

الباب الخامس

عيوب التركيب البلورى Defects in Solids

استخدم العديد من الطرق لفحص التركيب البلورى منها طرق الحيود مثل حيود الأشعة السينية ، حيود الإلكترونات وحيود النيوترونات... وهى من الطرق الدقيقة لفحص تركيب بلورات المواد المختلفة. ولقد أكدت هذه الطرق حقيقة الاختلاف بين التركيب البلورى الحقيقى والتركيب المثالى، بسبب احتواء البلورات الحقيقية على العديد من أنواع العيوب مثل: الفراغات (vacancies)، الانخلاعات (dislocations)، الشوائب الكيميائية (chemical impurities).... إلخ. والتركيب البلورى يمكن أن يكون مثاليا فقط عند درجة حرارة الصفر المطلق، وأى ارتفاع فى درجة الحرارة ينشأ عنه تكون فراغات داخل هذا التركيب، حيث يكون وجودها ضروريا للحفاظ على أقل طاقة حرة للنظام.

وعموما يمكن أن تنشأ العيوب البلورية فى الحالات الآتية:

- ١- أثناء نمو البلورات من المصهور (During Crystal growth).
- ٢- عند تأثير إجهاد على البلورة (Plastic deformation).
- ٣- عند تعرض البلورات للإشعاع (Radiation damage).
- ٤- عند حدوث تبريد مفاجئ للمصهور (quenching).
- ٥- عند اكتساب المادة لطاقة حرارية (Thermal agitation).

وأنواع العيوب يمكن تقسيمها إلى ما يلى:

- ١- عيوب نقطية Point defects: وتشتمل على فراغات الشبكية Lattice vacancies، الذرات البينية من نوع ذرات البلورة Interstitial atoms، الذرات الشائبة الإحلالية Impurity substitutional atoms، الذرات الشائبة البينية Impurity interstitial atoms.
- ٢- عيوب خطية Line defects: وتظهر فى صورة حلقات loops، وتشتمل

على انخلاعات الحافة Edge dislocations والانخلاعات اللولبية Screw dislocations.

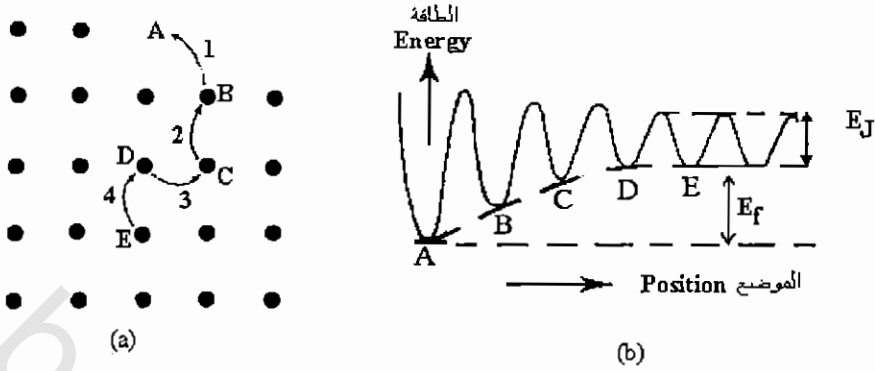
٣- عيوب سطحية Surface defects: وتشتمل على تجمعات التصدعات السطحية والعيوب الناتجة عن التصاق السطح بسطح الوسط المحيط والذي ينتج عنه ازدواجية في السطح الفاصل... إلخ. وفي هذا الباب سوف نتناول بالدراسة النوعين الأولين.

العيوب النقطية Lattice point defects

١. فراغات الشبكية Lattice vacancies

يبين شكل (a. 1-5) مقطعا من بللورة بالقرب من السطح. نفرض أن ذرة مثل B قد قفزت إلى الموضع A على السطح تاركة خلفها فراغا، هذا الفراغ يمكن أن تشغله ذرة أخرى مثل C، حيث يتكون في مكانها الأصلي فراغ آخر. وتتكرر عمليات قفز الذرات من أماكنها عند تعديل أوضاعها التيرموديناميكية لتملأ الفراغات الخالية تاركة خلفها فراغات أخرى. هذا النوع من القفزات المتتالية يؤدي إلى عملية انتشار فراغ الشبكية داخل البللورة، وهو في نفس الوقت يعتبر انتشارا للذرات نفسها. والطاقة اللازمة لإتمام هذه العملية والتي ينتج عنها تكون فراغ داخل البللورة تسمى بطاقة التكوين ويرمز لها بالرمز E_f .

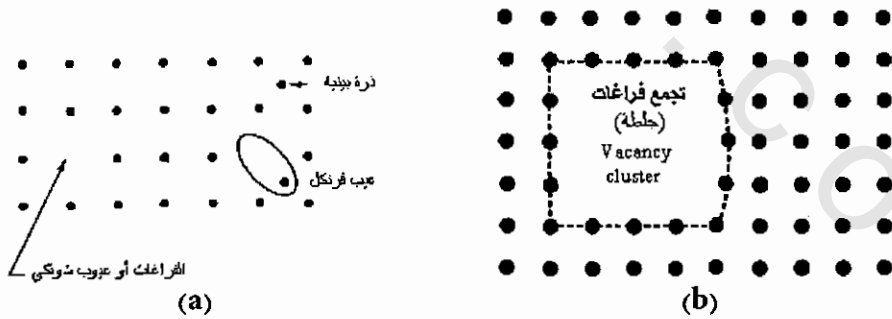
وفي الواقع فإن قيمة هذه الطاقة تتحدد بقيمة الطاقة المستنفذة في العدد الصغير من القفزات الذرية الأولى، وذلك لأنه بزيادة المسافة بين المصدر (أول موضع خالي يحدث فيه أول قفزة ذرية) وبين الفراغ المتكون بمقدار عدة ثوابت بللورية، فإن طاقة البللورة تصبح مستقلة عن موضع تمركز الفراغ، أو بمعنى آخر فإنه يلزم لإحداث أول قفزة ($B \rightarrow A$) طاقة كبيرة نسبيا، حيث تقل تدريجيا في القفزات التي تليها، وتصبح لها قيمة ثابتة EJ تساوى طاقة الحاجز بين أى موضعين متجاورين في الشبكية (شكل 1-5).



شكل (5-1): عملية تكون الفراغات داخل البلورة (a) والطاقة اللازمة لإتمام العملية (b)

٢. الذرات البينية والذرات الإحلالية

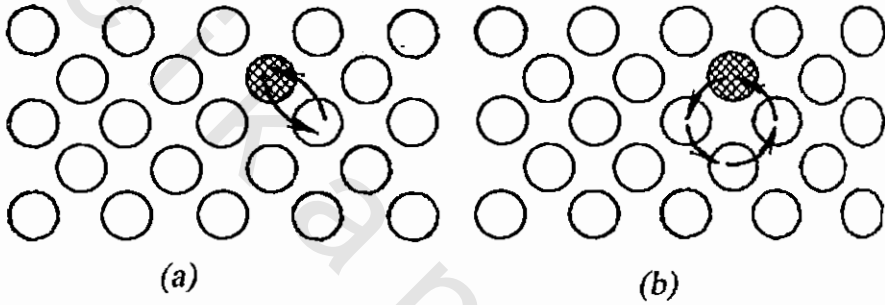
قد يحدث نتيجة الإثارة الحرارية أو لأي سبب خارجي آخر أن تهجر بعض الذرات القريبة من السطح أماكنها إلى سطح المادة حيث تتكون فراغات داخل الشبكية في مواضع بعض العقد البلورية مسببة بذلك عيوباً في التركيب البلوري، هذه العيوب تسمى بعيوب شوتكي Schottky defects (شكل 5-2 a). وفي بعض الأحيان قد يستلزم الحفاظ على الاتزان التيرموديناميكي للنظام أن تهجر بعض الذرات مواضعها لتستقر في مواضع بينية Interstitial sites تاركة خلفها فراغات عند العقد البلورية، ويسمى هذا النوع من التشويه البلوري بعيوب فرنكل Frenkel defects (شكل 5-2 b). كما يمكن لفراغين أو أكثر للعقد البلورية المتجاورة أن يشغلوا موضعين أو أكثر مكونين ما يعرف بالجلطة vacancy cluster (شكل 5-2 b).



شكل (5-2): العيوب النقطية، عيوب شوتكي (a) وفرنكل (b) وتجمع الفراغات (جلطة)

٣. الذرات الشائبة الإحلالية والذرات الشائبة البينية

فى حالة السبائك (أى المواد التى تركيبها البلورى يحوى أكثر من نوع من الذرات، حيث يمكن اعتبار أن نوع الذرات ذا النسبة الأقل بمثابة شوائب فى البلورة) قد يحدث أن تنحسر ذرة من ذرات أصغر النوعين حجما فى منطقة بينية (بين مواضع عقد الشبكية خاصة إذا كان تركيز هذه الشوائب صغيرا)، ويعرف هذا النوع بعيوب الشوائب المتخللة impurity interstitial defects. كذلك فإنه يمكن للذرات تحت ظروف معينة أن تستبدل مواضعها، وقد يحدث ذلك لذرتين أو أكثر كما هو مبين فى شكل (3-5). وتبادل مواضع الذرات يسبب وجود تشويه فى التركيب البلورى يعرف بعيوب الشوائب الإحلالية impurity substitutional defects.



شكل (3-5): العيوب الإحلالية عن طريق تبادل المواقع لذرتين (a) أو أربع ذرات (b)

الانتشار الذرى فى التركيب البلورى atomic diffusion in crystals

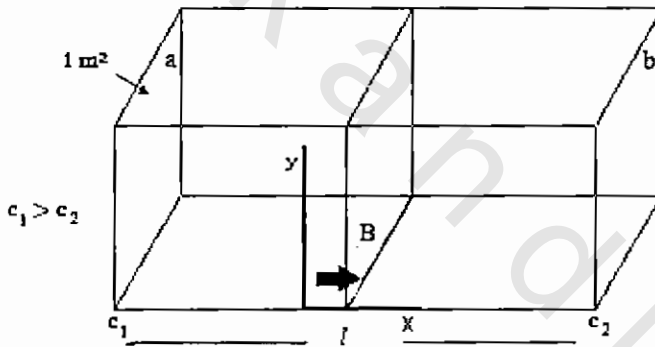
يتضح مما سبق أنه يمكن أن تنتشر الذرات فى البلورة بوحدة أو أكثر من الطرق التالية:

- ١- الانتشار التبادلى: والذى فيه تتبادل المواضع بين ذرتين أو أكثر.
 - ٢- الانتشار التخللى: ويحدث ذلك لذرات الشوائب إذا كان حجمها أصغر منه لذرات المادة الأصلية. فمثلا تنتشر ذرات الكربون فى بللورة الحديد حيث إن حجم ذرة الكربون يساوى ٠,٦ من حجم ذرة الحديد.
 - ٣- الانتشار عن طريق الفراغات: ويتم هذا النوع من الانتشار عن طريق انتقال الذرة من مكانها وشغلها للمكان الخالى.
- وطريقة الانتشار فى مادة ما تتوقف على شكل تركيبها البلورى ونوع ذراتها.

ففي المواد النقية يتم الانتشار (يسمى انتشار ذاتي) عادة بواسطة الفراغات. أما في السبائك (المحاليل) فإن الانتشار يمكن أن يتم عن طريق التخلل إذا كانت ذرات أحد أنواع مكوناتها صغيرة بالنسبة للذرات الأخرى، ويتم عن طريق التبادل إذا كان حجما النوعين متقاربين.

قوانين الانتشار لفيك Fick's diffusion laws

نفرض سبيكة ما على هيئة قضيب مساحة مقطعه الوحدة، والتركيب البللوري لها يحوى أكثر من نوع من الذرات، فإذا افترضنا أن تركيز الذرات A لأحد هذه الأنواع يتغير بانتظام في اتجاه معين (مثلا)، فإنه يمكن القول إن التركيز للذرات A عند المستوى (a) أكبر من تركيزها عند المستوى (b) (شكل 4-5). والآن إذا أخذنا المستوى B في منتصف المسافة بين المستويين a، b، ويوازيهما، فإن الذرات A في أثناء انتشارها تعتبر المستوى B من الجانبين.



شكل (4-5): الانتشار الذرى فى البلورات

عدد مرات القفز من المستوى (a) إلى المستوى (b) في وحدة المساحات في الثانية الواحدة يساوى $P_{ab} \cdot n_1$ ، وفي الاتجاه المضاد (أى من b إلى a) يساوى $P_{ba} \cdot n_2$ ، حيث n_1 ، n_2 هما عددا الذرات A في المستويين (b)، (a)، على الترتيب، P_{ab} ، P_{ba} هما الاحتمالان لوحدة الزمن كى تقفز ذرة A من المستوى (a) إلى المستوى (b) والعكس على الترتيب. لذا فإن محصلة التدفق « f_D » تعطى بالعلاقة الآتية:

$$f_D = P_{ab} n_1 - P_{ba} n_2 \quad (5 - 1)$$

فإذا افترضنا أننا ندرس التدفق عند نقطة داخل البلورة، وبفرض أن التركيز حول هذه النقطة يكون واحداً، فإن احتمال حدوث قفزة للذرة فى أى اتجاه يكون ثابتاً،

حيث إن هذا الاحتمال يعتمد على التركيز أى أن:

$$P_{ab} = P_{ba} = P$$

$$f_D = P(n_1 - n_2)$$

فإذا كانت المسافة بين المستويين (b)، (a) هى فإن الممال أو التدرج التركيزى

(dc/d) يعطى كالآتى:

$$(dc/dx) = (n_1 - n_2) / \ell$$

ويكون مقدار التدفق فى وحدة الحجم فى الثانية الواحدة هو :

$$f_D = P\ell (dc/dx)$$

وبالضرب فى الحجم ℓ^3 نحصل على التدفق للحجم الكلى فى وحدة الزمن

كالآتى:

$$f_D = P\ell^2 (dc/dx) \quad (5-2)$$

والإشارة السالبة ضرورية لأن التدفق f_D يحدث دائما فى اتجاه نقص التركيز،

والعلاقة (5-2) يمكن وضعها فى صورة المتجهات الآتية:

$$fD = -D \text{ grad } C \quad (5-3)$$

حيث $D = P\ell^2 \text{ m}^2 \text{ sec}^{-1}$ يسمى معامل الانتشار، $-fD$ التيار الانتشارى، وتعرف

العلاقة (5-3) بالقانون الأول لفيك للانتشار. معامل الانتشار D للمواد التى خواصها

واحدة فى جميع الاتجاهات (isotropic) هو كما سبق يساوى (مربع مسافة الانتشار/

زمن الانتشار)، أما المواد مختلفة الخواص فى الاتجاهات المختلفة anisotropic فإن

قيمة D تختلف أيضا باختلاف هذه الاتجاهات. وترتبط قيمة D بدرجة الحرارة المطلقة

T بالعلاقة الأسية الآتية:

$$D = D_0 e^{-E/k_B T} \quad (5-4)$$

حيث E تسمى طاقة التنشيط للانتشار k_B ، ثابت بولتزمان، D_0 ثابت لا يعتمد

على درجة الحرارة.

والملاحظ أن قانون فيك المعطى بالعلاقة (5-3) يهمل تأثير الزمن على عملية

الانتشار، أى يصلح استخدامه فقط فى حالة التدفق المنتظم steady state flow،

وهذا يتأتى فقط إذا كان الممال التركيزى ثابت، أو بمعنى آخر عندما يكون التركيز عند

أى نقطة ثابتا، وفى الواقع، فإن عملية الانتشار نفسها تؤدي إلى تغيير التركيز عند

أى نقطة مع الزمن، لذلك يلزم إدخال الزمن كمتغير فى علاقة الانتشار. ولهذا نعرض

عنصرا من المادة مساحة مقطعه 1m^2 وسمكه dx مترا، تنتشر المادة خلاله في الاتجاه x كما هو مبين بشكل (5-5). ورغم أن التركيز عند أي نقطة يتغير مع الزمن، فإن كمية المادة الكلية Vdc/dt المنتشرة في حجم V من الجسم تظل ثابتة مع الزمن. واضح أن كمية المادة المنتشرة في الحجم $dx\text{ m}^3$ تكافئ الفرق بين تدفقى المادة على جانبي الشريحة x ، $x + dx$

$$\text{i.e. } V(dc/dt) = (dc/dt) dx = f_{D1} - f_{D2}$$

بالتعويض عن f_{D1} ، f_{D2} نجد أن:

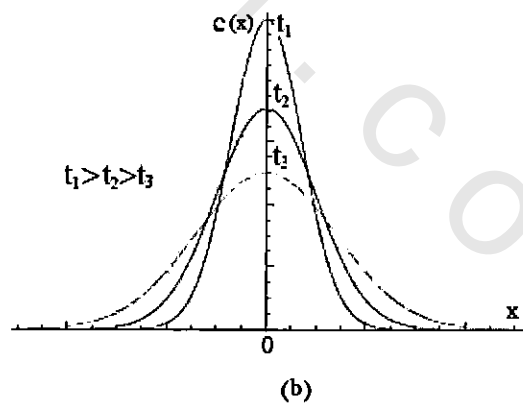
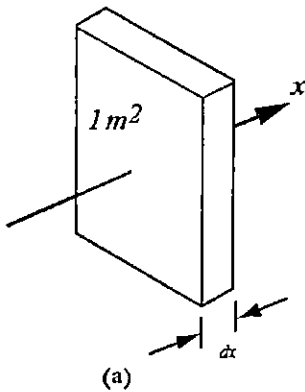
$$\begin{aligned} (dc/dt) \cdot dx &= \{-D (dc/dx)_x - [-D (dc/dx)_{x+dx}]\} \\ &= D[(dc/dx)_{x+dx} - (dc/dx)_x] \\ &= D d(dc/dx) = D (d/dx)(dc/dx) \cdot dx \\ &= D (d^2c/dx^2) \cdot dx \end{aligned} \quad (5-5)$$

$$\therefore dc/dt = D d^2c/dx^2 \quad (5-6)$$

وبحساب الانتشار في الاتجاهات الثلاثة Z, Y, X فإن:

$$\begin{aligned} dc/dt &= D (d^2c/dx^2 + d^2c/dy^2 + d^2c/dz^2) \\ &= D \nabla^2 c \end{aligned} \quad (5-7)$$

حيث ∇ هو مؤثر لابلاس Laplace's operator، وتسمى هذه العلاقة بقانون الانتشار الثاني لفيك في صورته التفاضلية.



شكل (5-5): الانتشار خلال شريحة سمكها dx (a) اعتماد التركيز على مسافة وزمن الانتشار (b)

والآن، إذا افترضنا قضيبا من مادة نقية طوله لانهاى ومساحة مقطعه الوحدة (شكل a. 5-5)، وأنا أدخلنا كمية S من مادة منتشرة عند $x = 0$ ، فإن حل معادلة الانتشار فى الاتجاه يعطى من العلاقة الآتية:

$$C = \frac{S}{2\sqrt{(\pi Dt)}} e^{-x^2/4Dt} \quad (5-8)$$

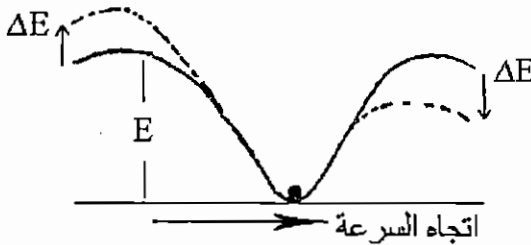
فإذا رسمت هذه العلاقة لأزمنة مختلفة، فإننا نحصل على منحنيات تتطابق مع المنحنيات العملية وتكون هذه المنحنيات متماثلة حول المحور $x = 0$ كما هو مبين بشكل b. 5-5).

وقوانين فيك للانتشار لا يمكن تطبيقها فى الحالات التالية:

١- فى حالة انتشار مادة يمكن أن تتحد كيميائيا مع مادة البلورة، فمثلا عند انتشار الكربون فى الفلزات، يحدث نتيجة للتفاعل الكيميائى أن تتكون كربيدات الفلزات، وبالتالي فأى انتشار للكربون بعد ذلك داخل البلورة يكون انتشارا فى كربيد الفلز.

٢- إذا كانت الجزيئات المنتشرة مشحونة، حيث عند انتشارها تتأثر بالمجال الكهربائى المؤثر، وبالتالي فإنها تكتسب سرعة (طاقة) فى اتجاه أو ضد اتجاه المجال (تبعا لنوع شحنتها) ويؤدى ذلك إلى نقص ظاهرى فى ارتفاع حاجز الطاقة فى اتجاه سرعتها وزيادة ظاهرية فى الاتجاه المضاد (شكل 6-5).

٣- إذا كانت الجزيئات المنتشرة ثنائية الشحنة وفى بلورة أحادية التأين، حيث عندما يحل أيون ثنائى بدلا من أيون أحادى فى البلورة، فإنه كى تحافظ البلورة على تعادلها الكهربى لابد أن ينشأ فراغ مشحون داخل البلورة.



شكل (5-6): تغير حاجز الطاقة أثناء انتشار الجزيئات المشحونة

إنتروبيا النظام البللورى The entropy of crystalline system

المفهوم الفيزيائى للإنتروبيا: الإنتروبيا هى متغير يعبر عن حالة الفوضى (disorder) فى نظام تيرموديناميكى معين. فإذا اكتسب نظام ما كمية من الحرارة ΔH سعراً عند درجة الحرارة المطلقة T ، فإن التغير فى إنتروبيا النظام ΔS يعطى كالاتى:

$$\Delta S = \Delta E / T \quad (9 - 5)$$

$$\Delta E = J \cdot \Delta H$$

حيث $E\Delta$ هى الطاقة الحرارية المكتسبة، $J = 4.18 \text{ J/cal}$ هو ثابت جول. وتكون ΔS موجبة عندما يكتسب النظام كمية من الحرارة، حيث تؤدي إلى زيادة حركة مكوناته وبالتالي زيادة الفوضى، والعكس إذا فقد النظام كمية من الحرارة، فهذا يعنى نقصاً فى فوضى النظام. أما إذا كانت درجة الحرارة ثابتة، فإن التغير فى الإنتروبيا يكون ناتجاً عن تغير طورى (التحول من صلب إلى سائل مثلاً) أو ناتجاً عن التغير فى الطاقة الداخلية بسبب تغير الطاقة الاهتزازية للذرات.

مثال (١): كم يكون التغير فى الإنتروبيا عند انصهار قطعة من الثلج كتلتها 20gm فى درجة الصفر المئوى، إذا كانت الحرارة الكامنة لانصهار الجليد تساوى 80 cal./gm ؟
الحل:

$$\Delta E = J \Delta H = 4.18 (20 \times 80) = 6700 \text{ J}$$

$$\Delta S = \Delta E / T = 6700 / 273 = 24.5 \text{ J/K}$$

أى أن إنتروبيا النظام ازدادت عند تحول الثلج إلى ماء، وهذه الزيادة تعتبر مقياساً لفوضى جزيئات الماء.

وترتبط الإنتروبيا بالطاقة الداخلية للنظام من خلال القانون الأول للديناميكا الحرارية بالصورة التالية:

$$F = U - TS \quad (10 - 5)$$

حيث U & F هما الطاقتان الحرة والداخلية للنظام على الترتيب، TS - طاقة الإنتروبيا.

والآن، إذا كان لدينا عدد N من الذرات، n من الفراغات يراد توزيعها داخل التركيب البللورى، فإن عدد الطرق المختلفة لهذا التوزيع تعطى من العلاقة الإحصائية الآتية:

$$W = (N+n)! / (N! n!) \quad (5-11)$$

فإذا كانت $N=10$ ، $n=2$ فإن:

$$W = (10+2)! / (10! 2!) = 66$$

أى أنه يمكن الحصول على حالة ما من التوزيع لهذه البللورة بعدد يساوى ٦٦ طريقة مختلفة.

وعموماً إذا كان لدينا نظام ما يمكن أن يصل إلى حالة معينة بعدد W من الطرق المختلفة، فإنه بواسطة الديناميكا الحرارية والميكانيكا الإحصائية أمكن ربط هذا العدد W بـ إنتروبيا النظام S بالعلاقة التالية:

$$S = k_B \ln W \quad (5-12)$$

حيث k_B - ثابت بولتزمان.

الإنتروبيا التكوينية والإنتروبيا الحرارية للنظام البلورى configurational and thermal entropies

الإنتروبيا S فى نظام بلورى هى مجموع الإنتروبيا التكوينية S_{conf} (التي تعبر عن الفوضى فى نظام التكوين البلورى) والإنتروبيا الحرارية S_{th} (التي تعبر عن الفوضى الناشئة عن التغير الحرارى للنظام).

$$i.e \quad S = S_{conf} + S_{th} \quad (5-13)$$

ووجود عدد n من الفراغات داخل نظام بلورى مكون من عدد N من الذرات يسبب زيادة فى إنتروبيا التكوين تعطى كالتالى:

$$S_{conf} = k_B \ln W_{conf} = k_B \ln [(N+n)! / (N! n!)] \quad (5-14)$$

وباستخدام صيغة ستيرلنج (Stirling formula) حيث:

$$\ln x! = x \ln x - x \quad \text{for } x \gg 1 \quad (5-15)$$

$$S_{conf} = k_B [(N+n) \ln (N+n) - (N+n) - (N \ln N - N) - (n \ln n - n)]$$

$$= k_B [(N+n) \ln (N+n) - N \ln N - n \ln n - (N+n) + (N+n)]$$

$$= k_B [N \ln (N+n) + n \ln (N+n) - N \ln N - n \ln n]$$

وعادة يكون $n \gg N$ ، لذا يمكن إهمال n بالنسبة للعدد N .

$$S_{conf} = [N \ln N + n \ln N - N \ln N - n \ln n]$$

$$= n k_B \ln (N/n) \quad (5-16)$$

فإذا اكتسبت البلورة كمية من الحرارة، فإن طاقة تذبذب العقد سوف تزداد ويؤدي ذلك إلى زيادة الإنتروبي بالقيمة الآتية:

$$S_{th} = k_B \ln W_{th} \quad (5 - 17)$$

حيث W_{th} هي عدد الطرق المختلفة التي تتوزع بها الطاقة الاهتزازية للبلورة على كل الاهتزازات الممكنة فيها، فإذا كانت كل ذرة تتذبذب بثلاثة اهتزازات لكل منها تردد ν في الاتجاهات الثلاثة، فإن عدد الاهتزازات الممكنة يساوي $3N$ ، حيث يمكن من الميكانيكية الإحصائية إثبات أن:

$$W_{th} = e^{3N} [1 + \ln(k_B T / h\nu)] \quad (5 - 18)$$

$$S_{th} = 3N k_B [1 + \ln(k_B T / h\nu)] \quad (5 - 19)$$

لذلك فإن الإنتروبي الكلية S للنظام تكون كالتالي:

$$S = n k_B \ln (N/n) + 3N k_B [1 + \ln(k_B T / h\nu)] \quad (5 - 20)$$

مثال (٢): إذا كان $1m^3$ من النحاس يحتوى على عدد من الذرات يساوى 8.57×10^{28} ذرة عند درجة حرارة $1000K$ ، فإذا علمت أن كثافة النحاس تساوى $8960Kgm^{-3}$ عند هذه الدرجة، فأوجد قيمة إنتروبي النظام عند الدرجة المذكورة إذا كان:

$$n/N \text{ (at } 1000K) = 4 \times 10^{-5}, k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$$

$$h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ Js}, \nu = 1 \times 10^{13} \text{ Hz.}$$

الحل :

$$n = 4 \times 10^{-5} N = 4 \times 10^{-5} \times 8.57 \times 10^{28} = 3.428 \times 10^{24}$$

$$S_{conf} = n k_B \ln (N/n) = 0.0004785 \text{ JK}^{-1}$$

$$S_{th} = 3N k_B [1 + \ln(k_B T / h\nu)] = 6.15929 \text{ JK}^{-1}$$

$$S = S_{conf} + S_{th} = 6.1598 \text{ JK}^{-1}$$

وتكون طاقة الإنتروبي (TS) هي: $TS = 6.1598 \times 10^3 \text{ J}$

نستنتج من هذا المثال ما يلي:

$$1. S_{th} / S_{conf} \approx 13 \times 10^3$$

وهذا يعنى أن الإنتروبي الحرارية تشارك فى إنتروبي النظام الكلية بقيمة كبيرة جدا بالنسبة لنظيرتها الخاصة بالتكوين.

$$2. TS/n = 6.1598 \times 10^3 / 3.428 \times 10^{24} = 1.797 \times 10^{-15} \text{ J}$$

وهذا يعنى أن الفراغ الواحد يمكن أن يسبب زيادة مقدارها $1.797 \times 10^{-15} \text{ J}$ فى

طاقة إنتروبي النظام.

٣. من المعروف أن الطاقة الحرة لأي نظام بللورى تكون عند قيمتها الصغرى عند درجة الصفر المطلق، وبارتفاع درجة الحرارة عن ذلك تزداد طاقة الجزيئات أو الذرات (الطاقة الداخلية للنظام). ولما كان أى نظام يحاول الحفاظ على طاقته الحرة عند قيمتها الصغرى، فإن هذه الزيادة فى الطاقة الداخلية لابد أن تقابلها زيادة مكافئة فى إنتروبيا النظام بحيث تصبح الطاقة الحرة للنظام F عند نفس قيمتها الصغرى (كما يتضح من القانون الأول للديناميكا الحرارية). وحيث إن وجود الفراغات يسبب زيادة فى طاقة إنتروبيا النظام (كما تبين من المثال السابق) فإن النظام يحاول خلق عدد مناسب من الفراغات داخله ليتمكن من موازنة الزيادة فى طاقته الداخلية عند أى درجة حرارة أعلى من الصفر المطلق. وعلى ذلك فإن أى نظام بللورى لابد أن يتواجد به عدد مناسب من الفراغات إذا كانت درجة حرارته أعلى من الصفر المطلق.

إنتروبيا النظام البللورى الحقيقي Entropy of a real crystal

كما بينا آنفا، فإن النظام البللورى الذى يحتوى على عدد N ذرة يكون خاليا من الفراغات عند $T = 0K$ ويسمى نظاما تاما (perfect). فإذا أصبحت $T > 0K$ فإن عددا مناسباً n من الفراغات يتكون داخل النظام للحفاظ على الاتزان التيرموديناميكى، ويصبح النظام غير تام (imperfect). وباعتبار أن تأثير تكون الفجوات يمتد فقط لأقرب الجيران من الذرات المجاورة لكل فراغ، فإن هذه الذرات تتذبذب بتردد ν يختلف عن التردد ν للذرات البعيدة عن الفراغات. فإذا افترضنا أن عدد أقرب الجيران هو m فإن عدد الذرات التى لها تردد ν يساوى nm ، عدد الذرات التى لها تردد ν يساوى $N-nm$ ، لذلك فإن:

$$S_{th(imp.)} = 3mnk_B [1 + \ln (k_B T/h \nu')] + 3(N-nm) k_B [1 + \ln (k_B T/h\nu)]$$

$$S_{th(perf.)} = 3N [1 + \ln (T/h\nu)]$$

$$\therefore \Delta S_{th} = S_{th(imp.)} - S_{th(perf.)}$$

$$\therefore = 3mn [\ln (T/h \nu') - \ln (k_B T/h\nu)]$$

$$= 3mn \ln (\nu / \nu') \quad (5 - 21)$$

وتكون الزيادة فى الإنتروبيا الحرارية نتيجة لفراغ واحد هي:

$$\delta S_{th} = \Delta S_{th} / n = 3mk_B \ln (\nu / \nu') \quad (5 - 22)$$

وبالنسبة لإنتروبيا التكوين فإن :

$$S_{conf(imp)} = k_B \text{Ln} ((N+n)! / N!n!) = nk_B \text{Ln} (N/n)$$

$$S_{conf(perf)} = 0$$

$$\Delta S_{conf} = nk_B \text{Ln} (N/n) \quad (5 - 23)$$

أى أن الفراغ الواحد يسبب زيادة فى إنتروبيا التكوين مقدارها هو :

$$\delta S_{conf} = k_B \text{Ln} (N/n) \quad (5 - 24)$$

وتكون الزيادة فى الإنتروبيا الكلية الناتجة عن فراغ واحد هي :

$$\begin{aligned} \delta S_{total} &= \delta S_{th} + \delta S_{conf} \\ &= 3mk_B \text{Ln} (v/v') + k_B \text{Ln} (N/n) \\ &= k_B \text{Ln} [(N/n) (v/v')^{3m}] \end{aligned} \quad (5 - 25)$$

اعتماد تركيز الفراغات على درجة الحرارة

مما سبق يتضح أنه عند أى درجة حرارة T فإن البلورة التامة يكون لها إنتروبيا حرارية فقط حيث $S_{conf} = 0$ ، وبالتالي فإن القانون الأول للديناميكا الحرارية يمكن كتابته على الصورة التالية :

$$F_{perf} = U_{perf} - TS_{th} \quad (5 - 26)$$

وإذا كانت $T > 0K$ ، فإن عددا n فراغا سوف تخلق فى النظام، فإذا كانت طاقة تكوين الفراغ الواحد هي E_v ، فإن الطاقة الداخلية للنظام سوف تزداد بمقدار طاقة التكوين nE_v للفراغات، كما أن إنتروبيا النظام تزداد بالمقدار $(\Delta S_{th} + \Delta S_{conf})$ ، لذلك فإن المعادلة (5-26) تصبح للنظام غير التام كالآتى :

$$\begin{aligned} F_{imp} &= U_{perf} + nE_v - T(S_{th} + \Delta S_{th} + \Delta S_{conf}) \\ &= (U_{perf} - TS_{th}) + nE_v - nT(\delta S_{th} + \delta S_{conf}) \\ &= F_{perf} + nE_v - nT(\delta S_{total}) \end{aligned} \quad (5 - 27)$$

وقيمة الطاقة الحرة للنظام تكون صغرى عندما يكون عدد الفراغات n_0 بالنظام مناسباً لإعطاء زيادة فى طاقة الإنتروبيا مساوية للزيادة فى الطاقة الداخلية للنظام. وتختلف قيمة F عن قيمتها الصغرى F_{min} عند أى عدد من الفراغات يسبب زيادة أونقصاً فى قيمة الإنتروبيا عن قيمة التغير فى الطاقة الداخلية (شكل 5-7)، حيث يتضح أن :

بإجراء تفاضل العلاقة (5-27) نحصل على:

$$\left. \frac{dF_{\text{imp.}}}{dn} \right|_{n=n_0} = 0 \quad (5-28)$$

يتضح من العلاقة السابقة أنه عندما $T = 0K$ فإن عدد الفراغات يساوى صفراً في

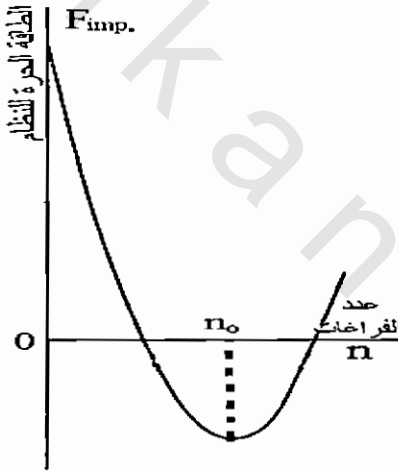
$$\left. \frac{dF_{\text{imp.}}}{dn} \right|_{n=n_0} = \frac{d}{dn} [F_{\text{perf.}} + nE_v - nT(\delta S_{\text{total}})]$$

i. e $0 = 0 + E_v - T\delta S_{\text{total}}$

$\therefore E_v = T \delta S_{\text{total}} = k_B T \text{Ln} [(N/n_0) (v/v')^{3m}]$

$$N/n_0 = (v/v')^{-3m} e^{\frac{E_v}{k_B T}}$$

i. e $n_0/N = (v/v')^{3m} e^{-\frac{E_v}{k_B T}} \quad (5-29)$



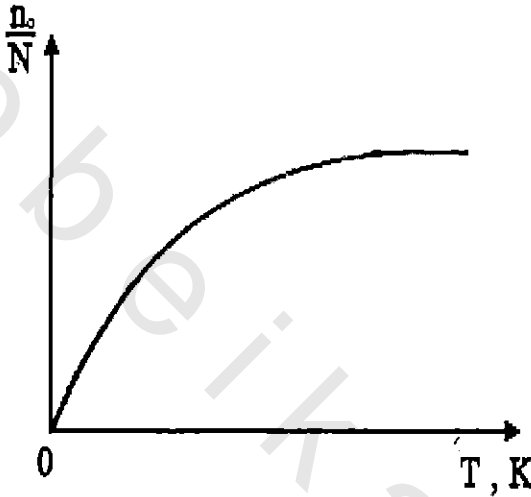
شكل (5-7): اعتماد الطاقة الحرة للنظام البللوري على عدد الفراغات

النظام. ويرفع درجة الحرارة T فإن عدد الفراغات الاتزانى n_0 يزداد أسياً مع T (شكل 5-8). ولقد وجد أن التغير النسبي n_0/N يتناسب طردياً مع التغير في مقاومة المادة ΔR . لذلك، فإنه يمكن عملياً تحقيق العلاقة السابقة أو دراسة التغير n_0/N مع درجة الحرارة وذلك بدراسة ΔR مع T .

بطريقة مماثلة يمكن الحصول على علاقة اعتماد عيوب فرنكل على درجة الحرارة، والتي يمكن كتابتها بالصورة التالية:

$$n_e = (NN')^{1/2} e^{-E_f/k_B T} \quad (5-30)$$

حيث N - عدد عيوب فرنكل، N' عدد الأماكن البينية المشغولة، E_f طاقة التكوين لعيوب فرنكل.

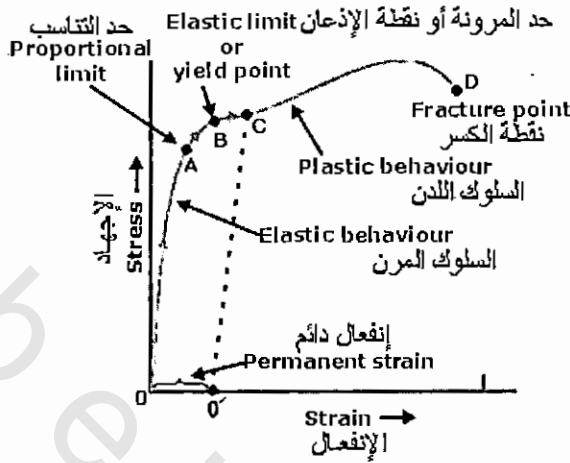


شكل (5-8): اعتماد تركيز الفراغات في النظام على درجة الحرارة

ولقد تبين أن المادة تعاني نقصاً في كثافتها بسبب عيوب شوتكي، حيث إن حجمها يزداد دون زيادة مقابلة في كتلتها. في حين أن وجود عيوب فرنكل لا يسبب تغيراً في كثافة البلورة، وذلك لأن الزيادة في الحجم بسبب هذه العيوب يقابلها نقص مكافئ في الحجم نتيجة لانضغاط أجزاء الشبكة البلورية.

العيوب الخطية Line defects

عند دراسة الخواص الميكانيكية للبلورات تبين وجود فرق كبير في خواص البلورات المثالية عنها للبلورات الحقيقية. ويرجع هذا الفرق إلى وجود كميات كبيرة من عيوب معينة في التركيب الحقيقي عرفت بالانخلاعات (Dislocations). فإذا وضعت مادة بلورية تحت تأثير قوة صغيرة (في مدى المرونة) فإن المادة تتغير أبعادها (أي تنفعل)، فإذا أزيل تأثير هذه القوة فإن المادة تستعيد حالتها الأصلية، وفي هذا المدى يتناسب الإجهاد المؤثر طردياً مع مقدار الانفعال الحادث للمادة، وهو ما يعرف بقانون هوك. أما إذا كانت القوة المؤثرة كبيرة بحيث يتعدى تأثيرها منطقة مرونة المادة، فإن الانفعال الحادث لا يتلاشى كلية عند زوال القوة المؤثرة، ولكن تبقى قيمة معينة من هذا الانفعال (الجزء 00 في شكل 5-9).



شكل (9-5): العلاقة بين الإجهاد والانفعال (منحنى المرونة) للمادة

وفى مدى المرونة يكون تأثير الإجهاد بحيث يسبب إزاحة كل ذرة من ذرات البللورة بعيدا عن مواضع استقرارها إزاحات مرنة ومتجانسة، وبالتالي فإن الانفعال يكون متجانسا لكل أجزاء البللورة، بينما إذا تعدت قيمة الإجهاد حد المرونة، فإن تأثيره على البللورة لا يكون متجانسا، بل يكون الانفعال قويا فى مناطق معينة. فإذا كان الإجهاد كبيرا بدرجة كافية فإنه يحدث قطع موضعى للروابط بين الذرات فى هذه المناطق، وينشأ عن ذلك انزلاق (Slip) لمستوى ذرى أو أكثر (شكل a. 5-10)، فإذا أثرت قوة الشد F عموديا على المقطع A من إسطوانة مثبتة عند قاعدتها (شكل b. 5-10)، وكان المستوى الذرى ذوالمساحة A' يمثل مستوى الانزلاق، فإن:

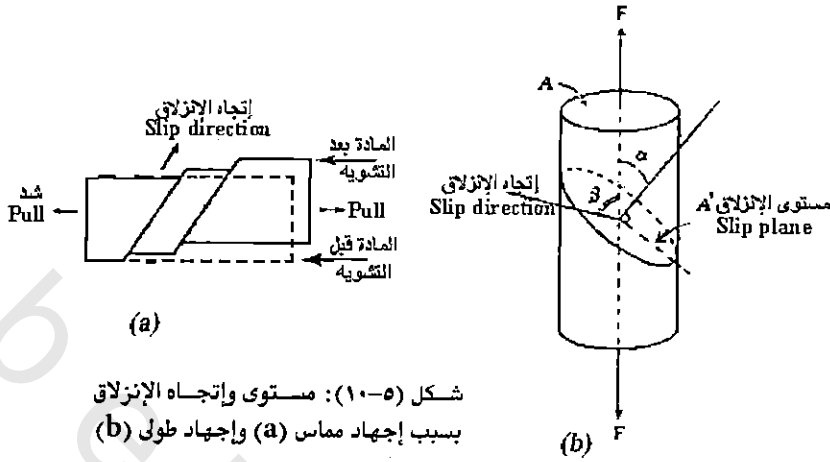
$$A' = A/\cos\alpha$$

وتكون القوة المماسية على مستوى الانزلاق هى $F \cos\beta$ ، ويكون الإجهاد المماسى

على مستوى الانزلاق هو:

$$G = \frac{F \cos\beta}{A'} = \frac{(F \cos\beta)}{(A/\cos\alpha)} = (F/A) \cos\alpha \cos\beta \quad (5-31)$$

مما سبق يتضح أنه عند تأثير إجهاد على مادة ما فإن ذرات هذه المادة تزاح عن مواضع استقرارها إزاحات صغيرة إذا كان هذا الإجهاد فى مدى مرونة المادة، وعند قيم أكبر للإجهاد فإن الروابط الذرية تضعف تدريجيا وتنساب المادة ببطء فى مواضع معينة، وعند قيم معينة للإجهاد تسمى بالاجهاد الحرج (Critical stress) يرمز له بالرمز يحدث كسر للروابط الذرية فى هذه المواضع ويبدأ المستوى الذرى الذى يحوى هذه الذرات فى الانزلاق. ولقد دلت الفحوص العملية على أن المستويات الذرية التى



شكل (5-10): مستوى واتجاه الإنزلاق بسبب إجهاد مماس (a) وإجهاد طولي (b)

تتعرض الانزلاقات في البلورة هي تلك المستويات التي لها درجة تماثل عالية، واتجاه الانزلاق عادة يكون في الاتجاه الذي يكون خلاله عدد الذرات لوحدة الأطوال كبيراً. والجدول (1) يبين نوع واتجاه الانزلاق في بعض البلورات البسيطة.

جدول (1): مستوى واتجاه الانزلاق في بعض البلورات

البلورة	نوع التركيب	مستوى الانزلاق	اتجاه الانزلاق	البلورة	نوع التركيب	مستوى الانزلاق	اتجاه الانزلاق
A	F.C.C	(111)	$[110]$	Cd	Hexagonal	(0001)	$[1120]$
Cu	F.C.C	(111)	$[110]$	NaCl	NaC	(110)	$[110]$
Ag	F.C.C	(111)	$[110]$	NaF	NaC	(110)	$[110]$
Au	F.C.C	(111)	$[110]$	KCl	NaC	(110)	$[110]$
Fe	B.C.C	(110)	$[111]$	KBr	NaC	(110)	$[110]$
W	B.C.C	(112)	$[111]$	KI	NaC	(110)	$[110]$
Mg	Hexagonal	(0001)	$[1120]$	Ge	Diamond	(111)	$[110]$
Zn	Hexagonal	(0001)	$[1120]$	Si	Diamond	(111)	$[110]$

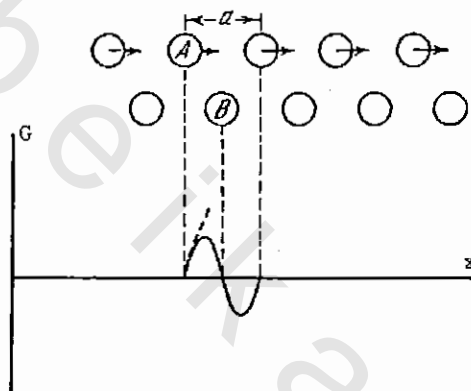
نموذج فرنكل لحساب قيمة الإجهاد الحرج

في عام 1926م حاول فرنكل حساب قيمة الإجهاد القصي الحرج (Critical shear stress) G_c باستخدام نموذج بسيط مكون من مستويين من ذرات بلورة مثالية (تامة) المسافة بينهما d ، والمسافة بين كل ذرتين في المستوى هي a ، وأن المستوى العلوي يقع تحت تأثير إجهاد قصي (شكل 11-5).

لتحريك الذرة A مسافة صغيرة مقدارها x يلزم التأثير بإجهاد قصي قدره مثلا. ويزيادة قيمة الإجهاد فإن المسافة تزداد. وعموما فلقد وجد أن العلاقة بين الإجهاد والإزاحة يمكن أن تعطى بالعلاقة الآتية:

$$G = G_c \sin[2\pi(x/a)] \quad (5-32)$$

حيث G_c هو الإجهاد القصي الحرج - وهو الإجهاد اللازم لتحريك الذرة A مسافة قدرها $a/4$.



شكل (5-11): تأثير الإجهاد القصي على البلورة مكونة من مستويين ذريين

والعلاقة بين الإجهاد القصي والانفعال الناتج تعرف بمعامل القص أو معامل المرونة القصي (shear modulus) ويرمز له بالرمز G .

$$\begin{aligned} \text{i.e } G &= G/\varphi \\ &= G_c \sin(2\pi x/a) / (x/d) \end{aligned}$$

حيث φ هي الانفعال القصي. وباعتبار أن $x = a/4$ فإن:

$$G_c = G a / 4d \approx G/4$$

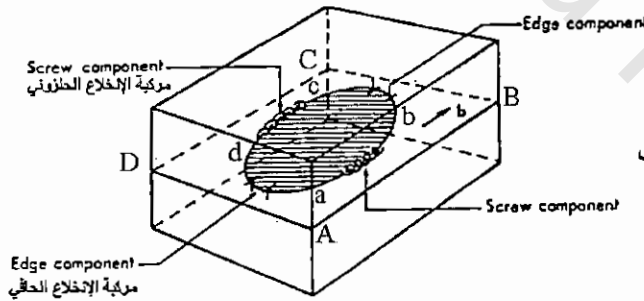
حيث افترضنا أن $a \approx d$.

ولقد وجد أن قيمة G المحسوبة بهذه الطريقة لمعظم المعادن من الدرجة 10^{10} Nm^{-2} فمثلا (Fe 11.6×10^{10}), (Pb 1.4×10^{10}), (Cu 7.5×10^{10}), (Al 2.8×10^{10}). أي أن الإجهاد القصي الحرج لهذه المواد يكون له قيمة تساوى $1 \times 10^{10} \text{ Nm}^{-2}$ تقريبا، في حين أن النتائج العملية قد بينت أن قيمة G_c تتراوح بين $10^5 - 10^6 \text{ Nm}^{-2}$ للبلورات الحقيقية النقية. ومعنى ذلك أن القيمة G_c المحسوبة بنموذج فرنكل تساوى $10^4 - 10^5$ مرة من

القيمة العملية. هذا الاختلاف الكبير بين قيم G_C المحسوبة بواسطة نموذج فرنكل وبين قيمه التي أمكن الحصول عليها عمليا يدل على فشل هذا النموذج الذي أخذ في اعتباره دراسة البلورة التامة. وبالتالي، فإن البلورات الحقيقية تختلف في خواصها الميكانيكية عن البلورات التامة (المثالية). هذا الاختلاف يرجع إلى وجود كميات كبيرة من التشوهات (العيوب) في التركيب الحقيقي سميت بالانخلاعات dislocations. لذلك، فإنه لشرح المشاهدات العملية للخواص الميكانيكية للبلورات الحقيقية يلزم وجود تصور كامل لطبيعة وماهية هذا النوع من العيوب. لذا فقد اقترح العلماء بعد ظهور نموذج فرنكل بعدة سنوات نموذجا نظريا يعطى تصورا كاملا عن الانخلاعات، حيث استخدم هذا النموذج في تفسير كل الظواهر العملية المتعلقة بالخواص الميكانيكية غير المرنة للبلورات الحقيقية. ولقد تأكد نجاح هذا النموذج بعد ظهور الميكروسكوب الإلكتروني، حيث أمكن معرفة تركيب الانخلاعات تفصيلا. ولقد وجد أن الانخلاعات توجد في صورة حلقات (Loops)، وكل حلقة يمكن تحليلها إلى نوعين من الانخلاعات هما: انخلاع الحافة والانخلاع الحلزوني.

وصف الانخلاع Geometry of dislocation

الانخلاع الحلقي هو عبارة عن الخط الدائري (contour) أو الحد الفاصل (abcd) بين المساحة المنزقة والمساحة غير المنزقة للبلورة (شكل 12-5)، الذي يمكن تعريفه بأنه المنطقة غير المستقرة بين الجزئين ABCD & abcd.



شكل (12-5): الانخلاع الحلقي

فإذا وقعت البلورة تحت تأثير إجهاد قصي، فإن الانخلاع يتحرك وينمو خلال مستوى الانزلاق ABCD حتى يصل إلى أحد سطوح البلورة (وليكن BC مثلا)، ونتيجة لذلك فإنه عند الخط BC نجد أن جزء البلورة العلوي قد أزيح بقيمة معينة تعطى بواسطة متجه بيرجر b (burger vector)، وهو متجه يحدد قيمة واتجاه الانزلاق.

وفي أثناء حركة الانخلاع فإن النسبة بين المساحة abcd ومساحة مستوى الانزلاق ABCD والتي تسمى بنسبة أو كسر الانزلاق (Fraction of slip) تعطى كالآتي:

$$F_s = \frac{\text{المساحة}(abcd)}{\text{المساحة}(ABCD)} \quad (5-33)$$

وكما ذكرنا من قبل، فإن الانخلاع الحلقي يتكون من نوعين من الانخلاعات هما انخلاع الحافة والانخلاع الحلزوني، ويكون المتجه b في حالة انخلاع الحافة عموديا على خط الانخلاع، وفي حالة الانخلاع الحلزوني يكون موازيا لخط الانخلاع.

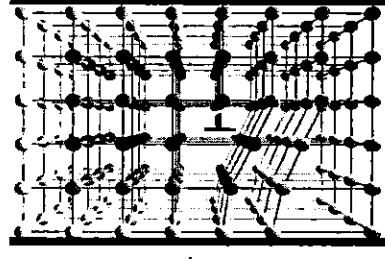
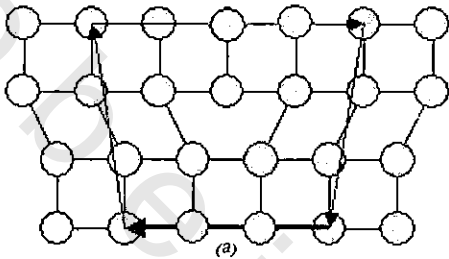
انخلاع الحافة Edge dislocation

شكل (5-13) يعطى مواضع الذرات في تركيب بللوري يعاني تشويها بسبب وجود انخلاع حافي. هذا التشويه يكافئ التشويه الناتج بسبب حشر مستوى ذرى إضافية في الجزء العلوي للبلورة. فمثلا لو حشرنا مستوى ذرى sheat of atoms في بلورة مكعبة - شكل (5-14.a)، فإن هذا المستوى يعمل على ضغط المسافة بين الذرات في الجزء العلوي منها، ولما كانت المسافة بين هذه الذرات لها قيمة ثابتة، فإن النصف العلوي من البلورة ينبعج في المنطقة القريبة من المستوى الذرى الإضافي، بينما تظل أبعاد البلورة كما هي في الأجزاء البعيدة، ويحدث تشويه كبير على طول الطرف السفلي للمستوى الذرى الإضافي، وتسمى المنطقة التي يحدث فيها أكبر تشويه بقلب الانخلاع core of dislocation، وهي منطقة الجوار المباشر للحافة السفلية للمستوى الذرى الإضافي والتي تمتد بطول هذه الحافة. فإذا أثرت قوة من الشمال مثلا (كالخبط)، فإن الانخلاع يتحرك في اتجاه اليمين، أي يكون اتجاه الانزلاق عموديا على خط الانخلاع. وفي منطقة قلب الانخلاع يكون التشويه عاليا لدرجة أن عدد أقرب الجيران Coord.No. يمكن أن يختلف عنه في التركيب البللوري الأصلي. وتقل درجة التشويه بالابتعاد عن هذا القلب، حيث على بعد عدة مسافات ذرية منه يصبح التشويه صغيرا جدا أو غير موجود.

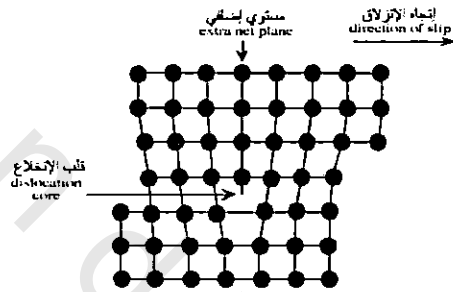
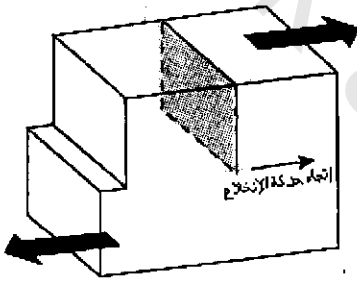
الانخلاع الحلزوني Screw dislocation

التشويه الحادث للبلورة نتيجة لتواجد انخلاع حلزوني يكافئ التشويه الناتج في

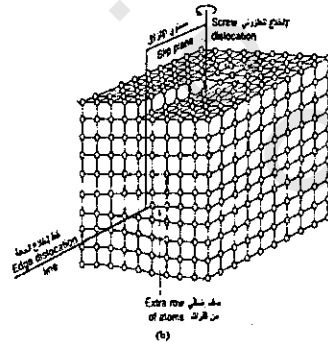
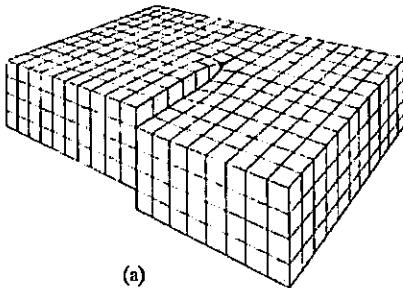
بللورة بعد إجراء العملية التالية عليها، نأخذ البللورة ونقطع بها قطعاً رقيقاً إلى عمق معين، بعد ذلك نحرك أحد جانبي البللورة حول القطع إلى أعلى مسافة ذرية واحدة بالنسبة للنصف الآخر، ثم نضغط على جانبي البللورة بحيث تقع كل الذرات حول القطع في مستوى واحد. هذا المستوى عبارة عن سطح حلزوني كما هو مبين في شكل (5-15).



شكل (5-13): انخلاع الحافة في بعدين (a) وفي ثلاثة أبعاد (b)



شكل (5-14): انخلاع الحافة الناتج بسبب حشر مستوى ذري إضافي ينزلق عمودياً على خط الانخلاع (a) ويحدث أكبر تشويه في منطقة قلب الانخلاع (b)



شكل (5-15): الانخلاع الحلزوني يكافئ التشويه الناتج عن إحداث قطع رفيع في البللورة (a) ويكون مستوى الذرات حول القطع حلزونياً (b)

سرعة الانخلاع الناتج من تأثير إجهاد قصي

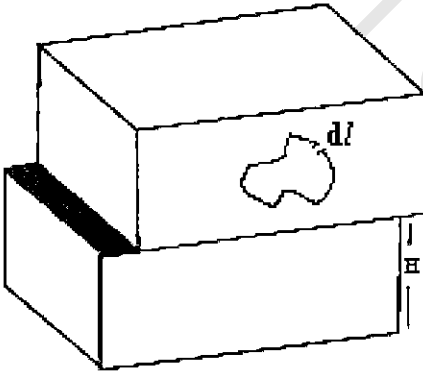
ذكرنا فيما سبق أنه بدلالة المتجه b يمكن تحديد مقدار واتجاه الانزلاق للانخلاعات، وقد أخذت قيمة هذا المتجه مساوية لثابت الشبكية، حيث إنها أقل قيمة تكفي لحشر مستوى ذرى واحد (أى لعمل انخلاع بسيط)، وعليه فإن قيمة الإزاحة لأى انخلاع تساوى عدد المسافات الذرية التى يتحركها الانخلاع مضروبة فى قيمة المتجه b . فإذا اعتبرنا انخلاعا حلقيا داخل بللورة (شكل 16-5) وأنه نتيجة لتأثير إجهاد قصي تحرك الانخلاع مسافة ما، حيث فى النهاية نشأ بروز فى النصف العلوى للبللورة بالنسبة لنصفها السفلى، وإذا افترضنا أن عنصر الانخلاع dS قد تحرك مسافة d ، فإن الإزاحة الناتجة للانخلاع تعطى من:

$$\text{مقدار الإزاحة} = (dS \, dl / A)$$

$$b = (dS \, dl / V) \quad b = (dS \, dl / AH) \quad \Phi = \text{الانفعال القصي}$$

$$(d\Phi/dt) = (dl/dt) \cdot (dS/V) \quad b = v \cdot (dS/V) \quad b$$

حيث v هى سرعة الانخلاع، (dS/V) تمثل كثافة الانخلاعات فى البللورة (حيث تعبر عن طول الانخلاعات فى وحدة الحجم من البللورة).

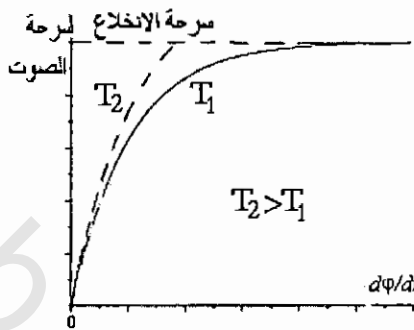


شكل (16-5): حركة الانخلاع الحلقى تحت تأثير إجهاد قصي

واضح أنه بزيادة معدل الانفعال القصي (d/dt) فى البللورة فإن سرعة الانخلاع تزداد. ولقد وجد أن أقصى قيمة لهذه السرعة هى سرعة الصوت فى المادة، كما وجد أن درجة الحرارة تزيد من هذه السرعة (كما هو مبين فى شكل 17-5).

ولقد تبين عمليا أن وجود الانخلاعات فى البللورة يزيد من ليونتها، حيث تزداد الطاقة الداخلية للبللورة مع كثافة الانخلاعات، وأن الانخلاع الواحد يرفع الطاقة

الداخلية للبلورة بمقدار يتراوح بين 5-10 eV لكل مستوى ذرى يمر فيه الانخلاع.



شكل (17-5) : علاقة سرعة الانخلاع
بمعدل الانفعال فى البلورة

كذلك ثبت علمياً أن وجود الانخلاعات يمكن أن يؤدي إلى ظواهر متعددة للسلوك المعدني، فالمعادن الشائبية أو السبائك المعدنية تكون عادة أكثر متانة من المعادن النقية، لأن الشوائب والعيوب البلورية تنجذب للانخلاع، وعندما يحمل الانخلاع بالشوائب لا يتمكن من الحركة بسهولة ويؤدي ذلك إلى زيادة الصلادة.

وبشكل عام قد يؤدي وجود العيوب إلى تحسين الخصائص الميكانيكية للمادة الصلبة مثل مقاومة الإذعان yield strength، اللبونة ductility، والخشونة roughness... إلخ. فمثلاً الخصائص الهامة تكنولوجيا للحديد الصلب جاءت نتيجة لحشر ذرات الكربون interstitial incorporation فى شبكية الحديد، كذلك خصائص سببكية النحاس الأصفر (Brass نحاس + زنك) المميزة مقارنة بمكوناتها المعدنية تأتي بسبب التقوية الناتجة عن الذرات الإحلالية solution strengthening، والصلادة الناتجة للمعادن بعد طرقها وهى ساخنة لدرجة الاحمرار (الطريقة المتبعة منذ قرون) مما يتسبب فى تكوين انخلاعات داخل المعدن تعمل على زيادة مقاومة الإذعان له. ومن ناحية أخرى، قد تأكد أن التشويه اللدن plastic deformation يحدث عندما يوجد عدد كبير من الانخلاعات التى تتحرك ويتضاعف عددها، وبمعنى آخر فإن حركة الانخلاعات فى المادة قد تحدث تشويهاً ماكروسكوبياً macroscopic deformation يؤدي إلى إذعان المادة وفقدانها لخواصها الميكانيكية المرغوبة (شكل 9-5). وكما نعلم فإن قيمة الإجهاد اللازم لتحريك الانخلاع تكون أقل بعدة مراتب منها للإجهاد النظرى المطلوب لإزاحة مستوى ذرى كامل، لذلك يكون تأثير الإجهاد لتحريك الانخلاع مفضلاً أكثر من الناحية الطاقية. هذه السهولة الحرجة لحركة الانخلاعات تؤثر سلباً على

صلادة المادة وقوتها. وبالتالي فإنه لتحسين الخصائص الميكانيكية للمادة (أى زيادة مقاومة المادة للإذعان والشد (yield and tensile strengths) فإنه ببساطة نحتاج إلى ميكانيكية تعمل على إعاقة تحركية هذه الانخلاعات والحد من انتشارها. وتوجد أربع طرق أساسية لتقوية المعادن، كل منها تعمل على منع حركة الانخلاعات وانتشارها، أو جعلها غير مفضلين من الناحية الطاقية، هذه الطرق عرفت بميكانيكيات التقوية strengthening mechanisms.

ميكانيكيات تقوية المعادن

١- صلادة التشغيل work hardening

العامل الرئيسى المسئول عن صلادة التشغيل هو تفاعل الانخلاعات فيما بينها، فعندما يكون عدد الانخلاعات كبيراً تحدث هذه التفاعلات مولدة مجالات إجهادية stress fields فى المادة. هذه المجالات الإجهادية تبدى تفاعلات تنافر أو تجاذب فيما بينها تؤدي إلى إعاقة حركة الانخلاعات. إضافة لذلك، إذا تقاطع انخلاعان يحدث تشابك لخطى الانخلاعين يؤدي إلى ظهور نتوء (jog)، هذه التشابكات والنتوءات تعمل كنقاط وتدية أو إبرية pinning points تعارض حركة الانخلاع.

وترتبط كثافة الانخلاعات ρ_{\perp} بقوة مقاومة الإذعان σ_y بالعلاقة التالية:

$$\sigma_y = Gb\sqrt{\rho_{\perp}}$$

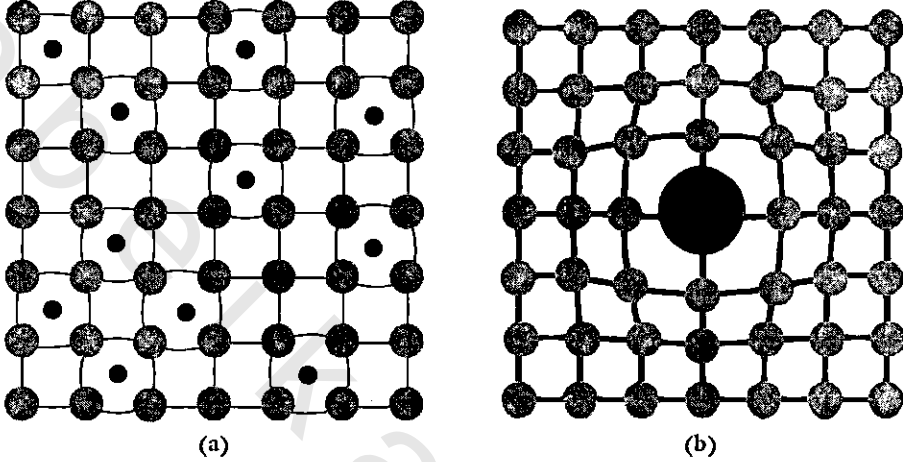
وتبين العلاقة السابقة أنه بزيادة كثافة الانخلاعات تزداد مقاومة المادة للإذعان، أى يزداد الإجهاد القصى المطلوب لتحريك الانخلاعات. هذه العملية يمكن ملاحظتها بسهولة فى أثناء شغل المادة.

٢- ميكانيكية التقوية عن طريق المحلول الصلب

Solid solution strengthening/ alloying

فى هذه الطريقة تذاب ذرات عنصر ما فى عنصر آخر، حيث ينتج عيوب نقطية إحلالية أو حشرية (بينية) فى البلورة (شكل 18-5). هذه الذرات المذابة تسبب تشويهاات distortions للشبكية تعمل على إعاقة حركة الانخلاع، وبالتالي زيادة إجهاد الإذعان للمادة. كما ينشأ حولها مجال إجهاد يمكن أن يتفاعل مع هذه

الانخلاعات. وبسبب انتشار الذرات المذابة في المادة فإن الإجهادات التي قد تكون إجهادات ضغط أو شد طبقاً لحجم الجسم المذاب تنتشر خلال الشبكية وتتداخل مع الانخلاعات القريبة مسببة إعاققتها. هذا يعني أن الذرات المذابة تؤثر كحواجز جهدية potential barriers تمنع انتشار الانخلاع وتعيق نموه أو كليهما معا.



شكل (18-5): إنفعال الشبكية نتيجة إضافة الذرات المذابة البينية (a) والإحليلية (b)

ويعطى الإجهاد القصوى المطلوب لتحريك الانخلاعات في المادة بالعلاقة التالية:

$$\Delta T = Gb\sqrt{c}\varphi^{\frac{3}{2}}$$

حيث C هو تركيز المذاب، الانفعال الناتج في المادة بسبب المذاب. زيادة تركيز الذرات المذابة يؤدي إلى زيادة إجهاد الإذعان للمادة، ولكن يوجد حدود لكمية المذاب المضاف قبل ظهور الطور الثاني second phase في الشبكية بسبب التشبع الفائت supersaturating.

٣- ميكانيكية صلادة المترسبات

precipitation hardening mechanism

تحضير الشبكية لمعظم الأنظمة الثنائية binary systems عند تركيزات أعلى من قيمها المحددة بواسطة المخطط الطوري phase diagram يكون مصحوباً بوجود طور ثانٍ، هذا الطور يمكن تكوينه أيضاً بواسطة المعالجة الحرارية أو الميكانيكية. جسيمات

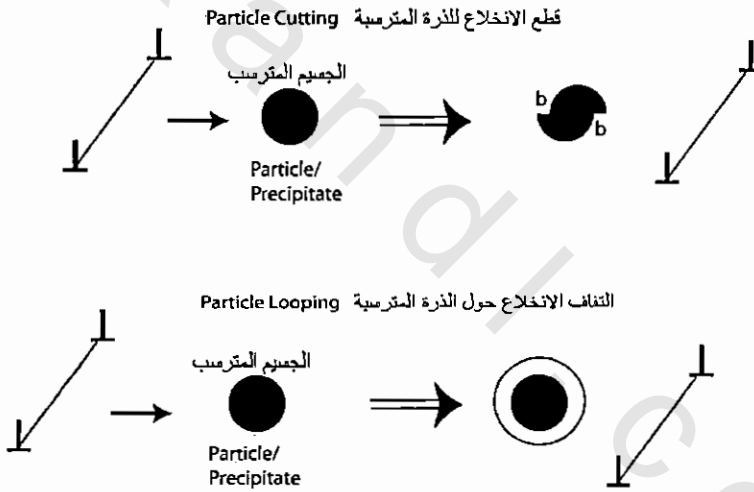
مترسبات الطور الثانى تعمل كنقاط وتدية أو إبرية بنفس طريقة المذاب السابقة ، هذه الجسيمات لا تكن بالضرورة ذرات مفردة. الانخلاعات فى المادة تتفاعل مع هذه الجسيمات المترسبة بإحدى طريقتين (شكل 5-19) :

١- إذا كانت المترسبات صغيرة الحجم ذات نصف قطر فى حدود 5nm فإن الانخلاعات تقطعها، وهذا يؤدى إلى تغير مساحة سطح الجسيمات المعرض للمادة matrix، وبالتالي تزيد الطاقة السطحية بين الجسم والمادة. ويعطى الإجهاد القصى ΔT بدلالة نصف قطر الجسيم r وطول الانخلاع L كالآتى :

$$\Delta T = \frac{g\pi r}{bl}$$

٢- أما إذا كانت الجسيمات المترسبة أكبر ونصف قطرها فى حدود 30nm، فإن الانخلاعات تلتف حول الجسيمات على شكل تقوس bowing أو حلقة looping مما يجعل الانخلاعات أكثر طولاً. ويعطى الإجهاد القصى بدلالة نصف قطر الجسيم وطول الانخلاع فى هذه الحالة بالعلاقة التالية :

$$\Delta T = \frac{gb}{L-2r}$$



شكل (5-19): رسم توضيحى لتفاعل الانخلاعات مع الجسيم، إما يتقاطع معه أو يتقوس حوله مكوناً انخلاع حلقى

١- ميكانيكية الحدود بين الحبيبات

Grain boundary strengthening

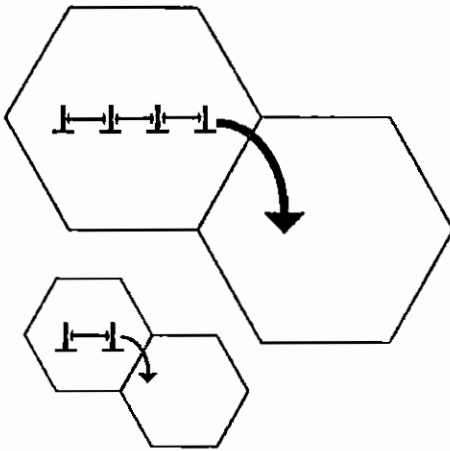
فى المعادن عديدة التبلور polycrystalline يكون حجم الحبيبات ذا تأثير هام جدا

على الخصائص الميكانيكية، وحيث إن الحبيبات عادة تتبلور فى اتجاهات مختلفة فإنه ينشأ حدود فاصلة بين هذه الحبيبات. فعندما يحدث تشويه للمادة ينتج عنه حركة انزلاقية، فإن هذه الحدود بين الحبيبات تعمل كعائق لحركة الانخلاع، وذلك للسببين التاليين:

١. لا بد للانخلاع أن يغير اتجاه حركته ليناسب اتجاه تبلور الحبيبات.
 ٢. عدم اتصال مستويى الانزلاق من الحبيبة ١ إلى الحبيبة ٢ المجاورة.
- وتعتمد قيمة الإجهاد المطلوب لتحريك الانخلاع من حبيبة إلى أخرى والذي يسبب تشويهها يؤدي إلى إذعان المادة plastic deformation على حجم الحبيبات grain size. وكما نلاحظ من شكل (٥-٢٠) فإن حجم الحبيبات الكبير يساعد على تراكم الانخلاعات مما يؤدي إلى زيادة القوة المحركة لها من حبيبة إلى أخرى، كما يقل متوسط عدد الانخلاعات لكل حبيبة مع نقص الحجم المتوسط للحبيبات. وهذا يؤدي إلى نقص ضغط الانخلاع على الحدود بين الحبيبات بسبب صغر القوة المحركة للانخلاعات، الأمر الذي يزيد من صعوبة حركة الانخلاعات بين الحبيبات المتجاورة.
- والعلاقة بين إجهاد الإذعان σ_y ومتوسط طول قطر الحبيبات d والتي تعرف بعلاقة هول-بيتش Hall-Petch تعطى كالتالى:

$$\sigma_y = \sigma_{y,0} + \frac{k}{d^x}$$

حيث هو إجهاد الإذعان الأصلي، k ، x ثوابت.
الحبيبات grain boundary sliding phenomenon.



شكل (٥-٢٠): رسم توضيحي لفهوم تراكم الانخلاعات وكيفية تأثيرها على مقاومة المادة للتشويه

وحقيقة أن إجهاد الإذعان يزيد مع نقص حجم الحبيبات لا تكون مطلقة ، لأن حجم الحبيبات لا يقل إلى مالانهاية. حيث وجد أنه عندما يقل حجم الحبيبات يظهر فراغ يؤدي إلى عدم تواؤم شبكى lattice mismatch ، وعند قيمة أقل من 10nm تقريبا للقطر المتوسط للحبيبات يحدث انزلاق للحدود بين الحبيبات وهو ما يعرف بظاهرة انزلاق أو تلاشى الحدود grain-boundary sliding.

■ ■ ■