Solid State Physics I

บทที่3

ตำหนิในผลึกของแข็ง

(Imperfection in Solids)

อาจารย์ธีระวิทย์ พลโคกก่อง กลุ่มวิชา ฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มรภ. บุรีรัมย์

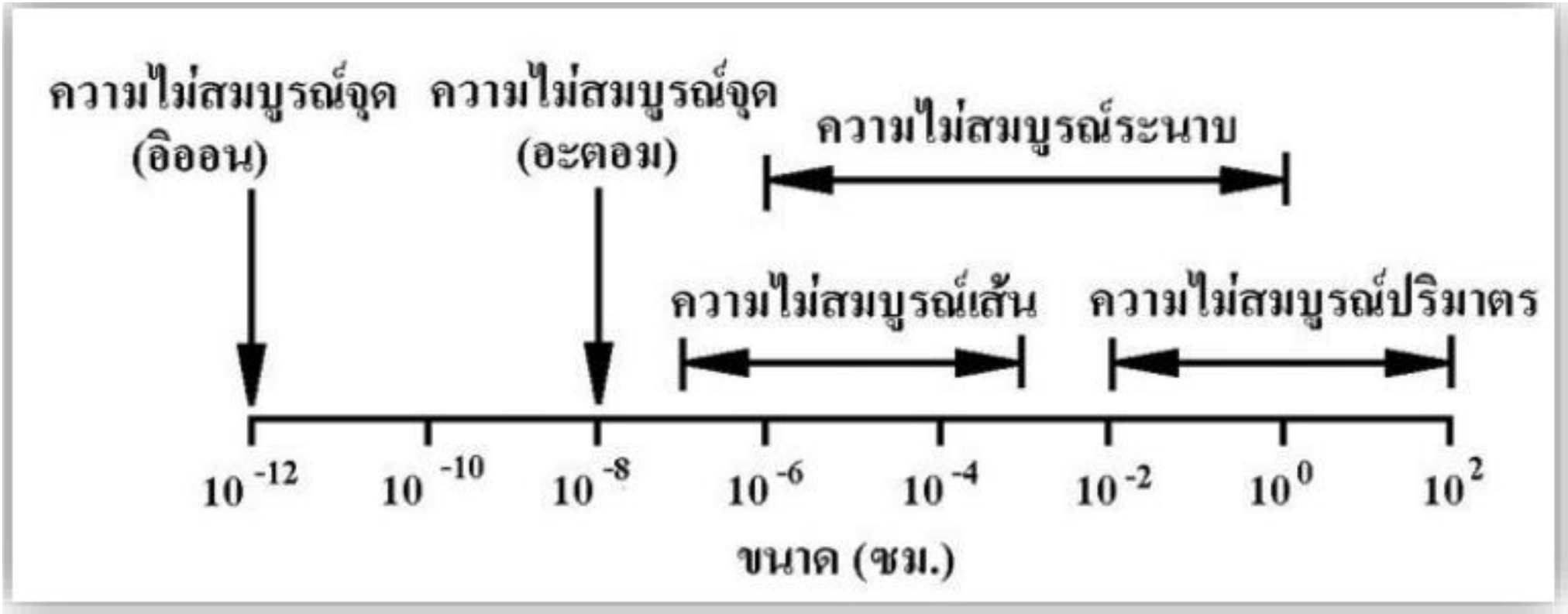
วัตถุประสงค์การเรียน

1. อธิบายตำหนิแบบช่องว่างและการแทรกที่ในตัวเองได้
2. สามารถคำนวณหาจำนวณช่องว่างในสมดุลของวัสดุที่อุณหภูมิใด ๆ ได้
3. สำหรับดิสโลเคชันแบบขอบ แบบเกลียว และแบบผสม
4. อธิบายโครงสร้างอะตอมส่วนใกล้กับขอบเกรนหรือขอบทวิน

เมื่อผลึกจำนวนมากรวมตัวกันย่อมมีโอกาสเกิดจุดบกพร่องได้อาจมาจากสาเหตุการขึ้นรูปจุดบกพร่องที่เกิดขึ้นกับโครงสร้างของผลึกและเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะมีผลทำให้การเรียงตัวของอนุภาคเกิดความไม่เป็นระเบียบขึ้นทำให้ผลึกมีความบกพร่องเกิดขึ้นความบกพร่องเพียงเล็กน้อยส่งผลต่อสมบัติของแข็งหรือวัสดุโดยตรงความไม่สมบูรณ์ของผลึกแบ่งตามพื้นฐานได้ดังนี้

1. ความไม่สมบูรณ์แบบจุด (point defect)
2. ความไม่สมบูรณ์แบบเส้น (line or dislocation)
3. ความไม่สมบูรณ์แบบระนาบ (planar defect)
4. ความไม่สมบูรณ์ปริมาตร (Bulk Defects)

ขนาดของความไม่สมบูรณ์ประเภทต่าง ๆ เปรียบเทียบไว้



ความไม่สมบูรณ์แบบจุด (point defect)

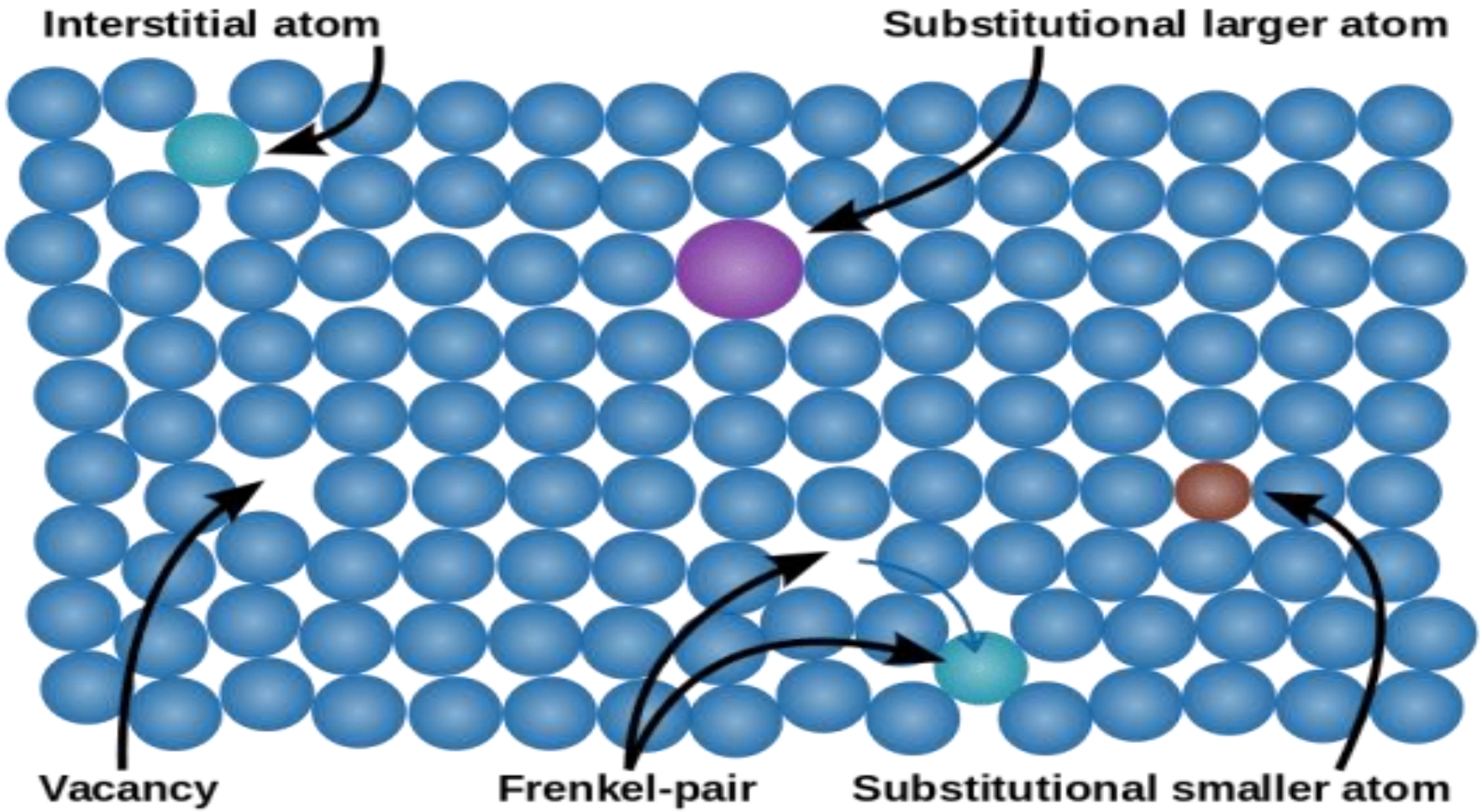
ความไม่สมบูรณ์จุด ยังสามารถแบ่งออกเป็นหลายชนิด คือ

1) ช่องว่าง (Vacancies)

2) อะตอมแทรกอยู่ในที่ว่างระหว่างอะตอม หรืออินเตอร์สติเชียล (Interstitial Atom) ซึ่งอะตอม ที่มาแทรกอาจเป็นอะตอมชนิดเดียวกับโครงผลึกเอง (Self-interstitial Impurity Atom) หรืออาจเป็นอะตอมของ ธาตุอื่น (Interstitial Impurity Atom)

3) อะตอมของธาตุอื่น (สิ่งแปลกปลอม) มาแทนที่อะตอมในโครงผลึก (Substitutional Impurity Atom)

ความไม่สมบูรณ์แบบจุด (point defect)

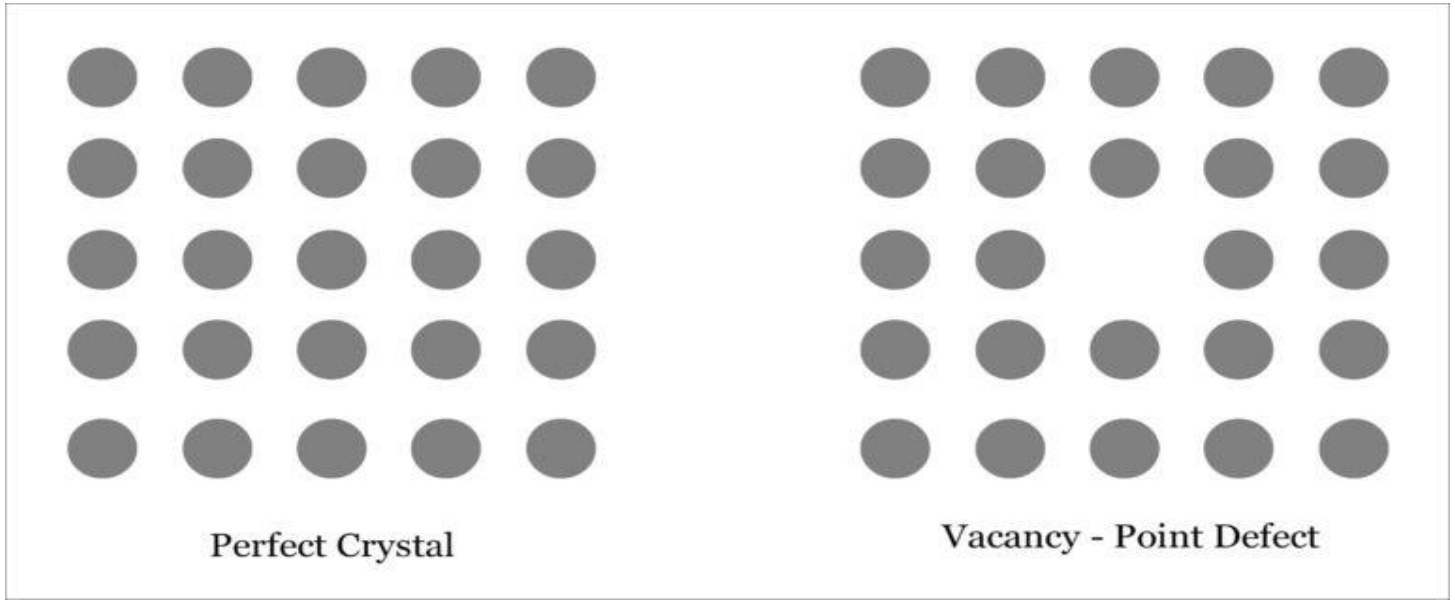


ความไม่สมบูรณ์แบบจุด (point defect)

จากรูปในสไลด์หน้าที่ 6 การที่เกิดความไม่สมบูรณ์ของ ช่องว่างและอะตอมอยู่ในที่ว่างระหว่างอะตอมในโครงผลึกจะเกิดมากหรือน้อย เมื่อเทียบกับความไม่สมบูรณ์ จุดแบบแทนที่นั้นขึ้นอยู่กับพลังงานที่ใช้ในการเกิดต้องไม่สูงมากนัก หรืออาจจะกล่าวได้ว่าเกิดได้มากหรือน้อย ขึ้นอยู่กับขนาดช่องว่างระหว่างอะตอมในโครงผลึกว่ามีขนาดใหญ่หรือเล็ก การเกิดช่องว่างและอะตอมแทรก อยู่ในที่ว่างระหว่างอะตอมในโครงผลึกจะเกิดได้จากสาเหตุ

- อะตอมในโครงผลึกถูกอนุภาคที่มีพลังงานสูงวิ่งชน ทำให้อะตอมเปลี่ยนตำแหน่งไปจากที่เดิม
- ผลึกเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างอย่างถาวร (Plastic Deformation)
- ทำให้ผลึกเย็นตัวอย่างรวดเร็ว (Quenching)
- เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ทำให้อะตอมเกิดการสั่นสะเทือนได้แรงขึ้น จนมีแอมพลิจูดในการสั่นสูงเป็นโอกาสที่ทำให้อะตอมเปลี่ยนตำแหน่งได้

ช่องว่าง (Vacancy) ช่องว่าง คือ การที่อะตอมหายไปจากตำแหน่งที่ควรอยู่ ช่องว่างเป็นความไม่สมบูรณ์จุดที่เกิดขึ้นและพบมากในโลหะผสมที่อะตอมของธาตุในโลหะผสมนั้นมีขนาดใกล้เคียงกัน ดังนั้นพลังงานที่ต้องใช้ในการเกิดช่องว่างค่อนข้างต่ำ (ประมาณ < 1 อิเล็กตรอนโวลต์, eV) จำนวนช่องว่างขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ดังนี้ คือ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น จำนวนช่องว่างจะมากขึ้นด้วย สำหรับโลหะส่วนมากที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดหลอมเหลว จากอะตอม 10,000 อะตอมจะเกิดช่องว่างขึ้น 1 ตำแหน่ง



ในความเป็นจริงการสร้างผลึกที่ไม่มีช่องว่างนั้นเป็นไปไม่ได้ ฉะนั้นในผลึกของแข็งจึงมีช่องว่างเกิดขึ้นช่องว่างที่เกิดขึ้นสามารถอธิบายได้จากหลักการทางเทอร์โมไดนามิกส์ ก็คือ การมีช่องว่างทำให้เอนโทรปีของผลึกเพิ่มขึ้น

เอนโทรปี (entropy) คือ ปริมาณที่บอกถึงความไม่เป็นระเบียบของระบบ ยิ่งระบบมีความไม่เป็นระเบียบสูง เอนโทรปีก็จะยิ่งมีค่าสูง แต่ถ้าระบบมีความไม่เป็นระเบียบน้อย เอนโทรปีก็จะยิ่งมีค่าต่ำ ซึ่งเราไม่มีวิธีที่จะหาเอนโทรปีสัมบูรณ์ (absolute entropy, So) ของสารใด ๆ ได้ แต่เราจะใช้เอนโทรปีมาตรฐาน (standard entropy)

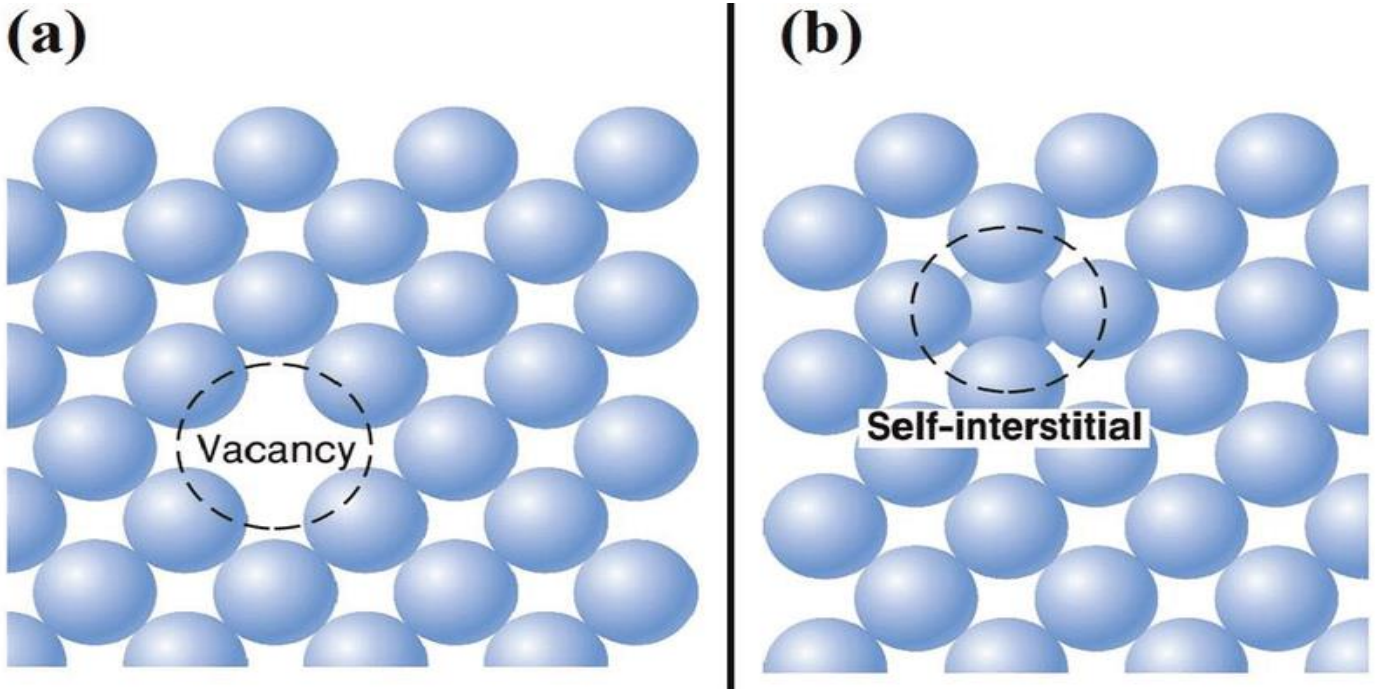
จำนวนช่องว่างในผลึกที่สมดุลขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ดังสมการ $$N_v = N\exp\left(-\frac{Q_v}{kT}\right)$$

เมื่อ N_v แทน จำนวนช่องว่างในผลึก N แทน จำนวนตำแหน่งของอะตอมในผลึก

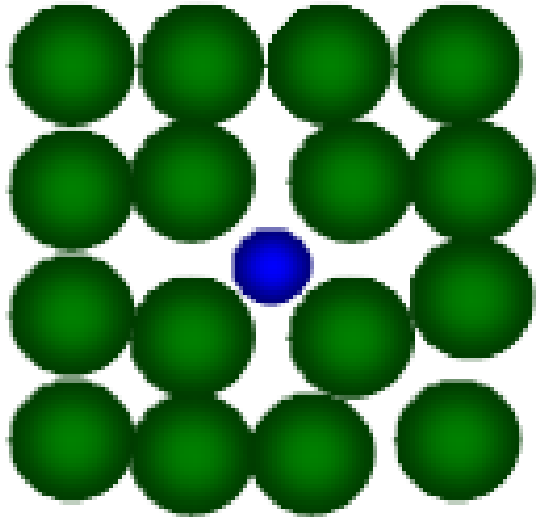
Q_v แทน พลังงานที่ต้องใช้ในการสร้างช่องว่าง T แทน อุณหภูมิที่มีหน่วยเป็นเคลวิน

k แทน ค่าคงที่ของโบลท์ซมาน มีค่า $1.38\times10^{-23}\,J/atom-K$ หรือ 8.62×10^{-5} eV/ $atom-K$

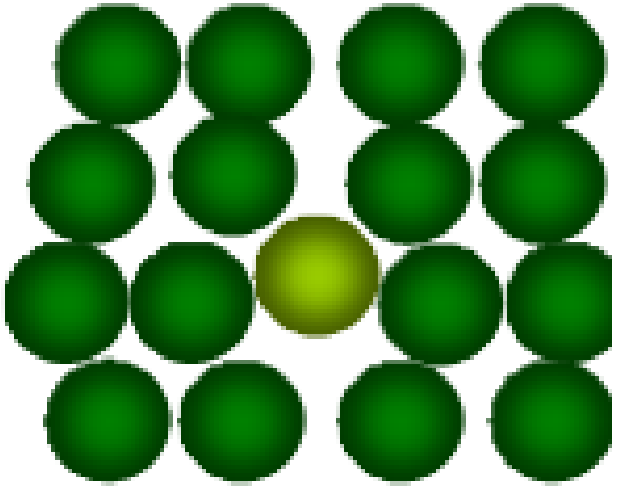
อะตอมชนิดเดียวกับโครงผลึกแทรกอยู่ในที่ว่างระหว่างอะตอม อะตอมของโลหะชนิดเดียวกับที่เป็นโครงผลึก (Matrix) ไปแทรกอยู่ในช่องว่างระหว่างอะตอมของโครงผลึกนั้น ความไม่สมบูรณ์นี้จะทำให้โครงผลึกที่อยู่รอบ ๆ มีความบิดเบี้ยวไปอย่างมากเนื่องจากขนาดของที่ว่างระหว่างอะตอมมีขนาดเล็กกว่าอะตอมที่ไปแทรกอยู่มาก ดังนั้นความไม่สมบูรณ์จุดแบบนี้เกิดขึ้นไม่มากนัก โดยจะมีปริมาณน้อยกว่าช่องว่าง



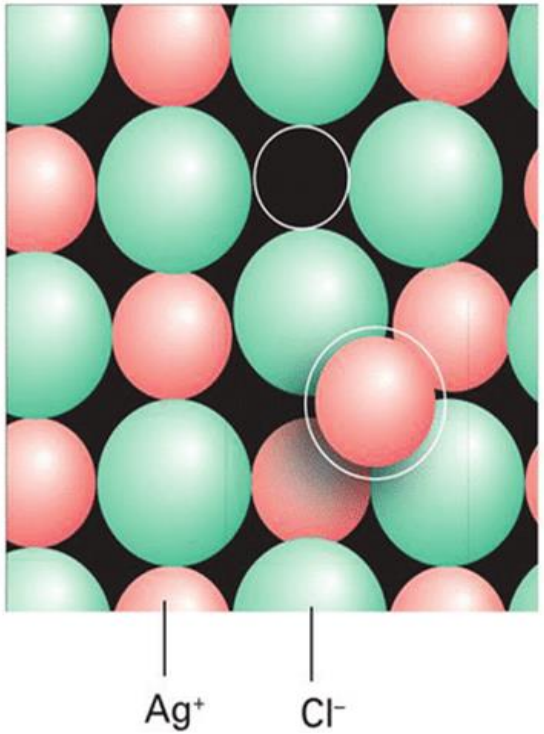
การแทรกที่ในตัวเอง (Self-interstitial) คือ การที่อะตอมในผลึกอยู่ในช่องว่างระหว่างอะตองซึ่งปกติช่องว่างนี้จะไม่มีอะตอมอยู่ สำหรับโลหะการแทรกที่ในตัวเองแบบนี้จะทำให้เกิดการบิดเบี้ยวอย่างมาก เนื่องจากอะตอมของโลหะมีขนาดใหญ่กว่าช่องว่างแบบแทรกที่มาก ทำให้การแทรกที่ในตัวเองเกิดขึ้นยาก ตำหนิแบบนี้จึงมีจำนวนน้อยกว่าแบบช่องว่างมาก



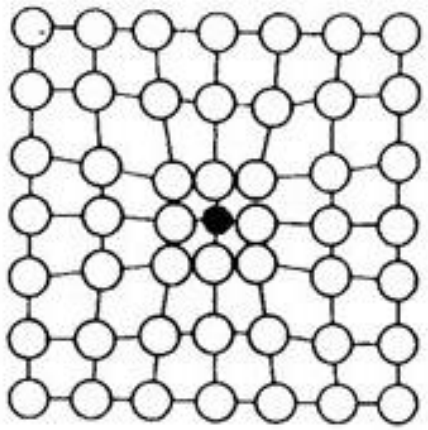
Interstitial impurity



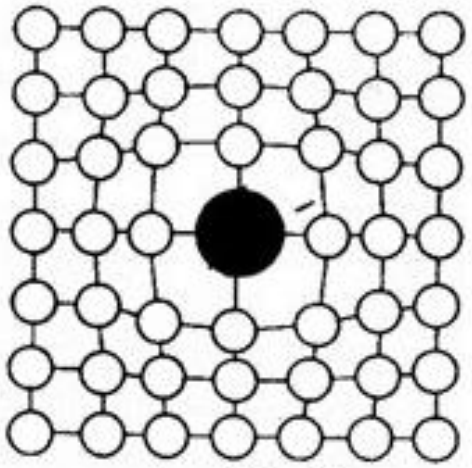
Self-interstitial



จุดบกพร่องแบบแทนที่ (Substitutional Defect) อะตอมของธาตุอื่นที่มาแทนที่อะตอมของโครงผลึก (Substitutional Atom) อะตอมเหล่านี้สามารถแพร่ในโครงผลึกในสถานะของแข็งได้เนื่องจากมีการเคลื่อนที่ของช่องว่าง โดยการแทนที่ของอะตอมตัวใหม่อาจจะมีขนาดที่เล็กกว่า หรือ โต กว่า ก็ได้ ซึ่งจะส่งผลให้เกิดการบิดเบี้ยวของโครงสร้างผลึกเกิดขึ้น

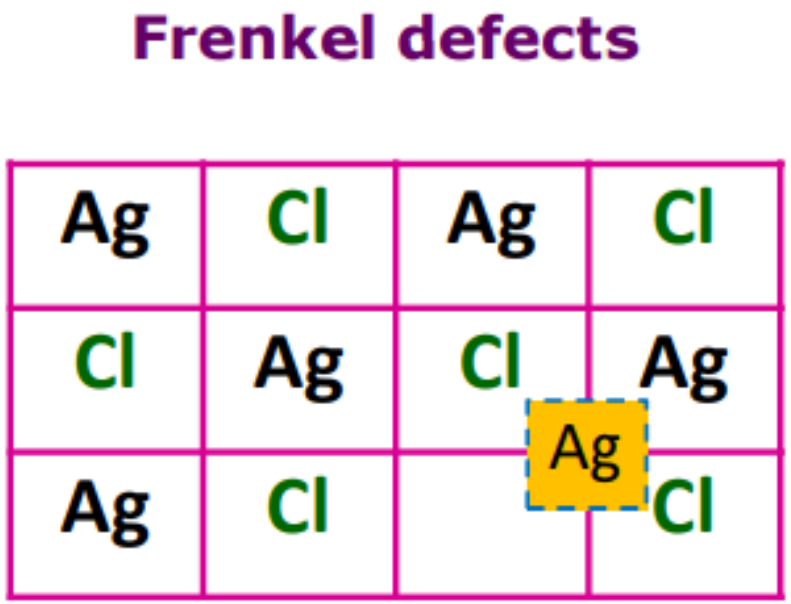


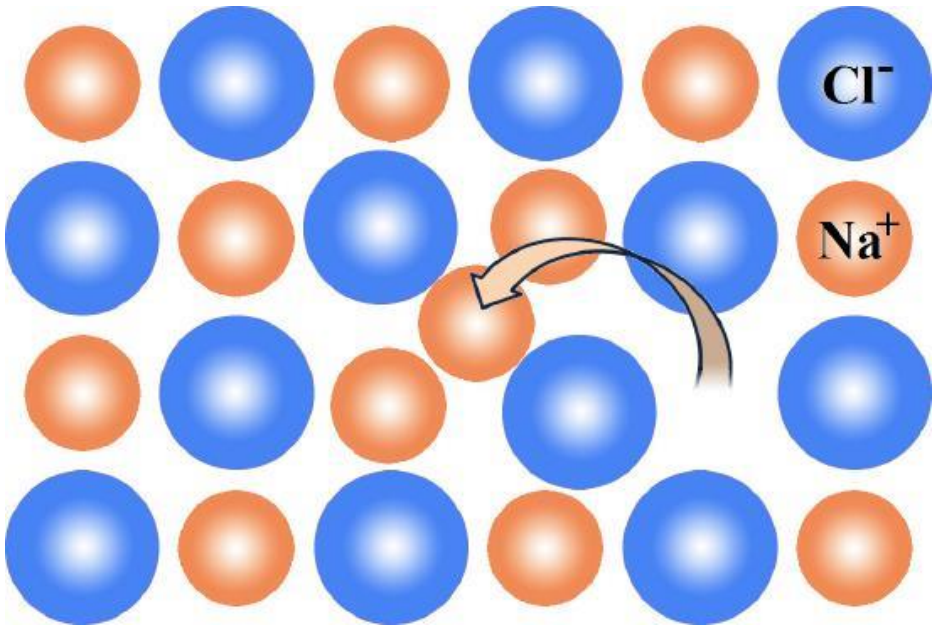
small substitutional atom



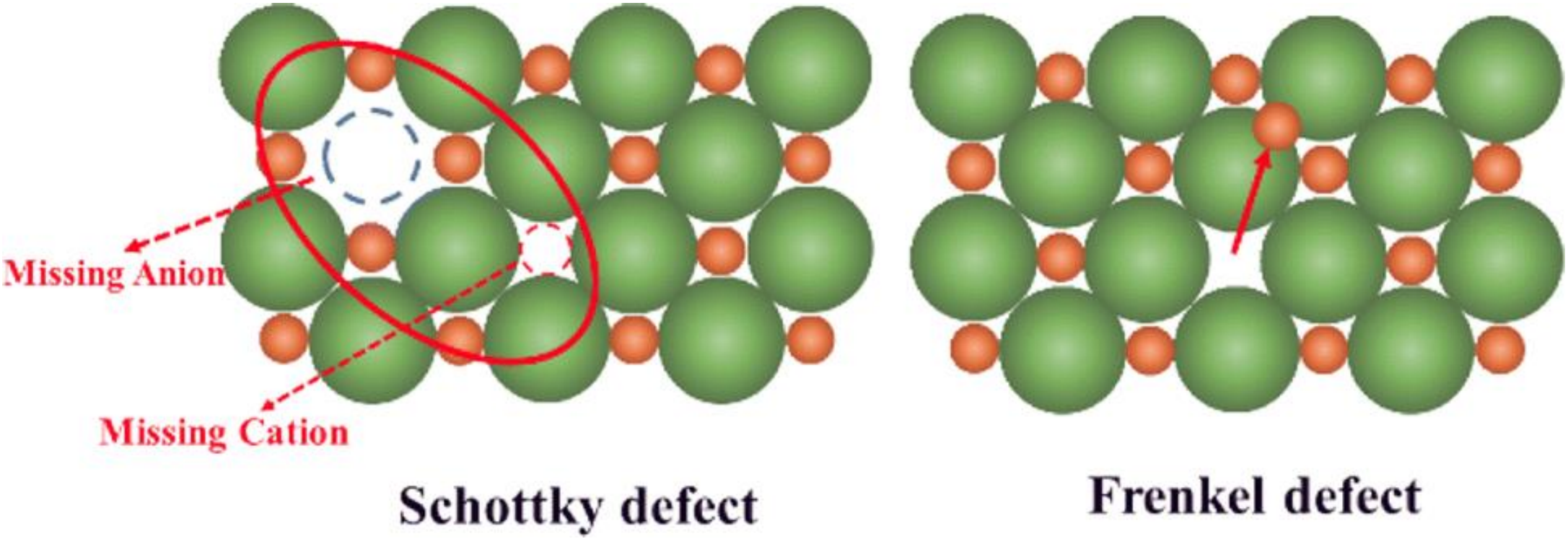
large substitutional atom

จุดบกพร่องแบบเฟรนเคล (Frenkel) เป็นจุดบกพร่องที่เกิดจากการย้ายที่ของไอออนบวกจากที่เดิมของตัวเองไปแทรกอยู่รวมกับไอออนลบและบวกของอีกที่หนึ่ง ซึ่งเป็นสาเหตุทำให้เกิดช่องว่างที่เป็นประจุบวกเกิดขึ้น

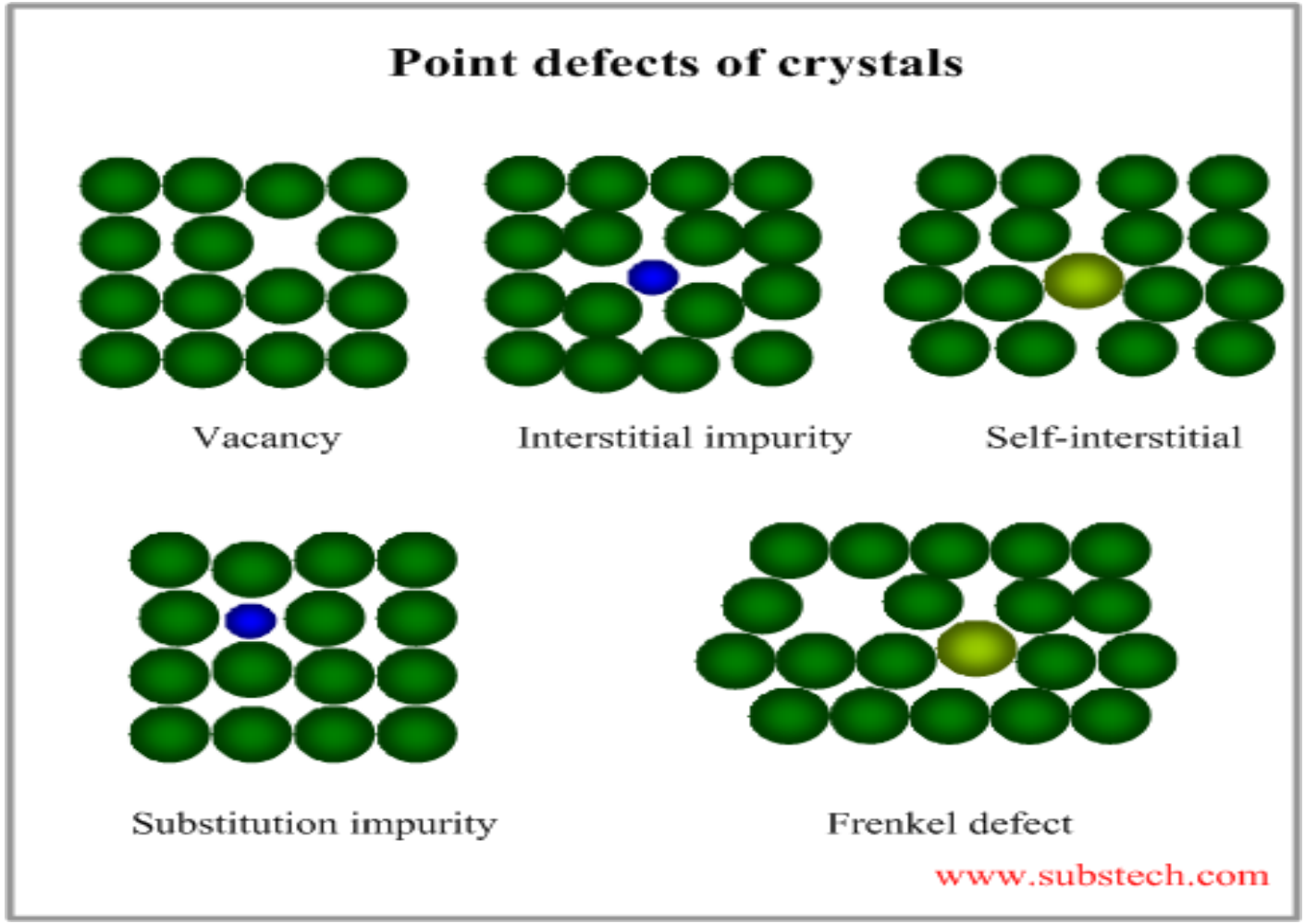




จุดบกพร่องแบบช็อตกี้ (Schottky Defect) เกิดจากขั้วเป็นคู่ทั้งประจุบวกและประจุลบได้หลุดออกไปตำแหน่งเดิมของตนเองไป เพื่อรักษาประจุของโครงสร้างให้เป็นกลางทำให้เกิดช่องว่างทั้งประจุบวกและประจุลบ



สรุป..... ความไม่สมบูรณ์แบบจุด (point defect)

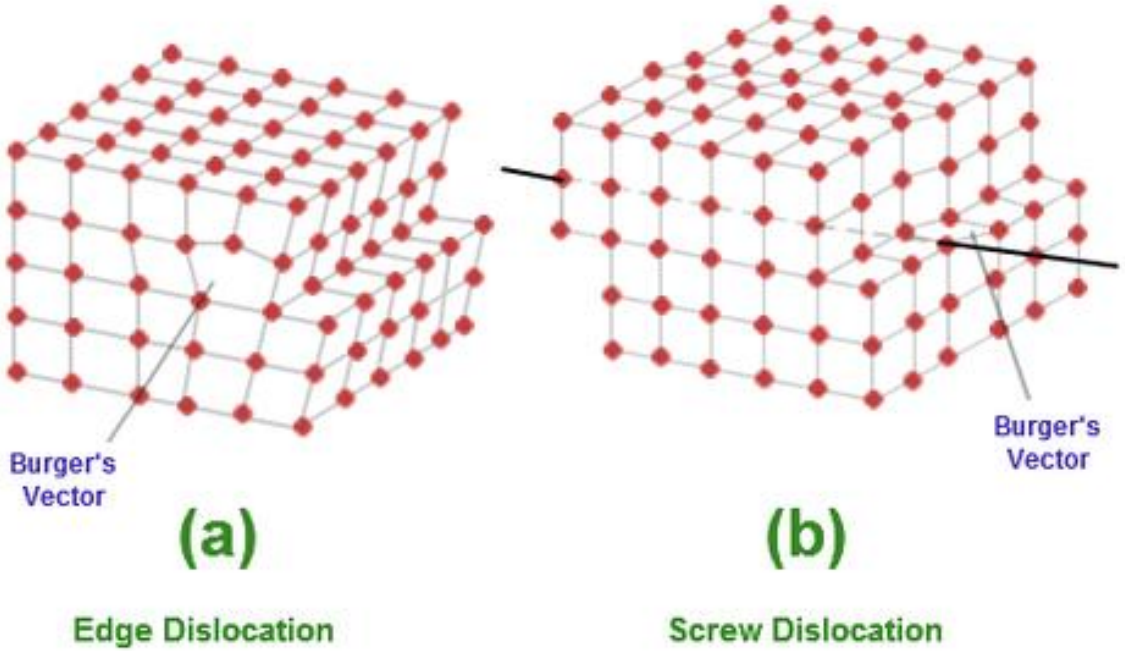


ความไม่สมบูรณ์แบบเส้น (Line defect)

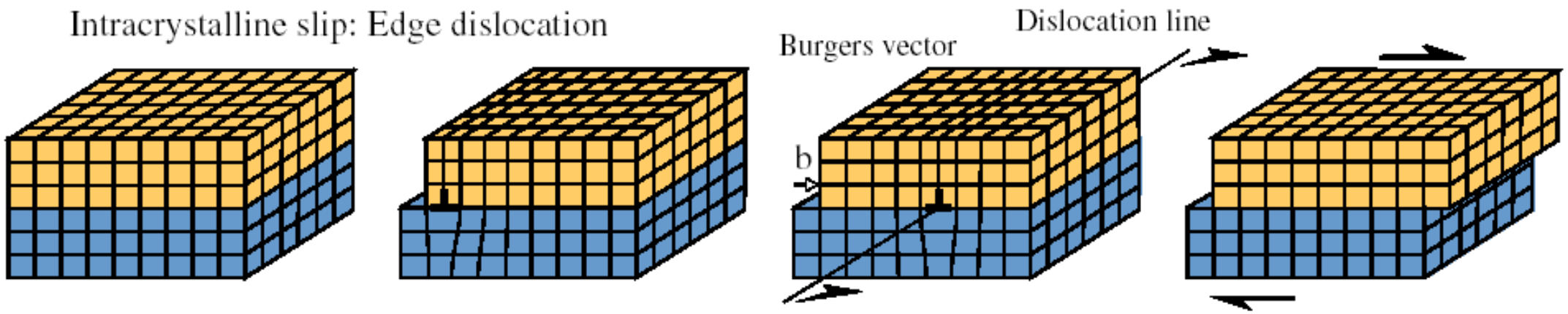
ความไม่สมบูรณ์แบบเส้นบางครั้งเรียกว่า ดิสโลเคชัน (dislocation) ซึ่งจะเกิดเป็นแถว หรือ เป็น เส้น จึงเรียกว่า ความไม่สมบูรณ์แบบเส้น สาเหตุของการเกิดอาจจะมาจากการแข็งตัวของโลหะหลอมเหลว หรือ การเปลี่ยนรูปในพลาสติก

การเกิดดิสโลเคชันจะมี 2 ลักษณะ คือ

1. แนวบกพร่องแบบขอบ (Edge dislocation) (a)
2. แนวบกพร่องแบบเกลียว(Screw dislocation) (b)



แนวบกพร่องแบบขอบ (Edge dislocation) จะเป็นการเปลี่ยนตำแหน่งของอะตอมออกไปโดยการเคลื่อนตัวเป็นระยะทางที่เรียกว่า เบบร์เกอร์เวกเตอร์ (burger vector : b) โดยเวกเตอร์ b นี้จะตั้งฉากกับเส้นแนวบกพร่อง (edge dislocation) บริเวณรอบแนวบกพร่องจะเกิดสภาวะของการอัดและการดึง โดยความเคลียดดึงจะเกิดใต้ขอบที่เกินมาและความเครียดอัดจะเกิดรอบขอบที่เกินมา ลักษระการเกิดจะมีลักษณะคล้ายตัวทีหัวคว่ำ (⊥) ซึ่งจะมีระนาบเพียงครึ่งระนาบของอะตอมที่แทรกอยู่

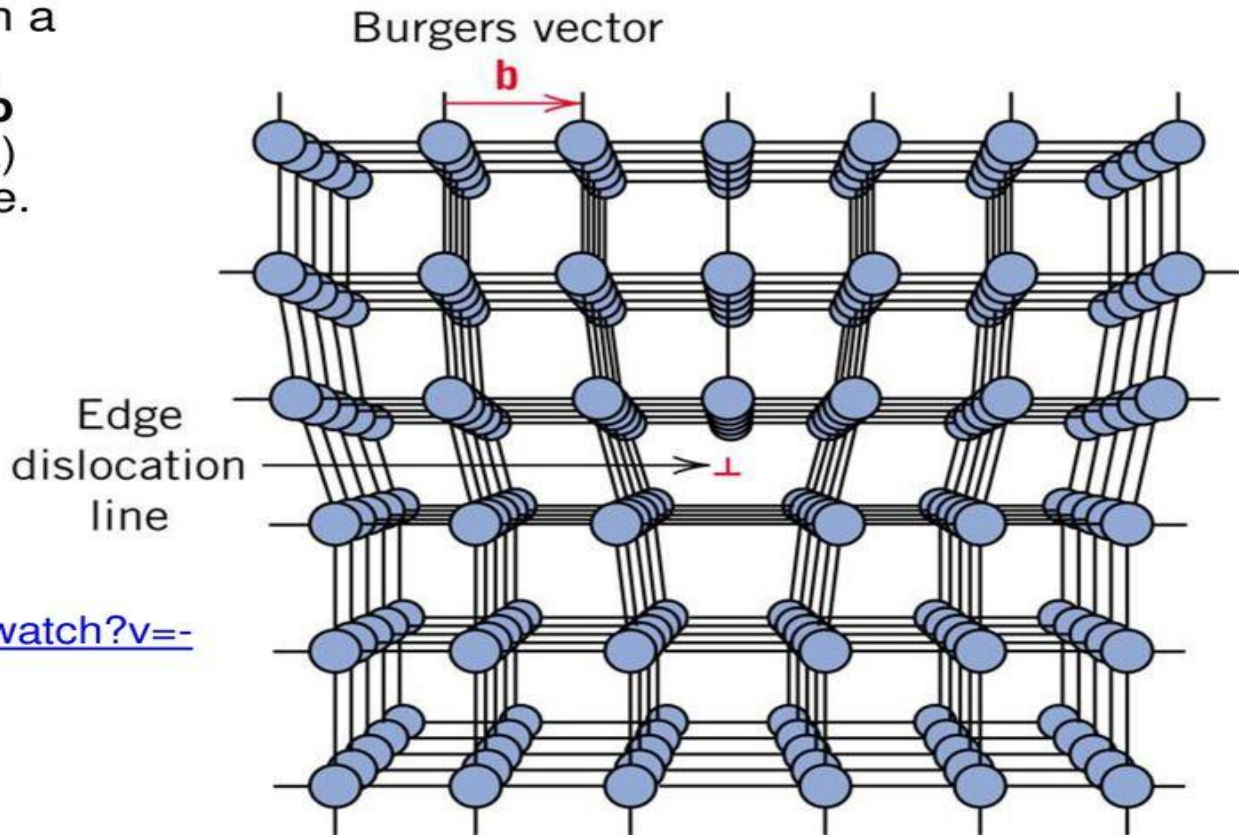


Edge Dislocation

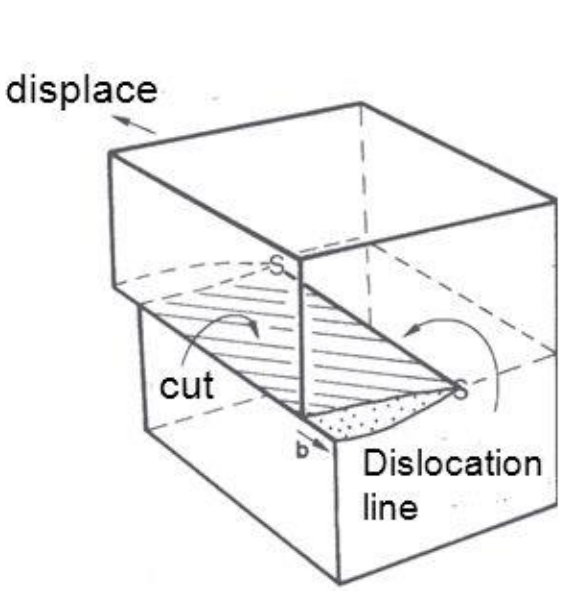
1. Extra half-plane of atoms inserted in a crystal structure.
2. Burgers vector, **b** perpendicular (⊥) to dislocation line.

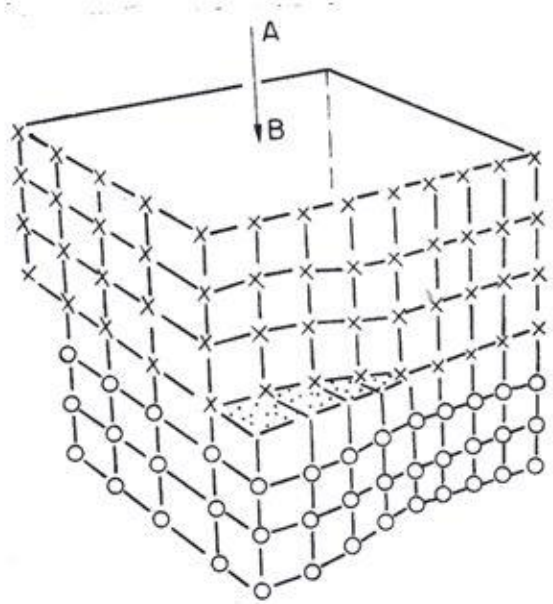
Burger's vector, **b**: measure of lattice distortion

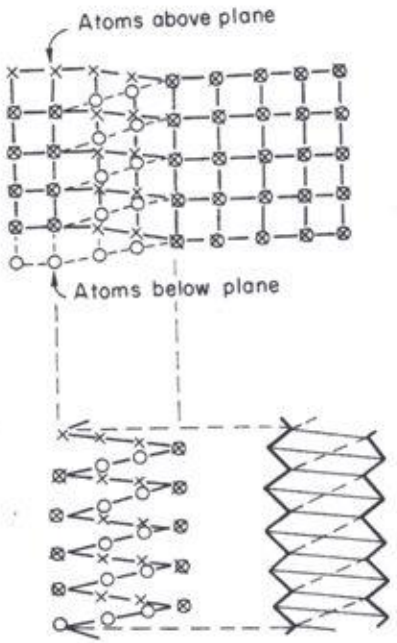
https://www.youtube.com/watch?v=-t6btGjGKYU

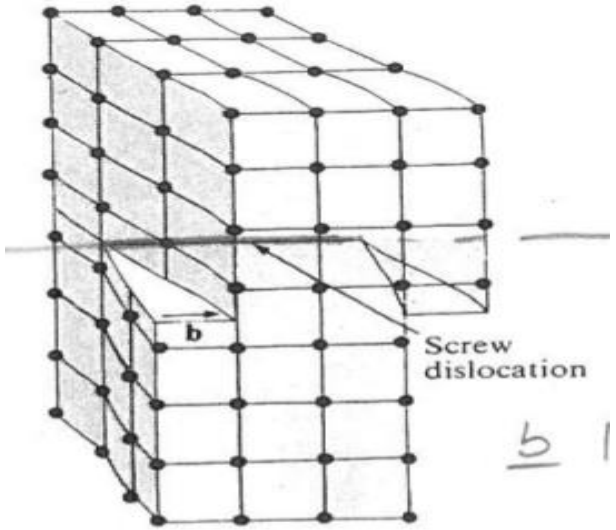


แนวบกพร่องแบบเกลียว (Screw dislocation) จะเป็นลักษณะการเกิดคล้ายบันไดวนหรือเกลียว โดยมีแกนกลางของบันไดวนเป็นเส้นแนวบกพร่อง สาเหตุเกิดจากระนาบของผลึกได้รับแรงเฉือนพร้อมกันแต่ในทิศทางตรงกันข้าม โดยมีสลิปเ วกเตอร์ หรือ เบบอร์เกอร์ขนานกับทิศทางของแรงหรือเส้นแนวบกพร่อง





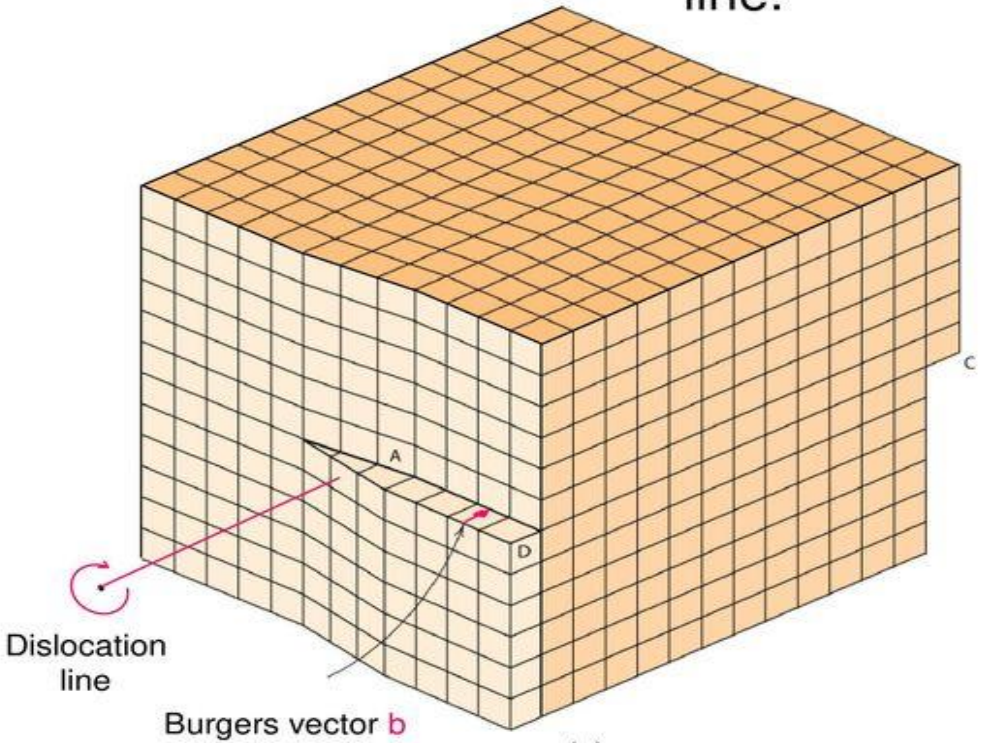




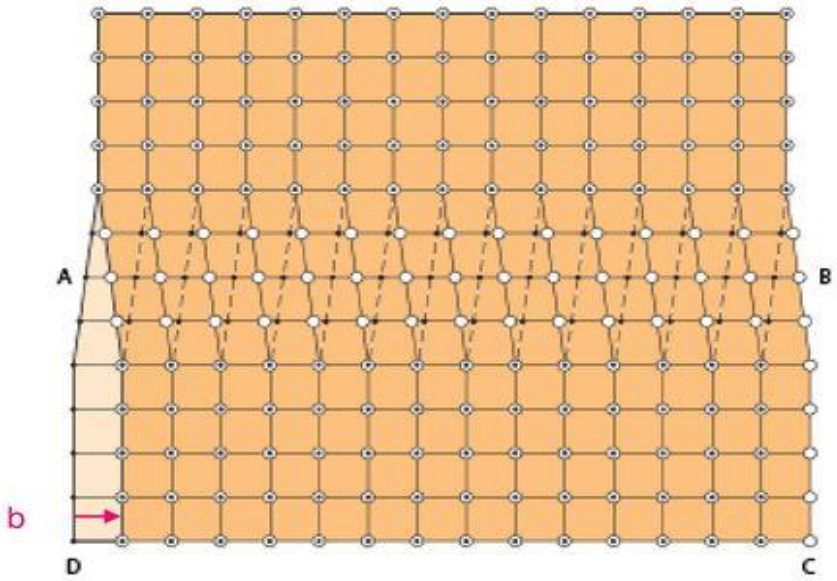
Adapted from "Engineering Materials 1" by Ashby and Jones

Screw Dislocation

1. spiral planar ramp resulting from shear deformation.
2. **b** parallel (||) to dislocation line.

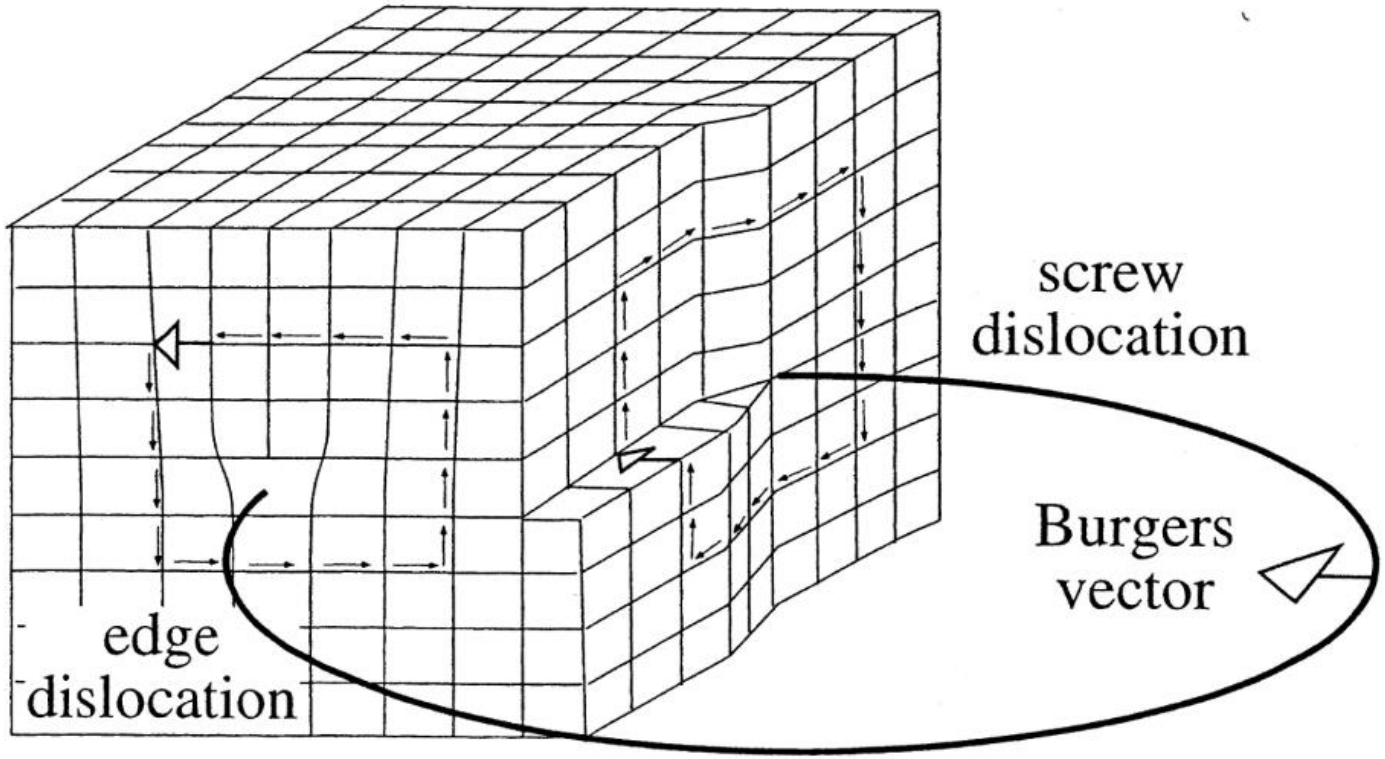


(a)



(b)

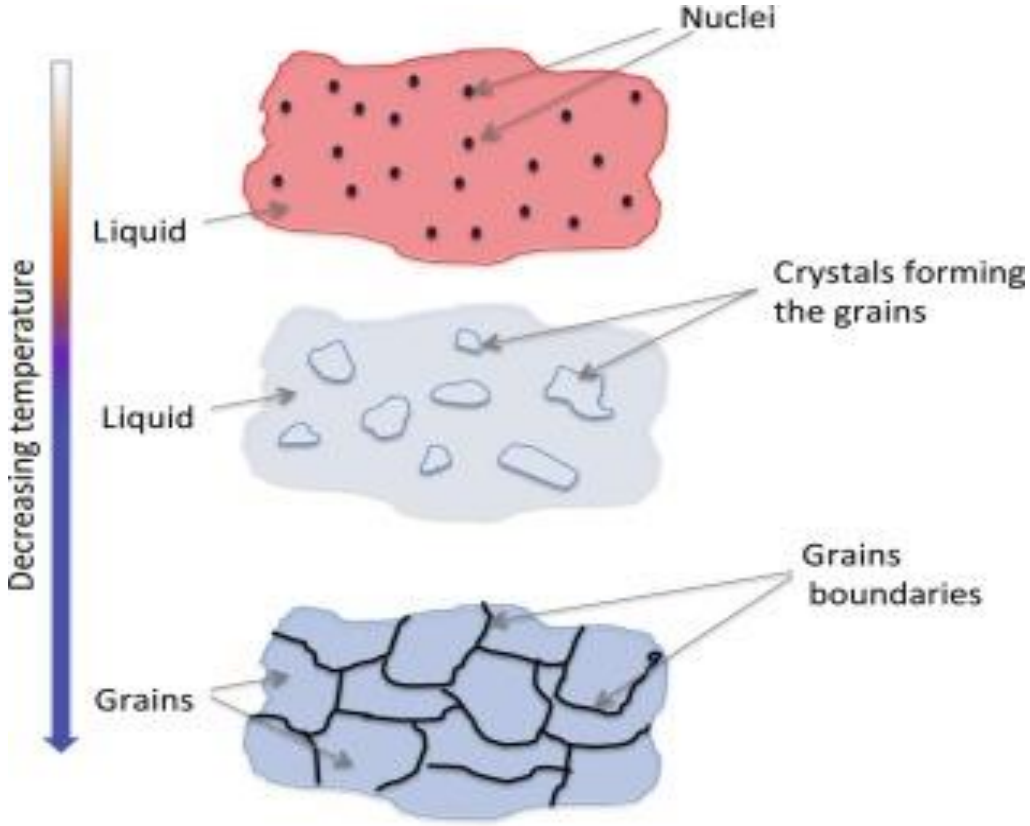
แนวบกพร่องแบบผสมระหว่างแบบขอบและแบบเกลียว) โดยส่วนใหญ่แล้ววัสดุมักมีความไม่สมบูรณ์หรือความบกพร่องเกิดขึ้น



ความไม่สมบูรณ์แบบระนาบ (planar defect)

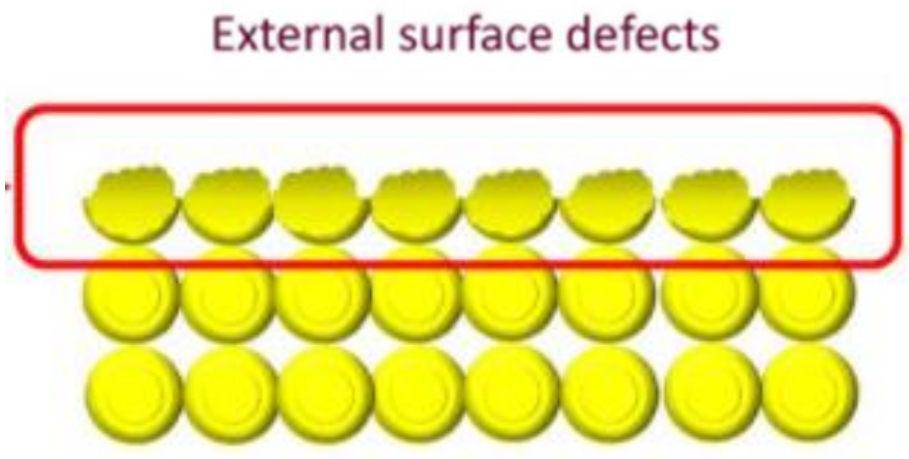
ความไม่สมบูรณ์แบบระนาบ หรือ ตำหนิแบบรอยต่อ คือ รอยต่อที่มี 2 มิติ หรือ ระนาบที่แบ่งแยกผลึก 2 ผลึกที่มีโครงสร้าง หรือ ทิศการเรียงตัวของอะตอมต่างกัน ความไม่สมบูรณ์หรือตำหนิ แบบนี้จึงนับรวม

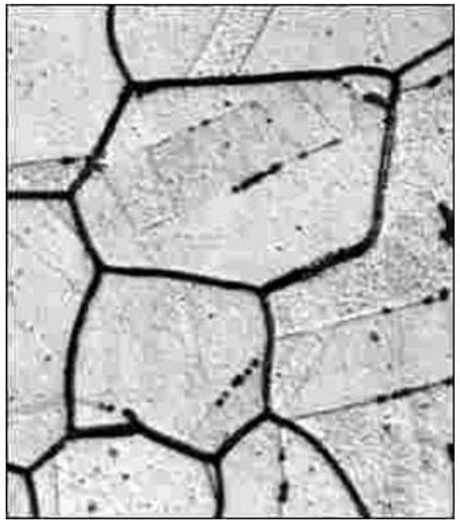
- ผิวด้านนอก (External surfaces)
- ขอบเกรน (Grain Boundary)
- ขอบเกรนเอียง(Tilt Boundary)
- ระนาบคู่แฝด (Twin Plane)



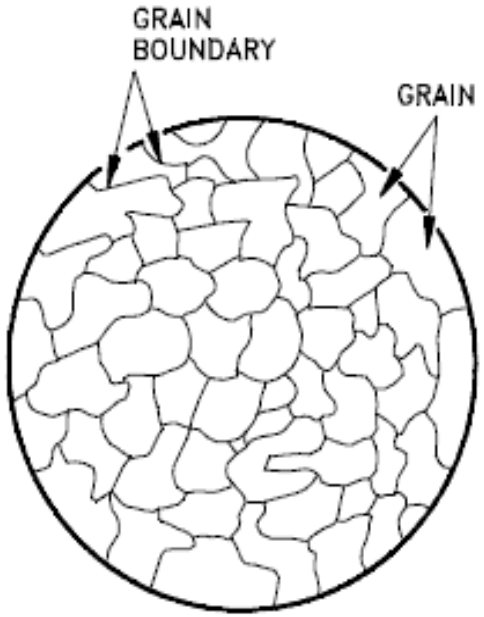
ความไม่สมบูรณ์แบบระนาบ (planar defect)

ผิวด้านนอก (External surfaces) ขอบเขตด้านนอกของผลึก ที่ผิวนี้จะมีจำนวนอะตอมที่มีพันธะระหว่างกัน หรือเรียกว่า อะตอมข้างเคียงจะมีจำนวนน้อยกว่าจำนวนอะตอมข้างเคียงมากที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้ ดังนั้นจึงมีระดับพลังงานสูงกว่าอะตอมด้านใน



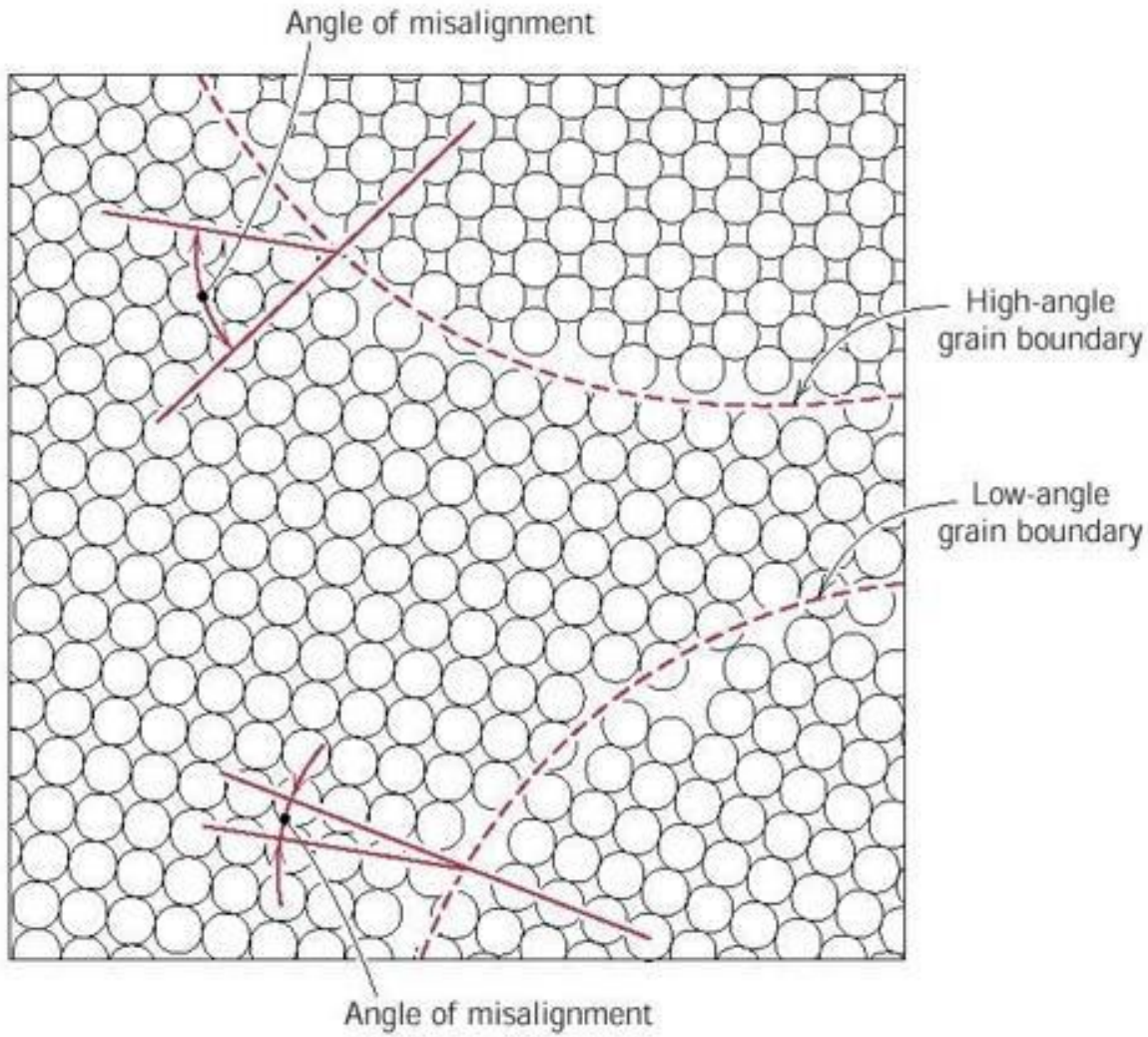


Grain Boundary



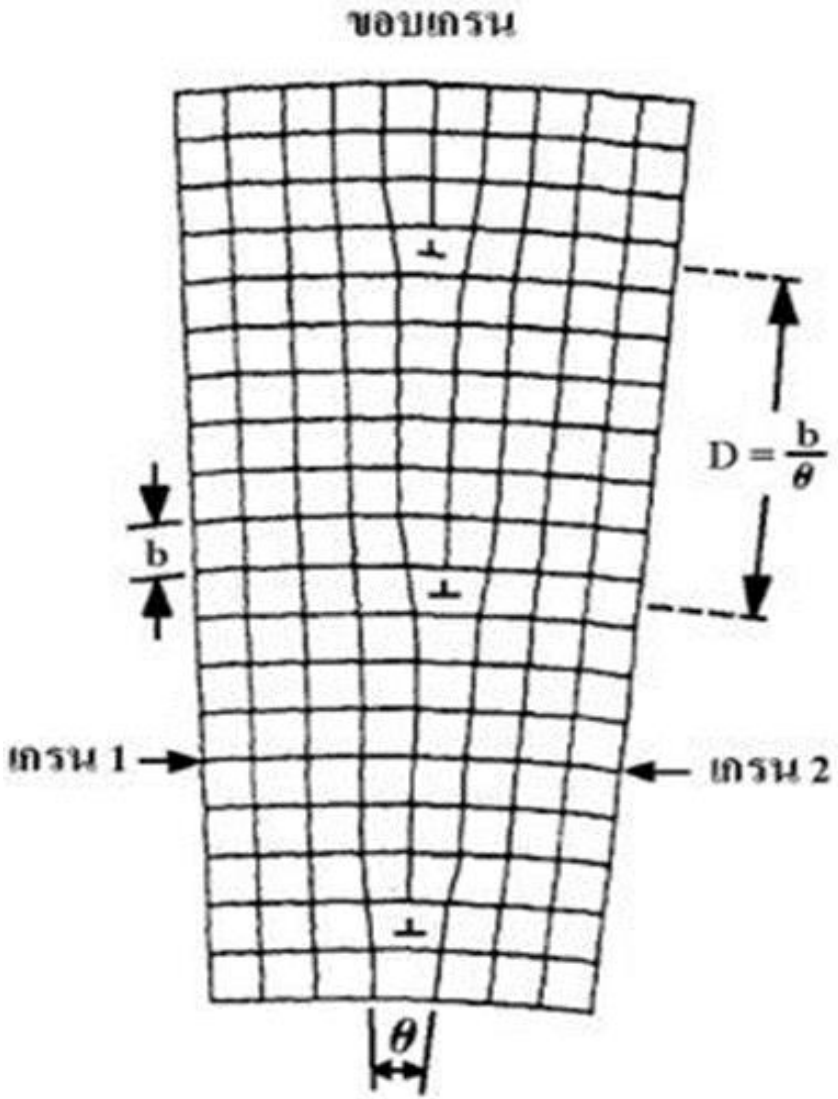
ความไม่สมบูรณ์ปริมาตร (Bulk Defects)

ขอบเกรน (Grain Boundaries) ขอบเกรน คือ บริเวณรอยต่อของเกรน 2 เกรน ที่มีทิศทางการเรียงตัวของโครงผลึกต่างกัน ดังแสดงในรูปที่สไลด์หน้าที่ 4 ความแตกต่างของทิศทางการเรียงตัวของเกรนทั้ง 2 อาจจะ ไม่มากนัก คือ ทิศทางการเรียงต่างกัน ไม่เกิน 10 องศา (จะเรียกว่า Small Angle Grain Boundaries) ซึ่งขอบ เกรนแบบนี้ เกิดจากความไม่สมบูรณ์ขอบมาเรียงต่อกันดังแสดงรูปในสไลด์หน้า 24

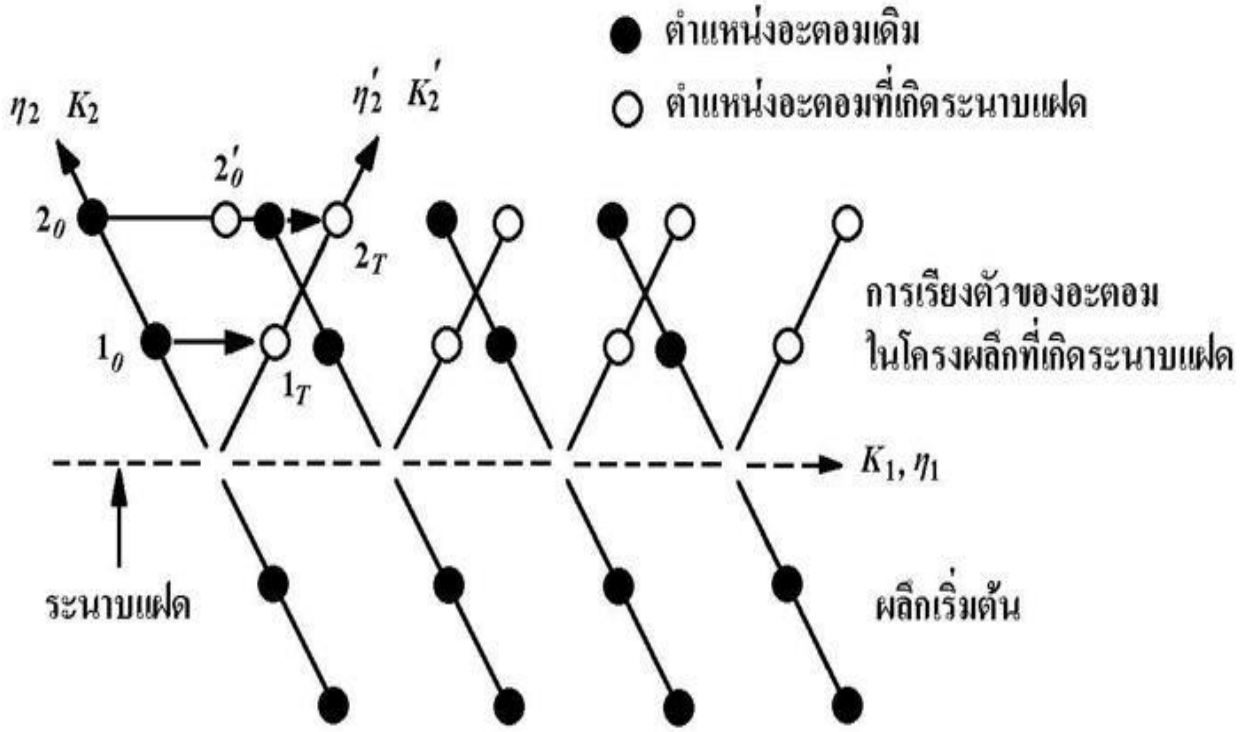


ขอบเกรนเอียง(Tilt Boundary)

ถ้า มุม เล็กมาก ระยะห่างความไม่สมบูรณ์ขอบก็มาก ดังนั้น จำนวนของความไม่สมบูรณ์ขอบต่อพื้นที่ก็น้อย และพลังงานของขอบเกรน จะเป็นสัดส่วนความหนาแน่นของความไม่สมบูรณ์ขอบ ถ้า มุม มากขึ้นพลังงานของขอบเกรนก็มากขึ้นตามไปด้วย ดังแสดงในรูปสไลด์หน้า 25 ถ้า มุม มากกว่า 10-15 องศา เกรนที่อยู่ด้านทั้งสองของขอบเกรนจะมีการเรียงตัวต่างกันมากจนทำให้เหมือนเป็นโครงสร้างเปิด (Open Structure) เนื่องจากอาจมีการทำลายพันธะระหว่างอะตอม หรือ พันธะบิดเบี้ยวหรือเบี่ยงเบนไปจากที่ควรเป็น ซึ่งขอบเกรนแบบนี้จะมีพลังงานขอบเกรนสูง (ขอบเกรนแบบนี้เรียกว่า “High-Angle Grain Boundary”)



ระนาบแฝด (Twin Boundaries) คือ การเรียงตัวของอะตอม ทั้ง 2 ด้านของระนาบหนึ่ง จะเหมือนเงาในกระจกซึ่งกันและกัน ดังรูป ระนาบแฝดนี้อาจจะเกิดจากแรงทางกล (Mechanical Twins)ซึ่งมักเกิดกับโลหะที่มีโครงผลึกเป็น FCC หรือ อาจเกิดกับโลหะที่ผ่านกระบวนการแปรรูปแล้วตามด้วยกระบวนการทางความร้อน เช่นอบอ่อน (Annealing Twins) ซึ่งมักเกิดกับโลหะที่มีโครงผลึกเป็น BCC และ HCP ระนาบแฝดจะเกิดบนระนาบและทิศทางเฉพาะเท่านั้น ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของผลึกด้วย แสดงถึงลักษณะของระนาบแฝด



ความไม่สมบูรณ์ปริมาตร (Bulk Defects)

ความไม่สมบูรณ์แบบนี้ เกิดจากกระบวนการผลิต เช่น กระบวนการผลิตเหล็กจากแร่เหล็ก และเกิดจาก กระบวนการขึ้นรูป เช่น การหล่อ การรีด ตีขึ้นรูป เป็นต้น

ความไม่สมบูรณ์ปริมาตรที่เกิดการกระบวนการผลิต

ความไม่สมบูรณ์ปริมาตรที่เกิดจากการกระบวนการขึ้นรูป

ความไม่สมบูรณ์ปริมาตร (Bulk Defects)

ความไม่สมบูรณ์ปริมาตรที่เกิดการกระบวนการผลิต คือ สารฝังใน (Inclusions) อนุภาค แปลกปลอมที่ปนอยู่กับวัสดุที่ต้องการผลิต ซึ่งจะมีขนาด และรูปร่างต่าง ๆ กันไป โลหะต่าง ๆ มักมีสารฝังใน ประเภท ออกไซด์ ซัลไฟด์ หรือ ไฮไดรด์ อนุภาคเหล่านี้อาจเกิดจากกระบวนการถลุงหรือขั้นตอนการผลิตต่อมา และอนุภาคเหล่านี้จะไม่ละลายในเนื้อโลหะ

ความไม่สมบูรณ์ปริมาตรที่เกิดจากการกระบวนการขึ้นรูป นั้นมีหลายอย่างด้วยกัน แต่ที่พบบ่อย เช่น ความบกพร่องจากการหล่อ (เช่น โพรงที่เกิดจากการหดตัว และ รูก๊าซ) ความบกพร่องจากการแปรรูป (เช่น รอยร้าว) ความบกพร่องที่เกิดจากการเชื่อม