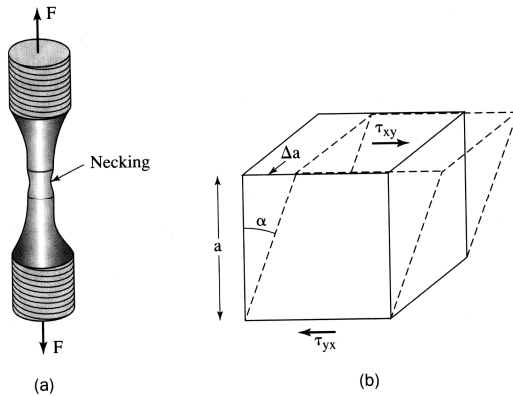
Slika 3-6

Tablica 3-5

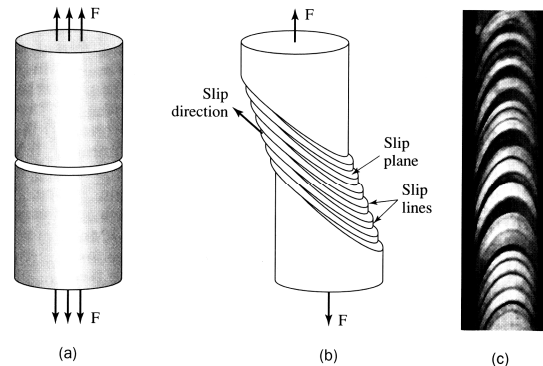
	Youngov modul (E) (GPa)	modul smicanja (G) (GPa)	granica elastičnosti $\sigma_Y$ (MPa)
Al	69	25	40
Mjed	97	37	
Cu	110	46	340
Mg	45	17	
Ni	207	78	
Čelik	207	83	
Ti	107	45	
W	407	160	1000
Pb	14		6

Objasnimo to pomoću vrlo pojednostavljenog modela. Prije toga se prisjetimo nekoliko definicija i činjenica. Deformacija svakog materijala karakterizirana je svojstvenom t.z. krivuljom napreznje-deformacija ("stress-strain") ( $\sigma = F/A_0$  vs  $\epsilon = (l-l_0)/l_0 = \Delta l/l_0$ , gdje je  $l_0$  početna dimenzija materijala, primjerice duljina žice,  $A_0$  početni presjek žice, a  $\Delta l = (l-l_0)$  promjena te dimenzije pod djelovanjem sile; **slika 3-6**). Svi materijali se na početku deformiraju elastično i u tom području, nakon prestanka djelovanja sile, vraćaju se u prvobitni oblik. Nakon toga slijedi područje plastičnosti i prestankom djelovanja sile materijal ostaje trajno deformiran. U području elastičnosti važna je veličina Youngov modul ( $E = \Delta\sigma/\Delta\epsilon$ ) (nagib pravca; konstanta proporcionalnosti između napreznja i deformacije) kao i granica elastičnosti  $\sigma_Y$  ("Yield strength" ili "Elastic limit"), podatak koji primjerice pokazuje koliko se može struktura "napregnuti" prije nego se trajno deformira (npr. izvijač mora imati veliku vrijednost graničnog napreznja da se ne bi deformirao prilikom primjene). Na krivulji se definiraju obično još dvije točke, maksimalno napreznje ("tensile strength") ili maksimalna čvrstoća materijala, nakon čega se prilikom daljnje deformacije kod uzorka počinje pojavljivati suženje ("necking": **slika 3-7a**) i na kraju dolazi do razdvajanja/kidanja uzorka na dva dijela – odgovarajući iznos napreznja se zove napreznje puknuća ("breaking strength").

Nakon što se ustanovilo, da su svi materijali, pa tako i metali i slitine, kristalne strukture, te da se elastično i plastično deformiraju, vrlo brzo se uočilo, da prijelazom granica elastičnosti materijal ostaje trajno deformiran nakon prestanka djelovanja sile (plastična deformacija), a da se pri tome **nije promijenila ni gustoća materijala ni početna struktura**. To se moglo objasniti jedino tako, da deformacija materijala, pogotovo metala i slitina, koji su se najviše ispitivali, može nastati samo pomoću klizanja čitavog sloja atoma uzduž jedne ravnine. Primjerice, ako se deformiralo monokristal u obliku okruglog cilindra postupkom razvlačenja (**slika 3-8**), detaljnijom analizom površine optičkim mikroskopom uočene su na površini stepenice (**slika 3-8c**; slučaj monokristala cinka, i shematski prikaz **sl. 3-8b**). Kako su dodatna ispitivanja



Slika 3-7



Slika 3-8

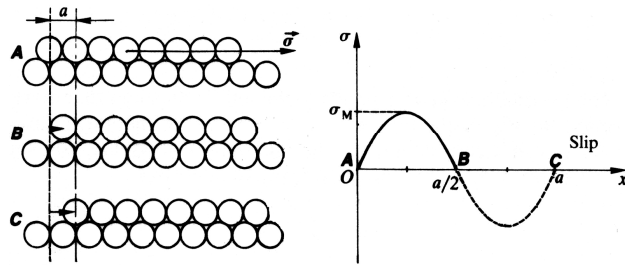
pokazala, da se materijal počne plastično deformirati jedino ako se prijeđe neka određena kritična granica, nazvana kritično napreznje (ustvari granica elastičnosti), i da se plastičnom deformacijom ne mijenja ni gustoća materijala ni struktura materijala, dakle ne dolazi do promjene rasporeda i međusobnih razmaka atoma, stepenice su se mogle jedino objasniti pretpostavkom da se jedan dio uzorka pomaknuo-kliznuo uzduž jedne kristalne ravnine nazvanom ravnina klizanja. Ako je tome tako možemo primijeniti vrlo jednostavan model za izračunavanje granice elastičnosti.

Promotrimo dva reda atoma dvodimenzijjskog modela monokristala (**sl. 3-9**). Atomi neka se dodiruju, a gornji red atoma smješten je u "udubine" donjeg reda atoma. Na taj način vrlo jednostavno objašnjavamo slučaj elastične i plastične deformacije. Napreznje  $\sigma$  (sila po jedinici površine;  $F/A$ ) uzdigne sve atome prema vrhovima donjih atoma, čim napreznje nestaje atomi se vraćaju natrag u "udubine" (elastična deformacija). Ako dođu do "vrha", oni su u nestabilnoj ravnoteži. Malo povećanje napreznja gurne atome u susjednu "udubinu" bez mogućnosti povratka-imamo slučaj plastične deformacije. Granica elastičnosti odgovara minimalnom napreznju potrebnom da "popne" atome na vrhove donjeg reda atoma, odakle mogu "pasti" na drugu stranu i uzrokovati ireverzibilnu deformaciju. Ovaj model je ustvari na atomski nivo preslikana makroskopska deformacija koju zovemo smicanje (**slika 3-7b**)

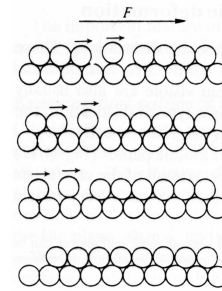
Djelujmo silom  $F = \sigma A$  paralelno s redom atoma. Malo napreznje  $\sigma$  uzrokuju deformaciju malu u usporedbi s međuatomskim razmakom  $a$ . Vrijedi Hookov zakon da je napreznje razmjerno deformaciji. Uočimo da je za  $a/2$  napreznje jednako nuli i atomi zauzimaju nestabilnu konfiguraciju (**slika 3-9b**). Uz daljnji pomak atoma (smjerom  $x$ ) atomi prvog reda upadnu u naredne udubine između atoma drugog reda; tj. zauzmu ravnotežne položaje (**slika 3-9c**), analogne početnima (**slika 3-9a**). Slijedi logičan zaključak da se proces može prikazati sinusnom funkcijom:

$$\sigma = \sigma_M \sin(2\pi\Delta a/a) \quad (*)$$

gdje je  $\sigma_M$  napreznje da se atomi prvog reda popnu na atome drugog reda, i to bi trebala biti teorijska vrijednost granice elastičnosti.



Slika 3-9



Slika 3-10

Za male pomake možemo sin zamijeniti s argumentom,  $\sigma = \sigma_M 2\pi\Delta a/a$ . Vrijedi prema Hookovom zakonu  $\sigma = G\alpha$  (\*\*), te uz  $\sigma = F/S$  i  $\tan\alpha = \Delta a/a$ ; odnosno za mali kut  $\alpha = \Delta a/a$ , slijedi iz (\*) i (\*\*)

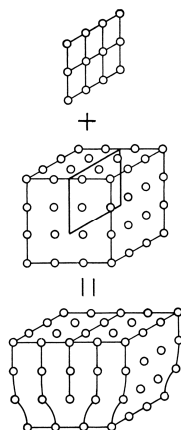
$$\sigma_M 2\pi\Delta a/a = G\Delta a/a$$

odnosno  $\sigma_M = G/2\pi$  ili  $\sigma_M \approx G/6$  (u nekim knjigama se  $G$  označava s  $\mu$ ) (točniji račun pokazuju da u svakom slučaju  $\sigma_M$  ne može biti manji od  $G/30$ ). No ako to usporedimo s vrijednostima iz **tablice 3-5** uočavamo da su neslaganja vrlo velika. Primjerice, za Al mjerena (eksperimentalna) granica elastičnosti je 40 MPa, a račun prema relaciji  $G/30$  daje "teorijsku" vrijednost 25000 MPa/30  $\approx$  800 MPa, dakle puno previše.

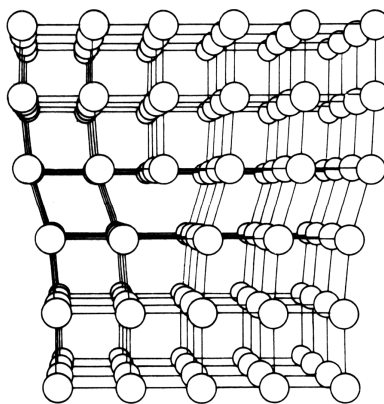
Taj nesklad između tog jednostavnog, ali realnog modela, i eksperimentalno mjerenih rezultata nije se nikako moglo objasniti i zadavao je velike "glavobolje" istraživačima sve do 1934.g. kada su G.I. Taylor, i E. Orowan, te neovisno o njima M. Polany pretpostavili da se mehanizam plastične deformacije uzduž ravnina u kristalu odvija pomoću linijskog defekta rešetke nazvanog dislokacija (ustvari koncept dislokacije uveli su prvi Voltera i Timpe 1905.g. proučavajući elastični kontinuum, ali pri tome to nisu povezivali s mehaničkim svojstvima). Treba napomenuti da je postojanje dislokacije bila potpuno teorijska pretpostavka i da su u početku autori bili praktički "ismijani" za tu svoju ideju. No kako su godine prolazile i nije se našlo bolje objašnjenja, koncept dislokacije se sve više prihvaćao. Prvi dokaz postojanja dislokacija napravili su J. W. Hedges i J. W. Mitchell 1953.g. koji su jetkanjem halogenida srebra uočili mjesta gdje dislokacije izlaze na površinu, da bi tek 1956. P. B. Hirsch, R. W. Horne i M. J. Whealan u Cavendish-ovom laboratoriju u Cambridgu (i neovisno o njima W. Bolman) pomoću elektronskog mikroskopa dokazali postojanje dislokacije kao defekta odgovornog za plastičnu deformaciju. Kako je uočavanje dislokacija pomoću elektronskog mikroskopa bio povijesni događaj najbolje pokazuje citat iz knjige C. J. Humphreys "Understanding Materials" u kojem Ugo Valdré (University of Bologna), koji se 1956. g nalazio u Cavendish-ovom laboratoriju na specijalizaciji za rad na elektronskom mikroskopu, piše prema svojim sjećanjima:

The excitement of the scientific community at the news of the first direct observations and interpretation of the crystal defects by TEM made such a big bang that it spread even over and south of the Alps where, usually, only the achievements of the high energy physicists seem to be the subject of attention.

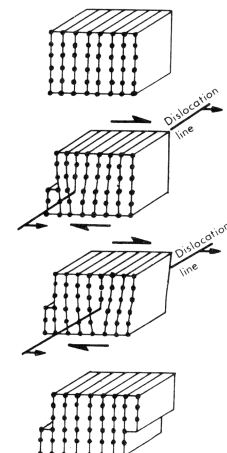
Kakav je to defekt dislokacija? Zamislimo da smo jednim hipotetičkim super tankim žiletom uspjeli zarezati monokristal, malo rastvorili i onda umetnuti jednu poluravninu (**slike 3-11 i 3-12**) i linija donjeg dijela te umetnute poluravnine zove se **dislokacija**, a okolina prvih atoma oko dislokacije srž dislokacije.



Slika 3-11



Slika 3-12



Slika 3-13

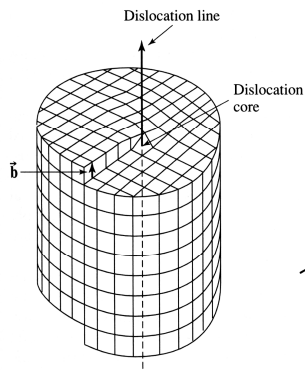


Na koji način se pomoću modela dislokacije može dobiti slaganje s eksperimentom za granicu elastičnosti? Treba jednostavno uvidjeti da je u slučaju rešetke bez dislokacija za pomak cijele ravnine za jedan atomski razmak potrebno "prekinuti" simultano međuatomske veze svih atoma gornje i donje ravnine i onda ih opet uspostaviti. Međutim, pomoću dislokacije vrlo je lako vidjeti da se samo atomima, koji čine dislokacijsku liniju, trebaju "prekinuti" međuatomske veze i ponovo uspostaviti (dvodimenzijski shematski prikaz; **slika 3-10**). Tu napomenimo vrlo važnu činjenicu da linija dislokacije obično nije linija, već cik-cak crta (na engleskom se pojedina mjesta na "cik-cak" liniji zovu "jog"-dislokacijska stepenica; znači dislokacija sadrži mnoštvo dislokacijskih stepenica), tako da se broj atoma kojima treba istovremeno prekinuti i uspostaviti među-atomske veze još više smanjuje. Vidimo ustvari da se dislokacija uslijed djelovanja vanjske sile-naprezanja miče (klizi) uzduž neke ravnine kroz kristal (**sl. 3-13**). Odmah uočimo fundamentalnu činjenicu u vezi mehaničkih svojstava: želimo li spriječiti plastičnu deformaciju kristala, moramo ustvari spriječiti gibanje dislokacija (o tome više kod mehaničkih svojstava kristala). Uočimo da umetnuta poluravnina može biti s donje ili gornje strane. Ako okrenemo kristal, onda se ništa ne mijenja. Ako imamo više dislokacija onda je ipak poželjno da ih možemo razlikovati, te se dogovoreno jedne nazivaju pozitivne "+" ( $\perp$ ), a druge negativne "-" (T). Nije bitno kako ih označimo, "+" ili "-" (odnosno  $\perp$  ili T), glavno je da ih sve označavamo dosljedno prema prvo označenoj dislokaciji.

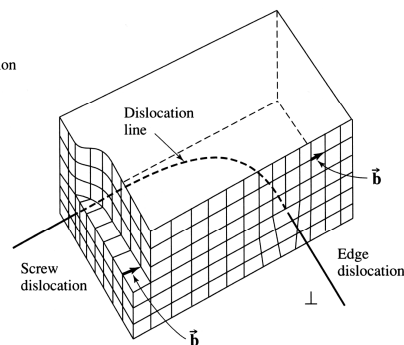
Spomenimo na ovom mjestu poseban tip materijala/uzoraka koji se zovu viskersi ("whiskers") koji su otkriveni prije otprilike 50 godina. To su posebnim metodama proizvedene metalne monokristalne žice promjera ispod  $1\ \mu\text{m}$  i duljine do 1 cm i čija izmjerena granična napreznja pokazuju slaganje s gore opisanim jednostavnim modelom. Pojava se objašnjava pretpostavkom da u viskersima ne postoje dislokacije. Na žalost nije se do sada uspjelo proizvesti viskerse većih dimenzija tako da nemaju neku praktičnu vrijednost.

### 3.6. Bridna i vijčana dislokacija

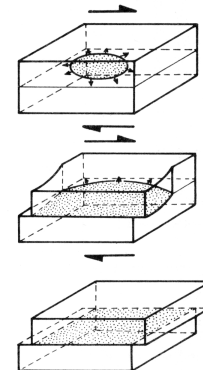
Dislokacija koju smo upravo opisali zove se bridna dislokacija, za razliku od vijčane koju možemo opisati pomoću modela na **slici 3-14**. Osnovna razlika je u tome da je bridna dislokacija okomita na smjer klizanja, dok je vijčana dislokacija paralelna sa smjerom ali sada ne klizanja već smicanja. Ustvari možemo reći da je dislokacija linija koja dijeli deformirani dio kristala od nedeformiranog odnosno od nesmiknutog dijela.



Slika 3-14

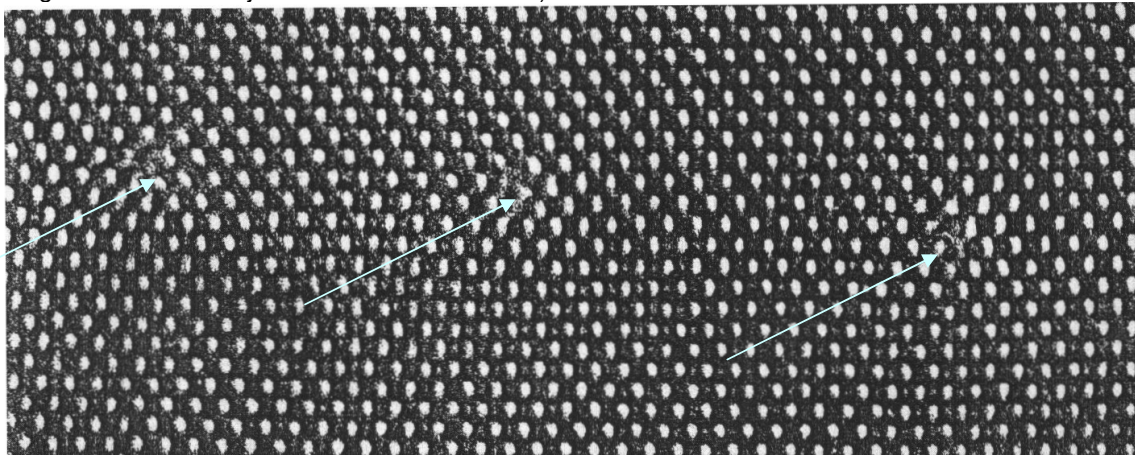


Slika 3-15



Slika 3-16

Kako izgleda primjerice bridna dislokacija u "stvarnosti" vidi se na HRTEM slici **3-17** u kristalu silicija. U "atomskom razlučivanju" može se uočiti nekoliko bridnih dislokacija (mjesto gdje završavaju "umetnute" poluravnine označena su sa strelicom) koje potpuno potvrđuju model na **slici 3-12** (gledati približno tangentno na sliku smjerom okomitim na strelice).



Slika 3-17



U kristalima t.z. čiste bridne i vijčane dislokacije praktički ne postoje već se pojavljuju dislokacijske petlje. Dislokacijska petlja sastoji se od dijelova vijčane dislokacije (tangenta na dislokacijsku liniju je paralelna sa smjerom smicanja, i dijelova sa bridnom dislokacijom gdje je smjer klizanja okomit na dislokaciju, te dijelova koji su miješanog karaktera (**slika 3-15**). Dislokacijska petlja se zatvara sama u sebe u kristalu, ili završava na rubovima kristala ili na granicama kristalita. Naime ni čista bridna ili vijčana, ni miješana ne mogu završavati na mjestima pravilne kristalne rešetke, već samo na rubovima ili na defektima.

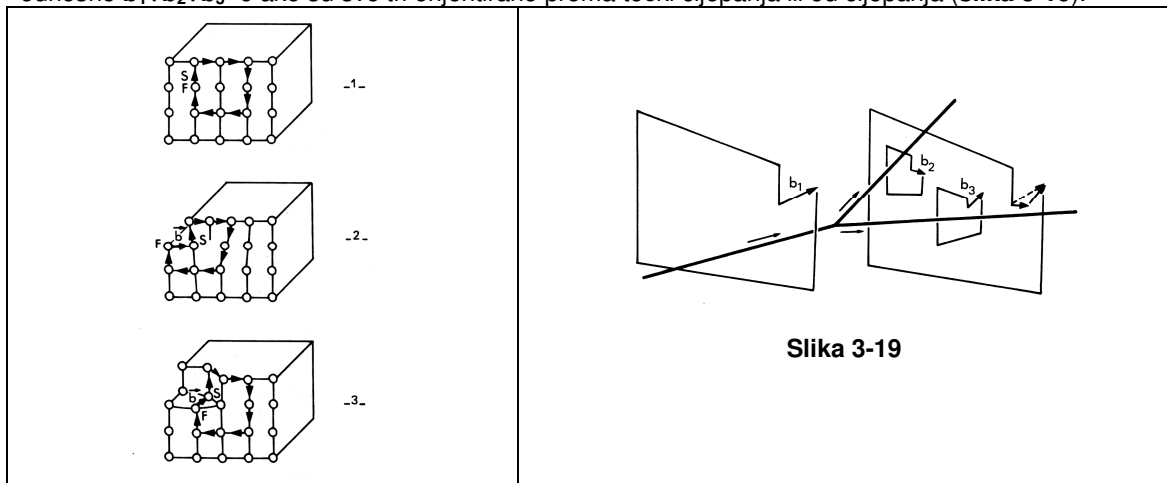
Iako smicanje čitavog kristala ima određeni smjer, dislokacijska petlja se širi na sve strane okomito sama na sebe. Nakon što petlja izađe iz kristala imamo plastičnu deformaciju kristala smicanjem za jedan atomski razmak (**slika 3-16**).

### 3.7. Burgersov vektor

Definirali smo dislokacijsku liniju ili petlju kao granicu između posmiknutog i ne posmiknutog dijela kristala (deformiranog i nedeformiranog). To nas navodi na mogućnost da možemo dislokaciju prikazati pomoću vektora koji bi opisivao iznos i smjer pomaka-klizanja uzrokovanog njegovim pomakom u ravnini klizanja. Zamislimo pravilan kristal i kristal koji sadrži bridnu ili vijčanu dislokaciju (**slika 3-18**) i načinimo zatvoreni krug obilaženjem u smjeru kazaljke na satu u idealnoj rešetki počevši od točke S: korak gore, dva desno, dva dolje, dva lijevo i jedan gore. Dolazimo u istu točku koju nazovimo F i vidimo da se poklapa sa S. Zapamtimo broj potrebnih koraka i načinimo isto oko bridne i vijčane dislokacije. U oba slučaja će nam nedostajati pomak **FS**. Taj pomak zovemo Burgersov vektor **b**, a krug koji smo napravili Burgersov krug.

Burgersov vektor ima praktična svojstva: iznos vektora **b** ne ovisi o Burgesovoj petlji (možemo načiniti veći krug), i isti je za bridnu i vijčanu dislokaciju, jedino što smjer ovisi o smjeru obilaženja. Uslijed toga je dogovoreno da se Burgersov vektor obilazi u smjeru kazaljke na satu.

S obzirom da dislokacija predstavlja granicu između deformiranog i nedeformiranog kristala, dislokacija ne može završavati u kristalu. Mora činiti ili dislokacijsku petlju ili završavati na rubu kristala, na granici zrna ili na druge dvije dislokacije (na jednoj ne može jer vrijedi pravilo očuvanja Burgersovog vektora). Može se i cijepati na dvije druge; ako se dislokacija cijepa u istoj ravnini na dvije dislokacije mora vrijediti  $\mathbf{b}_1 = \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3$ , odnosno  $\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3 = \mathbf{0}$  ako su sve tri orijentirane prema točki cijepanja ili od cijepanja (**slika 3-19**).



Slika 3-18

Slika 3-19

### 3.8. Elastična energija dislokacije

Kristalne ravnine su deformirane oko dislokacije (**slike 3-12 i 3-14**). Dakle, dislokacije uzrokuju unutarnju elastičnu deformaciju u kristalu i toj deformaciji odgovara određeno unutarnje naprezanje. Kristal sadržavajući dislokaciju je samonapregnut ("self-stressed"). Oko dislokacije postoji polje naprezanja, koje nam pomaže izračunati elastičnu energiju pohranjenu u tako samonapregnutom kristalu, pri čemu čak ne moramo ni znati što uzrokuje to polje naprezanja. Primijenit ćemo vrlo pojednostavljen račun, da se ne mora ulaziti u teoriju linearne elastičnosti (za detalje može se pogledati odgovarajuća literatura, primjerice J. Weertman, J. R. Weertman, 1964). U tu svrhu uzmemo cilindar (kao da je od tvrde gume) (**slika 3-20**), koji nam predstavlja polje naprezanja, prerežemo do pola paralelno osi, pomaknemo ("vanjsko naprezanje") jedan dio prema drugome za iznos Burgersovog vektora, zalijepimo i otpustimo. U stvari uveli smo vijčanu dislokaciju koja je uzduž osi cilindra, i kad bi se radilo o kristalnoj rešetki, atomi udaljeni samo nekoliko atomskih razmaka od dislokacije prilično su pomaknuti iz položaja idealne rešetke (Weertman & Weertman uzimaju polumjer srži  $5b$ :  $b$  = Burgersov vektor). To područje smo već nazvali srž ("core") dislokacije i može se smatrati "lošim" kristalom. Zato taj dio izrežemo da nam ne zadaje poteškoće prilikom računanja.

Elastično smicanje iznosi  $\epsilon = b/2\pi r$ , te je naprezanje  $\sigma = \mu\epsilon$  ( $\mu$  je modul smicanja) jednako

$$\sigma = \mu b / 2\pi r \quad (*)$$

Kako je prema definiciji naprezanje  $\sigma = dF/dS$ , a element površine  $dS = l dr$ , onda je energije potrebna da se izvrši smicanje za iznos Burgersovog vektora  $b$

$$dE = dF b = \sigma dS b = \sigma l dr b$$

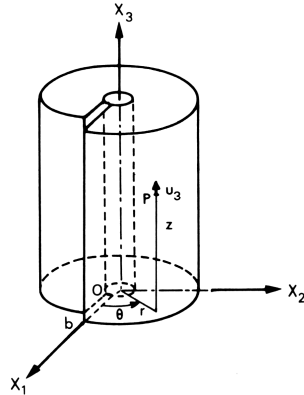
No smicanje je napravljeno samo na polovici kristala, znači treba dijeliti s 2, te uvrštavajući za  $\sigma$  (\*) imamo

$$dE = \frac{\mu b^2 l}{4\pi r} dr$$

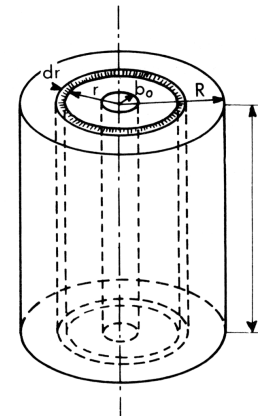
Pretpostavimo da imamo cilindar materijala duljine  $l$  koji sadrži vijčanu dislokaciju uzduž osi (**slika 3-21**). Neka bude  $R$  vanjski polumjer,  $r=b_0$  je polumjer srži dislokacije. Možemo sada izračunati elastičnu energiju pohranjenu u napregnutom cilindru, odnosno ljuci debljine  $R-b_0$ , integrirajući od  $r=b_0$  do  $r=R$

$$\text{dakle } E = \int_{b_0}^R \frac{\mu b^2 l}{4\pi r} dr$$

Nakon integriranja dobivamo za vlastitu elastičnu energiju pohranjenu u cilindru duljine  $l$  i polumjera  $R$  oko dislokacije



Slika 3-20



Slika 3-21

$$E(R) = \frac{\mu b^2 l}{4\pi} \ln \frac{R}{b_0}$$

Dijeljenjem sa  $l$  dobivamo pohranjenu elastičnu energiju po jedinici duljine i označimo je  $W$

$$W(R) = \frac{\mu b^2}{4\pi} \ln \frac{R}{b_0} \quad (\text{vijčana dislokacija})$$

Sličan račun za bridnu dislokaciju daje

$$W(R) = \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{b_0} \quad (\text{bridna dislokacija})$$

gdje je  $\nu$  Poissonov omjer.

$$\text{Dakle općenito } W(R) = \frac{\mu b^2}{4\pi K} \ln \frac{R}{b_0} \quad (**)$$

gdje je  $K=1$  za vijčanu, odnosno  $1-\nu$  za bridnu dislokaciju. U slučaju da postoji miješani tip dislokacije, čiji Burgersov vektor je pod kutom prema liniji dislokacije, onda je elastična energija zbroj vijčane dislokacije Burgersovog vektora  $b \cos \theta$ , i bridne Burgerovog vektora  $b \sin \theta$

$$W_{\text{mix}}(R) = \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} (1-\nu \cos^2 \theta) \ln \frac{R}{b_0}$$

Ovdje se prvo postavlja pitanje koliku vrijednost uzeti za  $R$ . S obzirom da se  $R$  nalazi u  $\ln$ ,  $W(R)$  je relativno neovisan o izboru  $R$ . Ako imamo samo jednu dislokaciju u monokristalu, onda je najbolje za  $R$  uzeti dimenziju kristala; ako je materijal polikristalan, onda bi za  $R$  trebalo uzeti dimenziju polikristalnog zrna (kristalita).

Ako se u jednadžbu (\*\*) uvrste odgovarajuće vrijednosti i izračuna energija pohranjena po jedinici atomskog razmaka, dobiva se energija oko 3.3 eV (za stvaranje praznine vidjeli smo da je potrebno oko 1 eV), što je za jednu dislokaciju, koja ima primjerice duljinu oko 0.1  $\mu\text{m}$ , znači oko 100 atoma, ogromna pohranjena energija. To je potpuno suprotna situacija od točkastih defekata (praznina), gdje je promjena konfiguracijske entropije mnogo veća od promjene entalpije; kod dislokacije je pak promjena entalpije mnogo veća od promjene konfiguracijske entropije. Zato ne samo da ne možemo govoriti o nekom ravnotežnom broju dislokacija, već suprotno, kristal se u slučaju velikog broja dislokacija njih nastoji osloboditi i praktički je zanemarivi broj dislokacija, koji može postojati u termodinamičkoj ravnoteži. Kažemo da je elastična energija dislokacija glavni pogonski mehanizam ("main driving force") za oslobađanje kristala od dislokacija.

Druga direktna posljedica činjenice da se elastična energija dislokacije povećava linearno s duljinom je pojava da se dislokacija, ako je primjerice valovitog oblika, nastoji skratiti izravnavanjem i to bez primjene vanjske sile (naprezanja). Znači, valovita dislokacija se ponaša kao da posjeduje linijsku napetost.

Pogledajmo to malo detaljnije. Zamislimo da je dislokacija elastična traka koja ima linijsku napetost  $\tau$  (vlastita energija po jedinici duljine). Ako dislokaciju duljine  $l$  rastegnemo za  $d$  pomoću linijske napetosti  $\tau$ , povećanje energije po jedinici duljine jednako je radu po jedinici duljine potrebnom za to rastezanje:

$$dW = \tau dl \quad \text{odnosno}$$

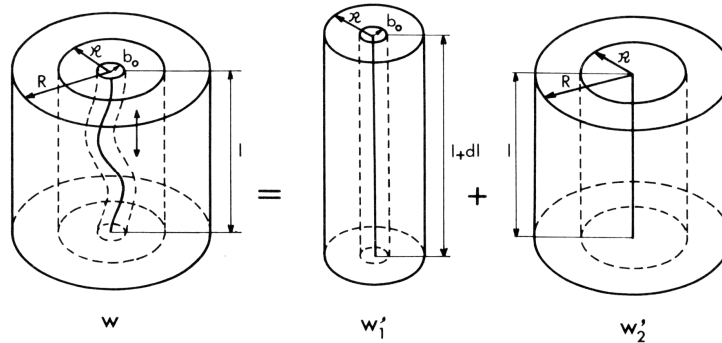
$$\tau = \frac{W' - W}{dl} \quad (\#)$$

gdje je  $W$  ukupna energija ravne dislokacije duljine  $l$   
 a  $W'$  ukupna energija na istoj duljini ali za dislokaciju valovitog oblika  
 uslijed čega se duljina dislokacije povećala za  $d$



J. Friedel je 1964. pokazao da se za takav slučaj energija valovite dislokacije u cilindru polumjera  $R$  može prikazati kao zbroj dviju članova (slika 3-22)

$$W = W_1' + W_2' \quad (\text{gdje je } W \text{ u ovoj relaciji isto kao } W' \text{ u relaciji } \#)$$



Slika 3-22

Pomoću prije dobivenih relacija možemo napisati energiju pohranjenu u cilindru  $l + \Delta l$

$$W_1' = (\mu b^2 / 4\pi K) \ln \frac{R}{b_0} (l + \Delta l) \quad \text{gdje je } K=1 \text{ za vijčanu i } 1-v \text{ za bridnu}$$

Za razmake između  $R$  i  $R$  imamo

$$W_2' = (\mu b^2 / 4\pi K) \ln \frac{R}{R} l$$

Početna energija nevalovite dislokacije može se pisati prema osnovnoj relaciji (kao da je bila ravna u prvom cilindru)

$$W = (\mu b^2 / 4\pi K) \ln \frac{R}{b_0} l$$

dakle uvrštavajući u  $\tau = \frac{W' - W}{\Delta l}$ , odnosno  $(W_1' + W_2' - W) / \Delta l$  dobivamo  $\tau = (\mu b^2 / 4\pi K) \ln \frac{R}{b_0}$

Kako je omjer  $\frac{R}{b_0}$  vrlo velik nećemo načiniti veliku pogrešku ako stavimo da je  $\ln \frac{R}{b_0} \approx 4\pi$ , čime za praktične svrhe dobivamo pojednostavljenu relaciju:

$$\tau \approx \mu b^2 / K \quad (***)$$

Dakle linijska napetost se može smatrati kao "sila" koja nastoji izravnati dislokaciju.

### 3.9. Sile na dislokaciju uslijed naprezanja

Ako definiramo dislokaciju kao defekt koji se giba uslijed primijenjenog naprezanja smicanja i uzrokuje smicanje uzduž ravnina kristala, time implicitno pretpostavljamo da naprezanje uzrokuje djelovanje sile na dislokaciju, te ju na taj način pokreće. Nađimo izraz za silu  $F$  po jedinici duljine dislokacije Burgersovog vektora  $\mathbf{b}$  u elastičnom polju naprezanja iznosa  $\sigma$ . Kod toga ne smijemo zaboraviti da sila ne djeluje na pojedinačne atome već na čitavu konfiguraciju atoma koji sačinjavaju dislokaciju. Pogledajmo konkretan primjer (sl. 3-23a-bridna dislokacija; sl. 3-23b-vijčana dislokacija). Dislokacija je u smjeru osi  $x_1$ , a umetnuta poluravnina s gornje strane ravnine  $x_1x_3$ . Prema definiciji Burgesovog vektora on je u smjeru  $+x_2$ , i ravnina klizanja dislokacije je  $x_1x_2$ . Ako djeluje sila  $\mathbf{F}_2$  onda mora postojati naprezanje  $\sigma$  u ravnini  $x_1x_2$  u smjeru  $+x_2$  (na slici je oznaka  $\sigma_{23}$  jer je naprezanje u principu tenzor) koje će nastojati pomaknuti gornji dio kristala iznad ravnine  $x_1x_2$  udesno u odnosu na donji dio kristala. Pretpostavimo da se dislokacija giba udesno pod

utjecajem za sada još nepoznate sile po jedinici duljine  $F_2$  (indeks 2 je uslijed smjera  $+x_2$ ). Nakon što dislokacija duljine  $l$  napravi put duljine  $L$ , gornji dio će biti posmiknut za iznos Burgersovog vektora  $b$  i sila  $F_2/l$  djelujući na dislokaciju izvršit će rad:

$$W = F_2 l \cdot L$$

Vanjska sila  $F$  uslijed vanjskog naprezanja  $\sigma$  jednaka je  $F = \sigma S = \sigma l L$ . S obzirom da se gornji dio pomaknuo za  $+b$ , rad izvršen po vanjskoj sili jednak je :

$$W = +\sigma l L b$$

Sila  $F_2$  na dislokaciju je definirana onda iz činjenice da ova dva izvršena rada moraju biti jednaka:  $W = W'$  dakle

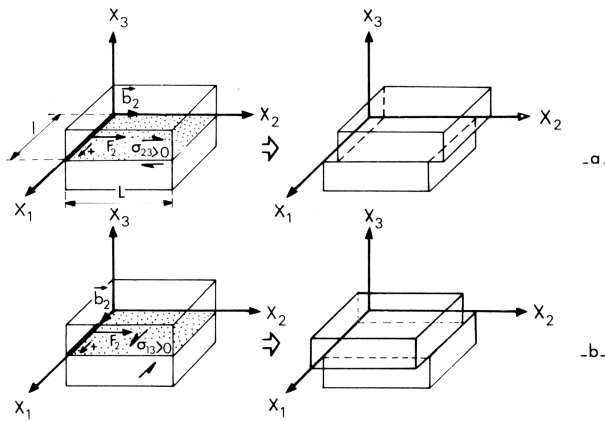
$$F_2 = +\sigma b \quad (***)$$

Isti rezultat dobiva se za vijčanu dislokaciju i u oba slučajeva (važna činjenica) sila na dislokaciju je okomita na dislokacijsku liniju; dakle ako imamo dislokacijsku petlju, sila će biti okomita na svaki dio dislokacijske petlje i time ju nastojati razvući (slika 3-16).

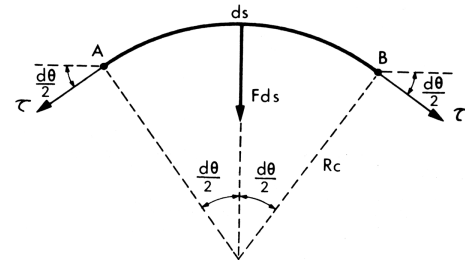
Pogledajmo slučaj zakrivljene dislokacije u obliku luka AB zakočene u točkama A i B (slika 3-24) luka duljine  $ds$  i polumjera zakrivljenost  $R_c$ . Kao za elastičnu traku, linijska napetost  $\tau$  pojavit će se kao dvije suprotne linijske napetosti  $\tau$  uzduž tangenti kod A i B. Njihova rezultanta je usmjerena prema centru zakrivljenosti (moramo množiti s 2)

$2 \tau \sin d\theta/2 \approx$  (uslijed malog kuta)  $\tau d\theta = \tau ds/R_c$ , te ako dijelimo sa  $ds$  dobivamo silu po jedinici duljine

$$F \approx \tau/R_c$$



Slika 3-23



Slika 3-24

uvrštavajući za  $\tau(***)$  dobivamo konačno

$$F \approx \mu b^2 / KR_c$$

što znači da će linijska napetost uzrokovati silu po jedinici duljine koja djeluje prema unutra, te će se dislokacijska petlja skupiti i nestati ako nema vanjske sile koja se tome protivi (uslijed  $F \sim 1/R$ ,  $F$  se povećava ako se  $R$  smanjuje). Ako takva sila (vanjska) postoji (našli smo da je jednaka  $F = \sigma b$ ) izjednačujući dobivamo

$$\sigma b \approx \mu b^2 / KR_c,$$

odnosno

$$R_c \approx \mu b / K \sigma$$

što nam daje ravnotežnu zakrivljenost dislokacijske linije zakočenu između točaka A i B. Što je naprezanje  $\sigma$  veće, to će  $R_c$  biti manji odnosno dislokacija više zakrivljena.

### 3.10. Porijeklo dislokacija

Pogledali smo najvažnija svojstva dislokacija, ali nismo dotakli važno pitanje, kako se dislokacije fizički stvaraju? Slikoviti prikaz da dislokaciju možemo zamisliti kao umetnutu poluravninu, nema očito nikakve veze s time kako se dislokacije stvarno stvaraju u kristalima. Nabrojimo nekoliko mogućih mehanizama stvaranja dislokacija.

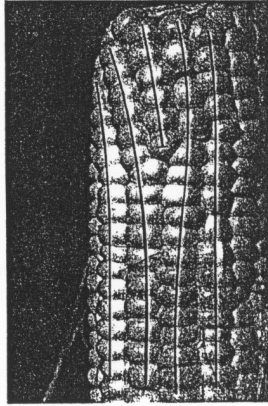
1) Kao prvo dislokacije su prisutne u kristalu od samog početka kristalizacije. To si jednostavno predočimo pomoću činjenice da se kristal stvara tako da se atomi iz taljevine slažu na površinu već kristalizirane taljevine. Malo krivo postavljeni atom uzrokovat će defekt koji će se nastaviti ugrađivati. Prikladan je model rast klipa kukuruza (slika 3-25). Krivo postavljeno zrno uzrokovat će pojavu posebne "poluravnine".

2) Dislokacije se mogu stvarati i na mjestima velikog naprezanja. Proces plastične deformacije počinje stvaranjem bilo čistih bridnih bilo čistih vijčanih dislokacija (slike 3-13 i 3-14). Ako je dislokacija zakrivljena, onda je s jedne strane vijčana, a s druge strane bridna, između je miješana (sl. 3-26) i razdvaja deformirani dio kristala od nedeformiranog.

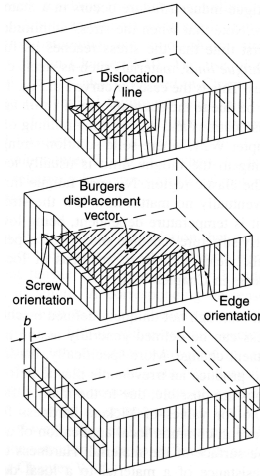
3) U homogenom kristalu, velike plastične deformacije bile bi nemoguće, jer bi sve postojeće dislokacije prilikom deformacije izašle van i bile izgubljene za slijedeće procese deformacije. Praksa međutim pokazuje da se mehaničkom deformacijom broj dislokacija povećava. Znači, u kristalu moraju djelovati uspješni

mehanizmi stvaranja dislokacija. Pokazuje se da se više manje svi baziraju na procesu kojeg su neovisno predložili F.C. Frank i W. T. Read na konferenciji u Pittsbutghu 1950.g. (od tada proces se zove Frank-Read-ov izvor dislokacija). Možemo ga objasniti pomoću **slike 3-27**.

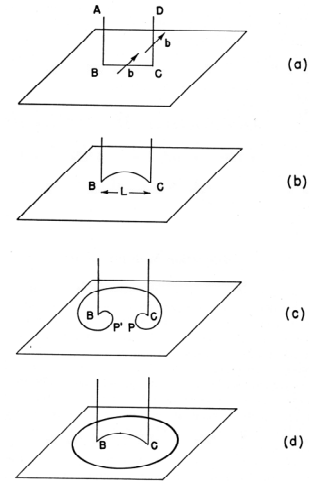
Pretpostavimo da imamo dislokaciju BC, Burgersovog vektora  $b$ , na kraju poluravnine ABCD i zakočenu u točkama B i C razmaknutim za  $L$ . Dislokacija se može gibati u ravnini okomitoj na ravninu ABCD u smjeru Burgersovog vektora. Uslijed primijenjenog napreznja  $\sigma$  segment dislokacije AB se napinje stvarajući polu kružnicu radijusa  $R_c$ , danog malo prije izvedenom relacijom  $R_c = \mu b / K \sigma$



Slika 3-25



Slika 3-26



Slika 3-27

Ako prestane djelovanje vanjskog napreznja, dislokacijski luk se vraća u početni položaj, dok povećanjem napreznja do neke kritične vrijednosti napreznja, luk postane nestabilan što se dogodi kada se linijska napetost dislokacije više ne može suprotstavljati nametnutom napreznju, odnosno kada zakrivljenost luka poprimi vrijednost  $L/2$ , jer iz geometrijskih razloga ne može biti manji. Dakle kritična vrijednost napreznja je tada

$$\sigma_{kr} \approx 2\mu b / KL$$

i dislokacija se bez dodatnog povećanja napreznja širi u obliku luka u kristal (jer nastoji povećati polumjer (da bude što manje zakrivljena) kako bi smanjila napreznje. Dislokacijska petlja "zađe okolo", gdje se sretnu suprotno orijentirani dijelovi (P i P') i dođe do poništavanja. Stvori se dislokacijska petlja koje se dalje širi, a na usidrenom segmentu BC započinje proces otpočetka. Tako dugo dok je  $\sigma > \sigma_{kr}$  proces traje. Red veličine  $\sigma_{kr}$  se može lako procijeniti uzimajući  $L = 1 \mu\text{m}$  (što je dosta realna duljina) te se dobiva  $\sigma_{kr} \approx \mu / 10^4$ , dakle reda veličine stvarnih napreznja.

### 3.11. Dislokacijski zidovi i penjanje dislokacija

Zamislamo situaciju kao na **slici 3-28**, gdje pokušamo plastično savinuti kristal koji ima oblik kvadra. Može se pojaviti nekoliko situacija:

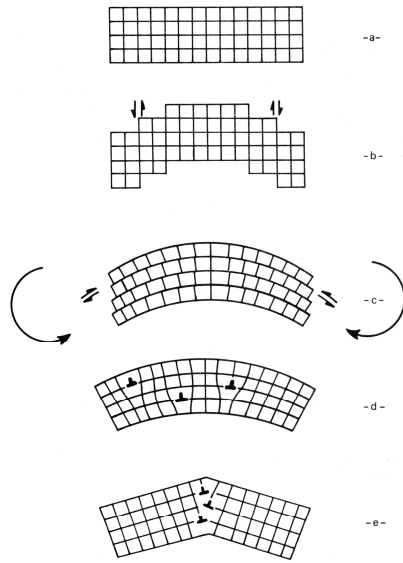
(i) *Klizanje je moguće samo po ravninama okomitim na uzdužnu os kvadra.*

Za  $\sigma > \sigma_{kr}$  do klizanja će doći uzduž naznačenih ravnina i neutralizirati efekt savijanja. Doći će do plastične deformacije smicanja, dislokacije će izaći iz kristala, rešetka nakon deformacije ostaje savršena bez savijanja ravnina (**slici 3-28b**).

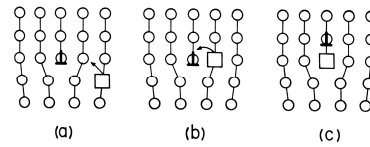
(2) *Klizanje je moguće samo po ravninama uzduž osi šipke.*

Za  $\sigma > \sigma_{kr}$  ravnine će se posmiknuti u suprotnim smjerovima s obzirom na krajeve šipke, što uzrokuje prilične elastične deformacije ravnina. Kristal "nastoji" smanjiti elastične deformacije (unutarnju energiju) na najmanju mjeru, što je moguće jedino stvaranjem bridnih dislokacija iste orijentacije, koje moraju ostati u kristalu nakon plastične deformacije (**slika 3-28d**). Dislokacije stvorene na takav način zovu se "geometrijski nužne".

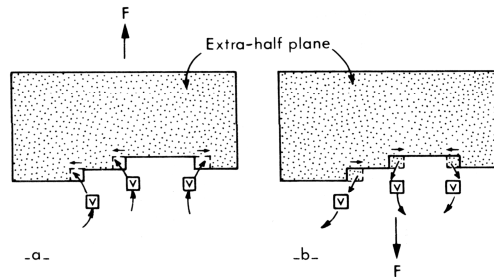
Uočavamo da, čim uvedemo u kristal stalno prisutne dislokacije, imamo ravnine elastično zakrivljene, znači da imamo u kristalu pohranjenu deformacijsku elastičnu energiju. Ta energija može se smanjiti ako se dislokacije pomaknu (ako nema prepreka gibanju dislokacija) i preraspodjele tako da čine dislokacijski zid ("kink"-**slika 3-28e**). Ravnine ostaju zakrivljene samo u blizini dislokacijskog zida, dakle nemamo više napreznje dugog dosega, ravnine malo dalje od zida više nisu zakrivljene. Ovakav način savijanja u engleskoj literaturi naziva "kink folding" ili "kinking".



Slika 3-28



Slika 3-29



Slika 3-30

Za gibanje dislokacija uzduž ravnine nije potreban nikakav transport materijala odnosno atoma. Međutim, dislokacije se mogu gibati i u smjeru okomitom na ravninu klizanja pomoću procesa nazvanog penjanje odnosno spuštanje dislokacija. No, da bi se dislokacija mogla penjati ili spuštati, mora se dodati ili oduzeti cijeli niz atoma na donjem rubu poluravnine (**slika 3-29**). Atomi se dodaju ili oduzimaju preko procesa difuzije (više o procesu difuzije u poglavlju 4.). Međutim treba uočiti da se odjednom ne popne ili spusti cijeli niz atoma, pogotovo, što dislokacijska linija nije ravna linija nego je puna dislokacijskih stepenica "jog"-ova (**slika 3-30**), što je u skladu s konfiguracijskom entropijom, koja se povećava ako se stvore jog-ovi, a time se smanjuje Gibbsova slobodna energija. A i atom će biti lakše dodati ili oduzeti na jog-u nego na ravnoj liniji. Znači i penjanje i spuštanje će se odvijati parcijalno po pojedinim dijelovima. Kažemo da se proces penjanja ili spuštanja dislokacije dešava bilo "apsorpcijom jog-a pomoću praznine" (površina poluravnine se smanjuje) ili "emisijom jog-a pomoću praznine" (površina poluravnine se povećava). Dakle, proces je kontroliran difuzijom koja je temperaturno ovisna. Proces penjanja je uslijed toga zamjetljiv tek na višim temperaturama.

### 3.12. Peierlsova sila

Otpor gibanju dislokacija može imati uglavnom dva izvora:

#### A) Peirlsova sila

Već smo napomenuli da primjenom naprezanja djelujemo silom na dislokaciju. Ako se dislokacija i njezin Burgersov vektor nalaze u pogodnoj ravnini, što znači da je u ravnini niskih Millerovih indeksa kao (100), (110) ili (111), dislokacija se može micati-gibati i vući sa sobom deformaciju smicanja uzduž ravnine klizanja. No očito je da mora postojati nekakav otpor klizanju dislokacija jer bi se inače pod djelovanjem sile dislokacije gibale sve brže i brže. Teorijska granica je ustvari brzina zvuka u kristalu, jer se elastični valovi ne mogu u kristalu gibati brže. Promatranja i pokusi međutim pokazuju da se dislokacije gibaju manjim, a ponekad i vrlo malim brzinama.

Čak u "savršenoj" rešetki bez drugih defekata osim jedne dislokacije, u kristalnoj rešetki se pojavljuje neka vrsta sila trenja koja uzrokuje da se dislokacije gibaju konstantnom brzinom, koja je naravno ovisna o primijenjenom naprezanju i kristalnoj strukturi. To trenje je ustvari interakcija između rešetke i dislokacije i zove se Peierlsova sila. Fizički razlog te sile trenja dolazi uslijed toga što se atomske veze između atoma oko dislokacije moraju prekinuti i ponovo uspostaviti da bi se dislokacija mogla pomaknuti. Energijski to ustvari znači da dislokacija leži u lokalnom energijskom minimumu iz kojeg se mora podići preko "energijskog brežuljka" da bi se pomakla. Energija potrebna da se dislokacija popne preko "brežuljka" pojavljuje se u obliku topline (to se primjećuje primjerice prilikom plastične deformacije metala ili slitina, koji se tom prilikom deformacije zagrijavaju).

Peierlsova sila je velika u kristalima gdje su veze jako usmjerene kao u kovalentnim kristalima, te je takve materijale praktički nemoguće plastično deformirati (npr. Si i Ge). Izvori dislokacija kao Frank-Readov praktičko ne postoje i gustoća dislokacija je vrlo mala.

Suprotno, u metalima gdje se atomi drže na okupu preko interakcije s kvazi slobodnim elektronima, međuatomske veze nisu usmjerene, lako se kidaju, uslijed čega se dislokacije u čistim metalima vrlo lako gibaju i oni su vrlo plastični, što znamo iz iskustva.

**B)** Interakcija/međudjelovanje dislokacija s drugim defektima, kao točkasti defekti, atomi primjesa/nečistoće, druge dislokacije te granice zrna i međufazne granice, uzrokuje da se ti defekti ponašaju kao prepreke za gibanje dislokacija i one se dolaskom do njih zaustavljaju; mora se upotrijebiti dodatna naprezanja da se dislokacije opet pokrenu (više o tome u pogl. 9 o mehaničkim svojstvima materijala).

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.

W. D. Callister, *Materials Science and Engineering-An Introduction*, Wiley&Sons, New York, 2003.

R. W. Balluffi, *In Pursuit of the Lattice Vacancy*, MRS Bulletin, February (1991) 23-28

J. W. Christian, *The Theory of Transformation in Metals and Alloys*, Part I, Pergamon, 2002.

A. Guinier, R. Julien, *The Solid State: from superconductors to superalloys*, Oxford Science Publication, 1989.

R. E. Hummel, *Understanding Materials Science*, Springer, Berlin, 1997.

J. Weertman, J. Weertman, *Elementary Dislocation Theory*, The Macmillan Com., New York, 1964.

A. Nicolas, J. P. Poirier, *Crystalline Plasticity and Solid State Flow in Metamorphic Rocks*, Wiley&Sons, New York, 1976.

J. I. Gersten, F. W. Smith, *The Physics and Chemistry of Materials*, Wiley&Sons, New York, 2001.

### 3.13. Dvodimenzijski defekti

Prema definiciji idealnog kristala, koji je beskonačnih dimenzija, realni kristali su konačni te su vanjske plohe ustvari dvodimenzijski (planarni defekti) koje kao takve obično ne nabrajamo. Međutim kada se prekid savršene periodičnosti kristalne rešetke dogodi unutar kristala, govorimo o dvodimenzijskim (planarnim) defektima. U principu razlikujemo tri vrste dvodimenzijskih defekata:

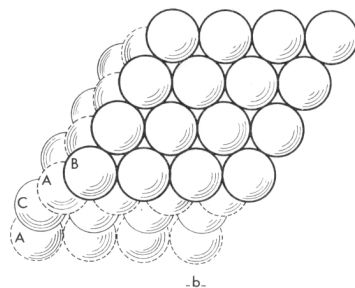
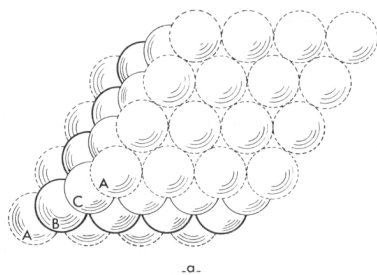
1. pogreške u slijedu mrežnih ravnina ("stacking faults"),
2. dislokacijski zidovi ("dislocation walls" ili "subgrainboundaries"),
3. granice kristalita ("grain boundaries"): granice-plohe između pojedinih kristalita istog materijala i međuplohe ("interfaces"); granice-plohe između kristalita različitih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

#### 1) Pogreške u slijedu mrežnih ravnina ("stacking faults")

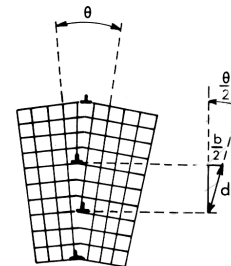
Tu pogrešku možemo najjednostavnije opisati pomoću **slike 3-31**. Zamislimo da izvadimo čitavu ravninu atoma označenu s B. Tu pogrešku zovemo pogreška u slijedu mrežnih ravnina ("stacking fault"). S obzirom da u tom slučaju manjka jedna ravnina, pogreška se još naziva intrinška pogreška u slijedu mrežnih ravnina ("intrinsic stacking fault"). Ako je pak pogreška nastala dodavanjem jedne ravnine zove se ekstrinška pogreška u slijedu mrežnih ravnina ("extrinsic stacking fault"). Kažimo samo toliko da je kristalografsko opisivanje tog defekta općenito prilično komplicirano. Postoje knjige koje sadržajno opisuju samo tu vrstu defekata. U principu pogreške u slijedu mrežnih ravnina mogu postojati u bilo kojoj strukturi. Pogreške uzrokuju deformacije mrežnih ravnina te se stoga definira unesena energija po defektu po jedinici površine ( $\gamma_F$ ).

#### 2) Dislokacijski zidovi ("dislocation walls" ili "subgrainboundaries")

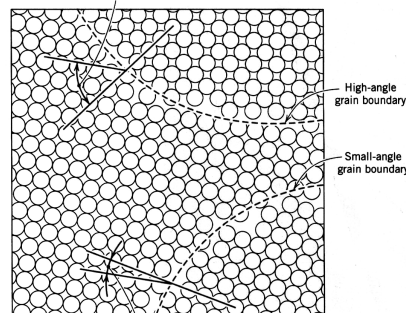
Kako nastaju dislokacijski zidovi na neki način opisali smo malo ranije. U principu dislokacije se nastoje gibati i penjati tako da zauzmu prostorni raspored koji će dati najmanju slobodnu energiju (**slika 3-32**). Dolazi do male dezorijentacije ("misorientation") između dva dijela kristala koji se onda zovu pod-zrna ("subgrains"). Definiramo kut dezorijentacije kao  $\sin \theta/2 = b/2:d$  (gdje je **b** Burgersov vektor), odnosno za male



Slika 3-31



Slika 3-32



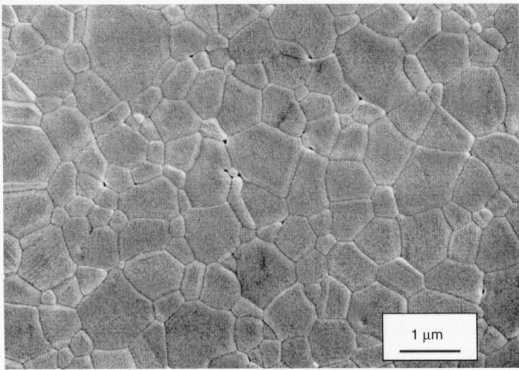
Slika 3-33



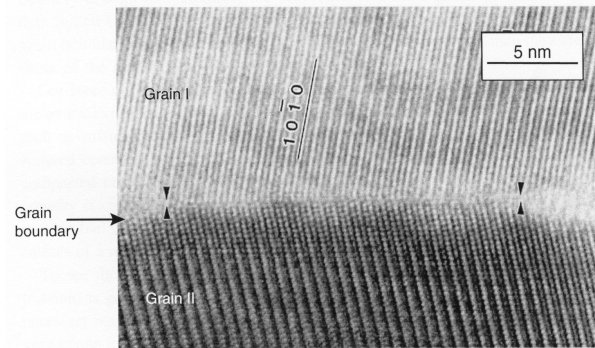
kutove  $d=b/\theta$ . Ako je kut veći od  $\approx 15^\circ$  onda više ne govorimo o dislokacijskom zidu već o granici kristalita ("grain boundaries"); to su granice-plohe između kristalita istog materijala i više ne mogu biti sastavljene od mreže pojedinih dislokacija jer dolazi do preklapanja srži dislokacija.

### 3) Granice kristalita ("grain boundaries" i "interphase boundaries")

Pod imenom granica kristalita ("grain boundaries") podrazumijevamo granicu koja razdvaja dva kristalita različite kristalografske orijentacije u mikro ili nanokristalnom materijalu. Ako se radi o kristalnim zrnima različitog materijala onda se granice zovu međufazne ("interphase boundaries"). Razlikujemo širokokutne granice kristalita ("high-angle grain boundaries": kut veći od  $15^\circ$ ) i uskocutne granice kristalita ("low-angle" ili "small-angle grain boundaries": kut manji od  $15^\circ$ ). Shematska prikaz je na **slici 3-33**. Unutar granica postoji neuređen raspored atoma koji je veći kod širokokutnih granica. Razlika između dislokacijskog zida i uskocutne granice kristalita sastoji se upravo u tom neuređenom rasporedu atoma. Na **slici 3-33A** je SEM slika polikristalnog uzorka korunda ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), na kojoj se uočava da granice kristalita u principu nisu ravne, već zakrivljene i da se kristaliti uglavnom spajaju na mjestima t.z. trojnog spoja ("triple junction"). **Slika 3-33B** prikazuje TEM sliku spoja dva kristalita u uzorku Si i vidljiva je širina granice oko 1 nm u kojoj se ne uočava kristalna struktura.

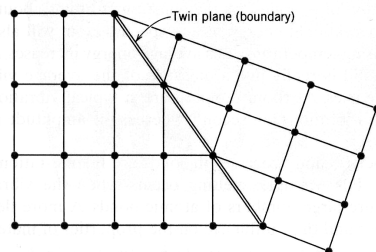


**Slika 3-33A**

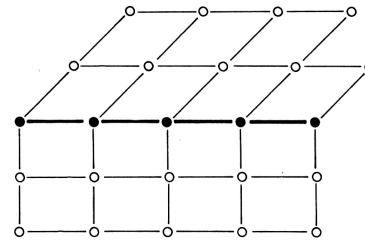


**Slika 3-33B**

Posebna vrsta granice kristalita zovu se sraslaci ("twins"). Ukratko definirano, kod sraslaca položaji atoma u kristalima su zrcalne slike u "zrcalu" koje se nalazi u takvoj granici (**slika 3-34**).



**Slika 3-34**

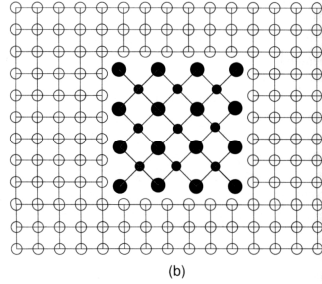
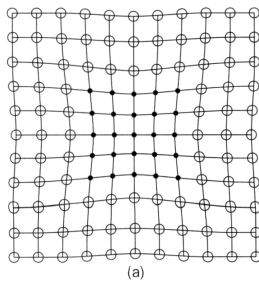


**Slika 3-35**

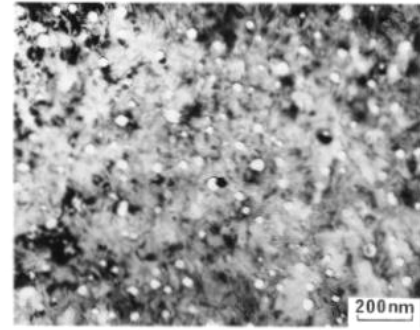
Granice zrna se mogu micati, pa jedno kristalno zrno raste na račun drugoga. Proces zahtijeva transport materijala-difuziju i događa se na visokim temperaturama. Za razliku od granica kristalita istog materijala, međufazne granice mogu ponekad biti koherentne ako su međuatomski razmaci kristalita različitih faza jednaki u ravninama u kontaktu (**slika 3-35**). Ako se razmaci ne razlikuju previše mogu se stvoriti koherentne međufazne granice koje su elastično napregnute (**slika 3-36a**). Ako se pak ravnine ne mogu prilagoditi, jer se atomski razmaci previše razlikuju (iako su ustvari razlike još uvijek male) dobivamo t.z. nekoherentne međufazne granice (**slika 3-36b**). Postoje i t.z. polukoherentne granice (ime govori samo za sebe).

Već je u uvodnim poglavljima bilo je govora o strukturi uzduž granica među kristalima kao i o tome da se mnoga fizička svojstva nanokristalnih materijala razlikuju od klasičnih ili mikrokristalnih materijala. Smatra se da je to direktna posljedica velikog postotka atoma u međukristalnim područjima (granice kristalita), a pogotovo na mjestima t.z. trojnog spoja ("triple junction"). Od kada se proučavaju nanokristalni materijali izvršena su brojna istraživanja o strukturi međukristalnih područja/granica i od samog početka postoji "sukob" dviju koncepcija u vezi razlike tih područja kod nano i mikrokristala. Prema prvoj i najranijoj koncepciji, još od 1989.g., kod nanomaterijala u granicama postoji potpuna neuređenost atoma kao u plinu ("gas-like disorder"). Primjerice mjerenja pomoću EXAFS-a 1989.g. su davala za koordinacijski broj u granicama kristalita kristaliti za nanokristalni bakar broj 10, a za mikrokristalni bakar se za KB dobivalo 12. No kasnije se pojavljuju tvrdnje (druga koncepcija iz 1992.g.) da je struktura granica ista kao kod mikrokristala i ponovljenim pokusima na bakru 1995. g. nije se mogla uočiti neka bitna razlika u međukristalnim granicama između nanokristalnog i mikrokristalnog bakra. Ni kasniji pokusi, ne samo na metalima i slitinama već i na

keramičkim materijalima nisu potvrdili prvobitnu koncepciju, osim zaključka da se veliki broj "triple junctions" najvjerojatnije može smatrati kao najveća razlika u strukturi nano i mikrokristalnih materijala.



Slika 3-36



Slika 3-37

### 3.14. Energija granica zrna ( $\gamma_{gb}$ )

Niskokutne granice (**slika 3-32**) mogu nam poslužiti za proračun energije pohranjene u granicama kristalita. Imali smo za kut  $\theta = b/d$ . Znači da je broj dislokacija po jedinici duljine  $n=1/d$  odnosno  $\theta/b$ . Našli smo za elastičnu energiju po jedinici duljine pohranjenu u bridnoj dislokaciji

$$W(R) = \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{b_0} \quad (\text{bridna dislokacija})$$

te ćemo onda za granicu imati  $\gamma_{gb} = n W(R)$ ; uvrstimo  $n = \theta/b$ , te  $b_0 = b/4$ . Kako je  $R$  otprilike jednak razmaku između dislokacija  $d$ , slijedi  $R = b/\theta$ . Konačno imamo

$$\gamma_{gb} = (\theta/b) \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{4}{\theta}$$

za male kutove je očito  $\gamma_{gb}$  proporcionalno s kutom  $\theta$ .

### 3.15. Trodimenzijski (volumni) defekti

Ime govori samo za sebe. Iako bi jedna faza unutar druge trebala biti volumni defekt (**slika 3-36**), to se obično ne smatra volumnim defektom već se govori o precipitacijama, ili o dvo ili trofaznom materijalu (više o tome kod mehaničkih svojstava). Volumni defekt su primjerice zaostali mjehurići zraka/plina prilikom skrućivanja taljevine ili oslobođeni plin prilikom zračenja materijala velikim dozama zračenja (**slika 3-37**: čelik zračen neutronima na temperaturi oko 510°; svijetle točke na slici su mjehurići plina).

R. E. Hummel, *Understanding Materials Science*, Springer, Berlin, 1997.

A. Nicolas, J. P. Poirier, *Crystalline Plasticity and Solid State Flow in Metamorphic Rocks*, Wiley&Sons, New York, 1976.

W. D. Callister, *Materials Science and Engineering-An Introduction*, Wiley&Sons, New York, 2003.

C. J. Humphreys, *Understanding Materials*, Maney Publishing, London, 2002.

S. Ranganathan, et al., *Interface structure in nanocrystalline materials*, Scripta Materialia 44 (2001) 1169-1174.