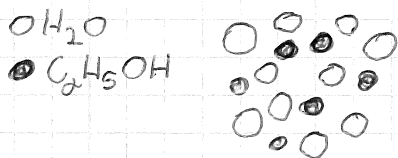


# NEDOKONALOSTI A CHYBY V KRISTALOVÉ STRUKTUŘE

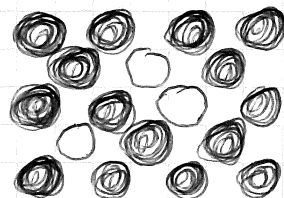
- nic v reálném světě není zcela perfektní
  - není možné získat materiál připravený jako 100% čistý. Nejčistší samostatně připravené pravidelnost ideálního materiálu
  - v cm<sup>3</sup> ploché látky je ~ 10<sup>22</sup> atomů, ne všechny budou ideálně uspořádány, např. na plošce defekty je ~ 10<sup>8</sup> vakancí / cm<sup>2</sup>

## Tuhý roztok - chemická nedokonalost

Vezmeme-li vodu a alkohol (metanol, etanol) a promícháme-li je, vznikne kapalný roztok - alkohol a voda jsou dobře mísitelné a na molekulární úrovni se zcela promíchají.



Pokud Ni do fcc  
 Cu, dojde k něčemu  
 velmi obdobnému  
 partky se promíchají  
 tak, že Ni nahradí  
 nějaké Cu atomy  
 v mřížce -  
substituční tuhý roztok



$\text{Cu}$   $\text{Ni}$   
 pohled na rovinu (100)

W. Hume-Rothery (britský metalurg) stanovil na základě empirického pozorování pravidla, když jsou dva prvky komplexně rozpustné navzájem:

- rozměry atomů se liší maximálně o 15%
- mají stejnou krystalickou strukturu
- mají stejnou valenčnost
- musí mít obdobnou elektronegativitu

	rozměr atomů	elektronegativita	struktura při 20°C
Cu	0.128 nm	1.7	fcc
Ni	0.125 nm	1.7	fcc

$\Rightarrow$  jsou velmi  
 dobře navzájemně  
 rozpustné  
 obdobně např.  
 Si a Ge

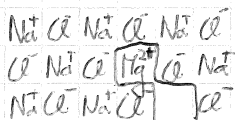
(stejně diamantová struktura)

Např. Ni do Cu dělá nahodným tuhý  
 roztok, atomy Ni a Cu se nahodně  
 směšují. U AuCu pakého  
 roztoku Cu nádo řada do fcc prvic  
 a Au prvic v mezích.

liší-li se atomy ve svých rozměrech, intersticiálně polohy většinou  
 uplně atomů s menším rozměrem a vzniká intersticiálně tuhý  
 roztok, třeba je např. 0.1% C rozpustného v železe. V železe  
 připadá se C atom dá do polohy  $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ , tedy do středu strany v  
 jinak prázdné centrální místky železa a vyvolá tak dvojnásobnou  
 praci ve svém okolí.

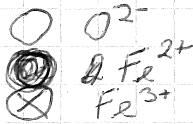
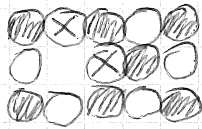
## Substituční tuhý roztok v iontových krystaloch

- pokud dvojmocný iont substitučně nahradí jednomocný, musí odejít i druhý jednomocný iont a vzniká iontová vakance, aby byl krystal elektricky neutrální



$\text{Mg}^{2+}$  nahradil  $\text{Na}^+$  a udělal vakanci na jiném místě  
 $\text{Na}^+$  přibíhá

U nestechiometrických sloučenin, které mají různé oxidační stavy  
mohou vznikat vakance například na pozici X a jiny X pak může být víceméně.  
Např.  $Fe_{0.95}O$



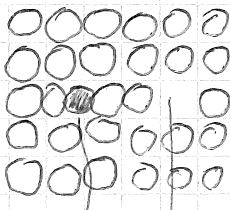
Zde 2 dvojmocné selena a kompenzovaly  
absenci jedné dvojmocného selena  
snadno v krystalové mřížce.

### Bodové defekty

Bodové defekty jsou defekty spojené s mřížovým bodem  
vakance je, když ~~místo~~ v mřížovém bodě chybí atom nebo skupina  
atomů

intersticiál, když atom je navíc v intersticiálním póru, nebo  
když více atomů než má být je v okolí mřížového bodu

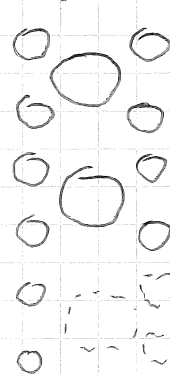
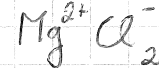
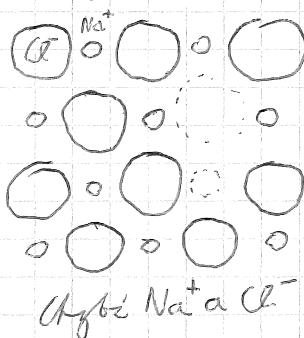
Vakance je obvykle víc, než intersticiálů, protože atom co chybí obvykle  
difúzí přejde až na povrch krystalu.



intersticiální  
atom vakance

V okolí intersticiálního  
atomu nebo vakance je  
páseček okolních atomů  
narušena.

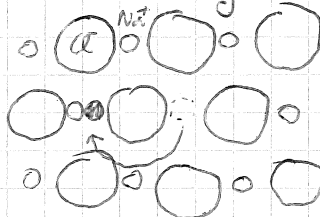
V iontových materiálech se vakance vytráží tak,  
aby nebyla porušena neutrality výsledného  
krystalu. Pokud se kromě ~~vakancí~~ defektů



Schottkyho  
(Schottky-Waller,  
německý fyzik)

chybí  $Mg^{2+}$  a  
 $2 Cl^-$

Franklio defekt je součástí  
vaku a intersticiálů, obvykle se dělí  
malé ionty v iontových krystalcích.

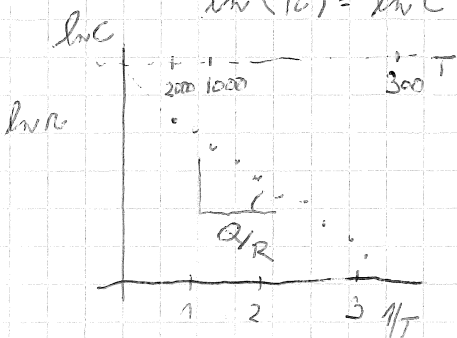


• Svante Arrhenius, švédán, v roce 1889 publikoval, že chemické reakce běží  
rychleji (a to exponenciálně rychleji) s rostoucí termodynamickou teplotou.

rychlost reakce =  $C e^{-Q/RT}$

$\ln(r) = \ln C - \frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T}$

došlo k tomu po nepřehledně aktivovaní procesu  
a dostal se po drahou Nobelovu cenu  
za chemii

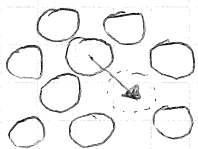


Jakmile se podíváme  
na počet vakancí  
v závislosti na  
teplotě, dostaneme

$\frac{N_v}{N} = C e^{-E_f/RT}$

$N_v$  - počet vakancí  
 $N$  - celkový počet atomů  
 $E_f$  je energie nutná na vytvoření jedné vakance

Je to právě volná místa a vakance (vakance), které umožňují, aby se atomy mohli přesouvat a místa na místo a migrovat.



atom se může přesunout ze svého místa do sousedního místa, kde je prázdné, stejně dobře na to může naklískat atom, ať se posunula vakance

(100) rovina s frekvencí

hodně defekty (vakance) umožňují difuzi v první látce. Na vakance je to prakticky neměřitelné, protože naplnění frekvence je 74% a nejsou tam volná místa

Difuze v první látce

$$J \text{ [atom/cm}^2/\text{s]} = -D \frac{dc}{dx}$$

to je dle Fickova zákona

je to dle prvního zákona Ficka a 2. zákon, difuze probíhá proti gradientu koncentrace a je úměrná difuznímu koeficientu  $D$

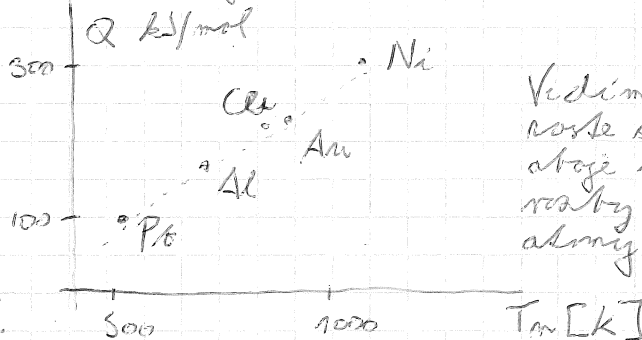
atom může být vakancí, atom snadněji než i difuze

$$D = D_0 e^{-Q/RT}$$

$Q$  je aktivací energie (kJ/mol), kterou musíme dodat, aby se atom začal hýbat a jedné prázdky do druhé (obojit se ze svého místa do sousední vakance) (obojit se jedné intersticiální prázdky do jedné - vakance v síti)

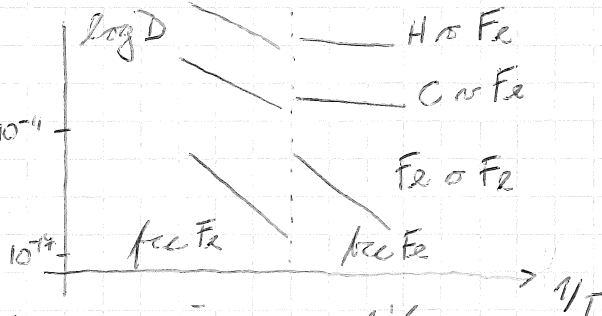
Difuze Al v Al nebo Cu v Cu se může stát, že se sleduje pohyb radiokaktivních izotopů v rekrystalizovaném prostředí a pozorována se rozdílná rychlost.

Obvykle se měří  $D_1$  a  $D_2$  za teplot  $T_1$  a  $T_2$  a měří se  $D_0$  a  $Q$



Vidíme, že aktivací energie roste s teplotou  $T_m$ , a to je kvůli souvislosti se silou vazby jak jsou drážně atomy u sebe.

V tomto případě vzhledem k těsnému uspořádání atomy v krystalické síti je pohyb atomů jen těžký a malé atomy H, C, N nebo O. Prakticky intenzivní difuze



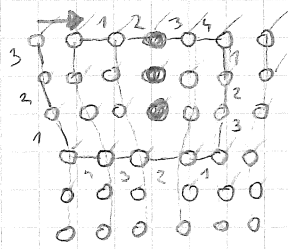
raději o abs. číselch je dán rychlostí atomů  $H < C < Fe$

Imena slouží k tomu, aby bylo zřejmé, že se měří rychlost - dostalo se změně aktivací energie, protože někdy nekrystalizovalo, a to je co má na mysli. Například přechod z fcc na bcc, která má větší packing faktor a tak je intenzivní difuze těžší.

# lineární defekty, dislokace

Bodové defekty byly strukturní defekty, které byly nepelně obsazované.  
 lineární defekty, dislokace jsou obsazované mechanickou deformací pomocí řádky

hranová dislokace vznikne přidáním dodatečně položených atomů do materiálu (nebo odebráním polárního atomu)



Burgersův vektor - to je vektor nutný pro uzavření smyčky kolem defektu v ideálním krystalu, když vcházím na křivku dolů a na křivku dole, na křivku doprava a na křivku nahoru, tak se vrátím do bodu odkud jsem vyšel

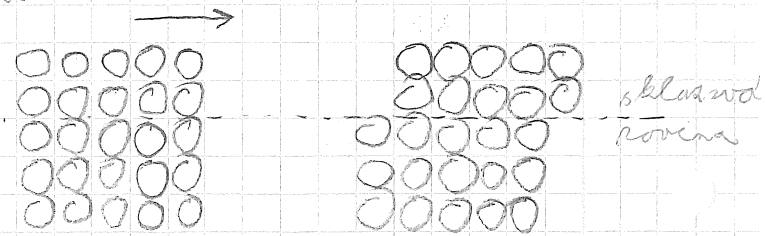
Johannes Marinus Burgers - věnoval se mechanice tekutin, králové dislokacím

U hranové dislokace je Burgersův vektor kolmý na osu dislokace (přímka, která spojuje konce atomů dislokace).

Sroubová (spirálová) dislokace - lze si ji představit tak, že objemovou mřížku "nastříháme" a odě nastřížené části vůči sobě posuneme o polovinu vzdálenosti. Výsledně mřížka se zdá být srovnána. Burgersův vektor je rovnoběžný s osou dislokace.

Hranová a sroubová dislokace jsou dvě základní dislokace, které lze dobře vizualizovat a představit si. V realitě mnohdy vznikají dislokace, které lze opíjet pouze Burgersovým vektorem, který není ani  $\parallel$  ani  $\perp$  na osu dislokace.

U mramoru jsme viděli, že difúze v první látce je velmi obtížná, nejsou-li přítomné vabance. Elastická deformace se děje pomocí makroskopické či mikroskopické vůle v první látce. Dislokace jsou klíčové pro vysvětlení plastické (trvalé, nezvratné) deformace v první látce. Lze vysvětlit proč, když se křivka aplikovaná, aby došlo k plastické deformaci (skluzu podle roviny vůči druhé) v ideálním krystalu. U Al. bylo vyjádřeno 4200 MPa, experimentálně 0,8 MPa.



skluzová rovina - lze udělat tak, že se všechny rozbíjí přesuší navařit, pak velmi obtížné.

U mramoru u všech křiv. Sami víme, že ohnout, permanentně deformovat kov je extrémně snadné.



plněm smyčkového působení se lokálně poruší vrstva jen u jedné atomu na hranici srať nebo monokrystalu

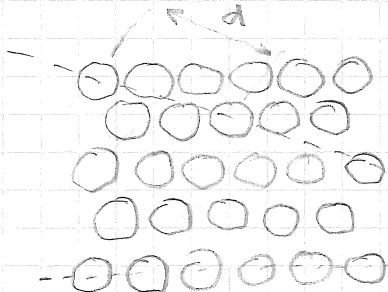
vznikla dislokace

ta se posouvá a posouvá

u dislokace doruší na hranici srať srovná, ale je ve vrstvě, se postupně se spodní část atomů posunula vůči horní a došlo k trvalé deformaci

Bien pítomnost d. Lobaie je krata uklonene velikeho parci korigovani uklusem a plastické deformáci. S dislokacemi je to rádové jednodušší. Sklonnost a možnost pohybu dislokací je závislá na plastické deformaci, resp. klíně křivost materiálu.

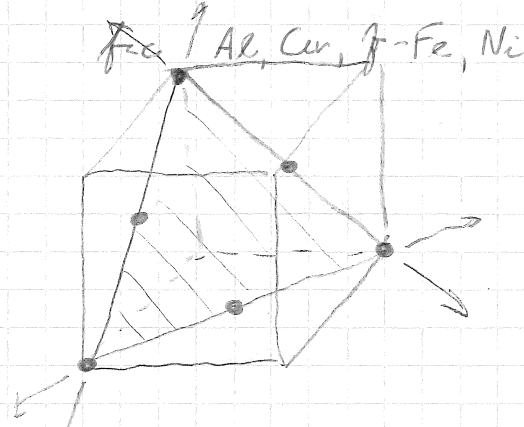
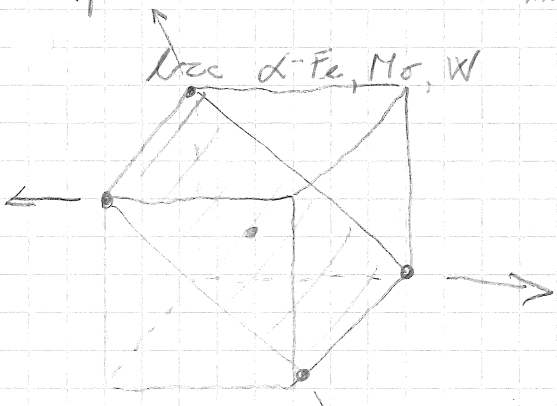
Sklus v krystalické látce se nejvýrazněji realizuje v rovinách, které mají velkou plošnou hustotu atomů než v rovinách, kde jsou atomy od sebe dále. Sklusemá rovina - rovina s největší hustotou atomů. Směr sklusu - obvykle směr největšího uspořádání atomů ve sklusu. Sklusemá rovina + směr sklusu = sklusový systém.



Auto rovina nebude dobrá sklusemá rovina  
sklusemá vzdálenost d je více velká

fcc struktura. Minika

Auto rovina bude podle podobnou sklusemá rovina, sklusemá vzdálenost je jen jedna mezikrystalová vzdálenost



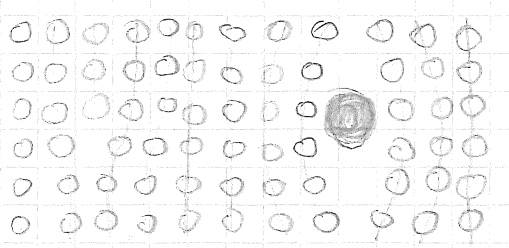
V bce existuje celkem 6 rovin a dva směry pro každou, jak může nastat sklus => 12 sklusových systémů

V fcc existuje celkem 4 roviny s hustým uspořádáním atomů a pro každou 3 možné směry sklusu => také 12 sklusových systémů

V bcc existuje jen jedna rovina s hustým uspořádáním a tři možné směry sklusu => jen 3 sklusové systémy => bcc struktura je méně vhodná (d-Fe, Mg, Zn) než bcc a fcc struktury.

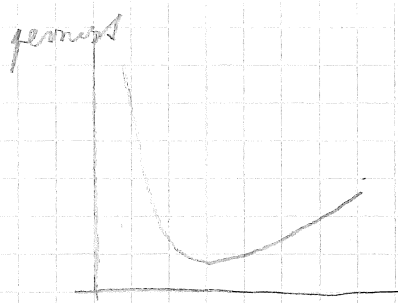
Zpevnění materiálů

- eliminace všech dislokací
- vyprázdnění mřížky od selných překážek hranicích pohybu dislokací
  - příměsí v opevnění materiálu
  - deformace v opevnění materiálu
  - objemová precipitace
  - velikosti mřížky a jejich hranicemi



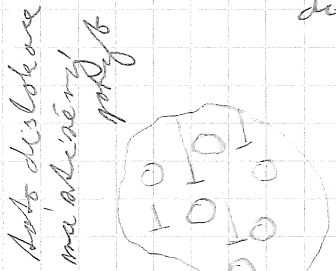
Příměsí v opevnění materiálu - je prakticky snadné ji získat. Pridání příměsí do krystalu generuje vrstvičky v okolí každého příměsíového atomu, které působí proti pohybu dislokace a opevnějí se tak materiál.

→ směr pohybu dislokace



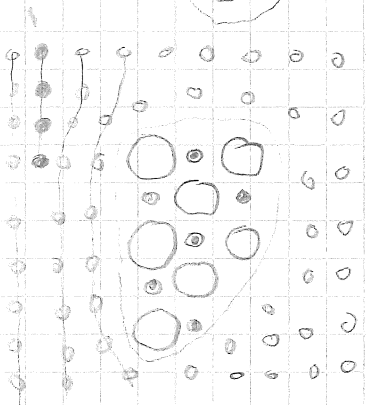
Deformace a pevnost materiálu se provádí postupně, tvářením, válcováním, kování, kdy se v materiálu cíleně vytváří mnoho dislokací, které se od určitého množství začnou "srazovat" a jejich pohyb se začíná obtížet.

množství dislokací



Objemové precipitáty (sráženiny)

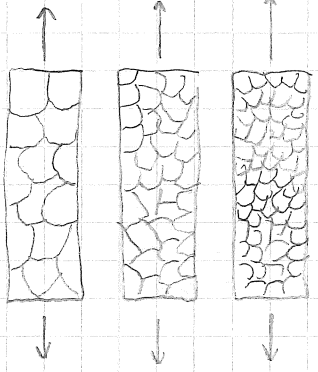
- něco podobného se děje při dešti, vodní je nasycená vodní parou a začnou vznikat sráženiny - kapčky
- na výrobu křehkých a tvrdých materiálů rozpustit větší množství příměsí, po ochlazení tyto musí vystrádat v objemu sráženinu různé velikosti, vznikají v prostoru (různých středních vzdálenosti...)



- tyto precipitáty budou bránit pohybu dislokací, aby je musel obcházet, což vede k zesílení pohybu dislokace v tvrdé látce
- precipitáty obsahují často i jiné prvky než samotný křemík, nebo složeniny pročeň prvky křemíku a přidáním rozpustným prvkem - např. křemík

Zpevnění hranicemi zrn (Hall-Petchův efekt)

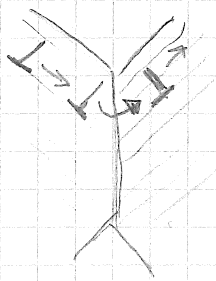
- vezmeme-li tenký polykryštalický materiál ve formě válečku a při přípravě se připraví tak, že má různé velikosti zrn a začneme-li ho namáhat, zjistíme, že se nachová stejně
- např. menší skleník, pokud je tlustší přechází elastická deformace v plastickou (kdy rozpohybuje se dislokace) se zvětší, je-li materiál jemnozrnný



$$\sigma = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{d}}$$

↑  
mezi zrnami  
ideálního monokrystalu

k - konstanta různá pro různé materiály  
d - je velikost zrn



- Zlepšit na hranicích zrn dochází ke změně v směru hustoty uspořádaných zrn, dislokace potřebuje větší energii, aby přešla a jednota zrna do druhé
- Na hranici zrn rovněž existují různé prvky, od ideálního uspořádané atomů (některé vazby jsou nepřítomné, přerušeny) jako je rovněž obtížné pro dislokace překonat.

Hall-Petch funguje od nejmenších velikostí zrn (100ky nm) až k malým zrnům 1 μm. Tak funguje také, ale od nejmenších 10 nm zrn i zrna začínají při namáhání klouzat po síti a nastává tzv. inverze Hall-Petchova jev.