مکانیزم تبلور

متبلور شدن ، تبدیل از حالت مذاب به جامد است و در دو مرحله انجام می شود:

۱) تشکیل جوانه

۲) رشد بلور

اگر چه اتم ها در حالت مذاب دارای نظم و ترتیب مشخصی نیستند لیکن این امکان وجود دارد که در هر لحظه ، گروه کوچکی از اتم ها در داخل مذاب دارای نظم و ترتیب همانند حالت جامد باشد. اینکه چه مدت این گروه از اتم ها می توانند به صورت حالت جامد باقی بماند، بستگی به دما و اندازه این گروه از اتم ها دارد. هرچه دما بالاتر باشد ، انرژی جنبشی اتم ها بیشتر است و در ضمن عمر این گروه از اتم ها کوتاه تر است. با کاهش دمای مذاب ، حرکت اتم ها کم می شود، عمر این گروه از اتم ها طولانی می شود و در ضمن گروه های بیشتری از اتم ها در یک لحظه وجود خواهند داشت.

اتم ها در یک ماده دارای انرژی جنبشی و پتانسیل هستند. انرژی جنبشی مربوط به سرعت حرکت اتم ها است و به شدت تابعی از دما است. هر چه دما بالاتر باشد، اتم ها فعال تر هستند و انرژی جنبشی بالاتری دارند. انرژی پتانسیل مربوط به فاصله بین اتم هاست. هر چه فاصله متوسط بین اتم ها بیشتر باشد، انرژی پتانسیل آنها نیز بیشتر خواهد بود.

حال یک فلز خالص را در نقطه انجماد آن که مذاب و جامد در حال تعادل با یکدیگر هستند، در نظر بگیرید. انرژی جنبشی اتم ها در حالت مذاب و جامد (در دمای ذوب) باید یکسان باشد، لیکن تفاوت قابل توجهی بین انرژی پتانسیل اتم ها در حالت مذاب و جامد وجود دارد. اتم ها در حالت جامد بسیار بیشتر به هم نزدیک هستند، به گونه ای که انجماد با آزاد شدن انرژی صورت می گیرد. این اختلاف در انرژی پتانسیل بین حالت های مذاب و جامد گرمای نهان ذوب نامیده می شود. از طرف دیگر ، برای ایجاد سطح بیم مذاب و جامد مقداری انرژی لازم است. در فلزات مواد خالص ، در نقطه انجماد، انرژی کافی به وسیله گرمای نهان ذوب برای تشکیل جوانه پایدار آزاد نمی شود. بنابراین همبشه مقداری فوق تبرید برای تشکیل جوانه پایدار لازم است. آزاد شدن بیشتر گرمای نهان ذوب ، دما را تا نقطه انجماد بالا خواهد برد.

هنگامی که دمای مذاب به اندازه کافی تا زیر دمای انجماد آن افت کند، جوانه های پایدار به طور خود به خودی در نقاط مختلف مذاب ظاهر می شوند. جوانه هایی که منجمد شده اند به عنوان مراکزی برای متبلور شدن بیشتر عمل می کنند. هر جوانه با جذب اتم ها در جهات ترجیحی و معین که معمولا در امتداد محور های بلور است به جوانه ها متصل می شوند. این پدیده منجر به ساختاری شبیه درخت می شود که دندریت نامیده می شود. هر بلور را دانه و ناحیه ای که بلور ها به هم برخورد می کنند را مرز دانه می نامند.

آشنایی با عیوب کریستالی

مقدمه

در یک بلور واقعی نظم اتم ها کامل نیست. تنها در یک بلور کامل یا ایده آل تمام نقاط شبکه در سلول واحد به وسیله اتم ها اشغال شده است. اصطلاح نقص یا عیب معمولا برای بیان هر گونه انحراف از آرایش منظم نقاط شبکه به کار می رود. این انحراف از حالت بلور کامل در حین انجماد به وجود می آید. این نقایص بر روی خصوصیات ماده اثر می گذارد.

هنگامی که انحراف از نظم و ترتیب تکراری در شبکه به طور موضعی فقط در نزدیکی چند اتم وجود داشته باشد، عیب نقطه ای ایجاد می شود. اگر این نقص در داخل مناطق میکروسکوپی بلور امتداد یابد به آن نقص شبکه گویند. نقایص شبکه به دو دسته خطی و سطحی یا صفحه ای تقسیم می شوند. نقایص خطی همان نابه جایی ها هستند که به دو صورت لبه ای و پیچی وجود دارند. نقایص سطحی از تجمع عیوب خطی در یک صفحه ناشی می شوند. مرزهای کوچک زاویه و مرزدانه ها نقایص سطحی هستند. عیوب حجمی حاوی سه بعد هندسی است؛ نظیر: حفره‌های داخلی، ترک و ناخالصی در مقیاس توده‌ای از اتم‌ها (آخال).

انواع عیوب کریستالی

عیوب کریستالی به چهار دستهٔ اصلی زیر تقسیم می‌گردند:

الف) عیوب نقطه‌ای (Point defects)

این عیوب در مقیاس یک یا دو موقعیت اتمی در شبکه کریستالی است؛ نظیر: جای خالی و ناخالصی در مقیاس اتمی.

ب) عیوب خطی (Line defects)

عیوب خطی را عیوب یک بعدی نیز می‌نامند؛ نظیر: نابجایی لبه‌ای و پیچشی.

ج) عیوب سطحی (Surface defect or Interfacial defects)

عیوب سطحی یا صفحه‌ای را عیوب دو بعدی نیز می‌نامند؛ نظیر: سطح آزاد بلور، نقص در چینش و مرز دوقلویی.

د) عیوب حجمی (Bulk or Volume defects)

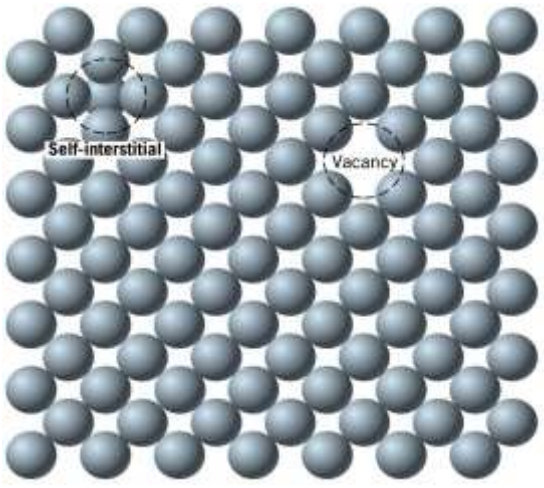
این عیوب حاوی سه بعد هندسی است؛ نظیر: حفره‌های داخلی، ترک و ناخالصی در مقیاس توده‌ای از اتم‌ها (آخال)

عیوب نقطه‌ای (Point defect)

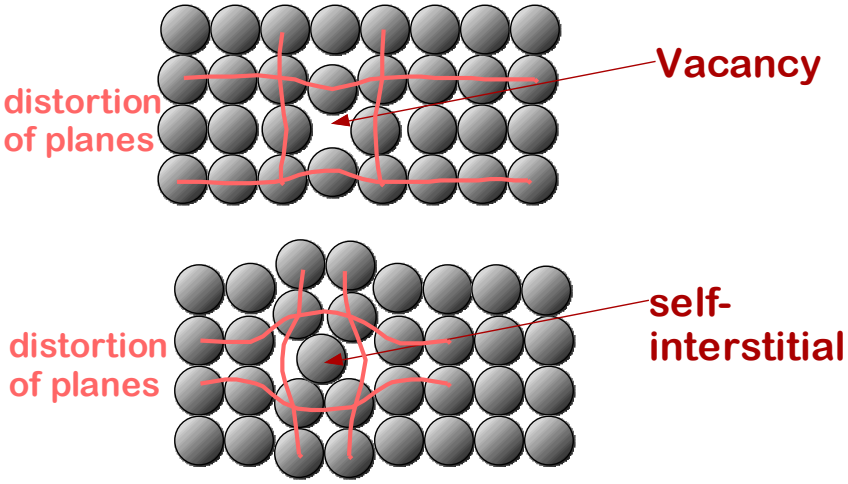
پنج نوع نقص نقطه ای وجود دارد.

۱- **جای خالی** : ساده‌ترین عیب نقطه‌ای، جای خالی یک اتم در شبکه کریستالی است؛ این عیب کریستالی که جای‌خالی (Vacancy) یا تهی‌جا نامیده می‌شود، در شکل ۱۲-۱ نشان داده شده است. همهٔ مواد بلوری حاوی این عیب هستند؛ به عبارت دیگر، امکان ایجاد یک مادهٔ کریستالی بدون‌جای‌خالی وجود ندارد. حضور جای‌خالی در شبکهٔ کریستالی به اعوجاج اندکی در شبکه کریستالی منجر می‌شود (شکل ۱۲-۱). جاهای خالی یکی از مهمترین عیوب بلوری هستند. وجود جای خالی در بلورها پایه و اساس نفوذ در حالت جامد است. جای خالی در نتیجه جهش یک اتم از یک جای خالی شبکه به حفره مجاور حرکت می کند. برای جهش، اتم باید بر نیروی جاذبه اتم های مجاور خود کند که برای این امر کار لازم است. به عبارت دیگر اتم برای جهش به داخل حفره باید از یک سد انرژی بگذرد. انرژی لازم برای این منظور به وسیله ارتعاشات حرارتی شبکه بلور تامین می شود.در نتیجه سرعت نفوذ با افزایش دما به سرعت افزایش می یابد.

۲- **بین نشینی :** نوع دیگر عیوب نقطه‌ای در فلزات که در شکل ۱۲-۱ نشان داده شده است، خود- بین نشینی (Self-interstitial) است. در این عیب، یک اتم فلز در یکی از موقعیت‌های بین نشین قرار می‌گیرد. از آنجاکه شعاع اتمی اتم بین نشین نسبت به شعاع فضای خالی بزرگتر است، شبکه کریستالی اطراف این عیب دچار اعوجاج شبکه‌ای شدیدی می‌شود (شکل ۱۳-۱)؛ به همین دلیل احتمال ایجاد عیب خود-بین نشینی در مقایسه با جای‌خالی بسیار کمتر است. آشفتگی شبکه کریستالی در اطراف این عیوب نقطه‌ای در خواص مکانیکی اثراتی به جا می‌گذارد.



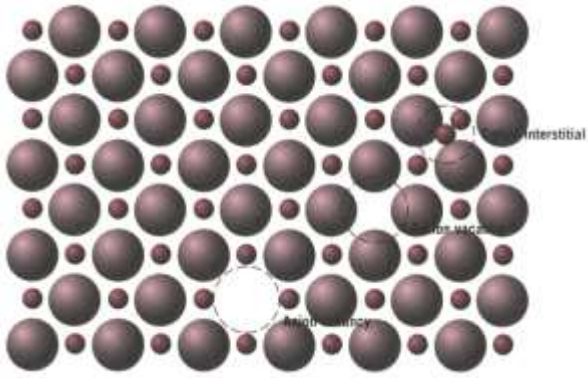
شکل ۱۲-۱ عیب جای‌خالی و خود- بـین نشـینی در یک شبکه کریستالی خالص.



شکل ۱۳-۱. اعوجاج و آشفتگی شبکهٔ کریستالی در اطراف عیوب نقطه‌ای.

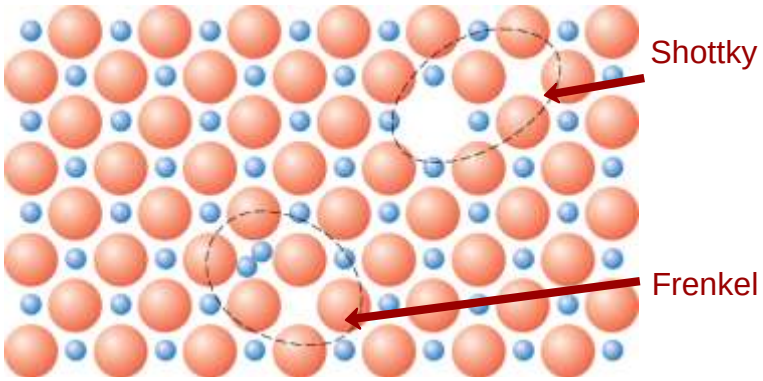
۳- عیب شاتکی و فرانکل

در ساختارهای سرامیکی نیز هر دو عیب نقطه‌ای جای خالی و بین نشین وجود دارد؛ با این تفاوت که یک ساختار سرامیکی حداقل حاوی دو نوع یون متفاوت است و هر دو عیب برای هر یک از یون‌ها می‌تواند حضور داشته باشد. به عنوان مثال ساختار کریستالی NaCl را در نظر بگیرید؛ مطابق با پیش فرض ما یک عیب نقطه‌ای و یک عیب بین نشینی برای یون‌های Na^+ و یک عیب نقطه‌ای و یک عیب بین نشینی برای یون‌های Cl^- وجود خواهد داشت. اما از آنجا که شعاع اتمی آنیون (Cl^-) بسیار بزرگتر از فضاهای بین نشین خالی است، احتمال ایجاد عیب بین نشین آنیونی امکان پذیر نمی باشد؛ به همین دلیل احتمال وقوع عیب بین نشینی آنیونی کاهش می‌یابد و سه عیب جای‌خالی آنیونی، جای‌خالی کاتیونی و بین‌نشین کاتیونی باقی می‌ماند. این عیوب سه گانه در شکل ۱۴-۱ نشان داده شده است.



شکل ۱۴-۱. عیب‌بین نشین کاتیونی، عیب جای‌خالی کاتیونی و عیب جای‌خالی آنیونی در ساختار سرامیکی

اما آیا این سه عیب نقطه‌ای باقی مانده به هر نسبتی و مقداری نمی‌تواند وجود داشته باشد؛ زیرا این ترکیب بایستی از نظر بار الکتریکی خنثی باشد و خنثایی الکتریکی به معنای تعداد یکسان بار مثبت و منفی است. بنابراین هیچ کدام از عیوب سه گانهٔ بالا به صورت تنها نمی‌تواند حضور داشته باشد. در ترکیب‌ها حضور عیوب نقطه‌ای فقط به دو صورت ممکن می‌گردد. در حالت اول عیب نقطه‌ای شامل یک جفت جای‌خالی کاتیونی و بین‌نشین کاتیونی است. به این عیب نقطه‌ای، عیب فرانکل(Frenkel defect) گفته می‌شود. در حالت دوم عیب نقطه‌ای شامل یک جفت جای‌خالی آنیونی و جای‌خالی کاتیونی است. در این حالت به این عیب، عیب شاتکی (Schottky defect) گفته می‌شود. عیب شاتکی و فرانکل در شکل ۱۵-۱ نشان داده شده است.



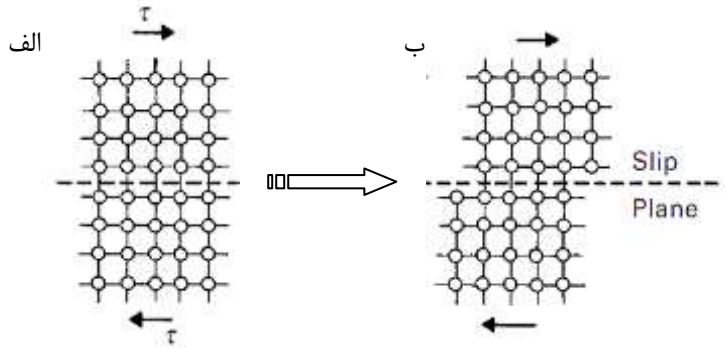
شکل ۱۵-۱. عیب شاتکی و فرانکل در ساختارهای سرامیکی

عیوب خطی (Line defects)

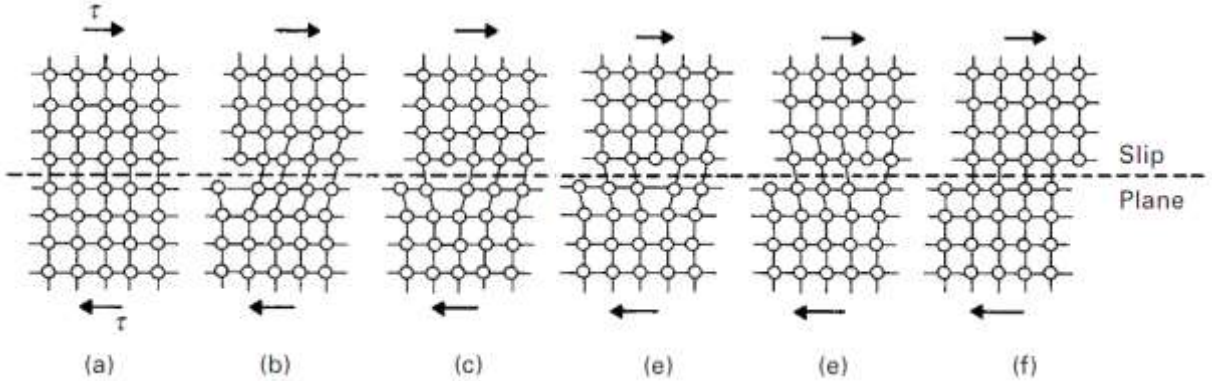
منظور از عیب خطی در ساختار کریستالی مواد، نابجایی (dislocation) است. نابجایی، خطی است بر روی صفحهٔ لغزش که معرف مرز بین منطقهٔ لغزش یافته و نیافته بر روی صفحهٔ لغزش است. نابجایی‌ها توجیه‌گر لغزش یا تغییر فرم پلاستیک (دائمی) ساختارهای کریستالی است. مفاهیمی نظیر شکل پذیری، استحکام، کارسختی تنها به مدد حضور نابجایی‌ها قابل توجیه است؛ به نحوی که نابجایی-ها را می توان هستهٔ اصلی علم متالورژی مکانیکی دانست. نابجایی‌ها به دو دسته اصلی نابجایی لبه‌ای و نابجایی پیچشی تقسیم می-گردند.

الف) نابجایی لبه‌ای (Edge dislocation)

مجموعه صفحات کریستالی شکل (الف) ۱۶-۱ را در نظر بگیرید. اگر مطابق شکل به این مجموعهٔ کریستالی تنش برشی لازم برای لغزش صفحات کریستالی اعمال گردد، مطابق با شکل (ب) ۱۶-۱ لغزش در صفحات فشرده رخ می‌دهد و بلوک بالایی نسبت به بلوک پایینی به اندازه فاصلهٔ بین صفحات کریستالی جابجا می‌شود. این نحوهٔ خاص لغزش مستلزم اعمال تنش بسیار بالایی است؛ به نحوی که بایستی کلیهٔ پیوندهای اتمی قبلی قطع و پیوندهای جدیدی جایگزین آن شود. اما در واقعیت، لغزش در اثر اعمال تنش بسیار کمتری رخ می‌دهد. مطابق شکل ۱۷-۱ در اثر اعمال تنش برشی ابتدا یک یا چند ردیف پیوند اتمی در صفحات کریستالی عمود بر صفحهٔ لغزش، گسسته می‌شود (شکل (b) ۱۷-۱). حرکت نسبی دو بلوک کریستالی در بالا و پایین صفحهٔ لغزش و فشردگی بلوک بالایی باعث گسستن پیوند یک صفحهٔ کریستالی دیگر عمود بر صفحهٔ لغزش و پیوند صفحهٔ کریستالی گسسته شدهٔ قبلی می‌شود (شکل (c) ۱۷-۱). نیم صفحهٔ اضافه شده تولید یک نابجایی لبه‌ای می‌کند.

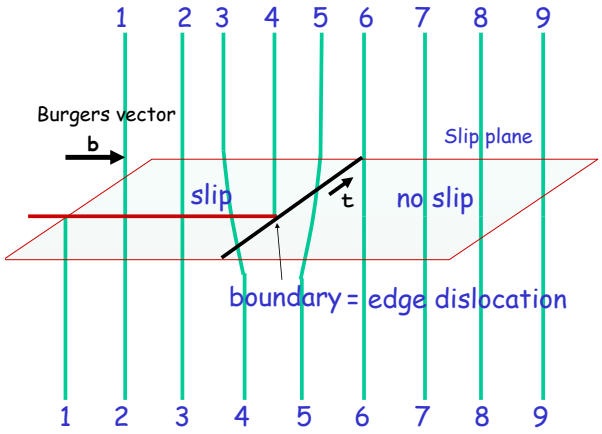


شکل ۱۶-۱. لغزش فرضی صفحات کریستالی بدون حضور نابجایی.



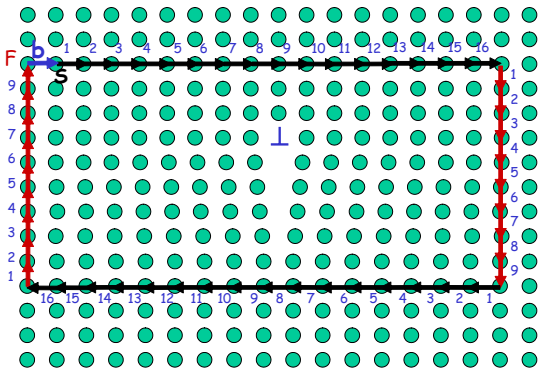
شکل ۱۷-۱. لغزش صفحات کریستالی با حضور نابجایی.

شاید تا اینجا به نظر برسد که منظور از نابجایی لبه‌ای یک نیم صفحهٔ اضافی است، اما نابجایی یک عیب خطی است. در واقع نابجایی محل تقاطع نیم صفحهٔ اضافی با صفحهٔ لغزش است. نابجایی یا به عبارت دیگر خط نابجایی مرزی است که منطقهٔ لغزش یافته را از قسمتی که هنوز لغزش نیافته مجزا می‌کند. این موضوع به خوبی در شکل ۱۸-۱ نشان داده شده است.



شکل ۱۸-۱. مشخصات کریستالی یک نابجایی لبه‌ای

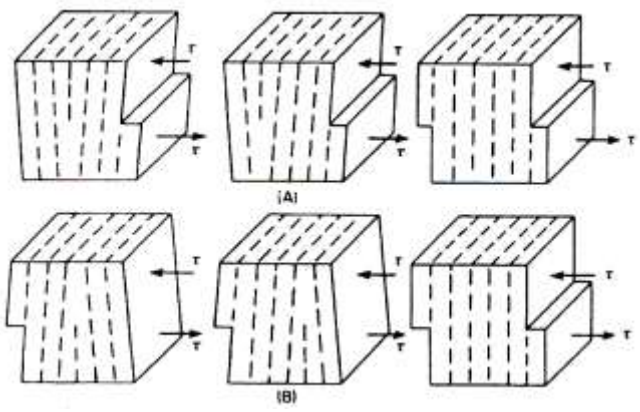
هر نابجایی لبه‌ای با دو مشخصهٔ بردار برگز و خط نابجایی مشخص می‌شود. بردار برگز اندازه و جهت لغزش را مشخص می‌کند و خط نابجایی در نابجایی لبه‌ای بر بردار برگز عمود است. اندازهٔ بردار برگز برابر با یک فاصلهٔ اتمی است. از آنجا که جهت لغزش فشرده ترین جهت کریستالی است، بردار برگز در جهت فشرده قرار دارد. با انتخاب یک نقطه آغازین و رسم یک مدار مستطیلی شکل به دور خط نابجایی یک مدار ناقص ایجاد می‌شود. به علت حضور نابجایی نقطه آغازین و پایانی بر هم منطبق نیستند. در این حالت از اتصال نقطه پایان به آغاز بردار برگز رسم می‌گردد.



شکل ۱۹-۱. رسم مدار برگز در اطراف خط نابجایی.

نابجایی لبه‌ای دارای دو نوع مثبت و منفی است که به ترتیب با نماد ⊥ و ⊤ نشان داده می‌شود. در این نمادها خط افقی معرف صفحهٔ لغزش و خط عمودی معرف نیم صفحهٔ اضافی است. در نابجایی مثبت، نیم صفحهٔ اضافی در بالای صفحهٔ لغزش قرار دارد؛ در صورتی که در نابجایی منفی نیم صفحهٔ اضافی در پایین صفحهٔ لغزش قرار می‌گیرد.

نحوهٔ حرکت نابجایی مثبت و منفی در شبکهٔ کریستالی در شکل ۲۰-۱ نشان داده شده است. مطابق با شکل نابجایی مثبت به سمت چپ و نابجایی منفی به سمت راست حرکت کرده است.

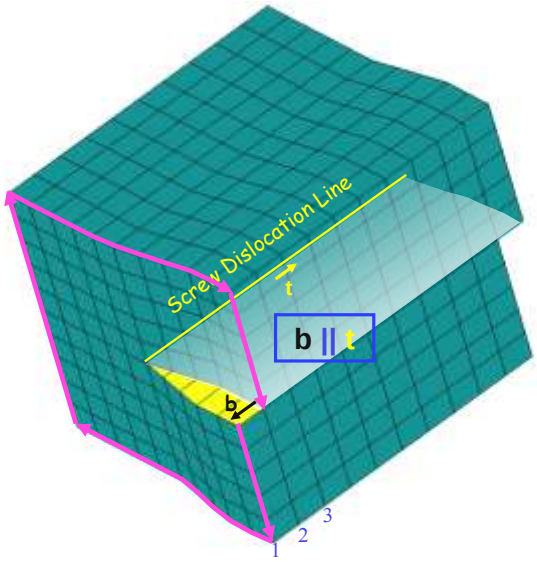


شکل ۲۰-۱. مقایسه حرکت نابجایی لبه‌ای مثبت و منفی در اثر اعمال یک تنش مشابه.

ب) نابجایی پیچشی (Screw dislocation)

نوع دیگر نابجایی در ساختارهای کریستالی، نابجایی پیچشی است. این نابجایی در اثر حرکت بخشی از کریستال نسبت به بخش دیگر تشکیل می شود. یک بلور کامل و یک نیم صفحه که در وسط این بلور واقع شده است را در نظر بگیرید حال فرض کنید که اتم های دو طرف صفحه لغزش نسبت به هم طوری بلغزند که بخشی از بلور به یک سمت و بخش دیگر به سمت مخالف حرکت کند و شکل بلور را تغییر دهد.

در نابجایی پیچشی بر خلاف نابجایی لبه‌ای، خط نابجایی موازی با بردار برگز است. مشخصات کریستالی یک نابجایی پیچشی شامل خط نابجایی، صفحهٔ لغزش و بردار برگز در شکل ۲۱-۱ نشان داده شده است. بردار برگز نیز مشابه نابجایی لبه‌ای از اتصال نقطهٔ انتهای به نقطهٔ ابتدایی مدار برگز به دست آمده است.



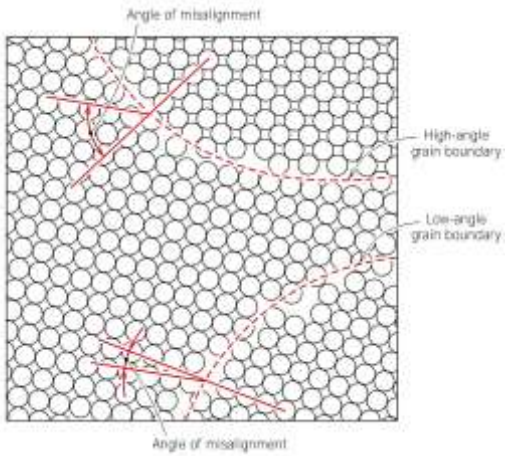
شکل ۲۱-۱. مشخصات کریستالی یک نابجایی پیچشی شامل: صفحهٔ لغزش، بردار برگز و خط نابجایی.

عیوب سطحی (Surface defect or Interfacial defects)

مرز هایی هستند که یک جسم را به چندین منطقه تقسیم می کنند که هر منطقه دارای ساختار بلوری مشابه ولی با جهات متفاوت نسبت به یکدیگر هستند.

الف) مرز دانه ها : (Grain boundary)

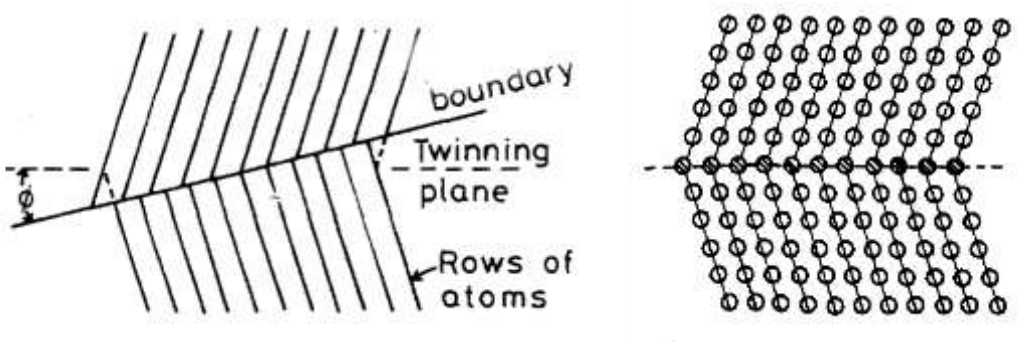
ساختار میکروسکوپی فلزات و بسیاری از مواد جامد متشکل از دانه های زیادی است . دانه بخشی از جسم است که در داخل آن نظم و ترتیب اتم ها یکسان است. اما جهت نظم اتم دانه های مجاور متفاوت است.



شکل ۲۲-۱. مرزهایی با زاویهٔ کوچک و بزرگ در یک مادهٔ پلی‌کریستال.

ب- مرز دوقلویی (Twin boundary)

برخی کریستال‌ها از دو قسمت متقارن نسبت به یکدیگر تشکیل شده‌اند. به این کریستال‌ها، کریستال‌های دو قلویی و بـه مـرزی کـه دو قسمت دو قلو را از هم جدا می‌کند، مرز دوقلویی یا صفحهٔ ترکیب گفته می‌شود.



شکل ۲۳-۱. صفحهٔ ترکیب (مرز دوقلویی) منطبق با صفحهٔ دوقلویی است (الف). صفحهٔ ترکیب (مرز دوقلویی) منطبق با صفحهٔ دوقلـویی نیسـت (ب).

ج- نقص در چینش (Stacking fault)

در ساختار کریستالی FCC نحوهٔ چینش صفحات فشرده به صورت ABC است. اگر لایه بعدی به جای قرارگیری در موقعیت A در موقعیت B قرار گیرد، ترتیب صفحات به صورت ABCB است. لایهٔ بعدی روی لایهٔ B یا در موقعیت C یا در موقعیت A قرار می‌گیرد. ترتیب قرارگیری لایه‌های بعدی روند طبیعی ABC را دنبال می‌کند. بنابراین دو نوع نقص چینش با ترتیب‌های محتمل زیر ایجاد می‌گردد:

ABCBABC

ABCBCABC

در هر دو نوع نقص در چینش بالا، بین لایه‌های FCC لایه‌های نازک با ساختار کریستالی HCP ایجاد شده است. البته این دو نوع عیب نقص در چینش یک تفاوت با یکدیگر دارد. در اولی، نقص در چینش در اثر اضافه شدن یک لایه B به صورت زیر ایجاد می‌گردد:

ABCABC
B

به این نوع نقص در چینش، نقص در چینش بیرونی (Extrinsic staking fault) گفته می‌شود. اما در نوع دوم یک لایه A از ترتیب طبیعی قرارگیری صفحات فشرده به صورت زیر خارج می‌گردد.

ABC BCABC
A

به این نوع نقص در چینش، نقص در چینش درونی (Intrinsic staking fault) گفته می‌شود. نقص چینش بیرونی با رسوب یـک صـفحهٔ کریستالی B بین دو صفحهٔ کریستالی C و A نیز ایجاد می‌گردد و نقص در چینش درونی نیز در اثر تجمع جای خالی در بین دو صفحهٔ کریستالی C و B قابل ایجاد است.

عیوب حجمی (Bulk or Volume defects)

این عیوب حاوی سه بعد هندسی است؛ نظیر: حفره‌های داخلی، ترک، آخال و فازهای ثانویه که بیشـتر در طـی فرآینـد تولیـد قطعـات، ایجاد می‌شود. هر چند این دسته از عیوب نیز در خواص مواد کریستالی تاثیر به سزایی دارد، اما ارزش کریستالی این عیوب بسیار کمتـر از گروه‌های عیوب نقطه‌ای، خطی و سطحی است. به عبارت دیگر از زاویه علم کریستالوگرافی کمتر مورد توجه قرار می‌گیرد.