



Τμήμα Μηχανολόγων
Μηχανικών

Ελληνικό Μεσογειακό Πανεπιστήμιο

Τεχνολογία Υλικών Ι

Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών
Ελληνικό Μεσογειακό Πανεπιστήμιο

Δρ. Σκλήρη Ευαγγελία

Ατέλειες στα Στερεά

Γιατί μελετάμε τις ατέλειες στα στερεά;

Οι ιδιότητες των υλικών επηρεάζονται έντονα από την παρουσία ατελειών.

Κανένα πραγματικό κρυσταλλικό στερεό δεν είναι τέλειο.

Οι ατέλειες μπορούν:

- να μεταβάλουν μηχανικές ιδιότητες
- να ελέγξουν ηλεκτρικές ιδιότητες
- να βελτιώσουν τη λειτουργικότητα ενός υλικού

Παράδειγμα:

- Ο ορείχαλκος (Cu–Zn) είναι σκληρότερος από τον καθαρό χαλκό.

❑ Κρυσταλλικές Ατέλειες

- Μια **κρυσταλλική ατέλεια** είναι μια ανωμαλία του πλέγματος ενός κρυσταλλικού υλικού, η οποία έχει μία ή περισσότερες από τις διαστάσεις της στην τάξη μεγέθους της ατομικής διαμέτρου.
- Τα πραγματικά στερεά περιέχουν μεγάλο αριθμό ατελειών.
- Οι ατέλειες ταξινομούνται με βάση τη διάστασή τους:
 - Σημειακές (0D)** – ατέλειες που σχετίζονται με μια ή δύο ατομικές θέσεις
 - Γραμμικές (1D)** – μονοδιάστατες ατέλειες
 - Επιφανειακές (2D)** – διδιάστατες ατέλειες που απαντώνται σε διαχωριστικά όρια

Σημειακές Ατέλειες

❑ Κενά (Vacancies)

- Το απλούστερο είδος σημειακής ατέλειας.
- Πρόκειται για κενή θέση στο κρυσταλλικό πλέγμα όπου λείπει ένα άτομο.
- Όλα τα κρυσταλλικά στερεά περιέχουν πλεγματικά κενά.
- Η ύπαρξη πλεγματικών κενών εξηγείται βάση αρχών θερμοδυναμικής – αυξάνει την εντροπία δηλαδή το βαθμό δομικής τυχαιότητας του κρυστάλλου.
- Ο αριθμός των κενών αυξάνεται με τη θερμοκρασία.

❑ Θερμοκρασιακή εξάρτηση κενών

Ο αριθμός των κενών δίνεται από:

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

Όπου:

N = συνολικός αριθμός ατομικών θέσεων, $N = \frac{N_A \rho}{A}$

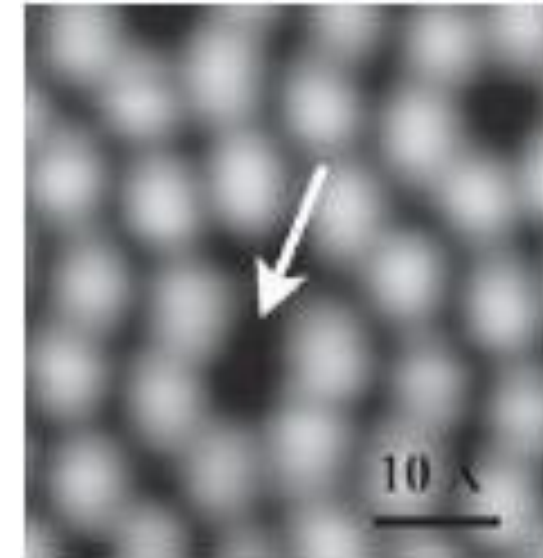
Q_v = ενέργεια σχηματισμού κενού (J/mol ή eV/άτομο)

k = σταθερά Boltzmann ($1.38 \cdot 10^{-23}$ J/άτομο ή $8.62 \cdot 10^{-5}$ eV/άτομο)

T = θερμοκρασία (K)

Ο αριθμός κενών αυξάνεται εκθετικά με τη θερμοκρασία.

Για τα περισσότερα μέταλλα κοντά στη θερμοκρασία τήξης, περίπου 1 στις 10.000 θέσεις είναι κενή.



Scanning probe micrograph that shows a vacancy on a (111)-type surface plane for silicon. Approximately 7,000,000 \times . (Micrograph courtesy of D. Huang, Stanford University.)

Σημειακές Ατέλειες

Άσκηση: Υπολογίστε το πλήθος των πλεγματικών κενών ανά κυβικό μέτρο σε απόσταση ισορροπίας, για ένα τεμάχιο χαλκού σε θερμοκρασία 1000 °C. Η ενέργεια σχηματισμού πλεγματικών κενών είναι 0.9eV/άτομο. Το ατομικό βάρος και η πυκνότητα του χαλκού είναι 63.5 gr/mol και 8.4 g/cm³, αντίστοιχα.

Σημειακές Ατέλειες

Άσκηση: Υπολογίστε το πλήθος των πλεγματικών κενών ανά κυβικό μέτρο σε απόσταση ισορροπίας, για ένα τεμάχιο χαλκού σε θερμοκρασία 1000 °C. Η ενέργεια σχηματισμού πλεγματικών κενών είναι 0.9eV/άτομο. Το ατομικό βάρος και η πυκνότητα του χαλκού είναι 63.5 gr/mol και 8.4 g/cm³, αντίστοιχα.

Απάντηση:

Υπολογίζω πρώτα πλήθος ατόμων ανά μονάδα όγκου μετάλλου

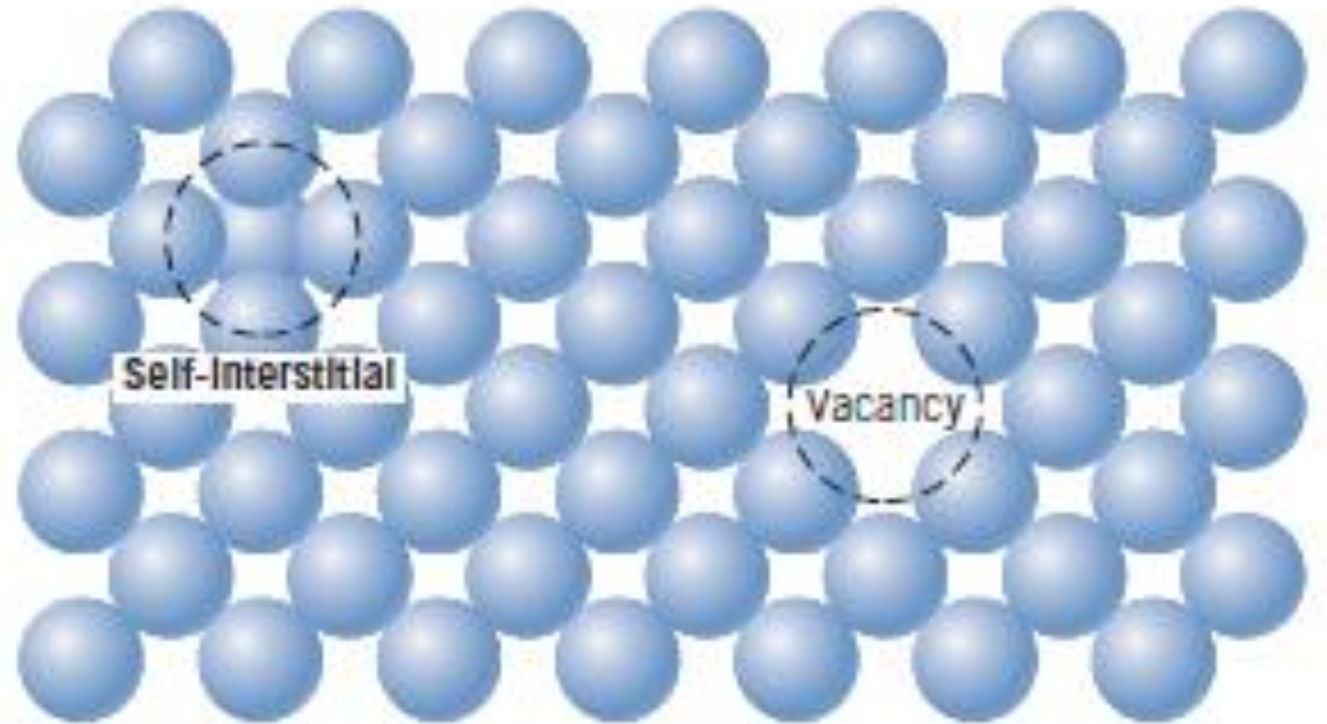
$$N_{\text{Cu}} = \frac{N_A \rho}{A_{\text{Cu}}} = \frac{(6.022 \cdot 10^{23} \text{ ατομα/mol})(8.4 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3})(\frac{10^6 \text{cm}^3}{\text{m}^3})}{63.5 \text{g/mol}} = 8.0 \cdot 10^{28} \text{ ατομα/m}^3$$

Άρα:

$$N_v = N \exp\left(-\frac{Q_v}{kT}\right) = 8.0 \cdot 10^{28} \frac{\text{ατομα}}{\text{m}^3} \exp\left(-\frac{0.9 \text{ eV}}{(8.62 \cdot 10^{-5} \text{ eV})(1273 \text{ K})}\right) = 2.2 \cdot 10^{25} \text{ πλεγματικά κενά/m}^3$$

Αυτοπαρεμβολικά άτομα (Self-Interstitials)

- Άτομο του ίδιου υλικού που καταλαμβάνει μια διαπλεγματική (ενδιάμεση) θέση στο κρυσταλλικό πλέγμα
- Προκαλεί μεγάλες παραμορφώσεις στο πλέγμα γιατί στα μέταλλα ένα άτομο αυτοπαρεμβολής είναι σημαντικά μεγαλύτερο από την διαπλεγματική θέση.
- Είναι πολύ λιγότερο συχνό από τα πλεγματικά κενά.



Προσμίξεις στα Στερεά

❑ Προσμίξεις στα στερεά

Κανένα μέταλλο δεν είναι απόλυτα καθαρό.

Άτομα ξένων στοιχείων υπάρχουν πάντα.

Η προσθήκη προσμίξεων γίνεται συχνά σκόπιμα (κραματοποίηση).

Σκοπός:

Αύξηση αντοχής

Βελτίωση αντοχής στη διάβρωση

Ρύθμιση ηλεκτρικών ιδιοτήτων

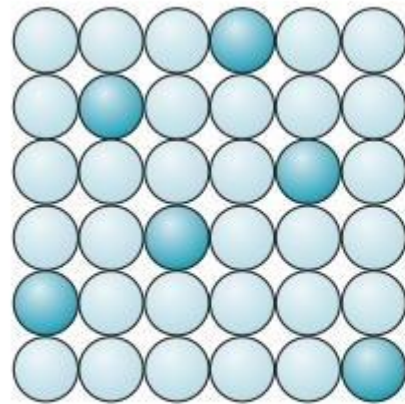
➤ Ο άργυρος τύπου sterling είναι κράμα αποτελούμενο από 92.5% άργυρο και 7.5% χαλκό. Ο καθαρός άργυρος έχει υψηλή αντίσταση σε διάβρωση αλλά είναι πολύ μαλακός. Η κραμάτωσή του με χαλκό ενισχύει σημαντικά την μηχανική αντοχή του.

Ακόμα και χρήση προηγμένων τεχνικών είναι δύσκολο να επιτευχθεί καθαρότητα $> 99.9999\%$ $\rightarrow 10^{22}$ έως 10^{23} άτομα προσμίξεων σε ένα κυβικό μέτρο υλικού.

Στερεό Διάλυμα

- ❑ Η προσθήκη ατόμων πρόσμειξης σε ένα μέταλλο οδηγεί στο σχηματισμό ενός στερεού διαλύματος (solid solution) και/ή σε μια νέα, δεύτερη φάση, ανάλογα:
 - Με τα είδη των προσμείξεων
 - Τη συγκέντρωση των προσμείξεων
 - Τη θερμοκρασία του κράματος
- ❑ Ο όρος **διαλύτης (solvent)** χαρακτηρίζει το υλικό (στοιχείο ή ένωση) που έχει ποσοτικά μεγαλύτερη παρουσία (συγκέντρωση) στο κράμα. Συχνά τα άτομα του διαλύτη αναφέρονται και ως άτομα υποδοχής (host atoms)
- ❑ Ο όρος **διαλυμένη ουσία (solute)** χαρακτηρίζει το υλικό που βρίσκεται σε μικρότερη συγκέντρωση στο κράμα.

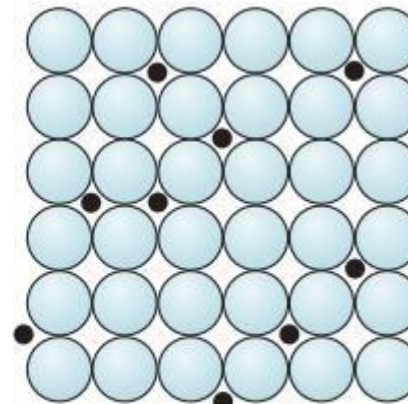
substitutional solid solution



(a)

Η πρόσμειξη αντικαθιστά τον ξενιστή (π.χ. Cu-Ni)

interstitial solid solution



(b)

Η πρόσμειξη καταλαμβάνει τα κενά ανάμεσα στα άτομα (π.χ. Fe-C)

Στερεό Διάλυμα

Στερεό Διάλυμα

Δημιουργείται όταν τα άτομα διαλύονται στο κρυσταλλικό πλέγμα χωρίς να αλλάζει η δομή.

Το υλικό παραμένει ομογενές.

Τα άτομα πρόσμειξης διαχέονται τυχαία και ομοιόμορφα εντός του στερεού.

Όπως όταν αναμιγνύονται δύο υγρά τα οποία είναι διαλυτά το ένα στο άλλο (π.χ. νερό με αλκοόλη), παράγεται ένα υγρό διάλυμα μέσω της ανάμειξης των μορίων και η σύσταση του εξ ολοκλήρου ομοιογενής.

Υπάρχουν δύο τύποι:

- **Υποκατάστατο στερεό διάλυμα**
- **Ενδιάμεσο στερεό διάλυμα**

Στερεό Διάλυμα

- ❑ Παράγοντες που καθορίζουν τον βαθμό στο οποίο τα άτομα της διαλυμένης ουσίας διαλύονται στον διαλύτη (κανόνες Hume-Rothery)
- **Παράγοντας ατομικού μεγέθους** – η διαφορά στις ατομικές ακτίνες μεταξύ των δύο ατομικών ειδών να είναι $\pm 15\%$ αλλιώς θα δημιουργήσουν σημαντικές παραμορφώσεις στο πλέγμα και θα σχηματιστεί μια νέα φάση.
- **Παράγοντας κρυσταλλικής δομής** – διαλύτης και διαλυμένη ουσία πρέπει να έχουν την ίδια κρυσταλλική δομή.
- **Παράγοντας ηλεκτραρνητικότητας** – όσο πιο ηλεκτροθετικό είναι το ένα στοιχείο και όσο πιο ηλεκτραρνητικό το άλλο, τόσο μεγαλύτερη η πιθανότητα σχηματισμού διαμεταλλικής ένωσης αντί για στερεό διάλυμα υποκατάστασης.
- **Παράγοντας σθένους**- ένα μέταλλο έχει μεγαλύτερη τάση να διαλύσει κάποιο άλλο μέταλλο υψηλότερου σθένους.

Παράδειγμα: Cu–Ni (πλήρης διαλυτότητα)

Στερεό Διάλυμα

❑ Στα στερεά διαλύματα που σχηματίζονται από ατέλειες παρεμβολής, τα άτομα πρόσμειξης γεμίζουν τα κενά μεταξύ των ατόμων του διαλύτη.

❑ Δύο τύποι θέσεων παρεμβολής → Τετραεδρικές και Οκταεδρικές Θέσεις

Σε FCC και BCC υπάρχουν:

- Τετραεδρικές θέσεις (συντονισμός 4)

- Οκταεδρικές θέσεις (συντονισμός 6)

Οι μεταλλικές δομές έχουν υψηλό βαθμό συσκευασίας,

άρα οι ενδιάμεσες θέσεις είναι μικρές.

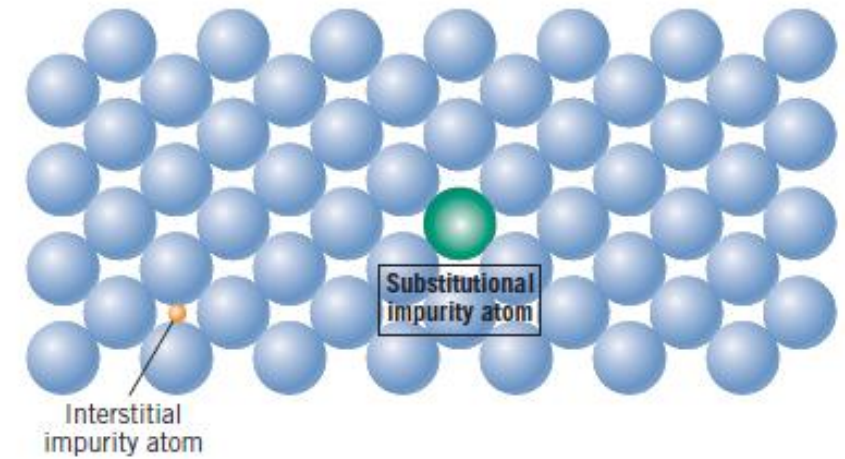
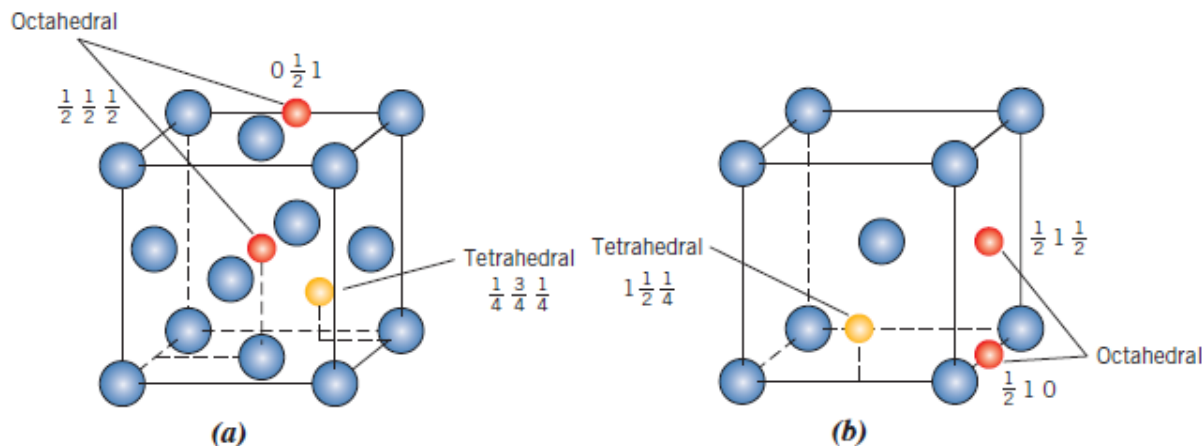


Figure 4.2 Two-dimensional schematic representations of substitutional and interstitial impurity atoms. (Adapted from W. G. Moffatt, G. W. Pearsall, and J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, *Structure*, John Wiley & Sons, 1964. Reproduced with permission of Janet M. Moffatt.)

Figure 4.3 Locations of tetrahedral and octahedral interstitial sites within (a) FCC and (b) BCC unit cells.



Στερεό Διάλυμα

- **Άσκηση:** Είναι δυνατόν να σχηματιστεί στερεό διάλυμα με τρία ή περισσότερα στοιχεία? Αιτιολογήστε την απάντησης σας.
- **Άσκηση:** Εξηγήστε γιατί μπορεί να υπάρξει πλήρης διαλυτότητα σε στερεά διαλύματα αντικατάστασης, αλλά όχι σε στερεά διαλύματα παρεμβολής?

Στερεό Διάλυμα

Άσκηση: Είναι δυνατόν να σχηματιστεί στερεό διάλυμα με τρία ή περισσότερα στοιχεία? Αιτιολογήστε την απάντησης σας.

Απάντηση:

Ναι μπορεί να σχηματιστεί στερεό διάλυμα με τρία ή περισσότερα στοιχεία αν έχουν παρόμοια ιοντική ακτίνα, ίδια κρυσταλλική δομή, παρόμοια ηλεκτραρνητικότητα και σθένος, τότε μπορεί να διαλυθεί στο πλέγμα του ξενιστή.

Άσκηση: Εξηγήστε γιατί μπορεί να υπάρξει πλήρης διαλυτότητα σε στερεά διαλύματα αντικατάστασης, αλλά όχι σε στερεά διαλύματα παρεμβολής?

Απάντηση:

Στα στερεά διαλύματα αντικατάστασης, εάν τα άτομα της πρόσμειξης έχουν παρόμοια ατομική ακτίνα και ίδια δομή, μπορούν να αντικαθιστούν το ένα το άλλο χωρίς να εισάγονται παραμορφώσεις στο πλέγμα. Όμως στα στερεά διαλύματα παρεμβολής τα άτομα της πρόσμειξης καταλαμβάνουν τις ενδιάμεσες κενές θέσεις του πλέγματος. Άρα μόνο πολύ μικρά άτομα μπορούν να χωρέσουν και η συγκέντρωση είναι περιορισμένη.

Γι' αυτό δεν είναι δυνατή η πλήρης διαλυτότητα στα ενδιάμεσα στερεά διαλύματα.

Στερεό Διάλυμα

Άσκηση: Στον παρακάτω πίνακα δίνονται η ατομική ακτίνα, η κρυσταλλική δομή, η ηλεκτραρνητικότητα και το πιο κοινό σθένος για διάφορα στοιχεία. Για τα μη μεταλλικά αναφέρεται μόνο η ατομική ακτίνα.

Ποιο από τα παρακάτω θα περιμένατε να σχηματίσουν με το χαλκό τα ακόλουθα:

- (α) ένα στερεό διάλυμα αντικατάστασης με πλήρη διαλυτότητα?
- (β) ένα στερεό διάλυμα με μη πλήρη διαλυτότητα?
- (γ) ένα διαπλεγματικό στερεό διάλυμα

<i>Element</i>	<i>Atomic Radius (nm)</i>	<i>Crystal Structure</i>	<i>Electro-negativity</i>	<i>Valence</i>
Cu	0.1278	FCC	1.9	+2
C	0.071			
H	0.046			
O	0.060			
Ag	0.1445	FCC	1.9	+1
Al	0.1431	FCC	1.5	+3
Co	0.1253	HCP	1.8	+2
Cr	0.1249	BCC	1.6	+3
Fe	0.1241	BCC	1.8	+2
Ni	0.1246	FCC	1.8	+2
Pd	0.1376	FCC	2.2	+2
Pt	0.1387	FCC	2.2	+2
Zn	0.1332	HCP	1.6	+2

Στερεό Διάλυμα

Απάντηση:

$$A_{\text{Cu}} = 0.1278 \text{ nm}$$

Δομή: FCC

Ηλεκτραρνητικότητα: 1.9

Σθένος: +2

(α) στερεό διάλυμα πλήρης διαλυτότητας

Διαφορά ακτίνας < 15%

Ίδια κρυσταλλική δομή (FCC)

Παρόμοια ηλεκτραρνητικότητα

Παρόμοιο σθένος

Άρα Ni

$$A_{\text{Ni}} = 0.1246 \text{ nm (διαφορά } \sim 2.5\%)$$

Δομή: FCC

Ηλεκτραρνητικότητα: 1.8

Σθένος: +2

✓ Πλήρης διαλυτότητα

<i>Element</i>	<i>Atomic Radius (nm)</i>	<i>Crystal Structure</i>	<i>Electro-negativity</i>	<i>Valence</i>
Cu	0.1278	FCC	1.9	+2
C	0.071			
H	0.046			
O	0.060			
Ag	0.1445	FCC	1.9	+1
Al	0.1431	FCC	1.5	+3
Co	0.1253	HCP	1.8	+2
Cr	0.1249	BCC	1.6	+3
Fe	0.1241	BCC	1.8	+2
Ni	0.1246	FCC	1.8	+2
Pd	0.1376	FCC	2.2	+2
Pt	0.1387	FCC	2.2	+2
Zn	0.1332	HCP	1.6	+2

Στερεό Διάλυμα

Απάντηση:

$A_{Cu} = 0.1278 \text{ nm}$

Δομή: FCC

Ηλεκτραρνητικότητα: 1.9

Σθένος: +2

(β) στερεό διάλυμα μη πλήρης διαλυτότητας

Υποκατάστατο - Στοιχεία με διαφορετική δομή ή σθένος

Ag, Al, Pd, Pt, Zn (HCP → διαφορετική δομή), Co (HCP), Cr (BCC),

Fe (BCC)

(γ) διαπλεγματοειδές στερεό διάλυμα

Για άτομα παρεμβολής:

πολύ μικρή ακτίνα

να χωρά σε τετραεδρικές/οκταεδρικές θέσεις

Άρα:

C (0.071 nm)

H (0.046 nm)

O (0.060 nm)

<i>Element</i>	<i>Atomic Radius (nm)</i>	<i>Crystal Structure</i>	<i>Electro-negativity</i>	<i>Valence</i>
Cu	0.1278	FCC	1.9	+2
C	0.071			
H	0.046			
O	0.060			
Ag	0.1445	FCC	1.9	+1
Al	0.1431	FCC	1.5	+3
Co	0.1253	HCP	1.8	+2
Cr	0.1249	BCC	1.6	+3
Fe	0.1241	BCC	1.8	+2
Ni	0.1246	FCC	1.8	+2
Pd	0.1376	FCC	2.2	+2
Pt	0.1387	FCC	2.2	+2
Zn	0.1332	HCP	1.6	+2

Προσδιορισμός Σύστασης

❑ Ποσοστό κατά βάρος (wt%)

$$C_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \times 100$$

- $m_1, m_2 =$ μάζες στοιχείων

❑ Μετατροπή από wt% σε at%

$$C'_1 = \frac{C_1 A_2}{C_1 A_2 + C_2 A_1} \times 100$$

$$C'_2 = \frac{C_2 A_1}{C_1 A_2 + C_2 A_1} \times 100$$

❑ Ποσοστό κατά άτομο (at%)

$$C'_1 = \frac{n_{m1}}{n_{m1} + n_{m2}} \times 100$$

$$n_{m1} = \frac{m'_1}{A_1}$$

- $A =$ ατομικό βάρος

❑ Μετατροπή από at% σε wt%

$$C_1 = \frac{C'_1 A_1}{C'_1 A_1 + C'_2 A_2} \times 100$$

$$C_2 = \frac{C'_2 A_2}{C'_1 A_1 + C'_2 A_2} \times 100$$

Ισχύει: $C_1 + C_2 = 100$

$C_1 + C_2' = 100$

Προσδιορισμός Σύστασης

Υπολογισμός της πυκνότητας,
κράμα δύο στοιχείων

$$\rho_{\text{ave}} = \frac{100}{\frac{C_1}{\rho_1} + \frac{C_2}{\rho_2}}$$

$$\rho_{\text{ave}} = \frac{C'_1 A_1 + C'_2 A_2}{\frac{C'_1 A_1}{\rho_1} + \frac{C'_2 A_2}{\rho_2}}$$

Υπολογισμός του ατομικού
βάρους κράμα δύο στοιχείων

$$A_{\text{ave}} = \frac{100}{\frac{C_1}{A_1} + \frac{C_2}{A_2}}$$

$$A_{\text{ave}} = \frac{C'_1 A_1 + C'_2 A_2}{100}$$

Προσδιορισμός Σύστασης

Άσκηση: Προσδιορίστε την ποσοστιαία κατά άτομο σύσταση ενός κράματος το οποίο αποτελείται από 97% κ.β. αλουμίνιο και 3% κ.β. χαλκό.

Απάντηση:

$$C_{Al} = 97$$

$$C_{Cu} = 3$$

$$A_{Al} = 26.98 \text{ g/mol}$$

$$A_{Cu} = 63.55 \text{ g/mol}$$

$$C'_1 = \frac{C_1 A_2}{C_1 A_2 + C_2 A_1} \times 100$$

$$C'_2 = \frac{C_2 A_1}{C_1 A_2 + C_2 A_1} \times 100$$

Υπολογισμός at% Al

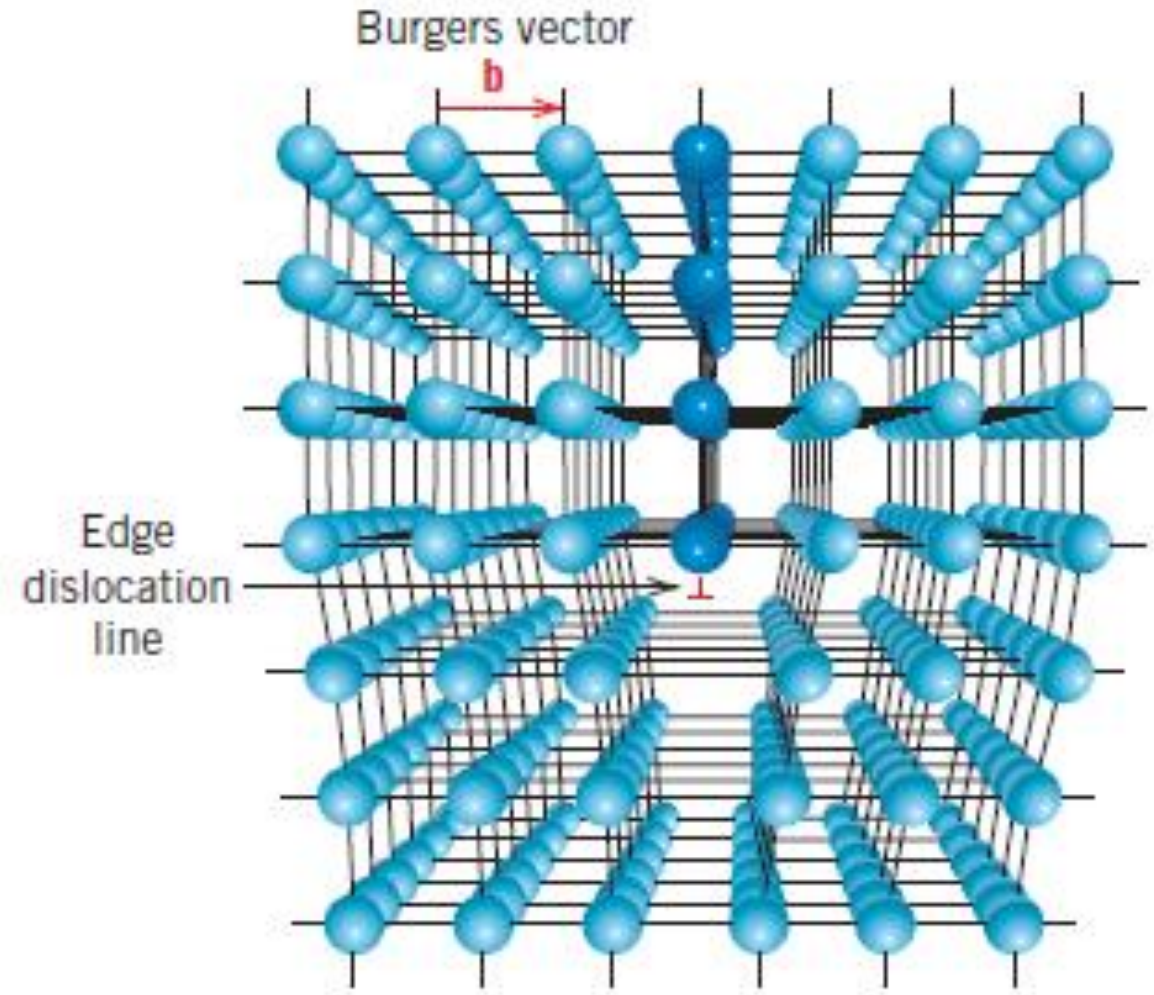
$$C'_{Al} = \frac{(97)(63.55 \text{ g/mol})}{(97)(63.55 \text{ g/mol}) + (3)(26.98 \text{ g/mol})} \times 100 = 98.7 \text{ at\%}$$

Υπολογισμός at% Cu

$$C'_{Cu} = \frac{(3)(26.98 \text{ g/mol})}{(3)(26.98 \text{ g/mol}) + (97)(63.55 \text{ g/mol})} \times 100 = 1.30 \text{ at\%}$$

Γραμμικές Ατέλειες – Διαταραχές (Dislocations)

- Οι διαταραχές είναι μονοδιάστατες ατέλειες γύρω από τις οποίες τα άτομα δεν είναι σωστά ευθυγραμμισμένα.
- Γύρω από αυτήν, τα άτομα δεν βρίσκονται στις ιδανικές τους θέσεις.
- Δημιουργεί τοπική παραμόρφωση του πλέγματος.
- Παίζει καθοριστικό ρόλο στην πλαστική παραμόρφωση.



Γραμμικές Ατέλειες – Διαταραχές (Dislocations)

□ Διαταραχή ακμής (Edge Dislocation)

Προκύπτει από την εισαγωγή ενός επιπλέον ημι-επιπέδου ατόμων.

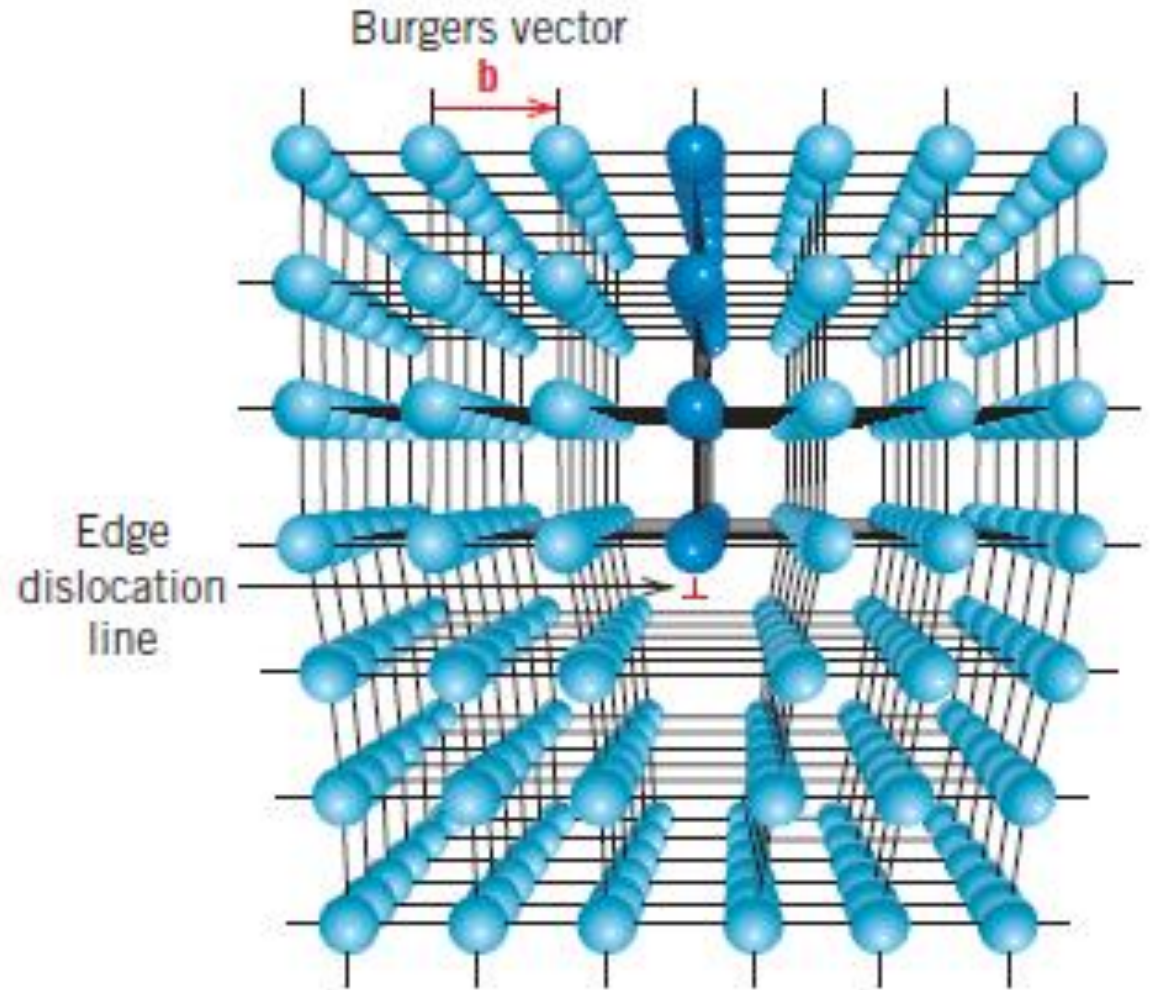
Η γραμμή όπου τελειώνει ονομάζεται γραμμή διαταραχής.

Τα άτομα πάνω από την γραμμή διαταραχής συμπιέζονται μεταξύ τους

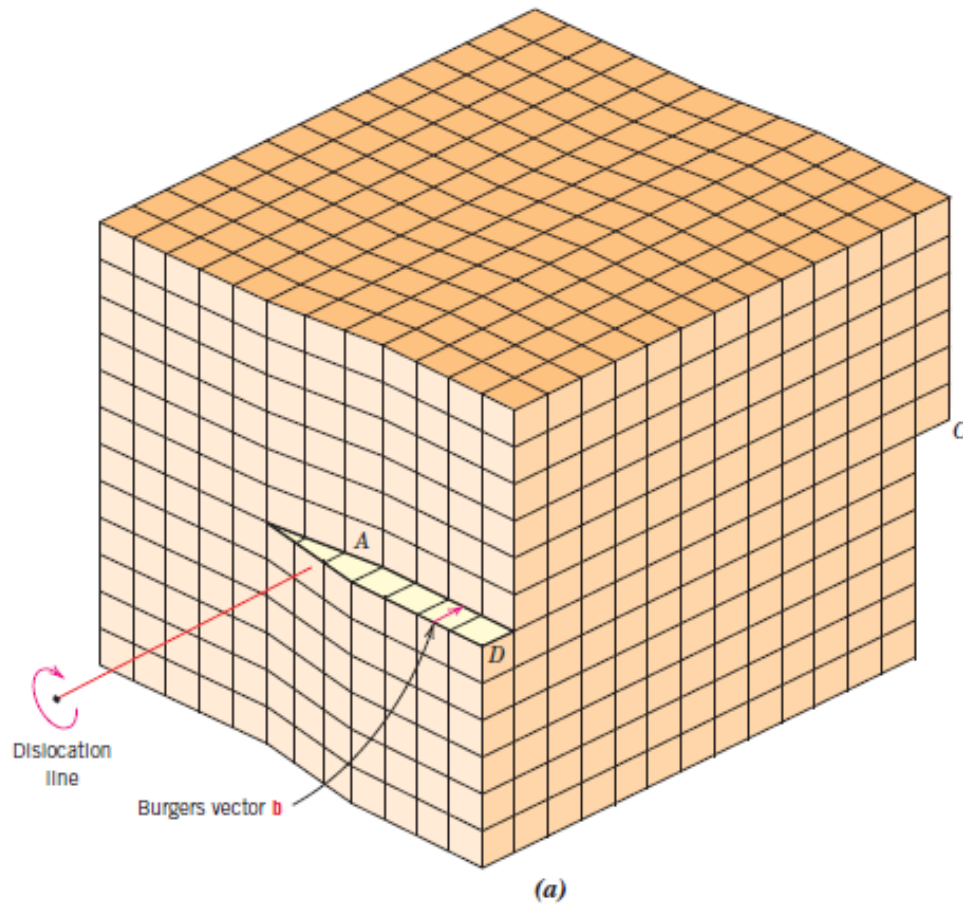
Τα άτομα κατώ από την γραμμή διαταραχής τείνουν να απομακρυνθούν το ένα με το άλλο

Η παραμόρφωση μειώνεται με την απόσταση από τη γραμμή.

• Συμβολισμός διαταραχής ακμής και θέσης: \perp



Γραμμικές Ατέλειες – Διαταραχές (Dislocations)



□ Ελικοειδής Διαταραχή (Screw Dislocation)

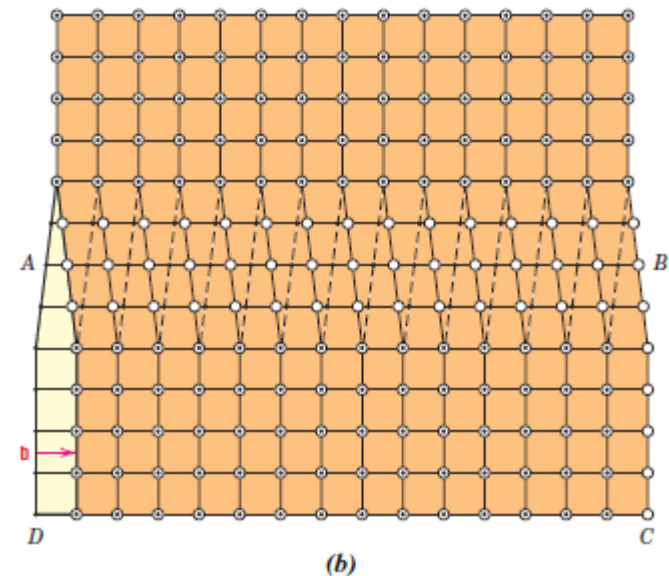
Δημιουργείται από διατμητική τάση (είναι η τάση που προσπαθεί να γλιστρήσει ένα επίπεδο ατόμων πάνω σε ένα άλλο).

Το ένα τμήμα του κρυστάλλου μετατοπίζεται κατά μία ατομική απόσταση προς τα δεξιά σε σχέση με το αντίστοιχο κάτω τμήμα.

Δημιουργείται ελικοειδής (σπειροειδής) διαμόρφωση των ατομικών επιπέδων.

Η γραμμή διαταραχής είναι παράλληλη στη διεύθυνση ολίσθησης.

- AB γραμμή διαταραχής
- Συμβολισμός: ζ



Γραμμικές Ατέλειες – Διαταραχές (Dislocations)

Διάνυσμα Burgers (b)

Περιγράφει το μέγεθος και τη διεύθυνση της πλεγματικής παραμόρφωσης. Είναι χαρακτηριστικό κάθε διαταραχής.

Για διαταραχή ακμής:

Το b είναι κάθετο στη γραμμή διαταραχής.

Για ελικοειδή διαταραχή :

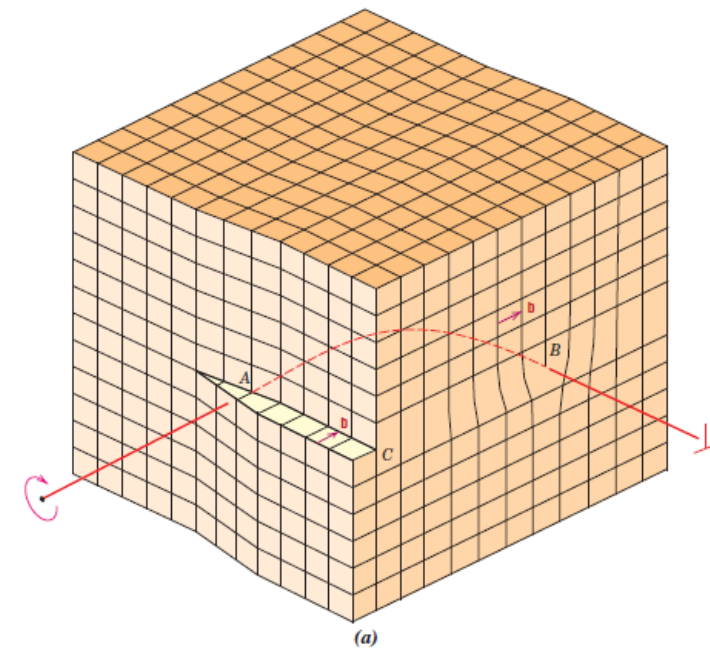
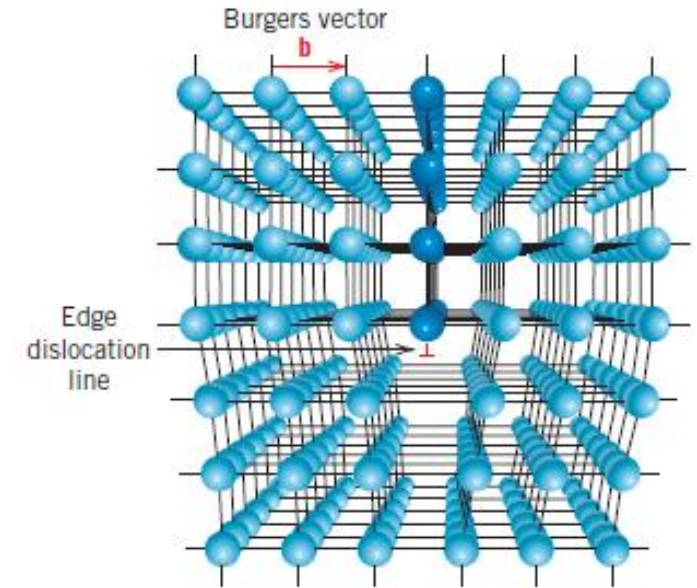
Το b είναι παράλληλο στη γραμμή διαταραχής.

Σε μικτή:

Δεν είναι ούτε κάθετο ούτε παράλληλο.

Σε μέταλλα:

Το διάνυσμα Burgers δείχνει προς μια κρυσταλλογραφική διεύθυνση μέγιστης πυκνότητας και το μέτρο του είναι στην τάξη της διατομικής απόστασης.



Διεπιφανειακές Ατέλειες

❑ Διεπιφανειακές Ατέλειες

Είναι ατέλειες δύο διαστάσεων.

Διαχωρίζουν περιοχές διαφορετικού προσανατολισμού ή φάσης.

Περιλαμβάνουν:

Εξωτερικές επιφάνειες

Όρια κόκκων

Όρια φάσεων

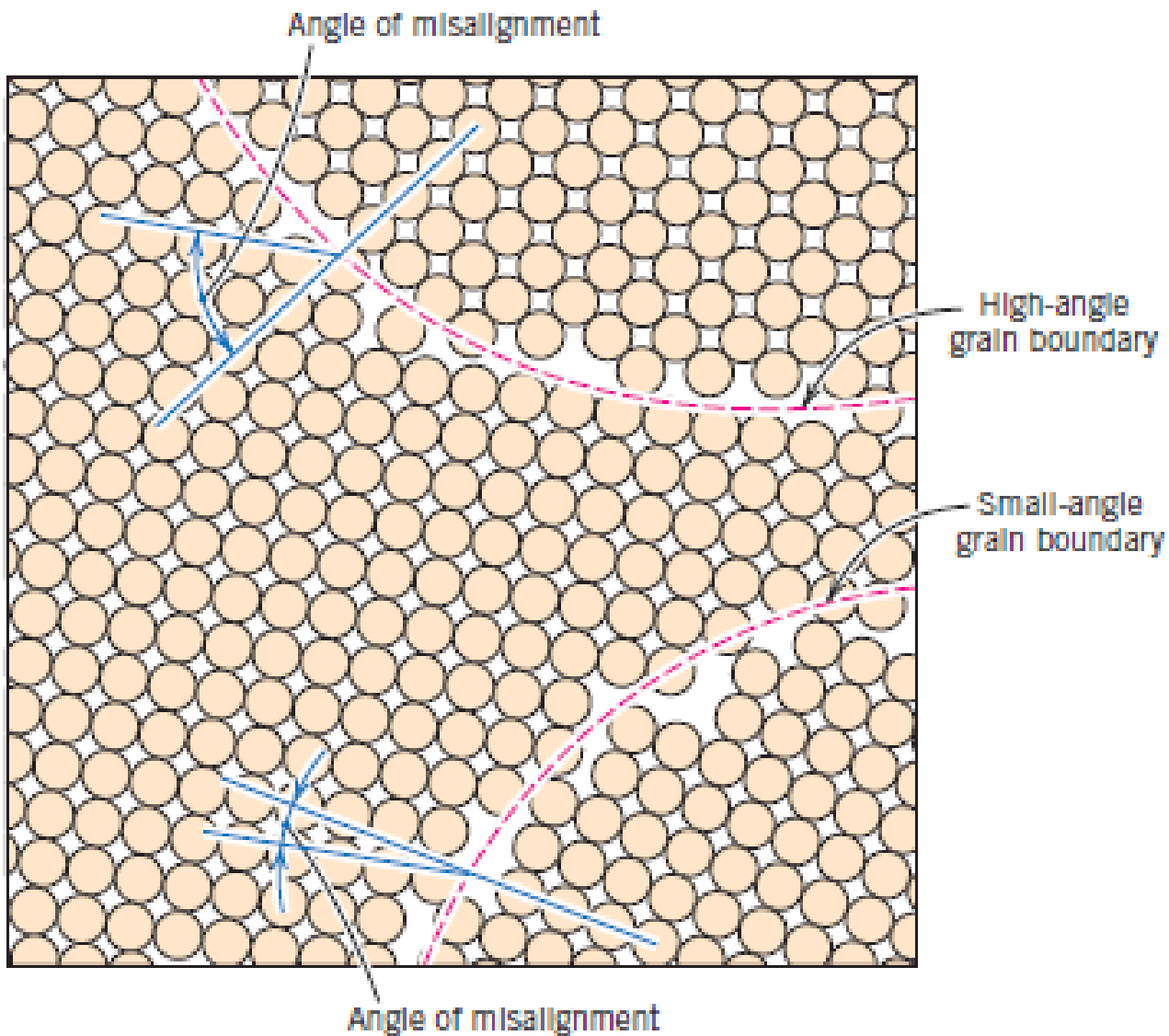
Όρια διδύμων

Σφάλματα επιστοίβασης

□ Εξωτερική επιφάνεια

- Εκεί τερματίζεται το κρυσταλλικό πλέγμα.
- Τα επιφανειακά άτομα δεν ενώνονται μέσω δεσμών με τον μέγιστο πλησιέστερο αριθμό γειτόνων → βρίσκονται σε υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση.
- Η ύπαρξη μη συμπληρωμένων δεσμών → ανάπτυξη επιφανειακής ενέργειας (J/m^2).
- Τα υλικά τείνουν να ελαχιστοποιούν την επιφανειακή τους ενέργεια.

Όρια κόκκων



Όρια κόκκων (Grain Boundaries)

- Διαχωρίζουν κρυστάλλους με διαφορετικό προσανατολισμό.
- Είναι περιοχές ατομικής αναντιστοιχίας και υψηλής ενέργειας.

Η μεταβολή προσανατολισμού λέγεται **γωνία ασυμφωνίας**.

Υπάρχουν:

- Μικρής γωνίας όρια
- Μεγάλης γωνίας όρια

Ιδιότητες ορίων κόκκων

Τα άτομα είναι λιγότερο κανονικά διατεταγμένα.

Υπάρχει ενέργεια ορίου κόκκου.

Αυξάνει με τη γωνία ασυμφωνίας.

Τα όρια είναι πιο χημικά δραστικά.

Οι προσμίξεις τείνουν να συγκεντρώνονται εκεί.

Όρια φάσεων

□ Όρια φάσεων

- Υπάρχουν σε πολυφασικά υλικά.
- Διαχωρίζουν διαφορετικές φάσεις.
- Κάθε φάση έχει διαφορετικές ιδιότητες.
- Παίζουν σημαντικό ρόλο στις μηχανικές ιδιότητες.

□ Όρια διδυμιών (Twin Boundaries)

Διδυμία είναι ένας τύπος ατέλειας που παρατηρείται εκατέρωθεν ορίων κόκκων και χαρακτηρίζεται από ειδική πλεγματική συμμετρία → Υπάρχει συμμετρία κατοπτρισμού ως προς το όριο.

Τα άτομα στη μία πλευρά είναι κατοπτρικές εικόνες της άλλης.

Προκύπτουν είτε από διατμητικές δυνάμεις (μηχανικές διδυμίες) είτε από θερμική κατεργασία ανόπτησης (διδυμίες ανόπτησης).

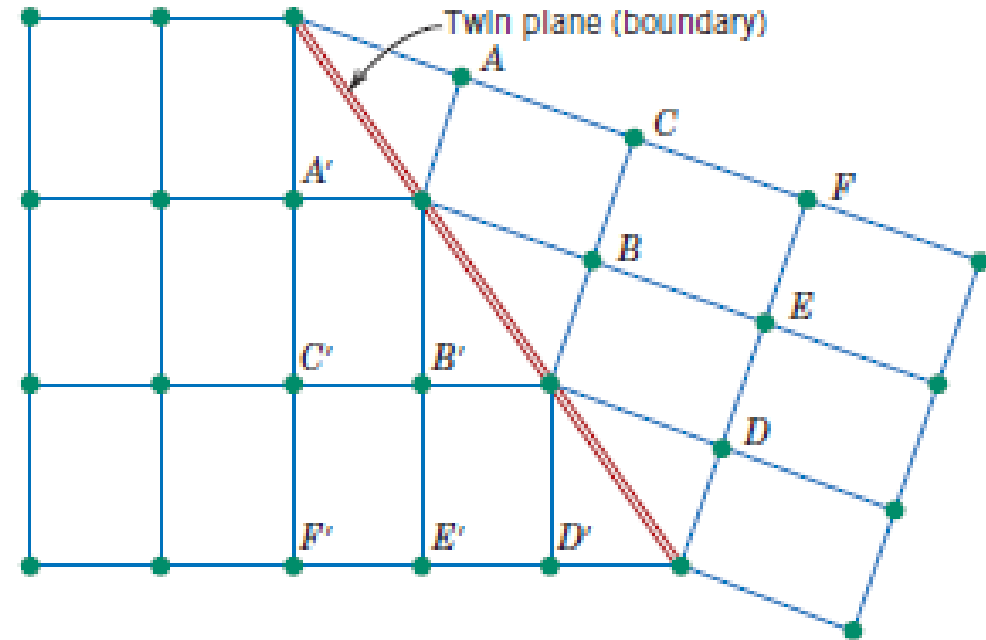


Figure 4.10 Schematic diagram showing a twin plane or boundary and the adjacent atom positions (colored circles). Atoms labeled with corresponding primed and unprimed letters (e.g., A and A') reside in mirror-imaged positions across the twin boundary.

Εφαρμογή: Καταλύτες και Επιφανειακές Ατέλειες

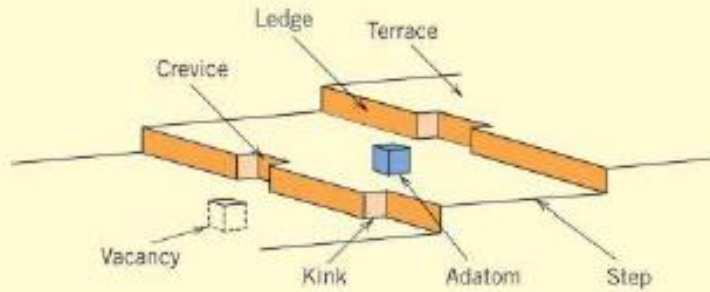


Figure 4.11 Schematic representations of surface defects that are potential adsorption sites for catalysis. Individual atom sites are represented as cubes.

Καταλύτης

Ουσία που αυξάνει την ταχύτητα αντίδρασης.

Δεν καταναλώνεται στην αντίδραση.

Συνήθως στερεό υλικό.

Τα μόρια προσροφώνται στην επιφάνειά του καταλύτη.

Ρόλος επιφανειακών ατελειών

Οι θέσεις προσρόφησης βρίσκονται συχνά σε:

Ακμές (edges)

Βαθμίδες (steps)

Αναβαθμίδες (terraces)

Κενά

Adatoms (άτομο που βρίσκεται προσροφημένο πάνω στην επιφάνεια ενός κρυστάλλου)

Οι θέσεις αυτές έχουν υψηλή ενέργεια και μεγάλη δραστηριότητα.

Καταλυτικοί μετατροπείς αυτοκινήτων

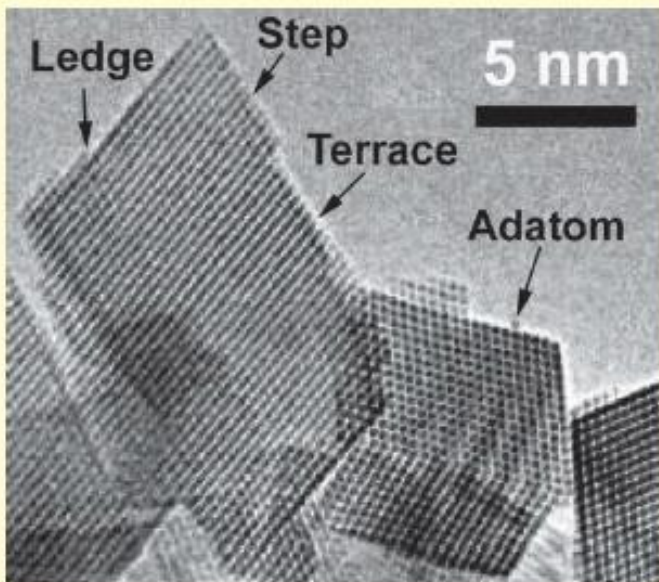
Μειώνουν εκπομπές CO, NO_x και υδρογονανθράκων.

Τα NO_x διασπώνται σε N και O.

Το CO οξειδώνεται σε CO₂.

Οι υδρογονάνθρακες οξειδώνονται σε CO₂ και H₂O.

Οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα σε επιφανειακές ατέλειες.



Μικροσκοπική Εξέταση

❑ Σε πολλές περιπτώσεις είναι απαραίτητο να εξετάσουμε:

- τη δομή ενός υλικού
- τις ατέλειες που επηρεάζουν τις ιδιότητές του

Ορισμένα χαρακτηριστικά είναι μακροσκοπικά (φαίνονται με γυμνό μάτι).

Τα περισσότερα όμως είναι μικροσκοπικά και απαιτούν μικροσκόπιο.

❑ Μικροδομή (Microstructure)

Η μικροδομή περιλαμβάνει:

- Μέγεθος κόκκων
- Σχήμα κόκκων
- Κατανομή φάσεων
- Ατέλειες

Τα χαρακτηριστικά αυτά επηρεάζουν άμεσα τις μηχανικές και φυσικές ιδιότητες.

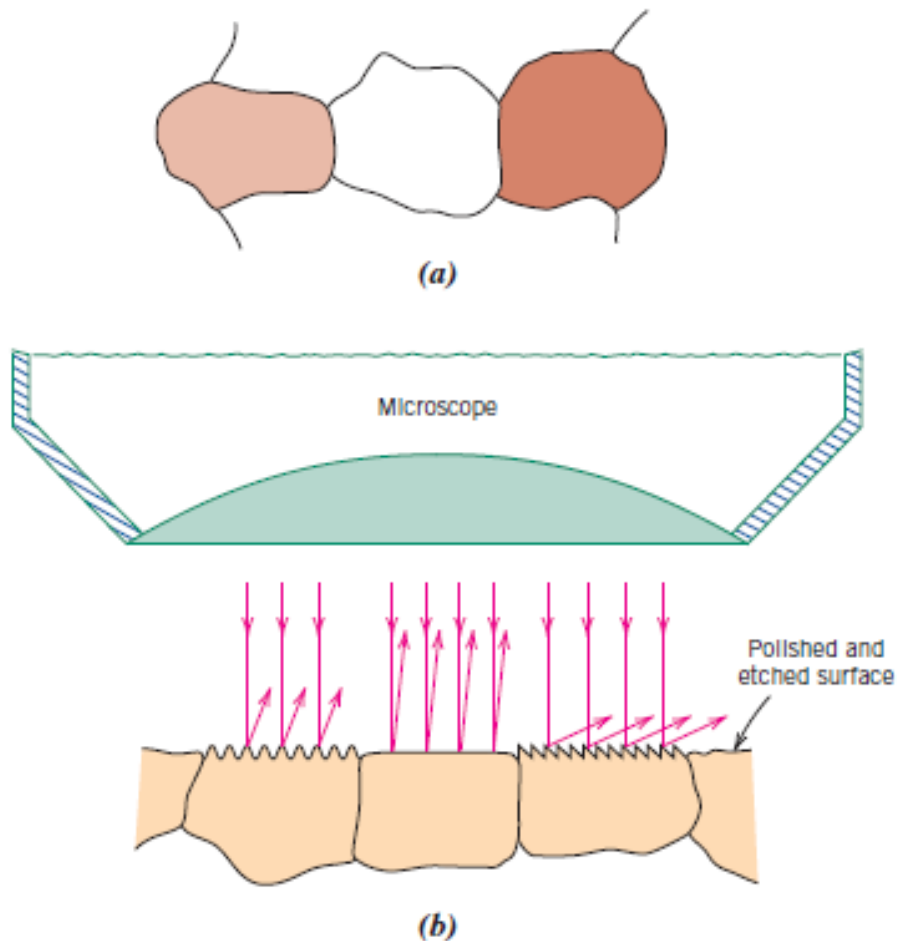
❑ Τύποι μικροσκοπίων

Στη μελέτη υλικών χρησιμοποιούνται:

- Οπτικά μικροσκόπια
- Ηλεκτρονικά μικροσκόπια
- Μικροσκόπια σάρωσης ανιχνευτή (SPM)

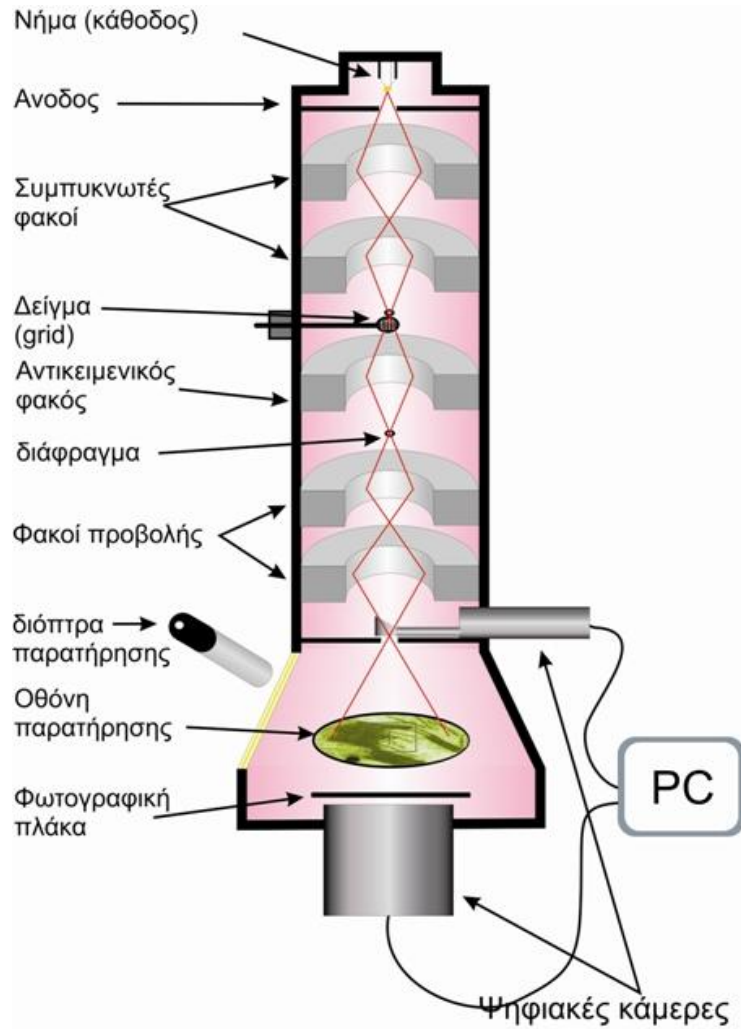
Η εικόνα που λαμβάνεται ονομάζεται φωτομικρογραφία (photomicrograph).

Οπτική Μικροσκοπία



- Χρήσιμη για παρατήρηση κόκκων σε κλίμακα μικρομέτρων
- (~ x2000 μεγέθυνση)
- Απαιτείται λείανση και χημική προσβολή (etching) της επιφάνειας για να αποκαλυφθούν τα άρια κόκκων.
- Μετά τη χημική προσβολή τα όρια εμφανίζονται ως σκούρες γραμμές. Οφείλεται στη διαφορετική ανάκλαση φωτός

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία



Η οπτική μικροσκοπία έχει όριο μεγέθυνσης $\sim x2000$.

Για μικρότερα χαρακτηριστικά χρησιμοποιούμε δέσμη ηλεκτρονίων.

Τα ηλεκτρόνια έχουν πολύ μικρό μήκος κύματος \rightarrow υψηλή διακριτική ικανότητα.

Transmission Electron Microscope (TEM)

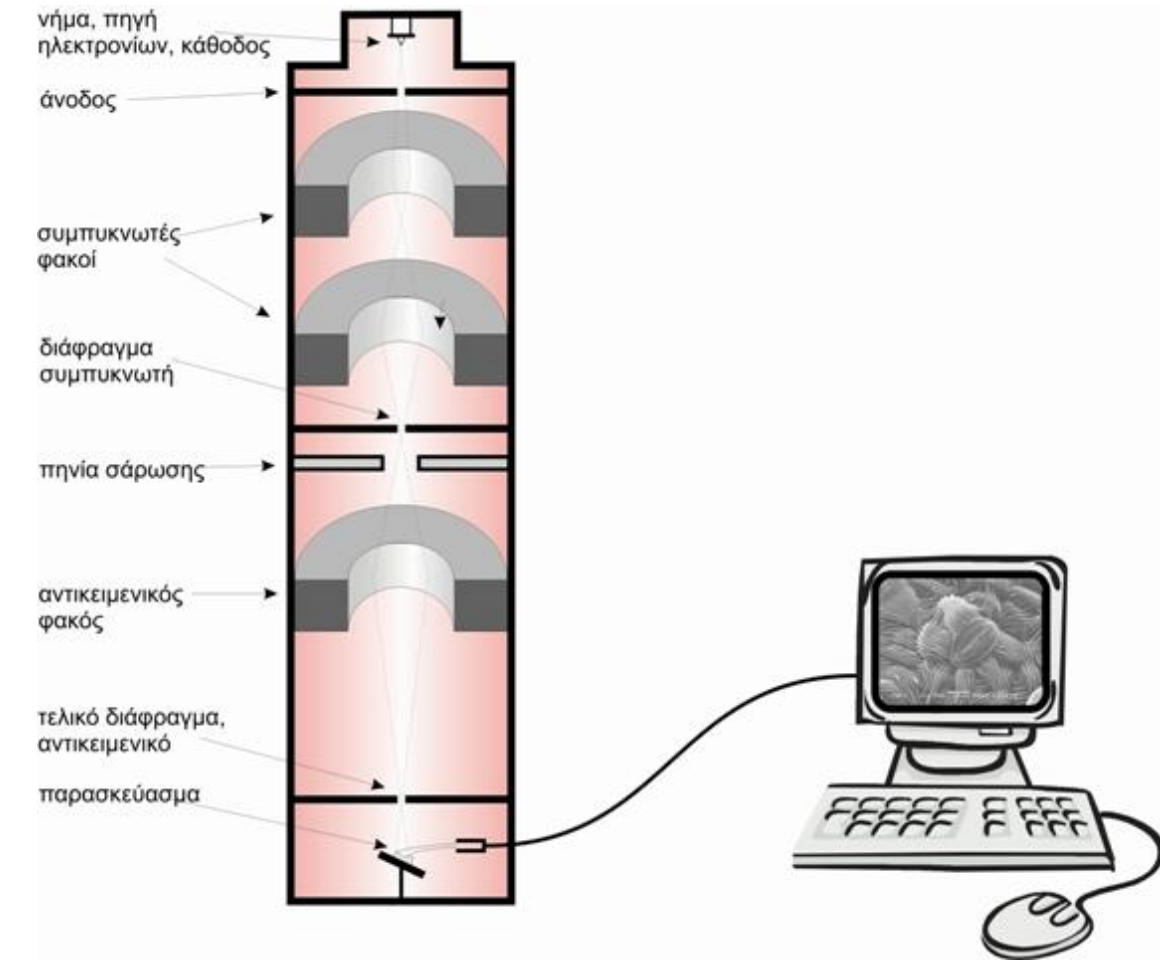
Η δέσμη ηλεκτρονίων περνά μέσα από πολύ λεπτό δείγμα.

Η εικόνα σχηματίζεται από σκέδαση και περίθλαση.

Επιτυγχάνονται μεγεθύνσεις έως $\sim x1.000.000$.

Χρησιμοποιείται για μελέτη διαταραχών.

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία



SEM – Μικροσκόπιο Σάρωσης

Scanning Electron Microscope (SEM)

Η επιφάνεια σαρώνεται με δέσμη ηλεκτρονίων.

Ανιχνεύονται ανακλώμενα ηλεκτρόνια.

Δίνει μορφολογία επιφάνειας.

Μεγέθυνση έως $>50.000\times$.

Μεγάλο βάθος πεδίου.

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία

SPM – Μικροσκόπια Σάρωσης Ανιχνευτή Scanning Probe Microscopy (SPM)

Δεν χρησιμοποιεί φως ή ηλεκτρόνια.

Χρησιμοποιεί πολύ αιχμηρή ακίδα που σαρώνει την επιφάνεια.

Πλεονεκτήματα:

- Ανάλυση σε νανοκλίμακα ($\sim \times 10^9$ μεγέθυνση)
- Τρισδιάστατη απεικόνιση
- Δυνατότητα λειτουργίας σε αέρα ή υγρό

Η ακίδα στο SPM είναι συνήθως από πυρίτιο (Si) ή νιτρίδιο του πυριτίου (Si_3N_4).

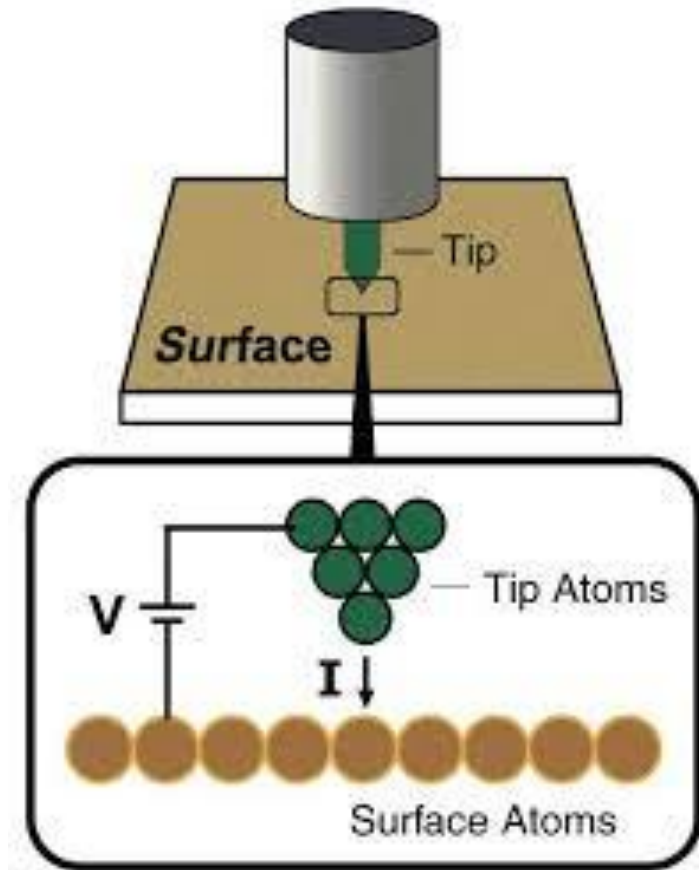
Επιλέγονται γιατί είναι:

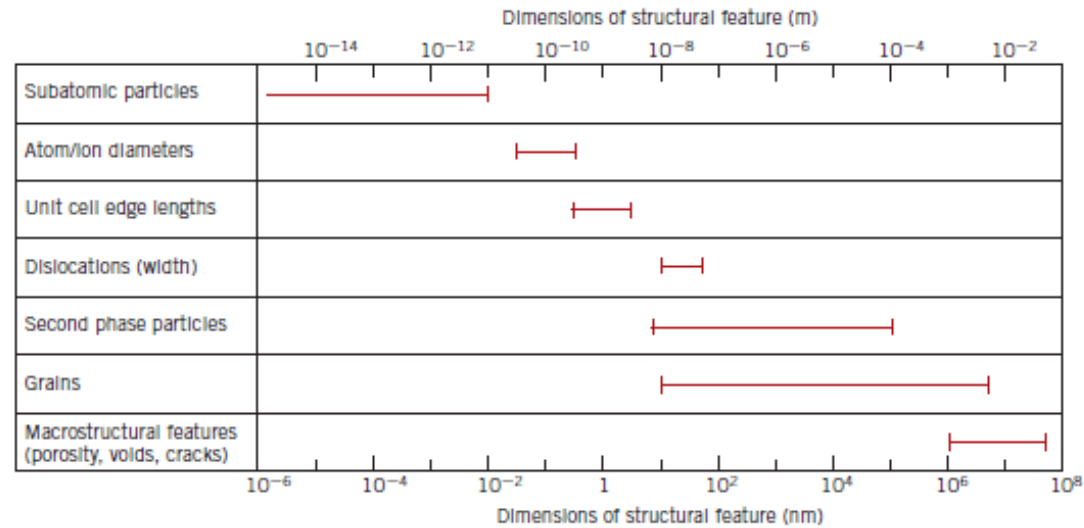
πολύ σκληρά

πολύ αιχμηρά (ακτίνα λίγων nm)

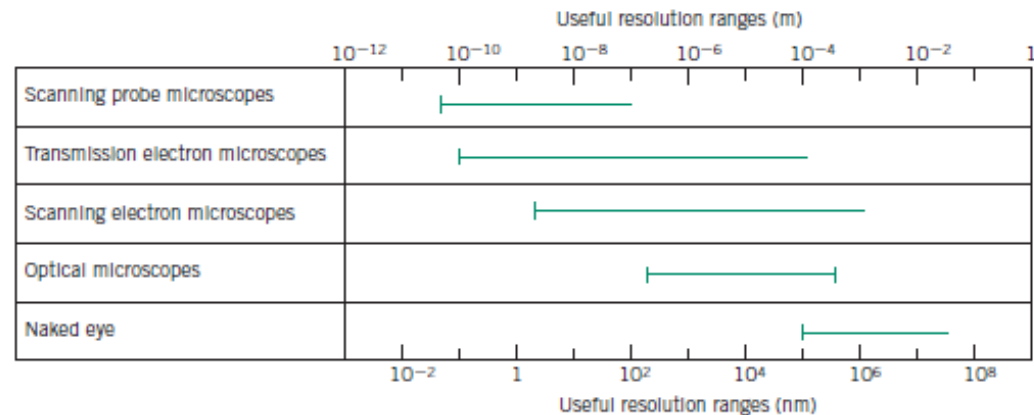
ανθεκτικά στη φθορά

Δείχνει το σχήμα και τη μορφολογία της επιφάνειας σε νανοκλίμακα.





(a)



(b)

Figure 4.16 (a) Bar chart showing size ranges for several structural features found in materials. (b) Bar chart showing the useful resolution ranges for four microscopic techniques discussed in this chapter, in addition to the naked eye.

(Courtesy of Prof. Sidnei Paciornik, DCMM PUC-Rio, Rio de Janeiro, Brazil, and Prof. Carlos Pérez Bergmann, Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brazil.)

Σημειακές Ατέλειες

Άσκηση: Να υπολογιστεί η ενέργεια ενεργοποίησης για τον σχηματισμό κενών για το αλουμίνιο, δεδομένου ότι ο αριθμός κενών σε ισορροπία στους 500°C (773 K) είναι $7.55 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$. Δίνονται $A_{\text{Al}} = 26.98 \text{ g/mol}$ και πυκνότητα αλουμινίου στους 500°C, $\rho = 2.62 \text{ g/cm}^3$.

Απάντηση:

$$N = \frac{N_A \cdot \rho}{A_{\text{Al}}} = \frac{(6.022 \cdot 10^{23} \text{ ατομα/mol})(2.62 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3})}{26.98 \text{ g/mol}} = 5.85 \cdot 10^{22} \text{ ατομα/cm}^3 = 5.85 \cdot 10^{28} \text{ ατομα/m}^3$$

$$\ln(N_v) = \ln N - \frac{Q}{kT} \rightarrow \ln(N_v) - \ln(N) = -\frac{Q}{kT} \rightarrow \ln\left(\frac{N_v}{N}\right) = -\frac{Q}{kT} \rightarrow Q = -kT \ln\left(\frac{N_v}{N}\right) \rightarrow 0.75 \text{ eV/ατομο}$$

Προσδιορισμός Σύστασης

Άσκηση: Ποια η σύσταση σε ποσοστό κατά βάρος, ενός κράματος που αποτελείται από 6 ατ% Pd και 94 ατ% Sn.?

Απάντηση:

$$\begin{aligned}C_{\text{Pb}} &= \frac{C'_{\text{Pb}} A_{\text{Pb}}}{C'_{\text{Pb}} A_{\text{Pb}} + C'_{\text{Sn}} A_{\text{Sn}}} \times 100 \\&= \frac{(6)(207.2 \text{ g/mol})}{(6)(207.2 \text{ g/mol}) + (94)(118.71 \text{ g/mol})} \times 100 \\&= 10.0 \text{ wt}\%\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}C_{\text{Sn}} &= \frac{C'_{\text{Sn}} A_{\text{Sn}}}{C'_{\text{Pb}} A_{\text{Pb}} + C'_{\text{Sn}} A_{\text{Sn}}} \times 100 \\&= \frac{(94)(118.71 \text{ g/mol})}{(6)(207.2 \text{ g/mol}) + (94)(118.71 \text{ g/mol})} \times 100 \\&= 90.0 \text{ wt}\%\end{aligned}$$

Προσδιορισμός Σύστασης

Άσκηση: Υπολογίστε τη σύσταση σε ποσοστό κατά βάρος ενός κράματος που περιέχει 218 kg Τιτάνιο, 14.6 kg αλουμίνιο και 9.7 kg βανάδιο.

Απάντηση:

$$wt\% = \frac{\text{μάζα στοιχείου}}{\text{συνολική μάζα}} \times 100$$

$$C_{Ti} = \frac{m_{Ti}}{m_{Ti} + m_{Al} + m_{V}} \times 100$$
$$= \frac{218 \text{ kg}}{218 \text{ kg} + 14.6 \text{ kg} + 9.7 \text{ kg}} \times 100 = 89.97 \text{ wt}\%$$

Similarly, for aluminum

$$C_{Al} = \frac{14.6 \text{ kg}}{218 \text{ kg} + 14.6 \text{ kg} + 9.7 \text{ kg}} \times 100 = 6.03 \text{ wt}\%$$

And for vanadium

$$C_{V} = \frac{9.7 \text{ kg}}{218 \text{ kg} + 14.6 \text{ kg} + 9.7 \text{ kg}} \times 100 = 4.00 \text{ wt}\%$$

Προσδιορισμός Σύστασης

Άσκηση: Να υπολογιστεί η σύσταση σε ποσοστό κατά άτομο (at%) ενός κράματος που περιέχει 98 g Sn και 65 g Pb.

Δίνονται τα ατομικά βάρη:

$$A_{Sn} = 118.71 \text{ g/mol}$$

$$A_{Pb} = 207.2 \text{ g/mol}$$

Απάντηση:

$$at\% = \frac{\text{mol στοιχείου}}{\text{συνολικά mol}} \times 100$$

Likewise, for Pb

$$n_{mSn} = \frac{m'_{Sn}}{A_{Sn}} = \frac{98 \text{ g}}{118.71 \text{ g/mol}} = 0.826 \text{ mol}$$

$$n_{mPb} = \frac{65 \text{ g}}{207.2 \text{ g/mol}} = 0.314 \text{ mol}$$

Now, use of Equation 4.5 yields

$$\begin{aligned} C'_{Sn} &= \frac{n_{mSn}}{n_{mSn} + n_{mPb}} \times 100 \\ &= \frac{0.826 \text{ mol}}{0.826 \text{ mol} + 0.314 \text{ mol}} \times 100 = 72.5 \text{ at\%} \end{aligned}$$

Also,

$$C'_{Pb} = \frac{0.314 \text{ mol}}{0.826 \text{ mol} + 0.314 \text{ mol}} \times 100 = 27.5 \text{ at\%}$$