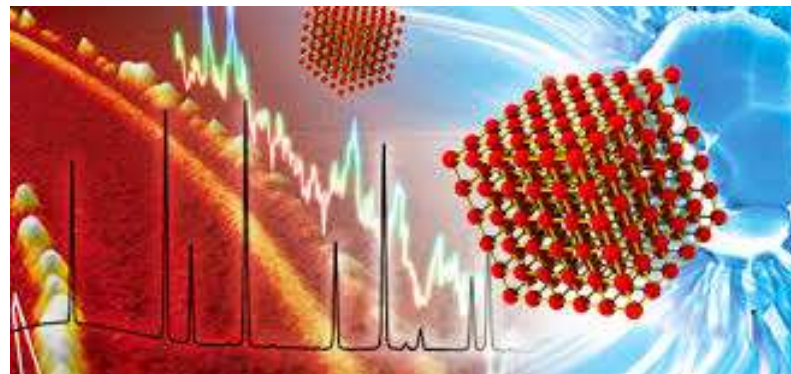


Δομή κρυσταλλικών στερεών

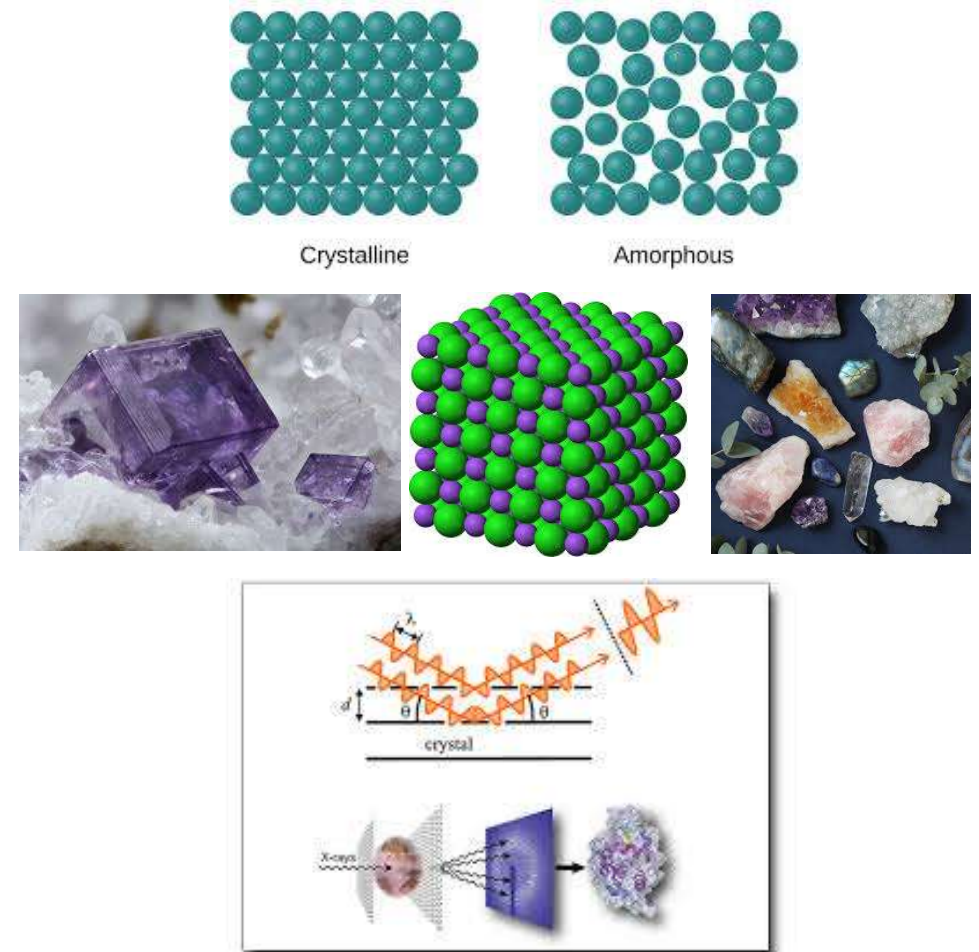


Περιέχει περιεχόμενο και υλικό από τα συγγράμματα:

Callister W. D., Rethwisch D. G. Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών, 10η Έκδοση, Εκδ. Α. Τζιόλα & Υιοί, 2022

Β. Ζασπάλης, Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών, 2η Έκδοση, Εκδ. Α. Τζιόλα & Υιοί, 2020

- Ποιες είναι οι κοινές κρυσταλλικές δομές για μεταλλικά και κεραμικά υλικά;
- Ποια χαρακτηριστικά της ατομικής δομής ενός μετάλλου/κεραμικού καθορίζουν την πυκνότητά του;
- Πώς διαφέρουν οι κρυσταλλικές δομές των κεραμικών υλικών από αυτές των μετάλλων;

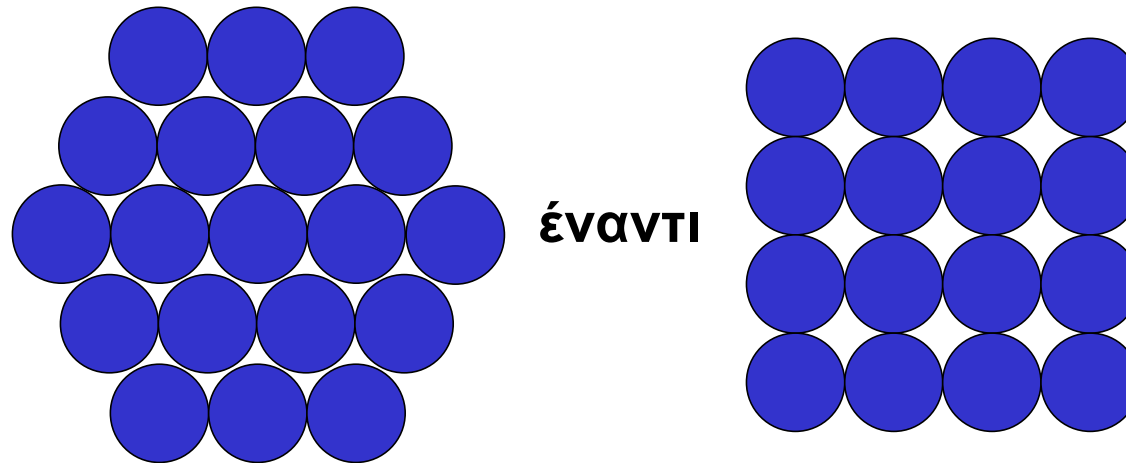


ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΕΣ ΔΟΜΕΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Κρυσταλλικές δομές μετάλλων, 1

- 1: Διευθέτηση των ατόμων κατά τρόπο ώστε να ελαχιστοποιείται ο ελεύθερος χώρος ανάμεσά τους
=> μεγιστοποίηση πλήρωσης, πυκνοί 2Δ σχηματισμοί.

2 διαστάσεις



2: Στοίβαση 2Δ σχηματισμών => δημιουργία 3Δ δομών.

Κρυσταλλικές δομές μετάλλων, 2

- Είναι συνήθως *πυκνές*.
- Η πυκνή δομή οφείλεται σε:
 - Παρουσία μόνο ενός στοιχείου (τυπική περίπτωση), οπότε όλες οι ατομικές ακτίνες είναι ίδιες.
 - Μη-κατευθυντικό χαρακτήρα των μεταλλικών δεσμών.
 - Μικρές αποστάσεις μεταξύ γειτονικών ατόμων => μικρότερη ενέργεια δεσμού.
 - Το νέφος ηλεκτρονίων περιβάλλει τους πυρήνες και τους “θωρακίζει” έναντι των υπολοίπων.
- Τα μέταλλα έχουν τις απλούστερες κρυσταλλικές δομές.

Στη συνέχεια θα εξετάσουμε τρεις από αυτές...

Κρυσταλλικές δομές μετάλλων

Μέταλλο	Κρυσταλλική Δομή	Ατομική ακτίνα (nm)	Μέταλλο	Κρυσταλλική Δομή	Ατομική ακτίνα (nm)
Αλουμίνιο	FCC	0.1431	Μολυβδαίνιο	BCC	0.1363
Κάδμιο	HCP	0.1490	Νικέλιο	FCC	0.1246
Χρώμιο	BCC	0.1249	Λευκόχρυσος	FCC	0.1387
Κοβάλτιο	HCP	0.1253	Άργυρος	FCC	0.1445
Χαλκός	FCC	0.1278	Ταντάλιο	BCC	0.1430
Χρυσός	FCC	0.1442	Τιτάνιο	HCP	0.1445
Σίδηρος	BCC	0.1241	Βολφράμιο	BCC	0.1371
Μόλυβδος	FCC	0.1750	Ψευδάργυρος	HCP	0.1332

BCC (Body-centered cubic): χωροκεντρωμένη κυβική

FCC (Face-centered cubic): εδροκεντρωμένη κυβική

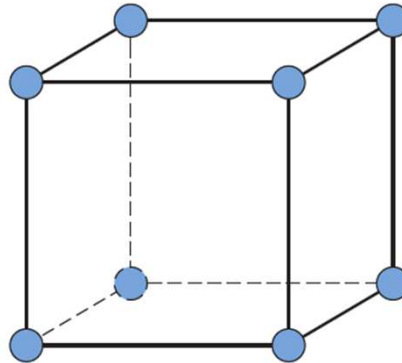
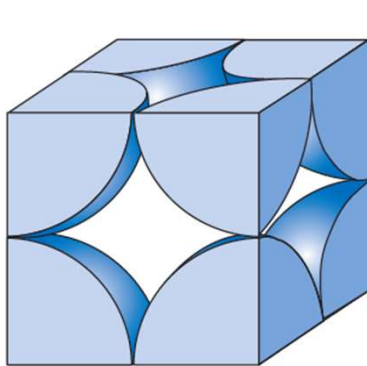
HCP (hexagonal closed-packed): μέγιστης πυκνότητας εξαγωνική

SC (simple cubic): απλή κυβική

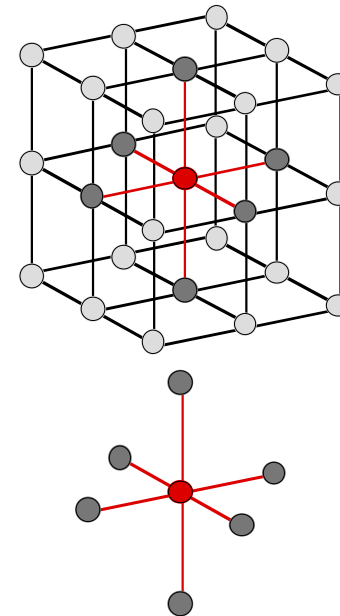
Απλή κυβική δομή (SC)

- Σπάνια, λόγω μικρής πυκνότητας πλήρωσης (απαντάται μόνο στο Po)
- Διευθύνσεις πυκνής πλήρωσης => ακμές κύβου.

- **Αρ. Ένταξης = 6** Coordination number
(# πλησιέστερων γειτόνων)



Σχ. 4.2, Callister & Rethwisch 9η έκδ.



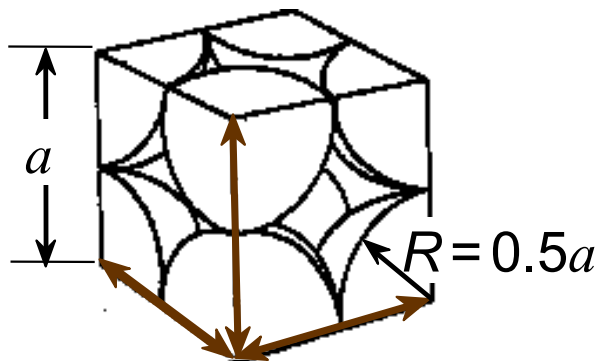
Συντελεστής ατομικής πλήρωσης (APF)

Atomic Packing Factor

$$APF = \frac{\text{Όγκος ατόμων σε MK}^*}{\text{Όγκος MK}}$$

*MK: μοναδιαία κυψελίδα, βάσει του μοντέλου “σκληρών σφαιρών”

- APF για απλή κυβική δομή = 0.52



διευθύνσεις πυκνής πλήρωσης

περιέχει $8 \times 1/8 =$
1 άτομο/MK

Διασκευή από Σχ. 4.2 (α),
Callister & Rethwisch 9η έκδ.

$$APF = \frac{\begin{array}{c} \text{άτομα} \\ \text{MK} \end{array} \cdot \begin{array}{c} \text{όγκος} \\ \text{άτομο} \end{array}}{\begin{array}{c} \text{όγκος} \\ \text{MK} \end{array}}$$

The diagram shows the calculation of APF for a simple cubic unit cell. The numerator is the product of the number of atoms per unit cell (1) and the volume of one atom ($\frac{4}{3}\pi(0.5a)^3$). The denominator is the volume of the unit cell (a^3).

Αριθμός ατόμων ανά MK

$$N = N_i + N_f/2 + N_c/8$$

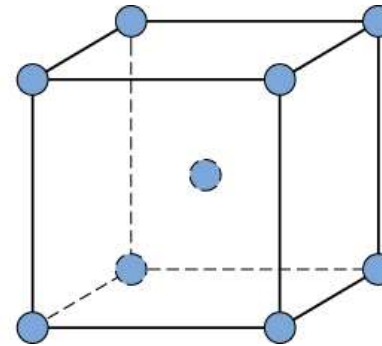
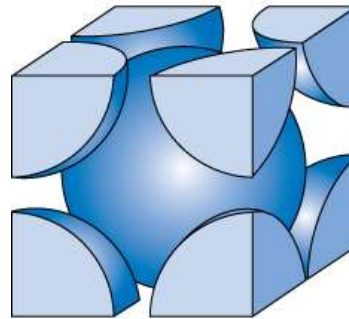
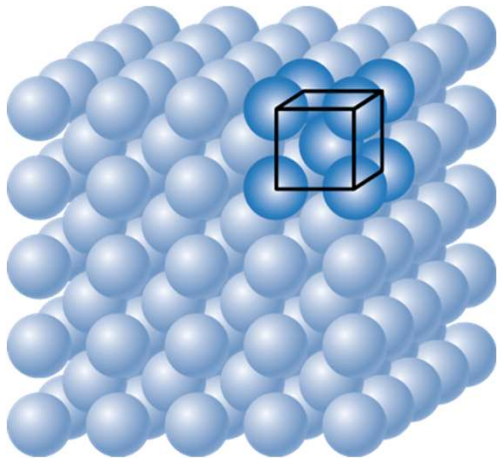
Όπου N_i εσωτερικά, N_f κέντρο εδρών + N_c κορυφές

Χωροκεντρωμένη κυβική δομή (BCC)

- Τα άτομα εφάπτονται κατά μήκος των διαγωνίων του κύβου.
--Σημείωση: όλα τα άτομα είναι πανομοιότυπα· το κεντρικό παρουσιάζεται με διαφορετική σκίαση μόνο για λόγους κατανοησιμότητας.

π.χ.: Cr, W, Fe (α), Ταντάλιο, Μολυβδαίνιο

- Αρ. Ένταξης = 8



Διασκευή από Σχ. 4.1,
Callister & Rethwisch 9η έκδ.

2 άτομα / ΜΚ: 1 κεντρικό + 8 γωνιακά $\times 1/8$

Μοναδιαία κυψελίδα δομής BCC (προσομοίωση στο VMSE)

Crystal Systems and Unit Cells for Metals

[Main Menu](#) [Module Menu](#) [Print Main](#) [Help](#)

In this submodule you may observe, from a three-dimensional perspective, unit cells for the seven crystal systems, as well as unit cells for face-centered cubic (FCC), body-centered cubic (BCC), and hexagonal close packed (HCP).

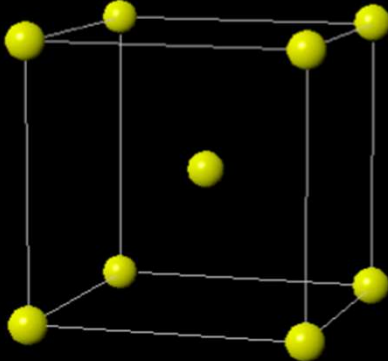
Structures

-  BCC
-  FCC
-  HCP

Systems

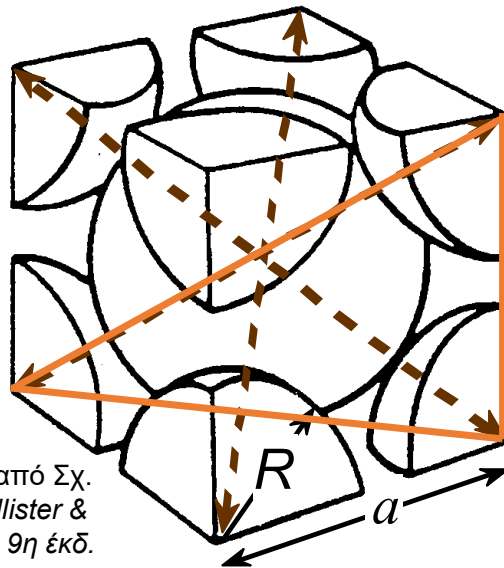
-  Cubic
-  Hexagonal
-  Tetragonal
-  Rhombo
-  Ortho
-  Monoclinic
-  Triclinic

Body-centered Cubic Structure
Change to FULL-SPHERE representation

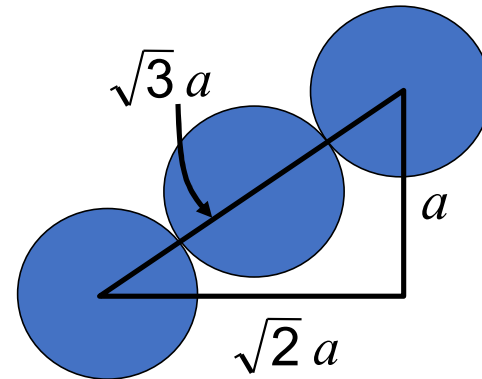


Συντελεστής ατομικής πλήρωσης (BCC)

- APF χωροκεντρωμένης κυβικής δομής (BCC) = 0.68



Διασκευή από Σχ.
4.1(α), Callister &
Rethwisch 9η έκδ.



διευθύνσεις πυκνής πλήρωσης:
μήκος = $4R = \sqrt{3} a$

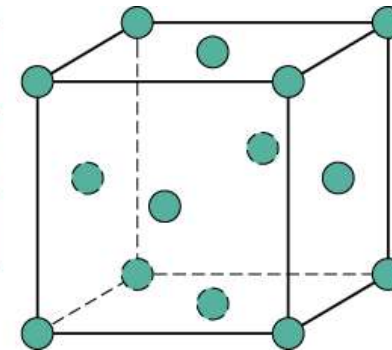
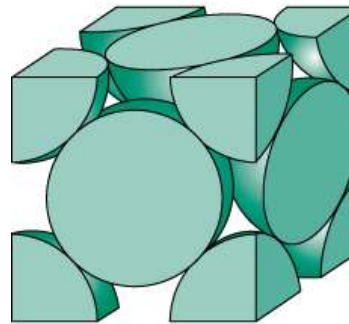
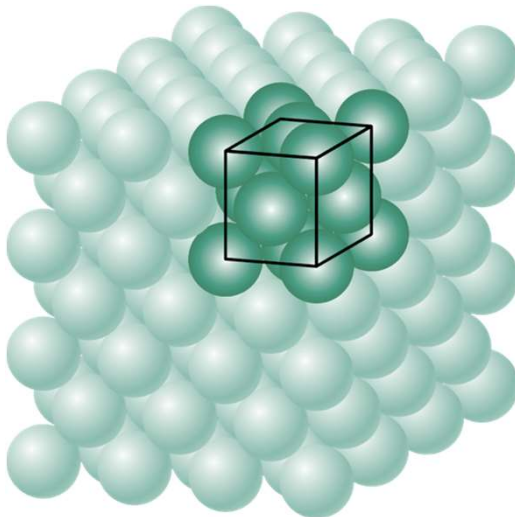
$$\text{APF} = \frac{\text{άτομα MK} \cdot \frac{4}{3} \pi (\sqrt{3}a/4)^3}{a^3 \cdot \frac{\text{όγκος MK}}{\text{όγκος άτομο}}}$$

Εδροκεντρωμένη κυβική δομή (FCC)

- Τα άτομα εφάπτονται κατά μήκος των διαγωνίων των εδρών του κύβου.
 - Σημείωση: όλα τα άτομα είναι πανομοιότυπα· η διαφορετική σκίαση αποσκοπεί στην καλύτερη κατανόηση της εδροκεντρωμένης δομής.

π.χ.: Al, Cu, Au, Pb, Ni, Pt, Ag

- Αρ. Ένταξης = 12

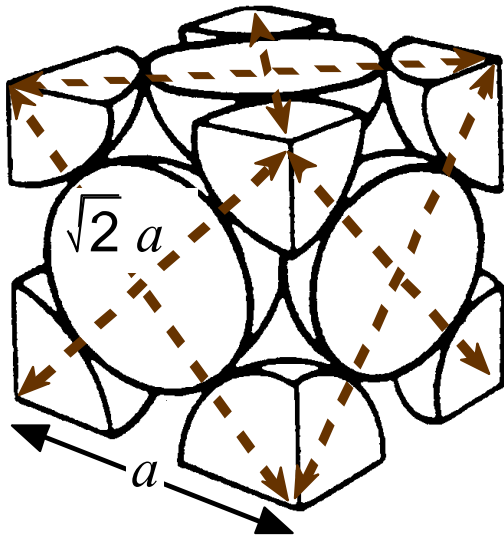


Διασκευή από Σχ. 3.1, Callister & Rethwisch 9η έκδ.

4 άτομα / ΜΚ: $(6 \text{ έδρες} \times 1/2) + (8 \text{ γωνίες} \times 1/8)$

Δομή FCC, συντελεστής ατομικής πλήρωσης

- APF εδροκεντρωμένης κυβικής δομής (FCC) = 0.74
Ο μέγιστος επιτεύξιμος APF!



Διασκευή από
Σχ. 3.1(α),
Callister & Rethwisch 9η έκδ.

Διευθύνσεις πυκνής πλήρωσης:
μήκος = $4R = \sqrt{2} a$

Η μοναδιαία κυψελίδα περιέχει:
 $6 \times 1/2 + 8 \times 1/8$
 $= 4 \text{ άτομα/MK}$

$$\text{APF} = \frac{\frac{\text{άτομα}}{\text{MK}} \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\sqrt{2}a}{4}\right)^3}{a^3}$$

← όγκος άτομο

← όγκος MK

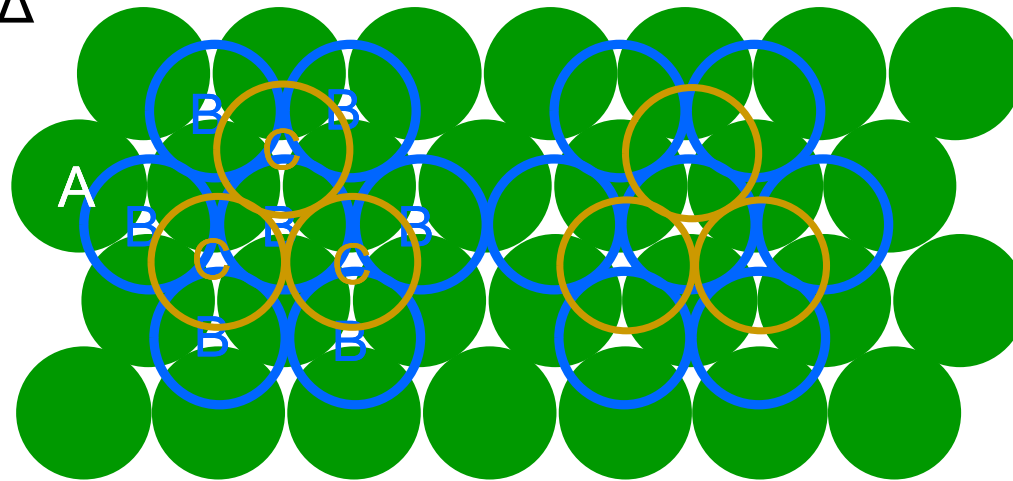
Δομή FCC, ακολουθία επιστοίβασης

- Ακολουθία επιστοίβασης: ABCABC...
- Προβολή στις 2Δ

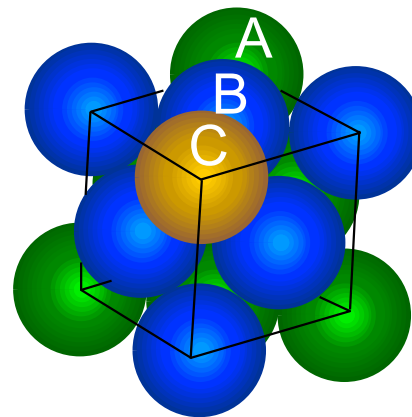
Θέσεις A

Θέσεις B

Θέσεις C

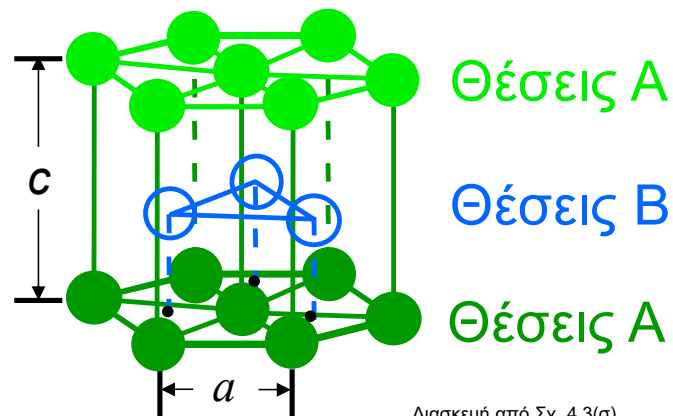


- ΜΚ (μοναδιαία κυψελίδα) δομής FCC



Δομή HCP: Εξαγωνική, μέγιστης πυκνότητας

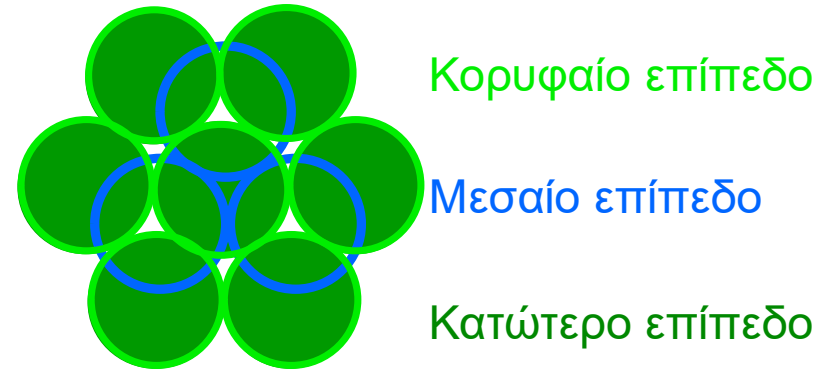
- Ακολουθία επιστοίβασης: ABAB...
- 3Δ Απεικόνιση



Διασκευή από Σχ. 4.3(σ),
Callister & Rethwisch 9η έκδ.

- Αρ. Ένταξης = 12
- APF = 0.74
- $c/a = 1.633$

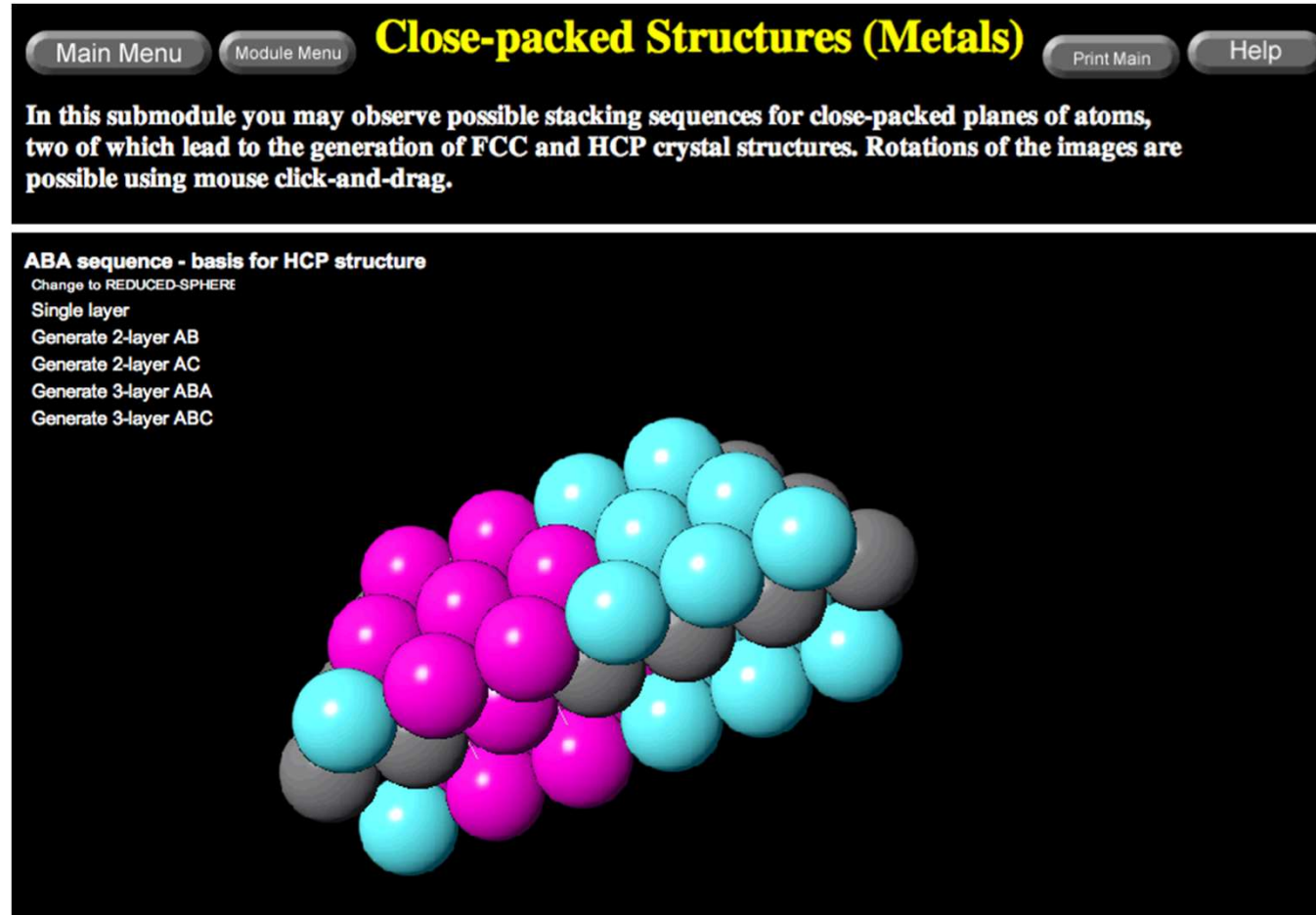
- 2Δ Προβολή



6 άτομα/ΜΚ

π.χ.: Cd, Mg, Ti, Zn

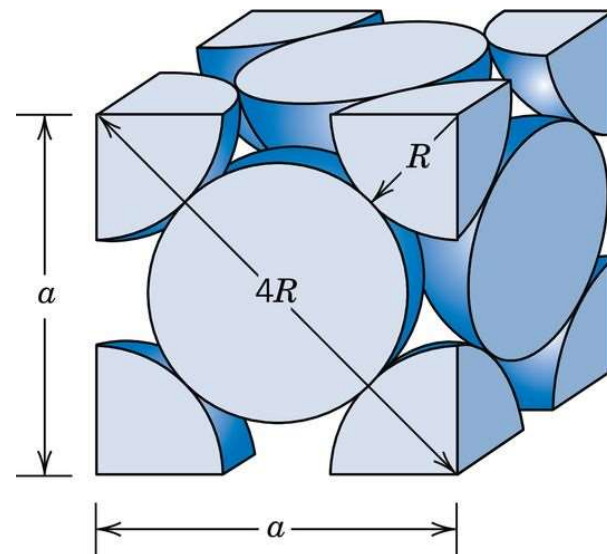
Δομή HCP: Επιστοίβαση & μοναδιαία κυψελίδα (προσομοίωση στο VMSE)





Καθορισμός όγκου FCC μοναδιαίας κυψελίδας

Υπολογίστε τον όγκο μιας μοναδιαίας κυψελίδας FCC με χρήση της ατομικής ακτίνας R





Υπολογισμός του συντελεστή ατομικής πλήρωσης για FCC

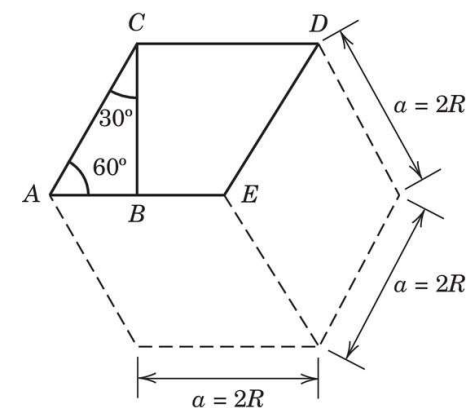
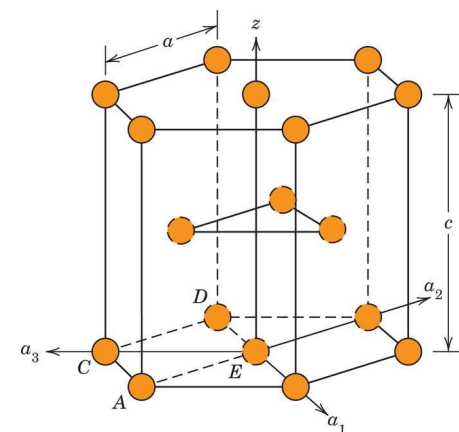
Ναδειχτεί ότι ο συντελεστής ατομικής πλήρωσης μιας κρυσταλλικής δομής FCC είναι 0.74

EXAMPLE

Καθορισμός όγκου HCP μοναδιαίας κυψελίδας

(α) Υπολογίστε τον όγκο μιας μοναδιαίας κυψελίδας HCP με χρήση των παραμέτρων πλέγματος a και c και της ατομικής ακτίνας R

(β) εκφράστε τον παραπάνω όγκο με χρήση της παραμέτρου πλέγματος c και της ατομικής ακτίνας R



Θεωρητική πυκνότητα μετάλλου, ρ

$$\text{Πυκνότητα} = \rho = \frac{\text{Μάζα Ατόμων στη ΜΚ}}{\text{Συνολικός Όγκος ΜΚ}}$$

$$\rho = \frac{n A}{V_C N_A}$$

όπου

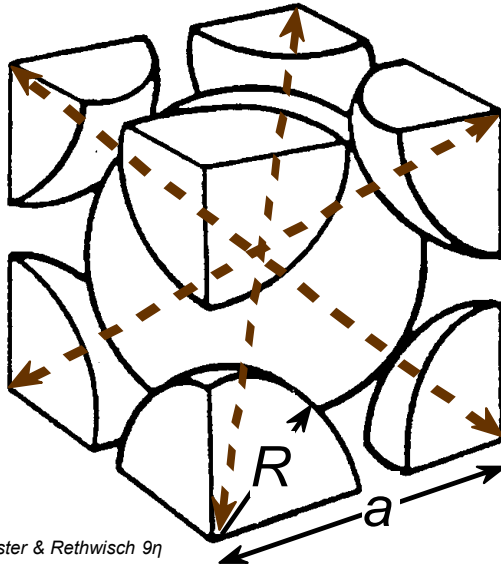
n = πλήθος ατόμων/ΜΚ

A = ατομικό βάρος

V_C = όγκος ΜΚ = a^3 για κυβικές δομές

N_A = αριθμός Avogadro
= 6.022×10^{23} άτομα/mol

Θεωρητική πυκνότητα, ρ



Διασκευή από
Σχ. 4.1(α), Callister & Rethwisch 9η
έκδ.

- π.χ.: Cr (BCC)

$$A = 52.00 \text{ g/mol}$$

$$R = 0.125 \text{ nm}$$

$$n = 2 \text{ άτομα/MK}$$

$$a = 4R/\sqrt{3} = 0.2887 \text{ nm}$$

$$\rho = \frac{\frac{\text{άτομα}}{\text{MK}} \cdot \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{\frac{\text{όγκος}}{\text{MK}} \cdot \frac{\text{άτομα}}{\text{mol}}}$$

$\frac{\text{άτομα}}{\text{MK}} \rightarrow 2$
 $\frac{\text{g}}{\text{mol}} \rightarrow 52.00$
 $\frac{\text{όγκος}}{\text{MK}} \rightarrow a^3$
 $\frac{\text{άτομα}}{\text{mol}} \rightarrow 6.022 \times 10^{23}$

$\rho_{\text{θεωρητική}} = 7.18 \text{ g/cm}^3$
 $\rho_{\text{πειραματική}} = 7.19 \text{ g/cm}^3$



Υπολογισμός θεωρητικής πυκνότητας του χαλκού

Ο χαλκός έχει ατομική ακτίνα 0.128 nm, κρυσταλλική δομή FCC και ατομικό βάρος 63.5 g/mol. Να υπολογίσετε τη θεωρητική του πυκνότητα και στη συνέχεια να την συγκρίνετε με την πειραματική τιμή ($\rho=8.94 \text{ g/cm}^3$)

Πολυμορφισμός και αλλοτροπία

Πολυμορφισμός (polymorphism) είναι το φαινόμενο κατά το οποίο ορισμένα μέταλλα αλλά και αμέταλλα στοιχεία έχουν περισσότερες από μία κρυσταλλικές δομές. Όταν αυτό το φαινόμενο απαντάτε σε στοιχειακά στερεά ονομάζεται **αλλοτροπία (allotropy)**

ΚΕΡΑΜΙΚΕΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΕΣ ΔΟΜΕΣ

Ατομικοί δεσμοί στα κεραμικά

- Δεσμοί:
 - Μπορούν να είναι ιοντικού και/ή ομοιοπολικού χαρακτήρα.
 - Το (%) ιοντικού χαρακτήρα αυξάνεται αυξανόμενης της διαφοράς στην ηλεκτραρνητικότητα των ατόμων.
- Ο βαθμός ιοντικότητας μπορεί να είναι μεγάλος ή μικρός:

IA																	0
H																	He
2.1	IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	-
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
1.0	1.5											2.0	2.5	3.1	3.5	4.1	-
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
1.0	1.3											1.5	1.8	2.1	2.4	2.9	-
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0.9	1.1	1.2	1.3	1.5	1.6	1.6	1.7	1.7	1.8	1.8	1.7	1.8	2.0	2.2	2.5	2.8	-
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.3	1.4	1.4	1.5	1.4	1.4	1.5	1.5	1.7	1.8	2.0	2.2	-
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
0.9	0.9	1.1	1.2	1.4	1.4	1.5	1.5	1.6	1.5	1.4	1.5	1.5	1.6	1.7	1.8	2.0	-
Fr	Ra	Ac															
0.9	0.9	1.0															

Λανθανίδες: 1.0-1.2
 Ακτινίδες: 1.0-1.2

CaF₂: μεγάλος (από Ca 1.1 και F 4.1)
SiC: μικρός (από Si 1.8 και C 2.5)

Κρυσταλλικές δομές των κεραμικών

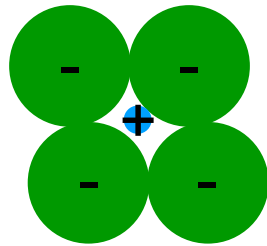
Δομές οξειδίων

- τα ανιόντα οξυγόνου είναι μεγαλύτερα από τα κατιόντα μετάλλου
- πυκνή διάταξη ιόντων οξυγόνου σε πλέγμα (συνήθως FCC)
- τα κατιόντα καταλαμβάνουν θέσεις παρεμβολής ανάμεσα στα ιόντα οξυγόνου

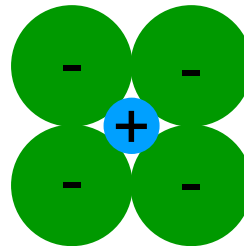
Παράγοντες που επηρεάζουν την κρυσταλλική δομή

1. Σχετικά μεγέθη ιόντων – σχηματισμός σταθερών δομών:

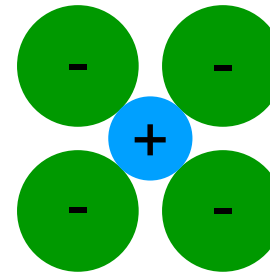
--μεγιστοποίηση αρ. αντίθετα φορτισμένων, γειτονικών ιόντων.



ασταθής



σταθερή



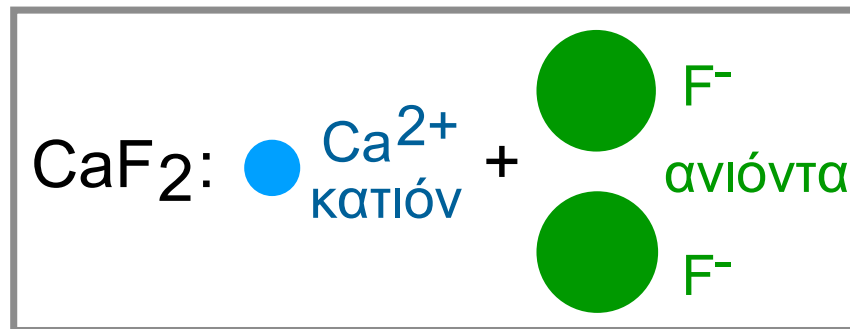
σταθερή

Διασκευή από Σχ. 4.4, Callister & Rethwisch 9η έκδ.

2. Διατήρηση ουδετερότητας φορτίου:

--Το ολικό φορτίο στο κεραμικό πρέπει να είναι 0.

-- Αντικατοπτρίζεται στον χημικό τύπο:



τιμές m , p που επιτυγχάνουν ουδετερότητα φορτίου

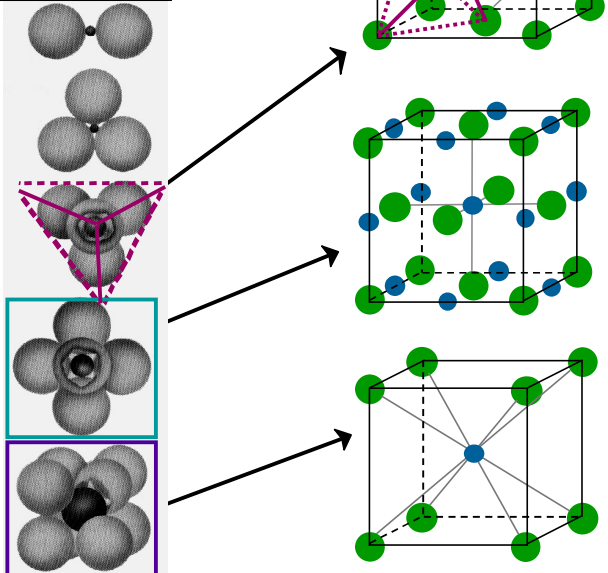
Αριθμός ένταξης και ακτίνα ιόντων

- Αριθμός ένταξης (CN): αυξάνεται αναλογικά με το $\frac{r_{\text{cation}}}{r_{\text{anion}}}$

Για δημιουργία σταθερής δομής, πόσα ανιόντα μπορούν να περιβάλλουν ένα κατιόν;

μπορούν να περιβαλλούν ένα κατιόν,

$\frac{r_{\text{cation}}}{r_{\text{anion}}}$	Αρ. Ένταξης	Γεωμετρία ένταξης
< 0.155	2	γραμμική
0.155 - 0.225	3	τριγωνική
0.225 - 0.414	4	τετραεδρική
0.414 - 0.732	6	οκταεδρική
0.732 - 1.0	8	κυβική



ZnS
(σφαλερίτη)

NaCl
(χλωριούχου
νατρίου)

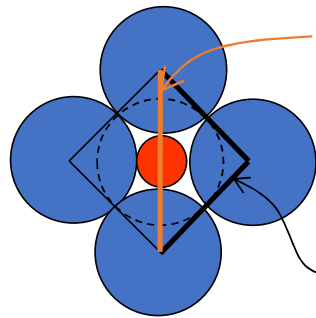
CsCl
(χλωριούχου
καισίου)

Διασκευή από Πίνακα 4.3, Callister & Rethwisch 9η έκδ.

Από πάνω προς τα κάτω: Διασκευή από τα Σχ. 4.7, 4.5 & 4.6, Callister & Rethwisch 9η έκδ.

Υπολογισμός ελάχιστου λόγου ακτινών κατιόντος/ανιόντος

- Να προσδιοριστεί ο ελάχιστος λόγος ακτινών κατιόντος/ανιόντος $r_{\text{cation}}/r_{\text{anion}}$ για οκταεδρική γεωμετρία με αρ. ένταξης (CN) = 6



$$2r_{\text{anion}} + 2r_{\text{cation}} = \sqrt{2}a$$

$$a = 2r_{\text{anion}}$$

$$2r_{\text{anion}} + 2r_{\text{cation}} = 2\sqrt{2}r_{\text{anion}}$$

$$r_{\text{anion}} + r_{\text{cation}} = \sqrt{2}r_{\text{anion}} \quad r_{\text{cation}} = (\sqrt{2} - 1)r_{\text{anion}}$$

$$\frac{r_{\text{cation}}}{r_{\text{anion}}} = \sqrt{2} - 1 = 0.414$$

Υβριδίωση δεσμών

Υβριδίωση [ή υβριδισμός] δεσμών μπορεί να εκδηλωθεί όταν υπάρχει σημαντικός βαθμός ομοιοπολικών δεσμών

- Σχηματίζονται υβριδικά τροχιακά
- Για παράδειγμα, στο SiC
 - $X_{\text{Si}} = 1.8$ και $X_{\text{C}} = 2.5$

$$\% \text{ ιοντικού χαρακτήρα} = 100 \{1 - \exp[-0.25(X_{\text{Si}} - X_{\text{C}})^2]\} = 11.5\%$$

- ~ 89% ομοιοπολικός δεσμός
- Αμφότερα τα Si και C προτιμούν υβριδικούς δεσμούς sp^3
- Επομένως, στο SiC έχουμε τετραεδρική γεωμετρία ένταξης για τα άτομα Si



Παράδειγμα: Πρόβλεψη της δομής του FeO

- Βάσει ιοντικών ακτινών, ποια κρυσταλλική δομή αναμένετε να έχει το FeO;

Κατιόν Ιοντική ακτίνα (nm)

Al³⁺ 0.053

Fe²⁺ 0.077

Fe³⁺ 0.069

Ca²⁺ 0.100

Ανιόν

O²⁻ 0.140

Cl⁻ 0.181

F⁻ 0.133

- Απάντηση:

$$\frac{r_{\text{cation}}}{r_{\text{anion}}} = \frac{0.077}{0.140} = 0.550$$

βάσει λόγου ακτινών,

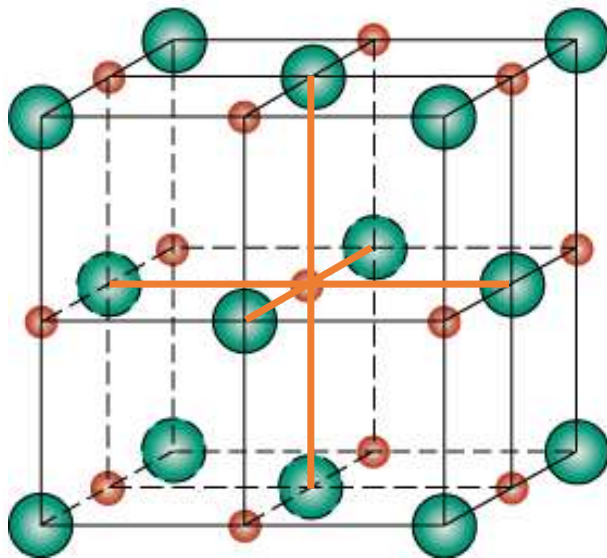
-- αρ.ένταξης = 6 επειδή

$$0.414 < 0.550 < 0.732$$

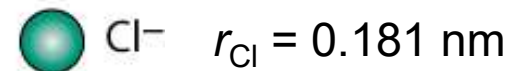
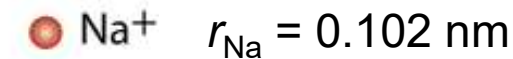
-- κρυσταλλική δομή: NaCl
(ορυκτού άλατος)

Δομές ΑΧ: Δομή του NaCl

Το NaCl (χλωριούχο νάτριο, ορυκτό άλας) έχει την ακόλουθη δομή:



Διασκευή από Σχ. 4.5, Callister & Rethwisch 9η έκδ.



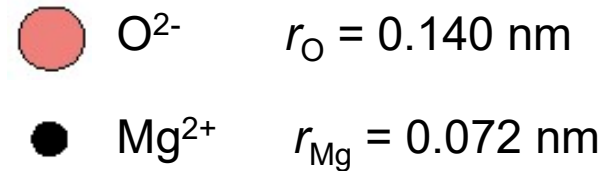
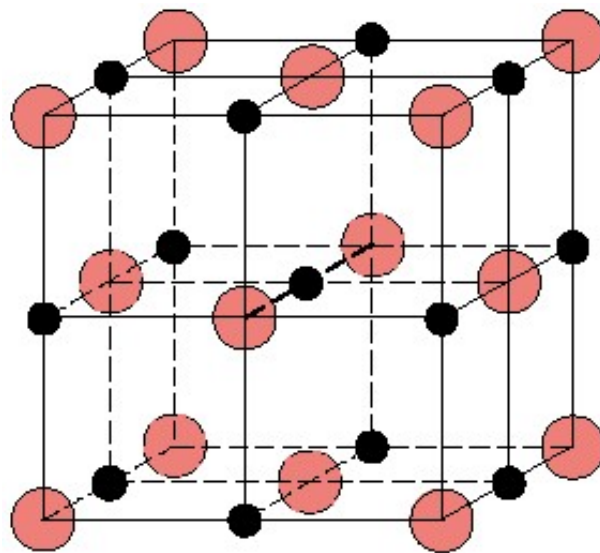
$$r_{\text{Na}}/r_{\text{Cl}} = 0.564$$

∴ κατιόντα (Na⁺) προτιμάται η οκταεδρική δομή

Οι ίδιες βασικές αρχές είναι γενικά εφαρμόσιμες στα ιοντικά στερεά.

Δομή των MgO και FeO

Τα οξείδια MgO και FeO έχουν επίσης τη δομή του NaCl



$$r_{\text{Mg}}/r_{\text{O}} = 0.514$$

∴ κατιόντα: προτιμάται η οκταεδρική δομή

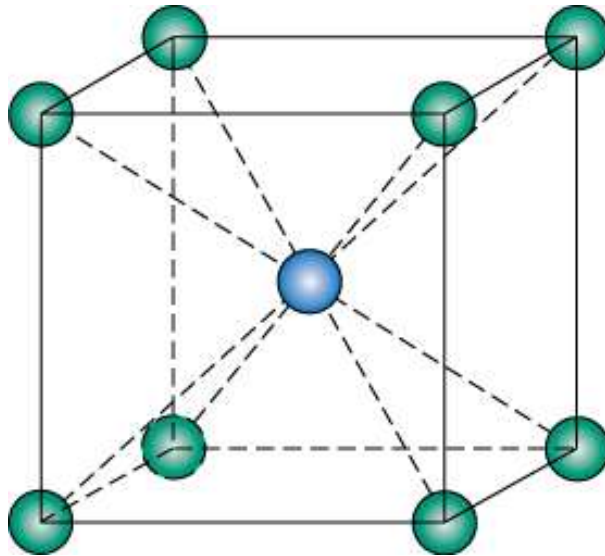
Διασκευή από Σχ. 4.5, Callister & Rethwisch
9η έκδ.

Κάθε Mg^{2+} (ή Fe^{2+}) έχει 6 γειτονικά ιόντα οξυγόνου

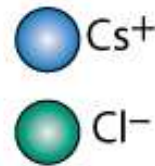
Κρυσταλλικές δομές τύπου AX

Στις κρυσταλλικές δομές τύπου AX περιλαμβάνονται αυτές των NaCl, CsCl και ZnS (*zinc blende*)

Δομή **χλωριούχου καισίου (CsCl)**:



Σχ. 4.6, Callister & Rethwisch 9η έκδ.



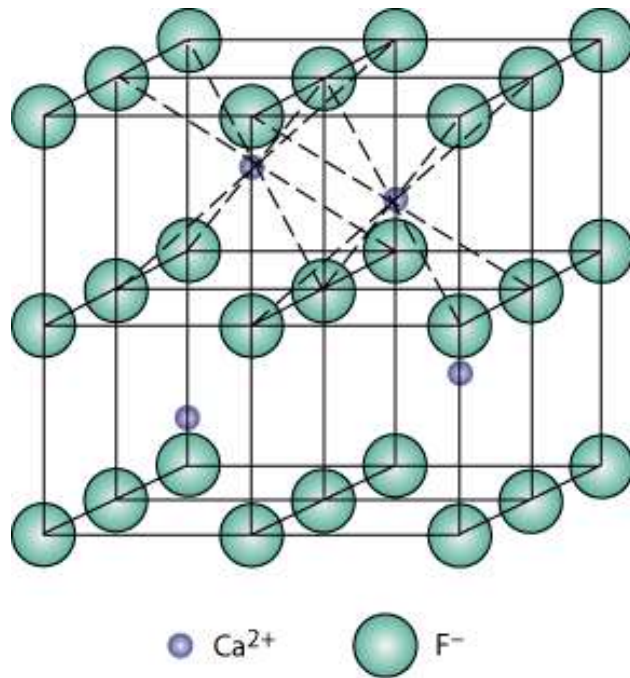
$$\frac{r_{\text{Cs}^+}}{r_{\text{Cl}^-}} = \frac{0.170}{0.181} = 0.939$$

∴ Εφόσον $0.732 < 0.939 < 1.0$,
προτιμάται κυβική δομή

Επομένως, κάθε Cs⁺ έχει 8 γειτονικά Cl⁻

Κρυσταλλικές δομές τύπου AX_2

Δομή **Φθορίτη** (CaF_2 : φθοριούχο ασβέστιο)

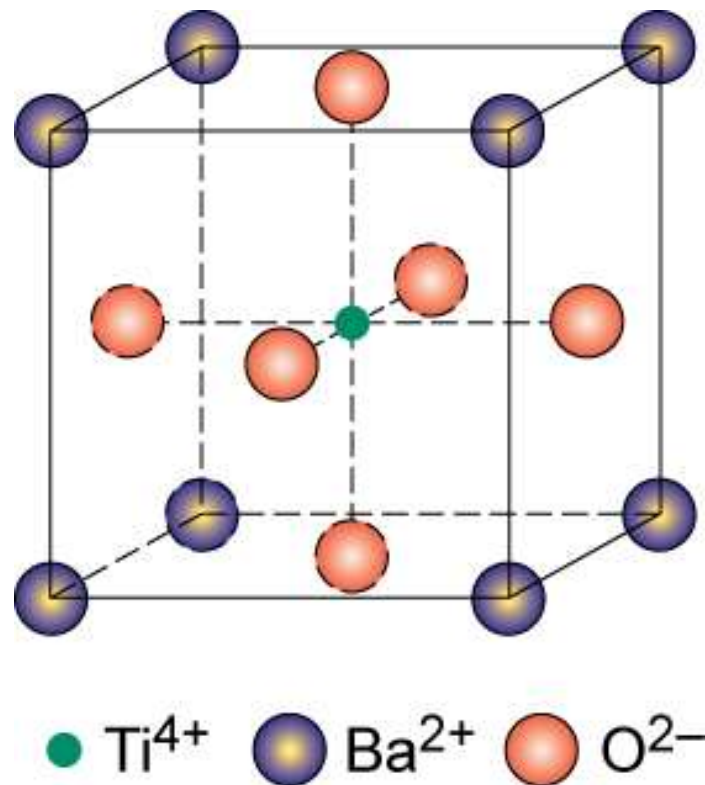


Σχ. 4.8, Callister & Rethwisch 9η έκδ.

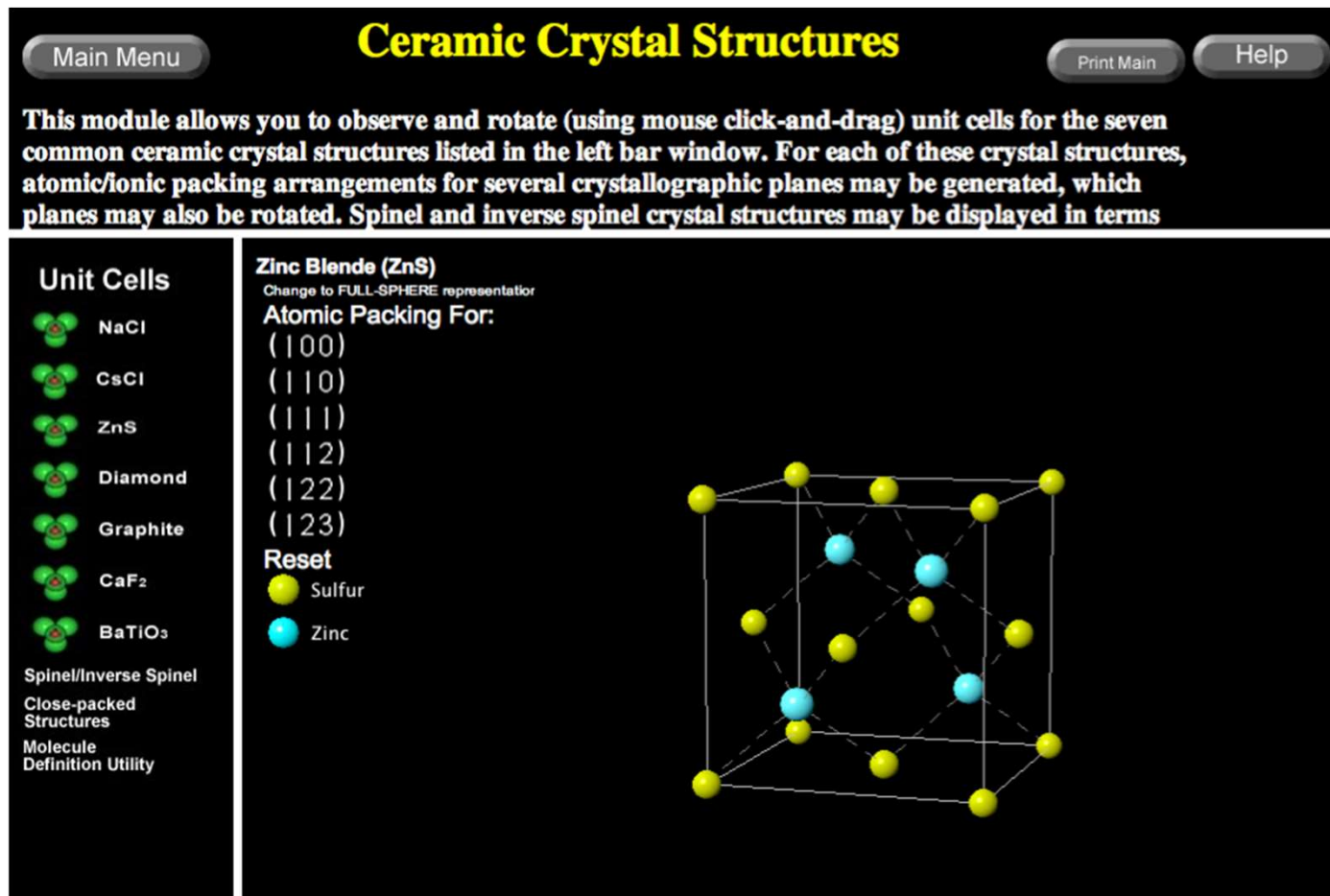
- Κατιόντα: κυβική δομή
- Δομή αντιφθορίτη: αντιστροφή θέσεων των κατιόντων και ανιόντων
- Άλλα υλικά με την ίδια δομή: UO_2 , ThO_2 , ZrO_2 , CeO_2

Κρυσταλλικές δομές τύπου ABX_3

- Δομή Περοβσκίτη
Πολύπλοκο οξείδιο
 $BaTiO_3$:
(τιτανικό βάριο)



Μοναδιαία κυψελίδα δομής Zinc Blende (προσομοίωση στο VMSE)



Υπολογισμός πυκνότητας κεραμικών

Αριθμός τυπικών μονάδων στη μοναδιαία κυψελίδα

$$\rho = \frac{n'(\Sigma A_C + \Sigma A_A)}{V_C N_A}$$

Αριθμός Avogadro

Όγκος μοναδιαίας κυψελίδας

ΣA_C = άθροισμα ατομικών βαρών όλων των κατιόντων στην τυπική μονάδα

ΣA_A = άθροισμα ατομικών βαρών όλων των ανιόντων στην τυπική μονάδα

Πυκνότητα ανά κατηγορία υλικών

Γενικά...

$\rho_{\text{μετάλλων}} > \rho_{\text{κεραμικών}} > \rho_{\text{πολυμερών}}$

Γιατί;

Τα μέταλλα έχουν...

- πυκνή πλήρωση (μεταλλικός δεσμός)
- συχνά, μεγάλη ατομική μάζα

Τα κεραμικά έχουν...

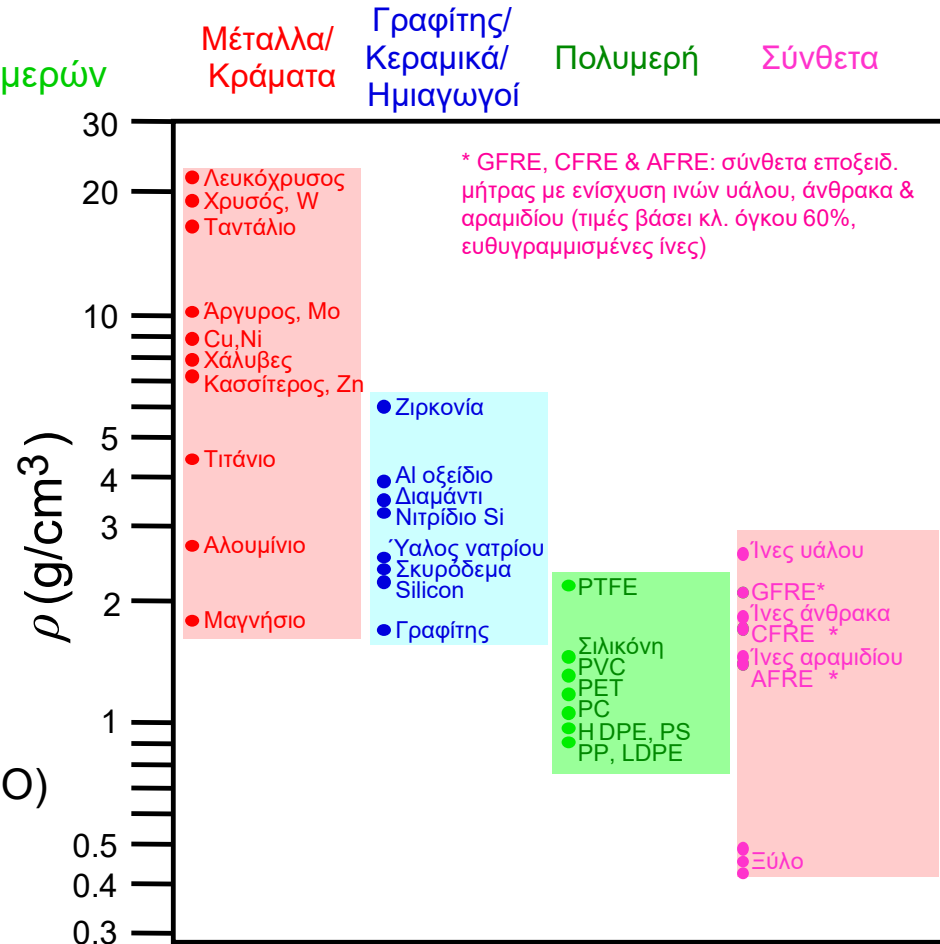
- λιγότερο πυκνή πλήρωση
- συχνά, ελαφρότερα στοιχεία

Τα πολυμερή έχουν...

- μικρή πυκνότητα πλήρωσης (συχνά, άμορφα)
- σχετικά ελαφρά στοιχεία (C, H, O)

Τα σύνθετα έχουν...

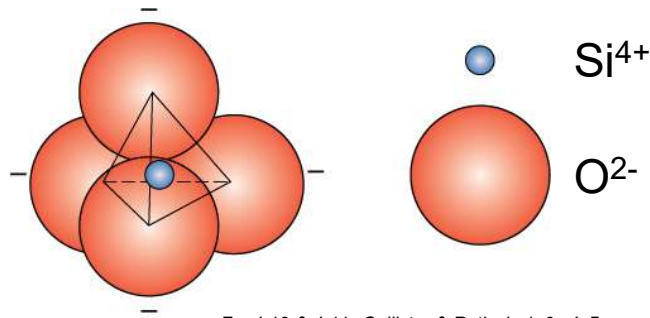
- ενδιάμεσες τιμές



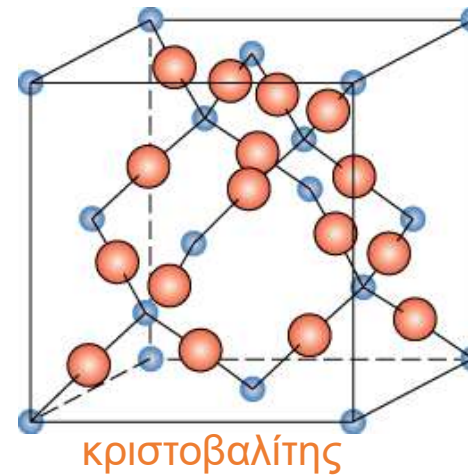
Δεδομένα από τον Πίνακα B.1, Callister & Rethwisch, 9η έκδ.

Πυριτικά κεραμικά

Si και O: Τα πλέον άφθονα στοιχεία στη Γη



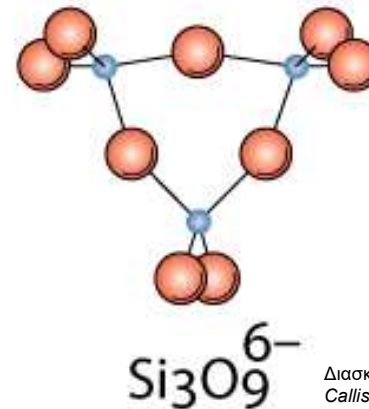
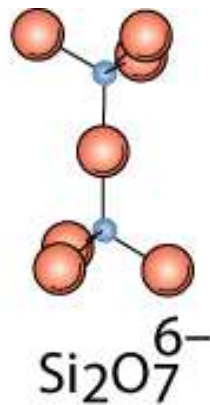
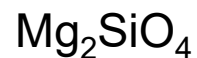
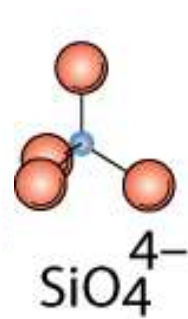
Σχ. 4.10 & 4.11, Callister & Rethwisch 9η έκδ.



- SiO_2 (πυριτία) **πολυμορφικές** μορφές: χαλαζίας, κρυστοβαλίτης, τριδυμίτης
- Ισχυροί δεσμοί Si-O => υψηλή θερμοκρασία τήξης (1710°C) του υλικού

Πυριτικές ενώσεις και ιόντα

Δεσμοί μεταξύ γειτονικών SiO_4^{4-} , επιτυγχάνονται με διαμοιρασμό κοινών γωνιών, ακμών, ή εδρών



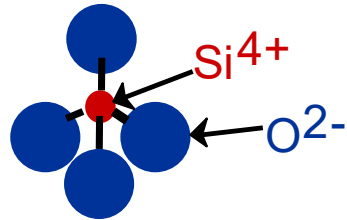
Διασκευή από Σχ. 4.13,
Callister & Rethwisch 9η έκδ.

Παρουσία κατιόντων (όπως Ca^{2+} , Mg^{2+} , & Al^{3+}) οδηγεί σε

1. διατήρηση ουδετερότητας φορτίου
2. σύνδεση των SiO_4^{4-} με ιοντικούς δεσμούς

Πυριτικές ύαλοι – δομή

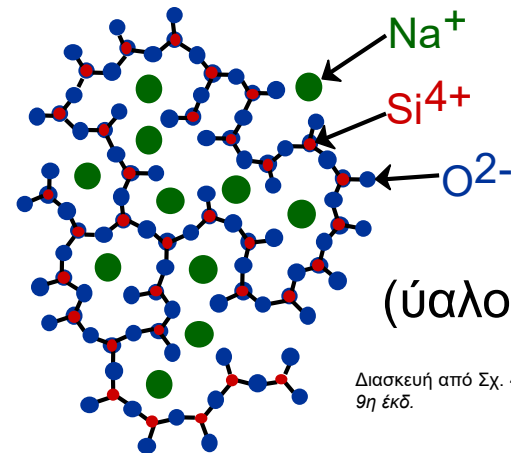
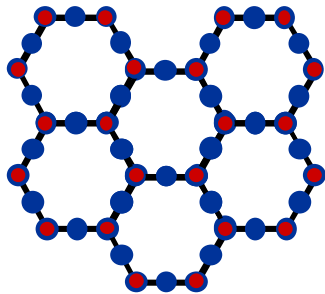
- Βασική μονάδα:
τετράεδρο SiO_4^{4-}



Το κοινό γυαλί είναι μη-κρυσταλλικό (άμορφο)

- Η τετηγμένη πυριτιά είναι SiO_2 στο οποίο δεν έχουν προστεθεί προσμείξεις
- Άλλες κοινές μορφές υάλου περιέχουν ιοντικές προσμείξεις όπως π.χ. Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} και B^{3+}

- Ο χαλαζίας είναι κρυσταλλική μορφή SiO_2 :

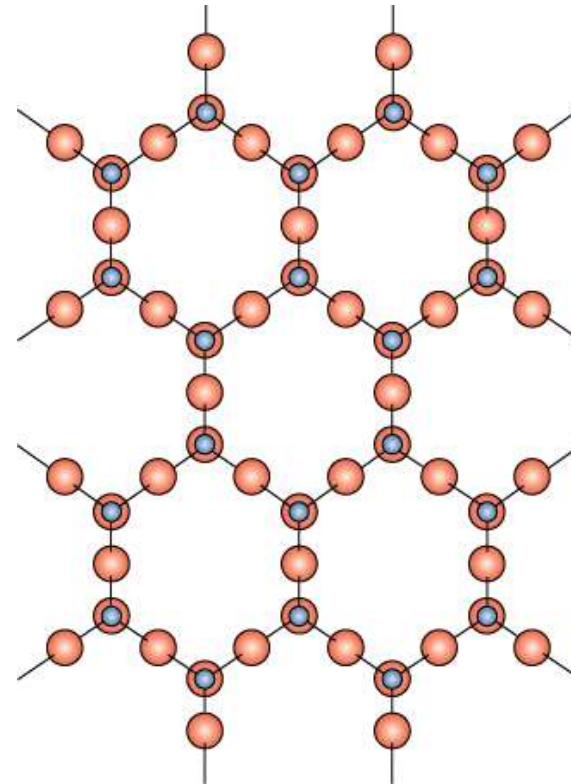


(ύαλος νατρίου)

Διασκευή από Σχ. 4.12, Callister & Rethwisch
9η έκδ.

Φυλλόμορφα (στρωματικά) πυριτικά υλικά, 1

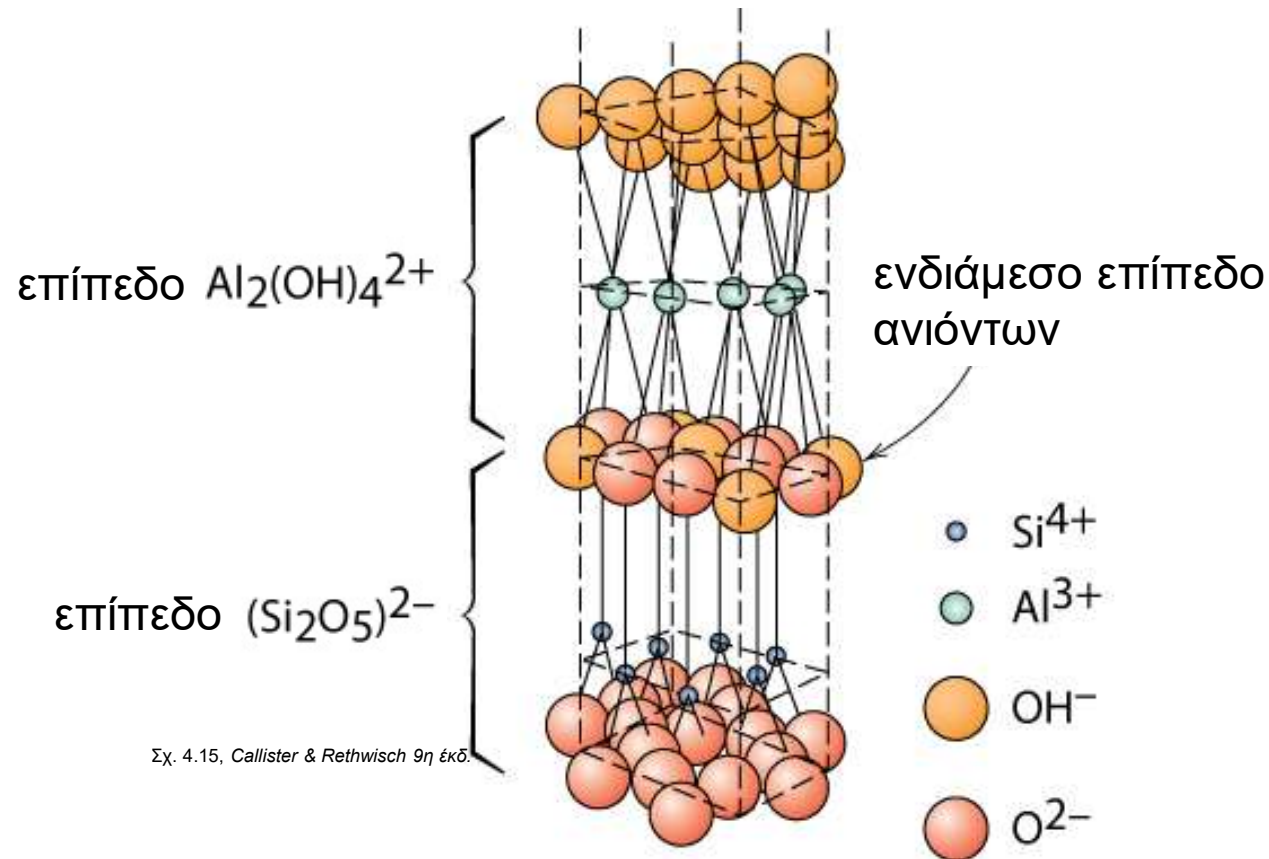
- Στρωματικές πυριτικές ενώσεις (π.χ., πηλοί, μαρμαρυγίες, τάλκης)
 - τετράεδρα SiO_4 ενώνονται και σχηματίζουν επίπεδα (“στρώσεις”)
- Ολικό φορτίο επιπέδου (στρώσης) αρνητικό, λόγω $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ (επαναλαμβανόμενη μονάδα)
- Το αρνητικό φορτίο εξουδετερώνεται από το πλεόνασμα θετικά φορτισμένων κατιόντων των γειτονικών επιπέδων



Σχ. 4.14, Callister & Rethwisch
9η έκδ.

Φυλλόμορφα (στρωματικά) πυριτικά υλικά, 2

- Καολινίτης: εναλλάξ επίπεδα $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ και $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$



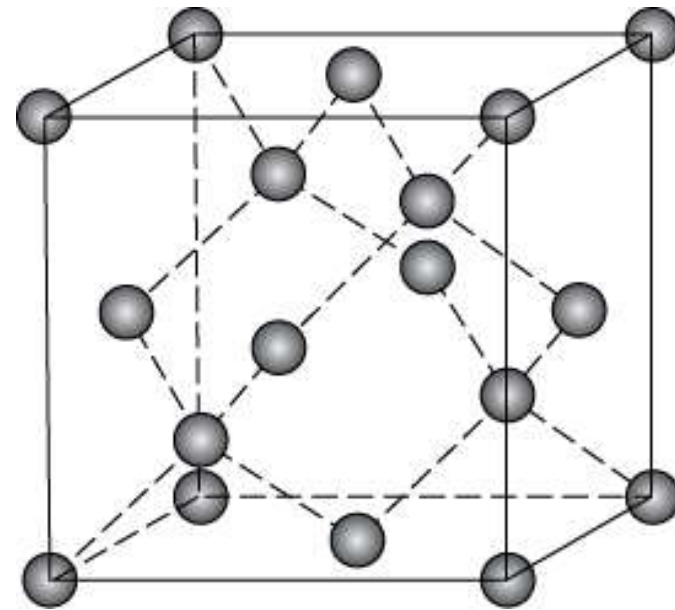
Σχ. 4.15, Callister & Rethwisch 9η έκδ.

Σημείωση: Τα γειτονικά επίπεδα σε αυτό τον τύπο υλικών συνδέονται με ασθενείς δυνάμεις van der Waals.

Πολυμορφικοί τύποι (αλλοτροπικές μορφές) άνθρακα, 1

Διαμάντι

- Τετραεδρικοί δεσμοί άνθρακα
 - το σκληρότερο γνωστό υλικό
 - πολύ υψηλή θερμική αγωγιμότητα
- Μεγάλοι μονοκρύσταλλοι – πολύτιμοι λίθοι
- Μικροί κρύσταλλοι – χρησιμοποιούνται για λείανση/κοπή άλλων υλικών
- Λεπτά υμένια διαμαντιού
 - επιστρώσεις υψηλής σκληρότητας – χρήση σε εργαλεία κοπής, ιατρικά όργανα, κ.λπ.

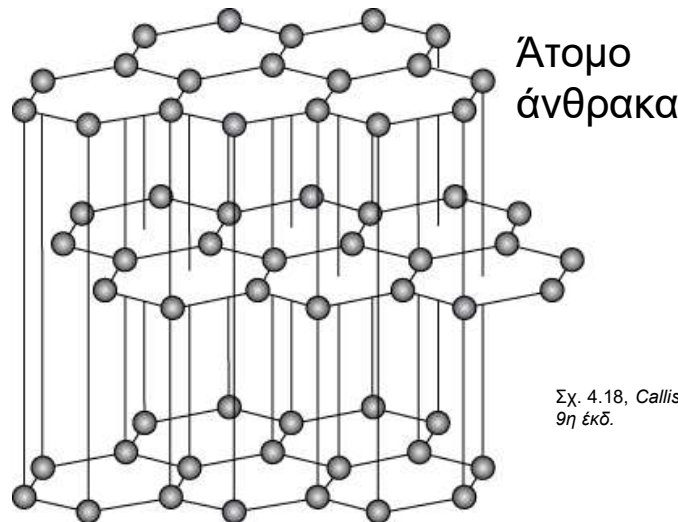


Σχ. 4.17, Callister & Rethwisch 9η έκδ.

Πολυμορφικοί τύποι (αλλοτροπικές μορφές) άνθρακα, 2

Γραφίτης

- Στρωματική δομή: παράλληλες εξαγωνικές συστοιχίες ατόμων άνθρακα

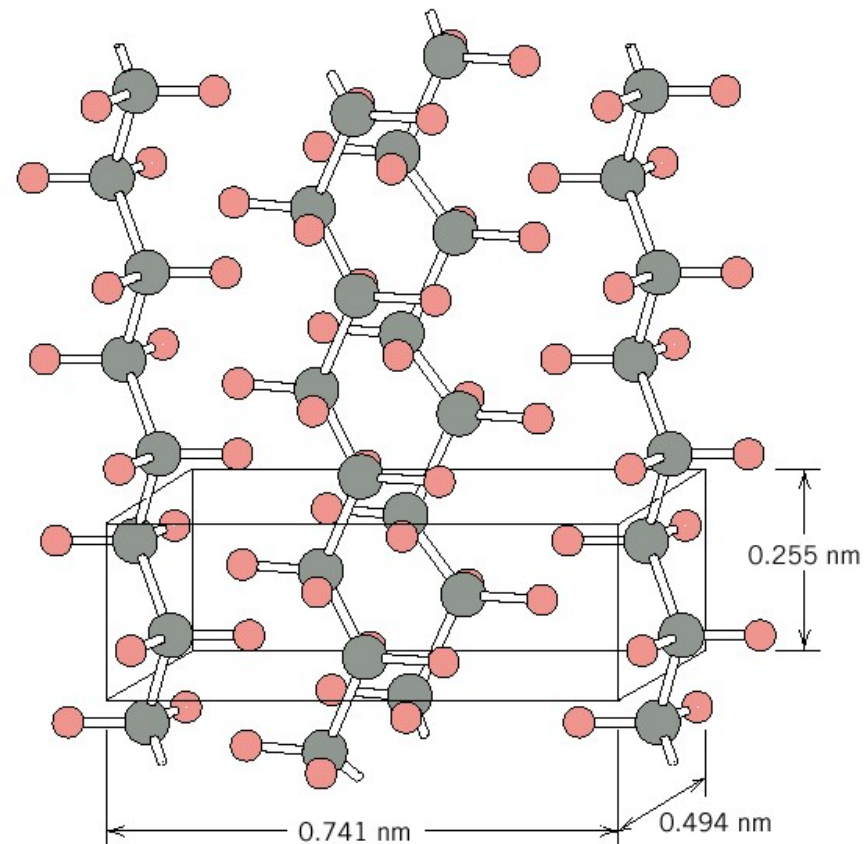


Σχ. 4.18, Callister & Rethwisch
9η έκδ.

- Ασθενείς δυνάμεις van der Waals μεταξύ των επιπέδων
- Ευκολία ολίσθησης των επιπέδων μεταξύ τους, καλή συμπεριφορά λίπανσης (ξηρό λιπαντικό)

Κρυσταλλικότητα πολυμερών

- Κρυσταλλικότητα πολυμερών: επιστοίβαση μοριακών αλυσίδων κατά τρόπο ώστε να σχηματίζουν οργανωμένη διάταξη ατόμων
- Οι κρυσταλλικές δομές καθορίζονται βάσει μοναδιαίας κυψελίδας (ΜΚ)
- Παράδειγμα:
 - ΜΚ πολυαιθυλενίου



Σχ. 4.19, Callister & Rethwisch
9η έκδ.

Κρύσταλλοι ως δομικά στοιχεία

- Ορισμένες τεχνικές εφαρμογές απαιτούν μονοκρυσταλλικά υλικά:

-- μονοκρύσταλλοι διαμαντιού
για λείανση/εκτριβή



(Πηγή: Martin Deakins,
GE Superabrasives, Worthington, OH.
Χρησιμοποιείται με άδεια.)

-- κατασκευή
πτερυγίων
στροβίλων



- Συχνά, οι ιδιότητες των κρυσταλλικών υλικών συσχετίζονται με την κρυσταλλική δομή τους.

-- Π.χ., για τον χαλαζία, η θραύση είναι ευκολότερη κατά μήκος ορισμένων κρυσταλλικών επιπέδων συγκριτικά με άλλα.



(Πηγή: P.M. Anderson)

Πολυκρυσταλλικά υλικά

- Τα περισσότερα τεχνικά υλικά είναι πολυκρυσταλλικά.



Ανισότροπο

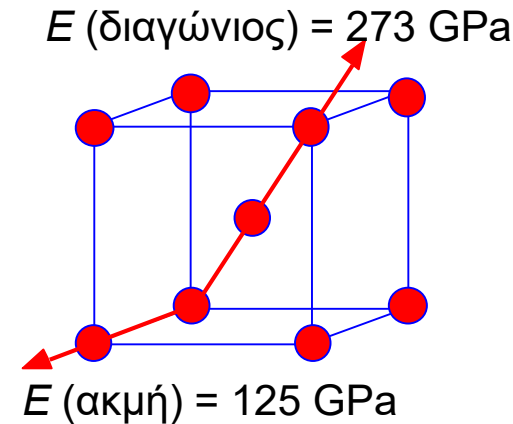
Από το έγχρωμο ένθετο Callister 5e.
(Πηγή: Paul E. Danielson, Teledyne
Wah Chang Albany)

Ισότροπο

- Έλασμα Nb-Hf-W με “ραφή” συγκόλλησης μέσω δέσμης ηλεκτρονίων.
- Κάθε “κόκκος” είναι ένας μονοκρύσταλλος.
- Εάν οι κόκκοι έχουν τυχαίο προσανατολισμό, μη-κατευθυντικός χαρακτήρας ιδιοτήτων
- Τα μεγέθη κόκκων τυπικά κυμαίνονται από 1 nm έως 2 cm (δηλ., από λίγα έως εκατομμύρια ατομικά επίπεδα).

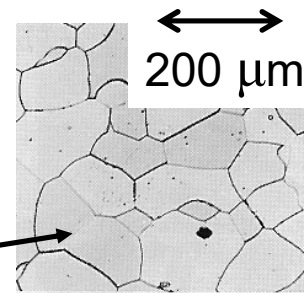
Μονοκρυσταλλικά έναντι πολυκρυσταλλικών υλικών

- Μονοκρυσταλλικά
 - **Ανισότροπα** (μεταβολή ιδιοτήτων ανάλογα με τη διεύθυνση)
 - Παράδειγμα: μέτρο ελαστικότητας σιδήρου δομής BCC

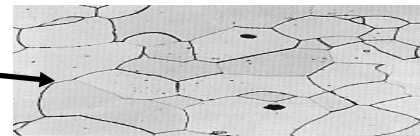


Δεδομένα από τον Πίνακα 3.3,
Callister & Rethwisch 9η έκδ.
(Πηγή: R.W. Hertzberg,
Deformation and Fracture
Mechanics of Engineering
Materials, 3rd ed., John Wiley and
Sons, 1989.)

- Πολυκρυσταλλικά
 - Οι ιδιότητες μπορεί (ή όχι) να μεταβάλλονται με τη διεύθυνση.
 - Εάν οι κόκκοι έχουν τυχαίο προσανατολισμό: **ισότροπα**. ($E_{\text{poly iron}} = 210 \text{ GPa}$)
 - Εάν οι κόκκοι έχουν προτιμητέο προσανατολισμό (**υφή**): ανισότροπα.



Διασκευή από Σχ. 6.19(β),
Callister & Rethwisch 9η έκδ.
[Πηγή: L.C. Smith and C. Brady,
the National Bureau of Standards,
Washington, DC (now the National
Institute of Standards and
Technology, Gaithersburg, MD).]



Πολυμορφισμός

- Υπαρξη δύο ή περισσότερων, διακριτών κρυσταλλικών δομών για το ίδιο υλικό (αλλοτροπία/πολυμορφισμός)

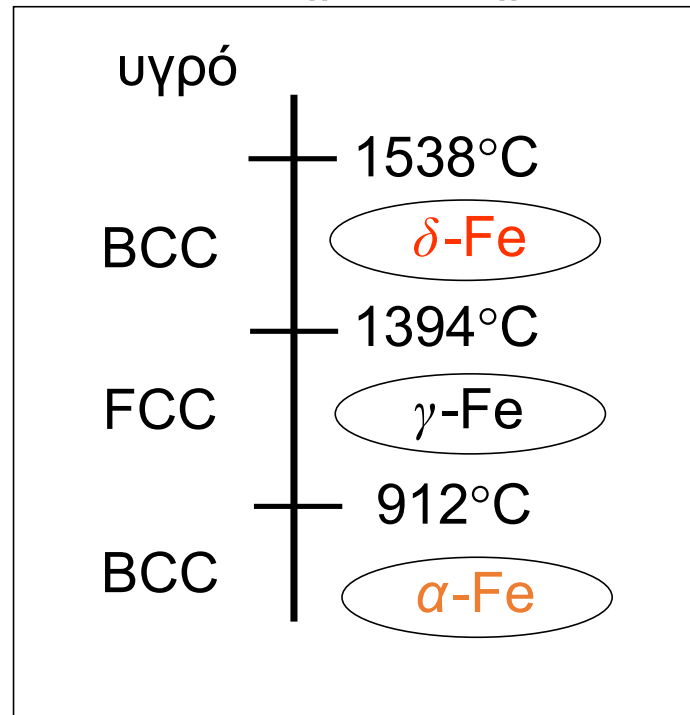
τιτάνιο

α, β -Ti

άνθρακας

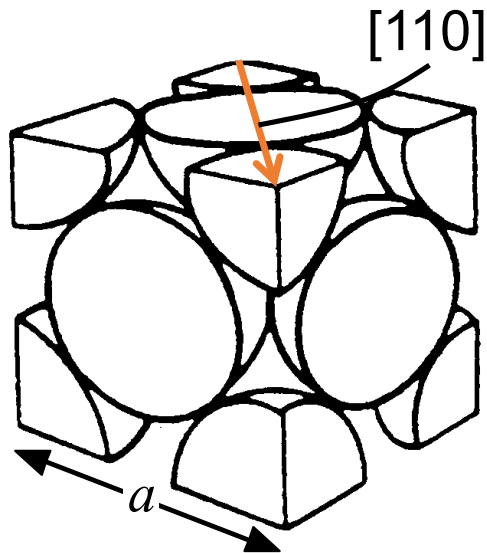
διαμάντι, γραφίτης

σύστημα σιδήρου



Γραμμική πυκνότητα

- Γραμμική πυκνότητα ατόμων $\equiv LD = \frac{\text{Πλήθος ατόμων}}{\text{Μοναδιαίο μήκος διανύσματος διεύθυνσης}}$



Διασκευή από Σχ. 3.1(α),
Callister & Rethwisch 9η έκδ.

Π.χ.: Γραμμική πυκνότητα του Al
στη διεύθυνση [110]

$$a = 0.405 \text{ nm}$$

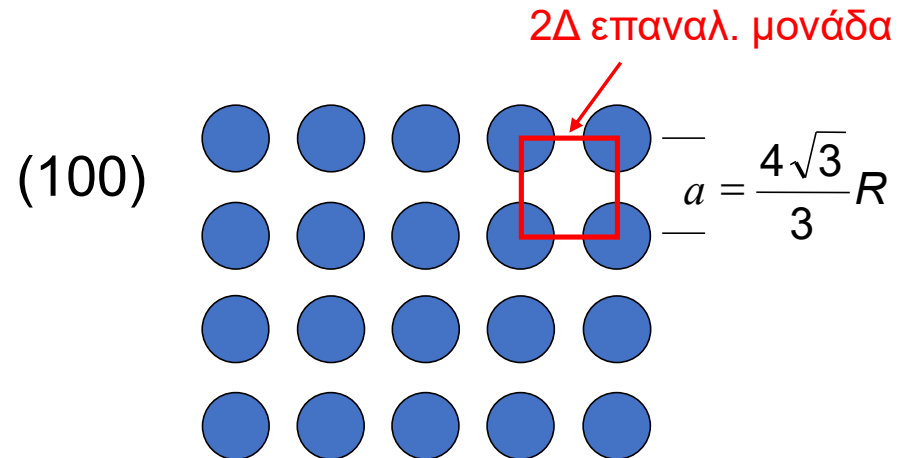
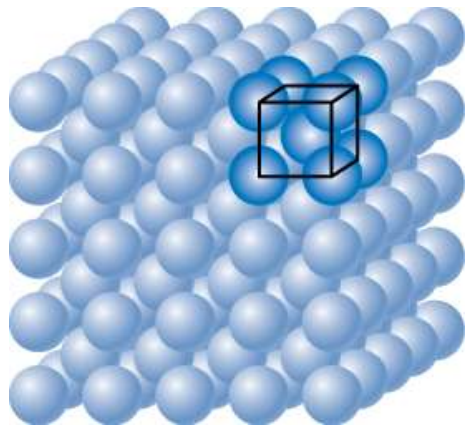
ατόμων $\rightarrow$ 2

μήκος $\rightarrow$ $\sqrt{2}a$

$$LD = \frac{2}{\sqrt{2}a} = 3.5 \text{ nm}^{-1}$$

Επίπεδη πυκνότητα σιδήρου (100)

Σε $T < 912^{\circ}\text{C}$, ο σίδηρος έχει δομή BCC.



Σχ. 4.2(γ), Callister & Rethwisch 9η έκδ. [Από W. G. Moffatt, G. W. Pearsall, and J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, *Structure*, p. 51. © 1964 John Wiley & Sons, New York. Αναπαράγεται με άδεια από John Wiley & Sons, Inc.]

Ακτίνα σιδήρου $R = 0.1241 \text{ nm}$

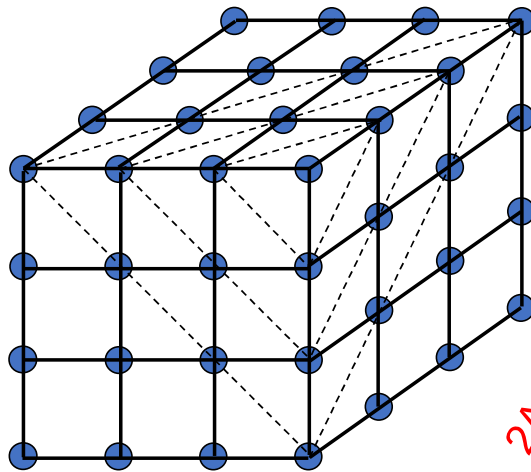
$$\frac{\text{άτομα}}{\text{2Δ επαναλ. μονάδα}} = \frac{1}{a^2} = \frac{1}{\left(\frac{4\sqrt{3}}{3}R\right)^2} = 12.1 \frac{\text{άτομα}}{\text{nm}^2} = 1.2 \times 10^{19} \frac{\text{άτομα}}{\text{m}^2}$$

Labels in the diagram:
 - "άτομα" (atoms) is above the numerator "1".
 - "2Δ επαναλ. μονάδα" (2 unit cells) is below the numerator "1".
 - "επιφάνεια" (area) is above the denominator a^2 .
 - "2Δ επαναλ. μονάδα" (2 unit cells) is below the denominator a^2 .

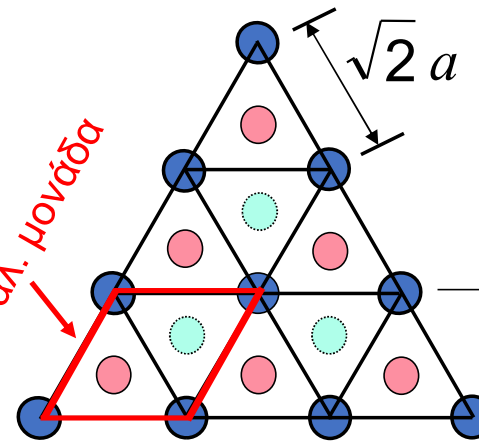
Επίπεδη πυκνότητα σιδήρου (111)

Επίπεδο (111)

1 άτομο στο επίπεδο / ΜΚ επιφάνειας



2Δ επαναλ. μονάδα



- άτομα στο επίπεδο
- άτομα πάνω από το επίπεδο
- άτομα κάτω από το επίπεδο

$$h = \sqrt{\frac{3}{2}} a$$

$$\text{επιφάνεια} = \sqrt{2} a h = \sqrt{3} a^2 = \sqrt{3} \left(\frac{4\sqrt{3}}{3} R \right)^2 = \frac{16\sqrt{3}}{3} R^2$$

$\frac{\text{άτομα}}{2\Delta \text{ επαναλ. μονάδα}}$

1

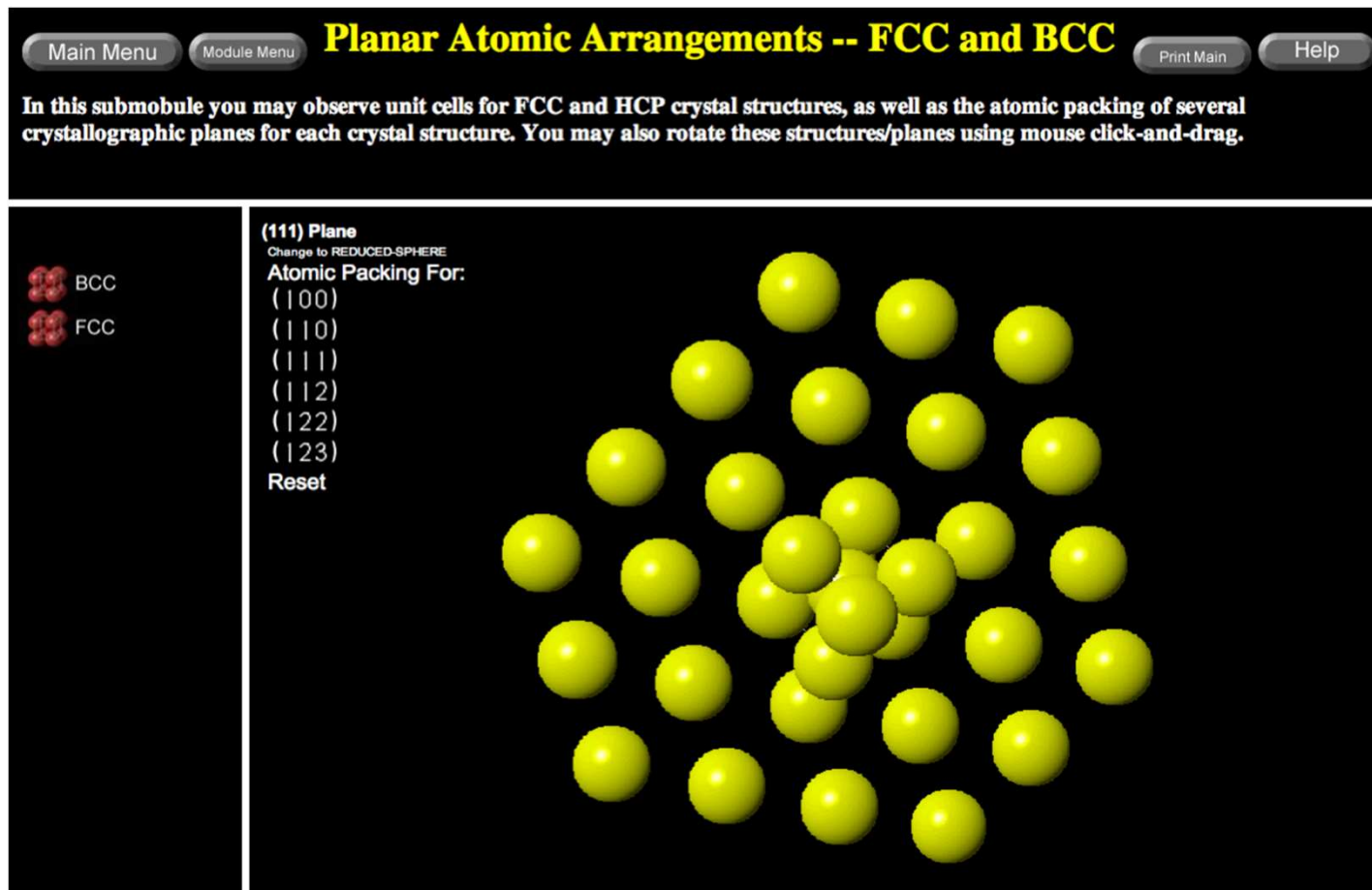
$$\text{Επίπεδη πυκνότητα} = \frac{1}{\frac{16\sqrt{3}}{3} R^2} = 7.0 \frac{\text{άτομα}}{\text{nm}^2}$$

$\frac{\text{επιφάνεια}}{2\Delta \text{ επαναλ. μονάδα}}$

$$\frac{16\sqrt{3}}{3} R^2$$

$$0.70 \times 10^{19} \frac{\text{άτομα}}{\text{m}^2}$$

Ατομική διεύθυνση, επίπεδο (111) δομής BCC (προσομοίωση στο VMSE)



Περίθλαση ακτινών X

Φάσμα Ηλεκτρομαγνητικής Ακτινοβολίας

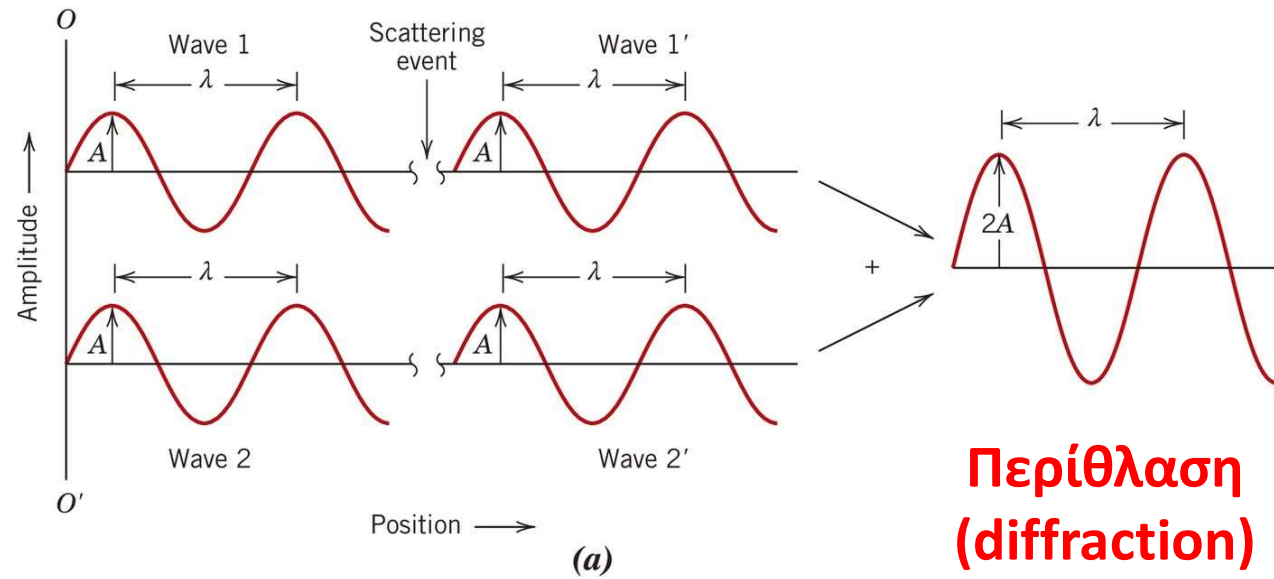


- **Περίθλασιμετρία:** Χρήση ακτινών X για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής και της διατομικής απόστασης.
- **Νόμος Bragg:** $n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$
- **Αναγκαία συνθήκη:** η απόσταση d_{hkl} πρέπει να είναι συγκρίσιμη με το μήκος κύματος της περιθλώμενης ακτινοβολίας
- Δεν είναι δυνατή η μέτρηση διατομικών αποστάσεων $< \lambda$

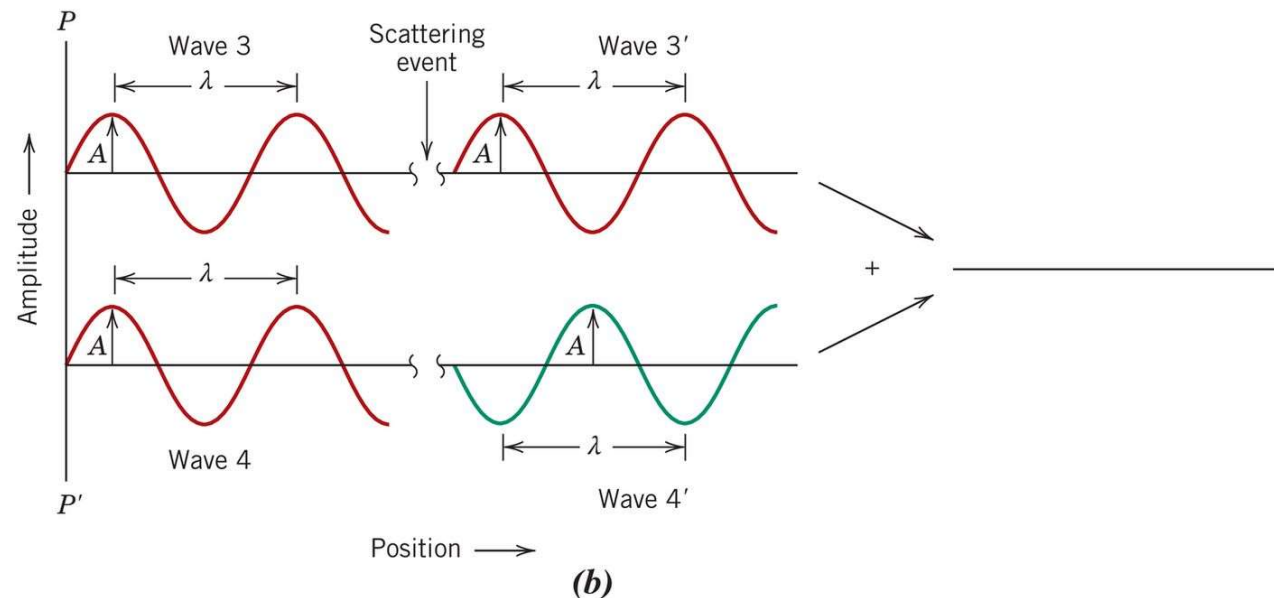
Το φαινόμενο της περίθλασης

Περίθλαση συμβαίνει όταν ένα κύμα συναντά μία σειρά από εμπόδια τοποθετημένα σε τακτά διαστήματα τα οποία

1. Είναι ικανά να σκεδάσουν το κύμα
2. Έχουν αποστάσεις συγκρίσιμες με το μήκος κύματος (λ) της ακτινοβολίας X

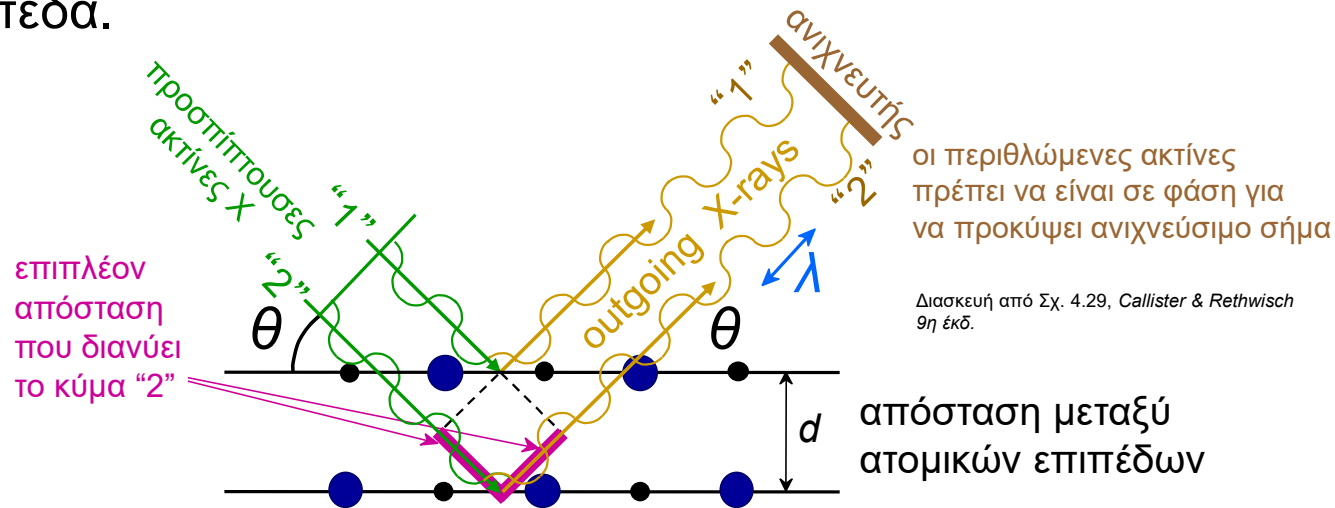


**Περίθλαση
(diffraction)**



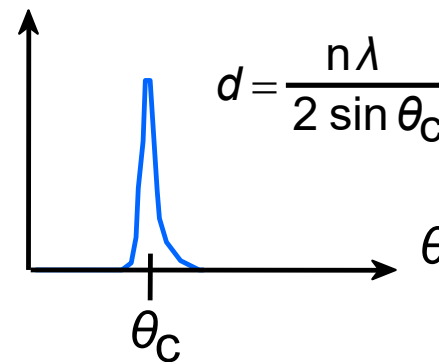
Προσδιορισμός κρυσταλλικής δομής

- Οι προσπίπτουσες ακτίνες X **περιθλώνται** από τα κρυσταλλικά επίπεδα.

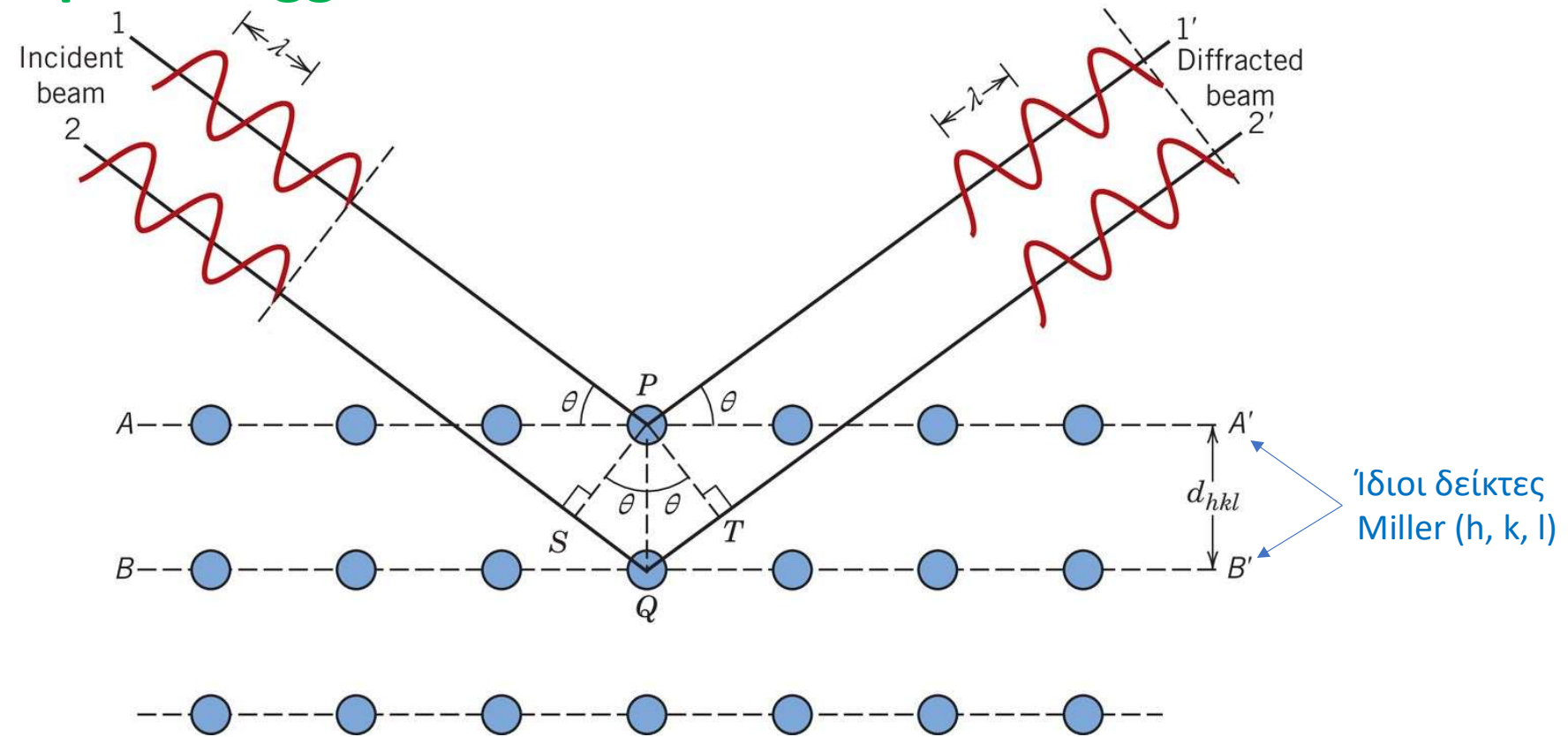


Η μέτρηση της κρίσιμης γωνίας, θ_c , επιτρέπει τον υπολογισμό της απόστασης d μεταξύ ατ. επιπέδων.

Ένταση ακτ.Χ (από τον ανιχνευτή)



Εξήγηση νόμου Bragg



Ενισχυτική συμβολή συμβαίνει όταν η διαφορά μεταξύ των διαδρομών 1-P-1' και 2-Q-2' (δηλαδή SQ+QT) είναι ίση με έναν ακέραιο αριθμό μηκών κύματος, n. Δηλαδή:

$$\begin{aligned} n\lambda &= SQ + QT \text{ ή} \\ n\lambda &= d_{hkl} \sin\theta + d_{hkl} \sin\theta \\ &= 2d_{hkl} \sin\theta \text{ ΝΟΜΟΣ του Bragg} \end{aligned}$$

Κυβική συμμετρία

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Παρόμοιες σχέσεις για τα άλλα έξι κρυσταλλογραφικά συστήματα



- Ο νόμος Bragg είναι μία **αναγκαία αλλά όχι ικανή** συνθήκη για να συμβεί περίθλαση
- Καθορίζει πότε θα συμβεί περίθλαση σε κρυστάλλους των οποίων η μοναδιαία κυψελίδα έχει **άτομα μόνο στις γωνίες** της.
- Τα άτομα που βρίσκονται σε άλλες θέσεις π.χ. **έδρες ή κέντρο**, όπως FCC και BCC, λειτουργούν ως **επιπλέον κέντρα** και προκαλούν σκέδαση εκτός φάσης σε συγκεκριμένες γωνίες Bragg.
- Σαν αποτέλεσμα, **απουσιάζουν ορισμένες περιθλώμενες δέσμες** οι οποίες, σύμφωνα με Bragg, έπρεπε να είναι παρούσες.
- Οι ομάδες που δεν δημιουργούν περιθλώμενες δέσμες εξαρτώνται από την κρυσταλλική δομή.

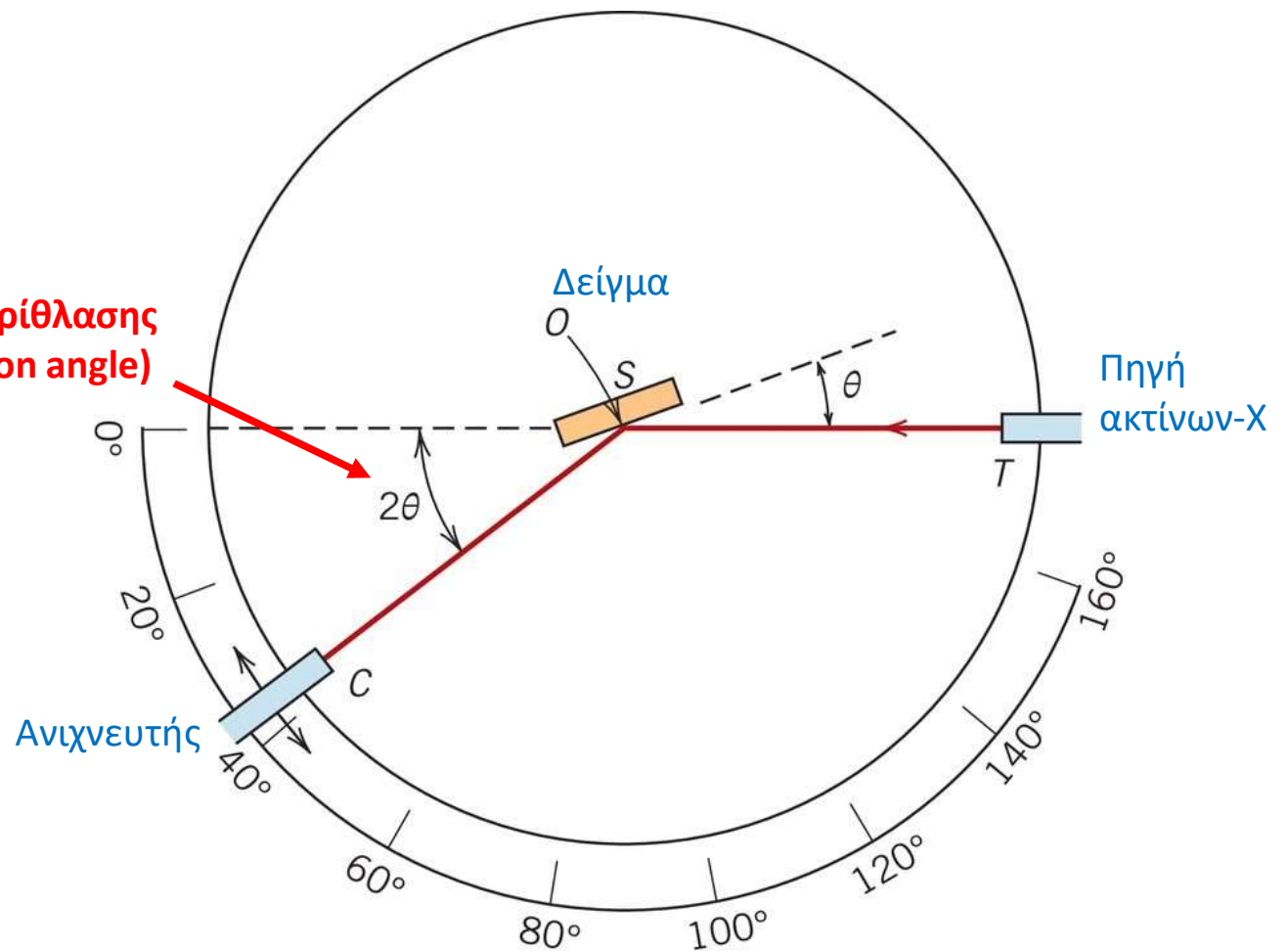
Σαν παράδειγμα.....

Κανόνες περίθλασης

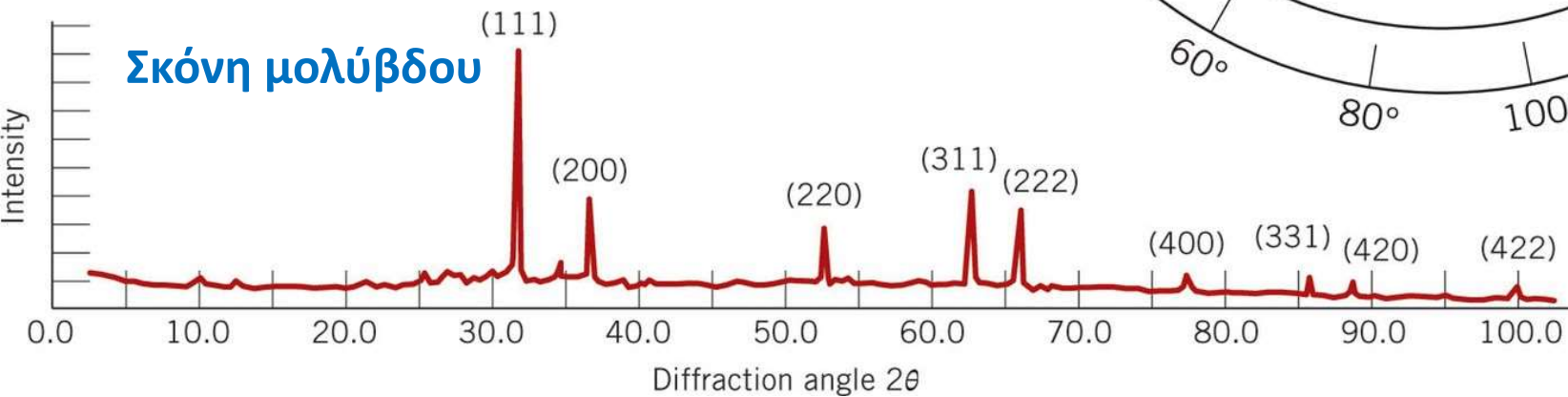
Κρυσταλλική δομή	Παρούσες περιθλώμενες δέσμες	Δείκτες περίθλασης για τα πρώτα έξι επίπεδα
BCC	$(h+k+l)$ άρτιο	110, 200, 211, 220, 310, 222
FCC	h, k, l όλα άρτια ή όλα περιττά	111, 200, 220, 311, 222, 400
Απλή κυβική	Όλες	100, 110, 111, 200, 210, 211

Περιθλασίμετρο (diffractometer)

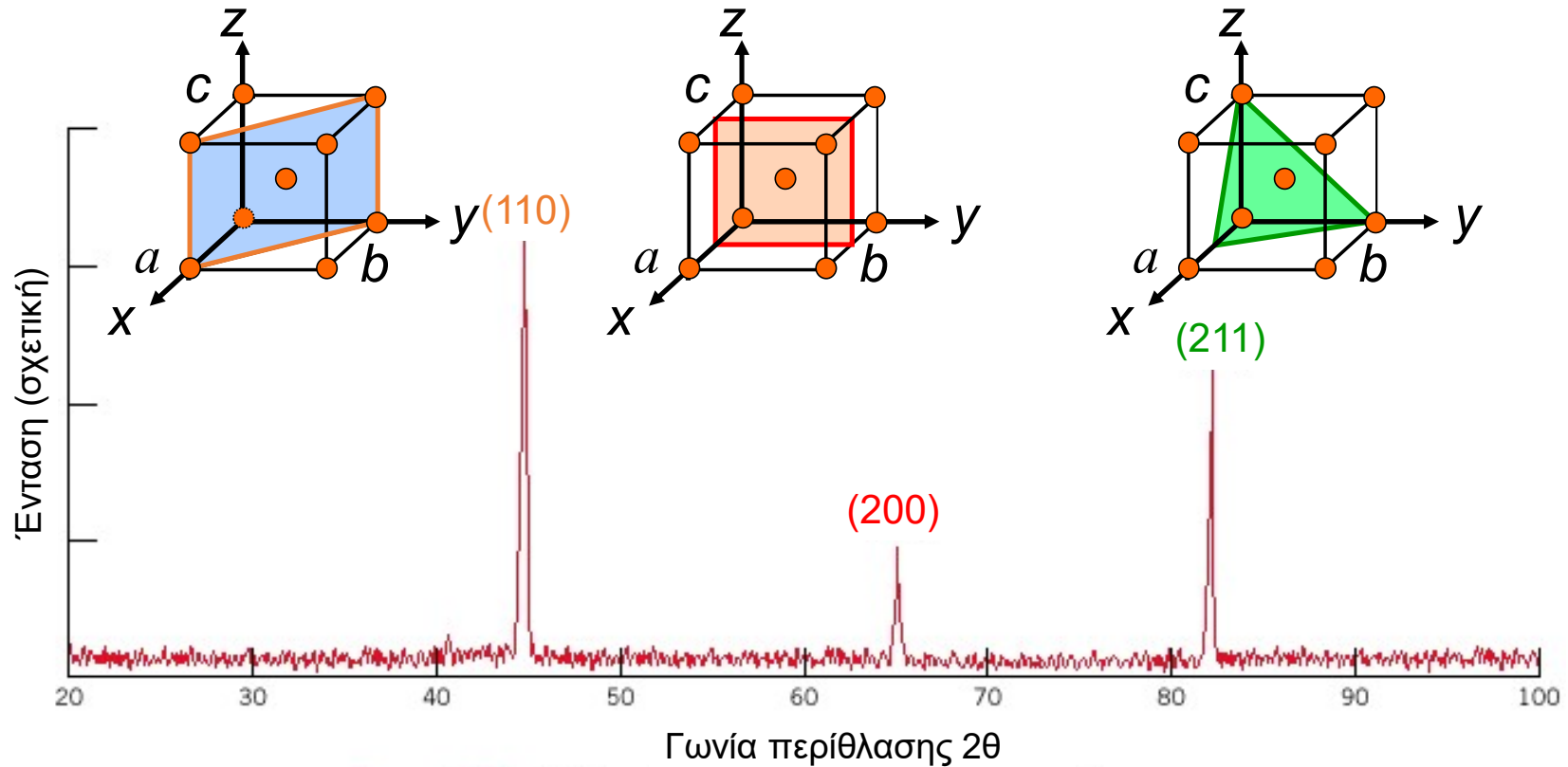
γωνία περίθλασης
(diffraction angle)



Σκόνη μολύβδου



Διάγραμμα περίθλασης ακτινών X



Διάγραμμα (ή μοτίβο) περίθλασης (περιθλασίγραμμα) για πολυκρυσταλλικό α -σίδηρο (δομής BCC)



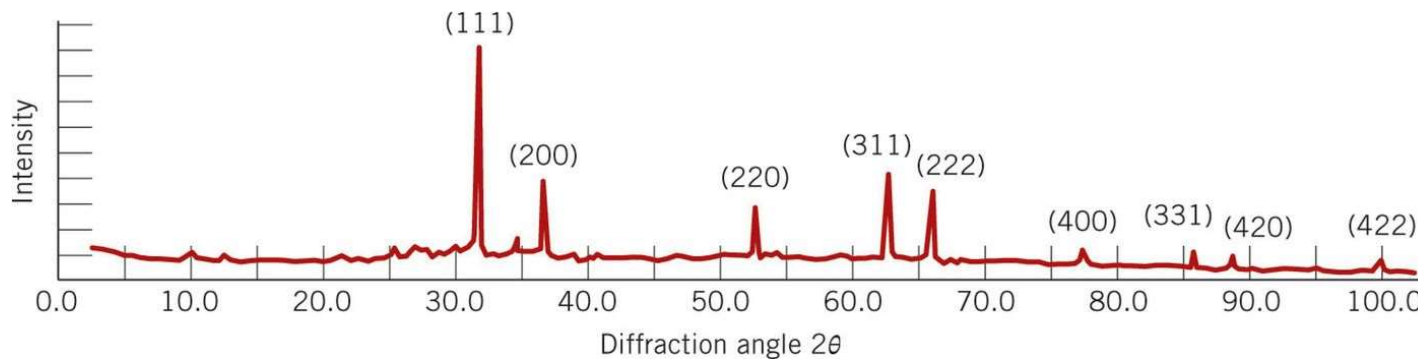
Υπολογισμός απόστασης μεταξύ επιπέδων και γωνίας περίθλασης

Για σίδηρο BCC υπολογίστε (α) την απόσταση μεταξύ επιπέδων και (β) την γωνία περίθλασης για το σύνολο επιπέδων (200). Η παράμετρος πλέγματος για τον Fe είναι 0,2866, ενώ χρησιμοποιείται μονοχρωματική ακτινοβολία με μήκος κύματος $\lambda=0,1790$ nm και η τάξη ανάκλασης είναι 1.

EXAMPLE

Υπολογισμός απόστασης μεταξύ επιπέδων και παραμέτρου πλέγματος για μόλυβδο

Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ από ένα δείγμα μολύβδου το οποίο πάρθηκε με περιθλασίμετρο μονοχρωματικής ακτινοβολίας-Χ με μήκος κύματος $\lambda = 0,1542 \text{ nm}$ (Cu K α). Υπολογίστε (α) την απόσταση μεταξύ των επιπέδων και (β) την παράμετρο πλέγματος (α) για κάθε κορυφή (για όλες τις κορυφές η τάξη ανάκλασης είναι 1).





ΣΥΝΟΨΗ



- Κοινές κρυσταλλικές δομές μετάλλων: FCC, BCC και HCP. Ο Αριθμός Ένταξης και ο Συντελεστής Ατομικής Πλήρωσης είναι ίδιοι για τις κρυσταλλικές δομές FCC και HCP.
- Μπορούμε να προβλέψουμε την πυκνότητα ενός υλικού, εφόσον γνωρίζουμε το ατομικό βάρος, την ατομική ακτίνα και τη γεωμετρία του κρυστάλλου (π.χ., FCC, BCC, HCP).
- Διατομικοί δεσμοί στα κεραμικά: ιοντικοί και/ή ομοιοπολικοί.
- Οι κρυσταλλικές δομές των κεραμικών βασίζονται στα εξής:
 - διατήρηση ουδετερότητας φορτίου
 - λόγο ακτινών κατιόντων-ανιόντων
- Ορισμένα υλικά μπορεί να απαντώνται με περισσότερες από μία κρυσταλλικές δομές. Αυτό αναφέρεται ως πολυμορφισμός (ή αλλοτροπία).
- Η περίθλαση ακτινών X χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής και της διατομικής απόστασης υλικών.

