بنام خدا

جلسه دوم

ساختار جامدات

تهیه کننده :
محمد بابازاده آغ اسماعیلی

در مواد جامد کریستالی اتمها هنگام انجماد با نظم و ترتیب و شکل هندسی خاصی قرار می گیرند به طوری که یک شبکه فضایی را به وجود می آورد که به صورت متناوب در تمام جهات تا سطح خارجی کریستال تکرار می شود.

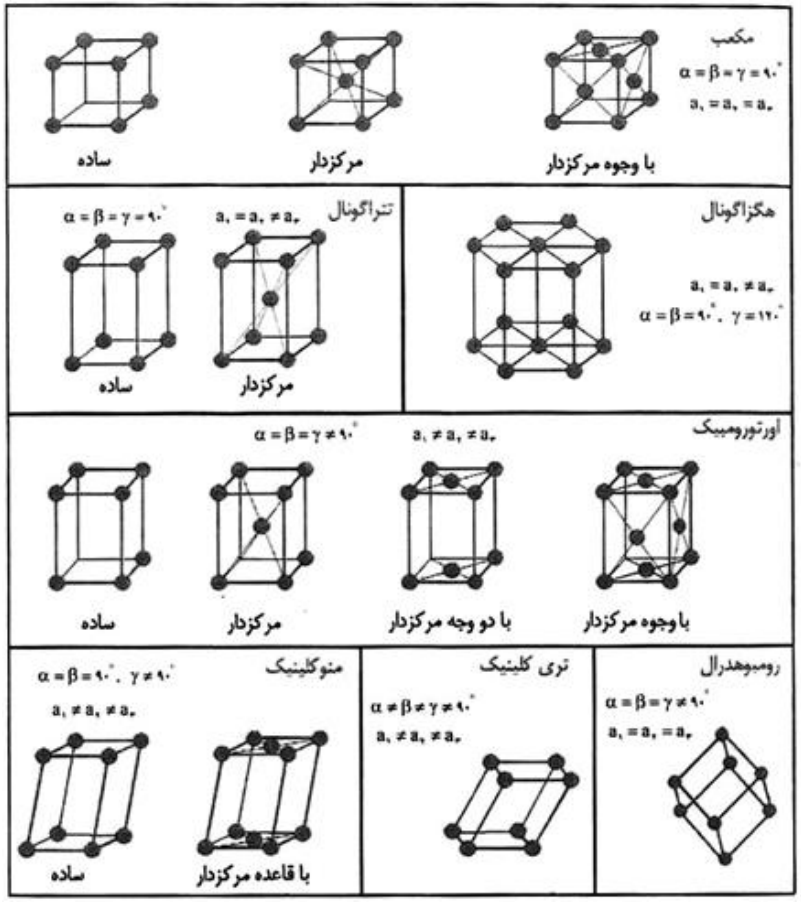
کوچک ترین واحد از این شبکه فضایی را «شبکه واحد» یا «سلول واحد» می نامند.

با تکرار متناوب سلولهای واحد در یک شبکه فضایی با مختصات معینی به صورت متراکم در کنار یکدیگر یک کریستال به وجود میآید.

هر شبکه فضایی واحد یا سلول واحد را می توان با انتخاب سه بردار، (در امتداد سه محور مناسب) و سه زاویه بین آنها مشخص کرد.

در علم کریستال شناسی (کریستالوگرافی) ۱۴ نوع شبکه فضایی واحد با تقارن زیاد برای بلورها تشخیص داده شده است که می توان آنها را به هفت سیستم تقسیم بندی کرد.

در این بحث شبکه های کریستالی مرسوم مورد مطالعه قرار می گیرد.


مکعب
$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
$a_1 = a_2 = a_3$
با وجوه مرکزدار
مرکزدار
ساده
هگزاگونال
$a_1 = a_2 \neq a_3$
$\alpha = \beta = 90^\circ,\ \gamma = 120^\circ$
تتراگونال
$a_1 = a_2 \neq a_3$
$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
مرکزدار
ساده
اورتورومبیک
$a_1 \neq a_2 \neq a_3$
$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
با وجوه مرکزدار
با دو وجه مرکزدار
مرکزدار
ساده
رومبوهدرال
$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
$a_1 = a_2 = a_3$
تری کلینیک
$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
$a_1 \neq a_2 \neq a_3$
منوکلینیک
$\alpha = \beta = 90^\circ,\ \gamma \neq 90^\circ$
$a_1 \neq a_2 \neq a_3$
با قاعده مرکزدار
ساده

اصطلاحات کریستالوگرافی

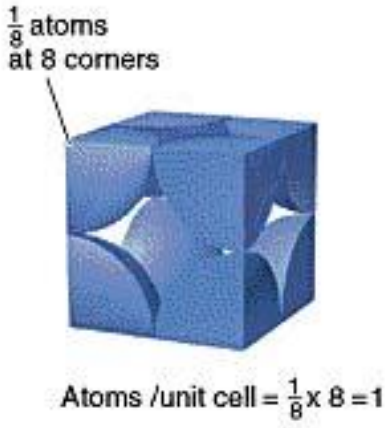
عددموثر شبکه : تعداد واقعی اتم ها را در یک سلول واحد گویند. این عدد برای شبکه مکعب ساده، ۱ مکعب مرکزدار، ۲ و برای مکعب با وجوه مرکزدار برابر ۴ر می باشد.

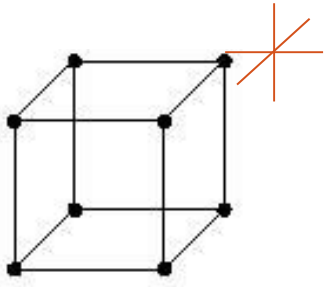
عدد همسایگی : تعداد اتمهای در تماس با یک اتم را در سلول واحد گویند. این عدد برای شبکه مکعب ساده، ۶ مکعب مرکزدار، ۸ و برای مکعب با وجوه مرکزدار برابر۱۲می باشد.

ضریب فشردگی : حجم اتمهای یک سلول را به حجم سلول گویند که از عدد ۱ همواره کمتر است.

مکعب ساده (SC)

SC یا مکعب ساده





6 = عدد کوردینانس یا همسایگی

ضریب فشردگی = 52%

$$a = 2R$$

Where:

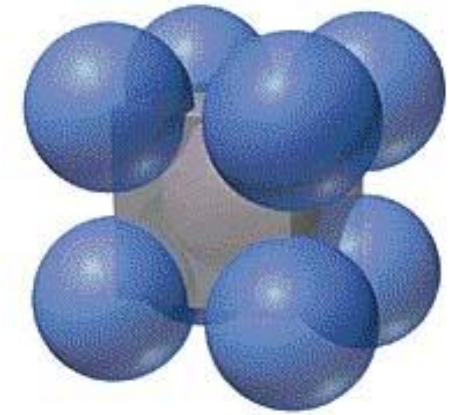
R = شعاع اتمی

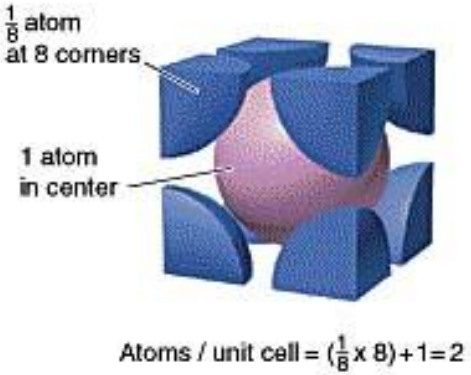
a = پارامتر شبکه ای

مکعب مرکز دار (BCC)

ضریب فشردگی = 68%

عدد کوردینانس یا همسایگی = 8



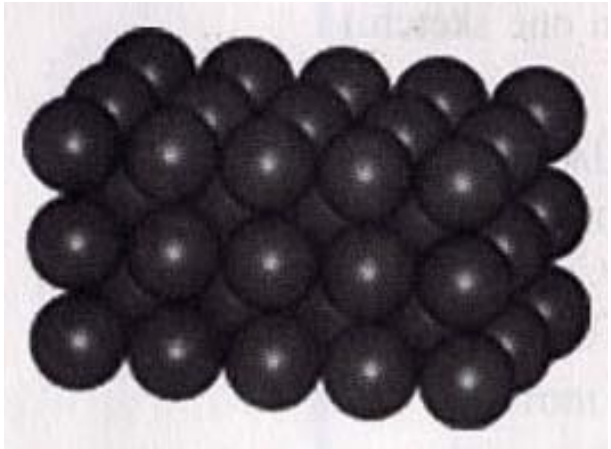


$$a = \frac{4R}{\sqrt{3}}$$

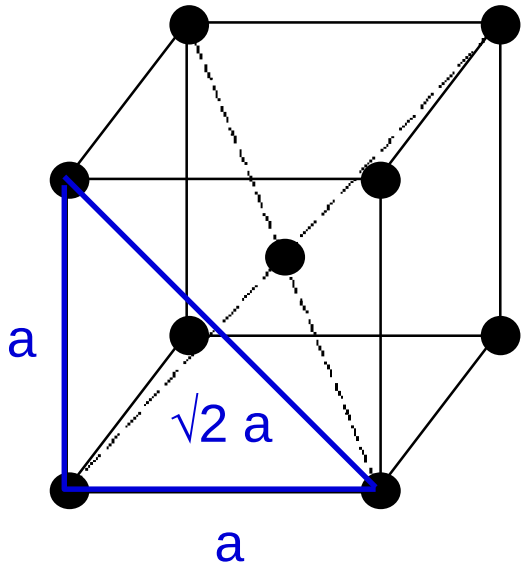
Where:

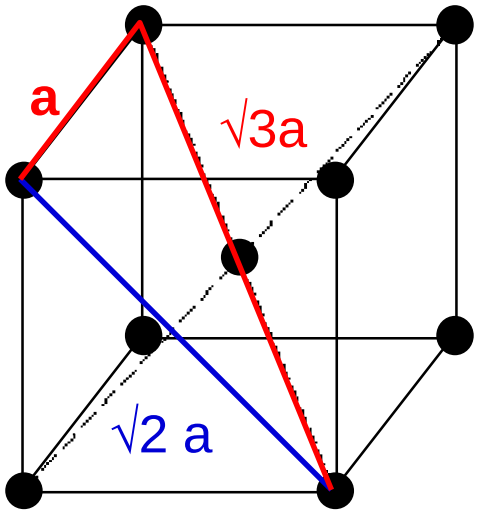
R = شعاع اتمی

a = پارامتر شبکه ای



BCC مکعب مرکزدار

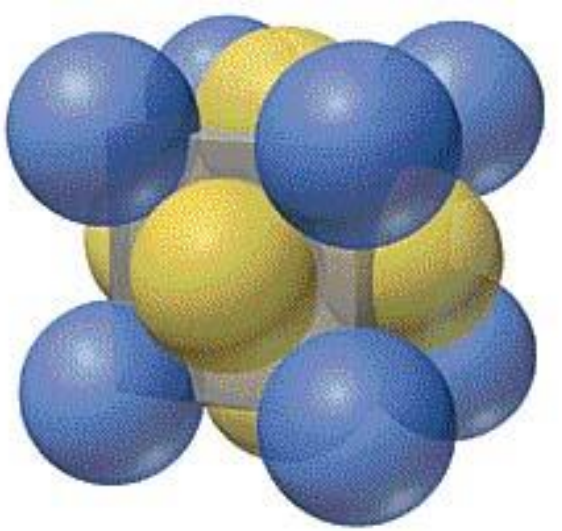


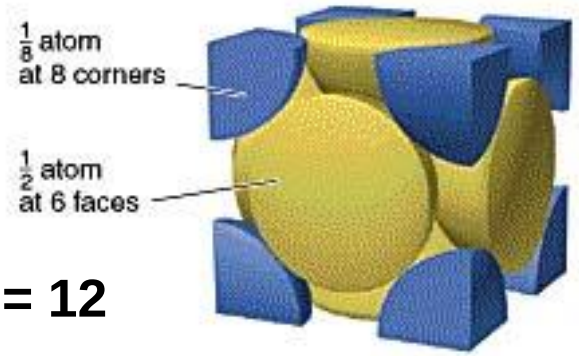


√3a=4R

a=4R/√3

مکعب با وجوه مرکزدار (FCC)





12 = عدد کوردینانس یا همسایگی

74% = ضریب فشردگی

$$a = \frac{4R}{\sqrt{2}}$$

Where:

R = شعاع اتمی

a = پارامتر شبکه ای

صفحات و جهات کریستالی

هر برداری که از یک مرکز مختصات انتخابی به هر یک از نقاط یک شبکه کریستالی وصل شود یک جهت را نشان می‌دهد. چنین برداری را می‌توان بردارهای واحد محورهای مختصات چنین مشخص کرد:

$$\bar{r} = u\bar{a} + v\bar{b} + w\bar{c}$$

در این رابطه **W , u, V** اعداد صحیح هستند. بنابراین جهت کریستالوگرافی به وسیله برداری مشخص می شود که مبدا آن مبدا مختصات و جهت آن جهت مورد نظر را تعیین می کند.

اگر نقاط A و B نقاط ابتدا و انتهای بردار V باشند:

$A: (X_A, Y_A, Z_A)$

$B: (X_B, Y_B, Z_B)$

$u = X_B - X_A$

$V = Y_B - Y_A$

$W = Z_B - Z_A$

بعد از بدست آوردن اعداد u , v , w آنها را داخل < > قرار می دهیم. اعداد فوق در صورتیکه منفی باشند علامت منفی را روی آنها بصورت بار قرار می دهیم. به این اعدا اندیس میل جهت بردار گفته می شود.

مثال : اندیس میلر بردار AB با توجه به داده های زیر مشخص کنید:

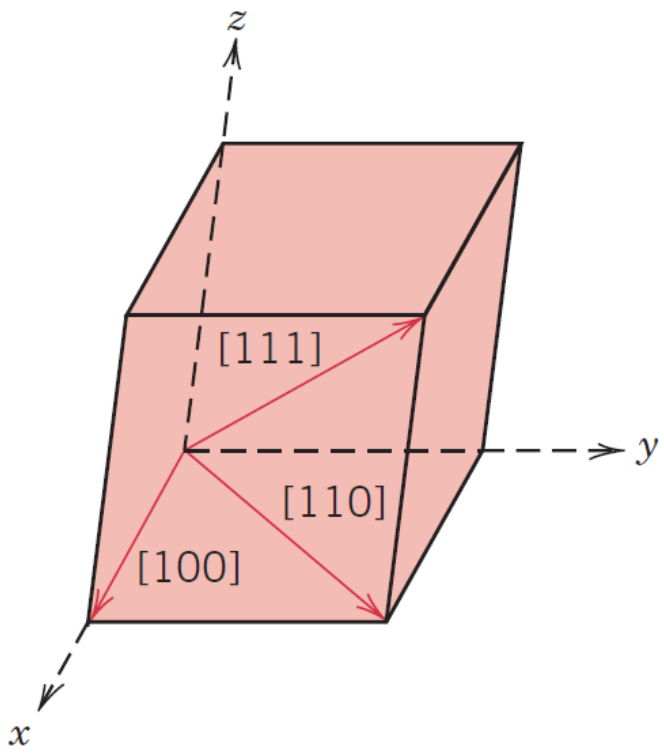
A: (1,2,3)

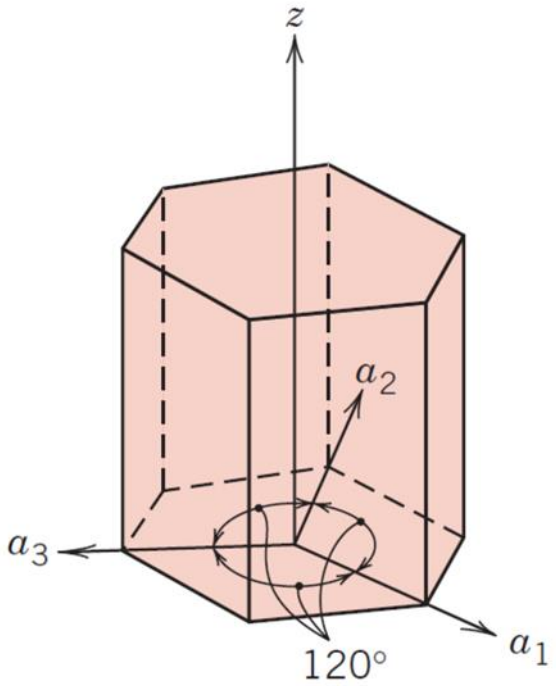
B: (4,5,4)

u = 4 – 1 = 3

V = 5 – 2 = 3 **< 3 3 1 >**

W = 4 –3 = 1


z
y
x
[111]
[110]
[100]


z
a_2
a_3
a_1
120°

برای بدست آوردن اندیس میلر صفحه کریستالی در یک بلور یا کریستال بشرح زیر عمل می کنیم:

۱- محل تلاقی صفحه مورد نظر را با محورهای مختصات بدست می آوریم.

۲- اعداد حاصل را معکوس یا وارون می کنیم.

۳- در صورتیکه اعداد حاصل کسری باشند، کوچکترین مضرب مشترک مخرج آنها را بدست آورده و در آن عدد ضرب می نماییم.

۴- اعداد حاصل را با فاصله درون پرانتز قرار می دهیم.

برای مثال، برای یافتن اندیس میلر صفحه‌ای که محورهای مختصات را در نقاطی به ابعاد $x=1$, $y=2$, $z=3$ قطع می‌کند، به صورت زیر عمل می-کنیم:

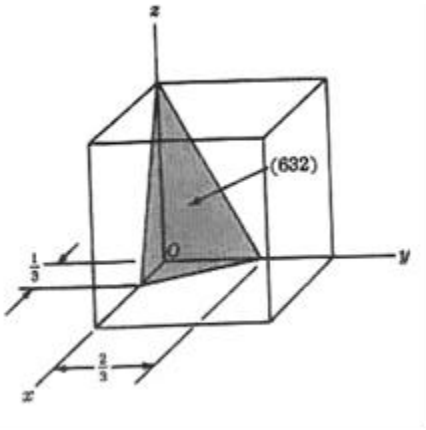
۱- - ابتدا عکس اعدادی که نقاط تلاقی را نشان می دهد به دست می آوریم

$$\frac{1}{x}:\frac{1}{y}:\frac{1}{z}=\frac{1}{1}:\frac{1}{2}:\frac{1}{3}$$

۲- سپس کوچکترین مضرب مشترک مخرج (N) را تعیین می‌کنیم (در اینجا N=6)

$$\frac{N}{x}:\frac{N}{y}:\frac{N}{z}=\frac{6}{1}:\frac{6}{2}:\frac{6}{3}=6:3:2$$

۳- بنابراین اندیس میلر صفحه مورد نظر عبارت است از (۲ ۳ ۶)



جلسه سوم

عیوب کریستالی

مفاهیم پایه

- ✓ نقایص بلوری (crystalline defect): به هر نوع بی نظمی در ساختار بلوری ماده در مقیاس اتمی گویند.
- ✓ دسته بندیهای مختلفی از نقایص بلوری بر مبنای هندسه و ابعاد نقایص وجود دارد. از جمله نقص نقطه ای (وابسته به موقعیت یک یا دو اتم)، نقص خطی (یک بعدی)، نقصهای فصل مشترکی (دو بعدی) و حتی نقصهای حجمی (در این فصل به آن نمی پردازیم) وجود دارند.

انواع نواقص- imperfections

نواقص نقطه ای:

جای خالیها (vacancy)-بین نشینی خودی (self interstitial)- اتمهای ناخالص (impurity)

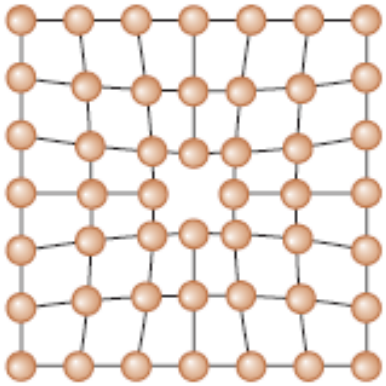
نواقص خطی (یک بعدی):

نابجاییهای (dislocation) لبه ای، پیچی و ترکیبی

نواقص میان سطحی یا فصل مشترکی (دو بعدی):

سطوح خارجی-مرزدانه ها-مرزهای دوتایی

جای خالیها-vacancy



- ✓ شایع ترین عیوب نقطه ای جای خالی می باشد که در آن محل یک اتم در ساختار شبکه بلوری خالی می باشد.

تمامی ساختارهای بلوری دارای این عیب هستند.

تعداد جاهای خالی در شبکه بلوری وابسته به دما:

$$N_v = N\ \mathrm{e}^{-\frac{Q_v}{kT}}$$

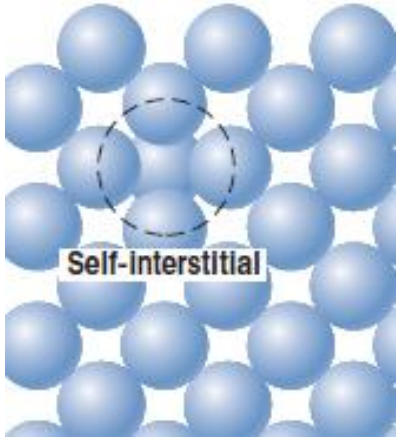
N تعداد مکانهای اتم، Q_v انرژی مورد نیاز برای شکل گیری یک جای خالی.

T دمای مطلق به کلوین، k ثابت گازها یا بولتزمن

$$k = 1.38\times10^{-23}\ \frac{\text{J}}{\text{atom.K}} = 8.62\times10^{-5}\ \frac{\text{eV}}{\text{atom.K}}$$

در اغلب فلزات نسبت N_V/N در زیر نقطه مذاب ۰/۰۰۰۱ است.

بین نشینی خودی-self-interstitial



- در این عیب، اتمی از ماده در درزهای خالی بین اتمی جای میگیرد. به دلیل آنکه اتمی که در درز خالی قرار می گیرد از جنس اتم پایه است، به آن خودی می گویند.
- در فلزات وجود یک بین نشینی باعث اعوجاج در حجم وسیعی از ساختار شبکه ای پیرامون خود میشود. که به علت بسیار بزرگ بودن قطر اتمها نسبت به فضای خالی بین اتمها است. لذا احتمال تشکیل نقص بین نشینی نسبت به جای خالی خیلی کم است.

ناخالصیها - impurity

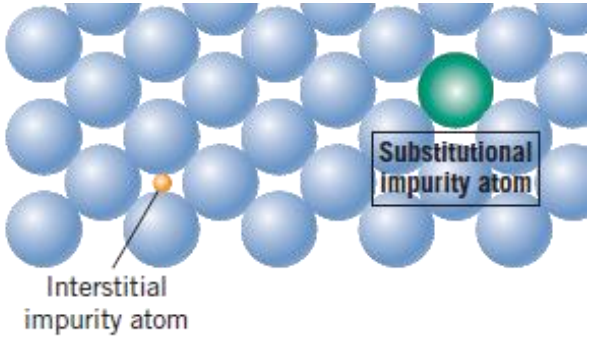
تهیه فلزی که در ساختار بلوری آن تنها یک نوع اتم وجود داشته باشد، محال است. اتمهای دیگری به غیر از اتم فلز همیشه در ساختار موجودند.

در پیچیده ترین روشهای تولید، به خلوص ۹۹/۹۹۹۹٪ می توان دست یافت که در این درصد خلوص در هر متر مکعب حداقل 10^{22}-10^{23} اتم ناخالص وجود دارد.

بسیاری از فلزات، دارای درصد خلوص زیادی نیستند و اغلب بصورت آلیاژ وجود دارند.

آلیاژ (alloy): اضافه کردن مقداری اتم ناخالص به ساختار بلوری فلز برای دستیابی و بهبود برخی خواص ماده مثل استحکام و خوردگی را گویند.

آلیاژها-محلولهای جامد



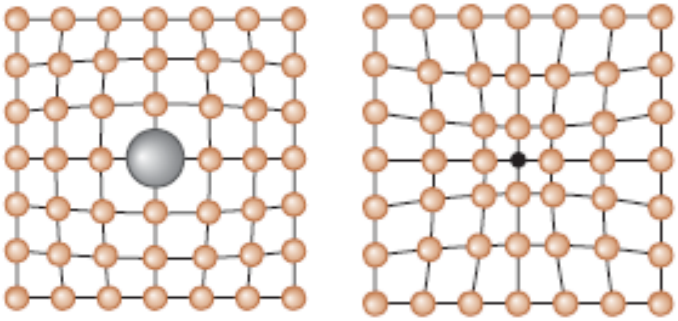
- ✓ به آلیاژها محلول جامد نیز گویند. در محلول
- ✓ جامد اتمهای ناخالص به اتمهای میزبان اضافه
- ✓ گشته، بطوریکه ساختار بلوری اتم میزبان بر هم نخورد و ساختار بلوری جدیدی تشکیل نشود.
- ✓ حلال (solvent): اتمهای میزبان که اکثریت اتمهای آلیاژ را تشکیل میدهند.
- ✓ حل شونده (solute): اتمهای میهمان که به ساختار بلوری اتمهای میزبان اضافه میشوند.

محلول جامد همگن است. اتم ناخالص بصورت رندوم و یکنواخت توزیع شده است.

اتمهای ناخالص به دوصورت در محلول جامد حل می شوند:

جانشینی (substitutional)-بین نشینی (interstitial)

محلول جامد جانشینی



در این حالت اتمهای ناخالص جایگزین اتمهای میزبان یا حلال در ساختار بلوری ماده میشوند.

- ✓ پارامترهای موثر بر میزان حل شوندگی به روش جانشینی

۱- سایز اتمها: اعوجاج شبکه قابل تحمل برای اختلاف شعاع اتمی کمتر از $\pm 15\ \%$

۲- ساختار بلوری: ساختار بلوری هر دو اتم یکسان باشد.

۳- الکترونگاتیوی: اختلاف الکترونگاتیویته نباید منجر به تشکیل پیوند شیمیایی بین دو اتم شود.

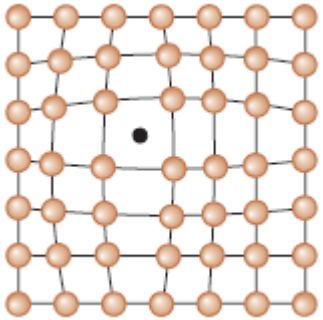
۴- والانس یا الکترون ظرفیت: فلزات تمایل به حل اتمهای با والانس بالاتر را دارند.

هرچه شرایط بالا برای اتم ناخالص به اتم میزبان نزدیکتر باشد، درصد حل شوندگی افزایش می یابد.

مثال

- ✓ دو اتم نیکل و مس بخوبی در یکدیگر بصورت جانشینی حل میشوند.
- ✓ شعاع اتمی مس 0.128 nm و شعاع اتمی نیکل 0.125 nm است.
- ✓ هر دو ساختار FCC دارند.
- ✓ الکترونگاتیویته مس 1.9 و نیکل 1.8 میباشد.
- ✓ ظرفیت والانس مس 1+ و نیکل 2+ است.

محلول جامد بین نشینی



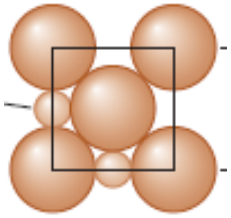
در این حالت اتمهای ناخالص در فضای خالی بین اتمهای میزبان قرار می گیرند.

در فلزات به دلیل فشردگی اتمی بالا، فضای خالی بین اتمها کم و درنتیجه اتم ناخالص جایگزین، باید قطر کمی نسبت به میزبان داشته باشد.

کوچکترین اتمها از نظر سایز باز هم از فضای خالی بین اتمی بزرگتر هستند، لذا باعث اعوجاج در شبکه بلوری میشوند.

به دلایل بالا، میزان حل شوندگی بصورت بین نشینی پایین بوده و حداکثر 10% است.

آلیاژ آهن-کربن از محلولهای جامد بین نشینی است که در آن حداکثر بین نشینی 2% است. قطر کربن 0.071 nm و آهن 0.124 nm است.



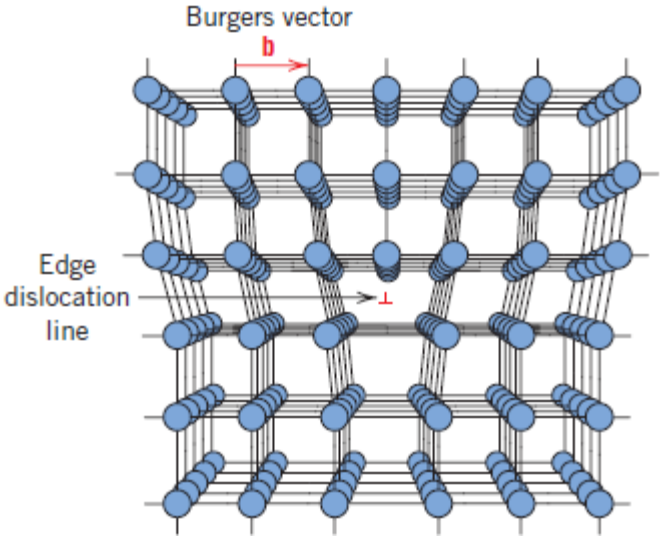
نابجاییها-عیب خطی

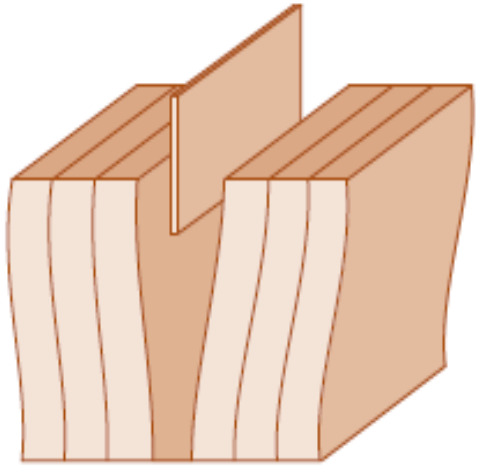
نابجایی یک نقص خطی است که اتمهای مجاور آن دچار بی نظمی شده اند.

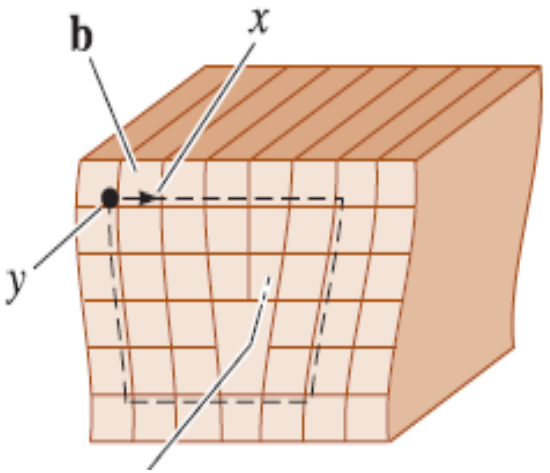
انواع نابجاییها: لبه ای (edge)-پیچی (screw)- ترکیبی (mixed)

نابجایی لبه ای: در این نقص یک صفحه اتمی در ساختار بلوری ناگهان قطع میشود. یا اصطلاحا یک نیم صفحه اتمی در ساختار بلوری اضافی است.

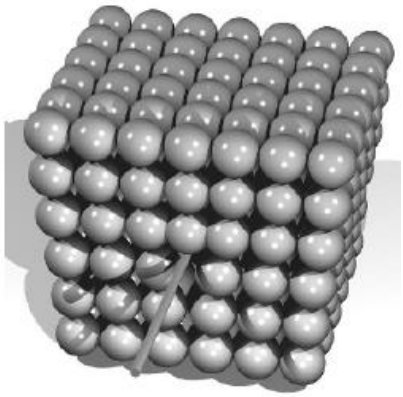
به لبه این نیم صفحه، خط نابجایی گویند. علامت $\perp$


Burgers vector
b
Edge
dislocation
line
⊥




b
x
y

نابجایی لبه ای

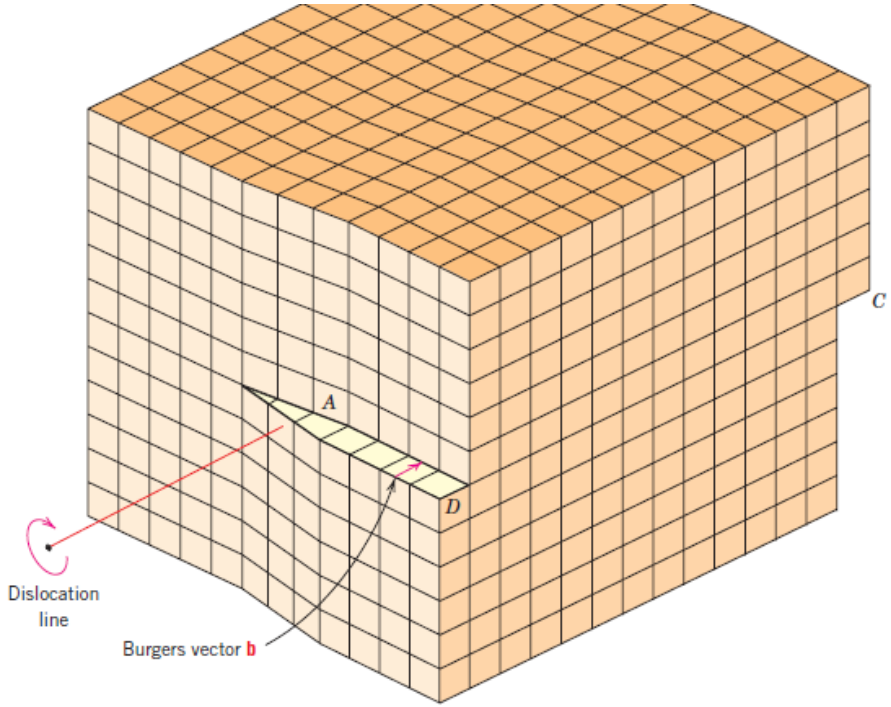


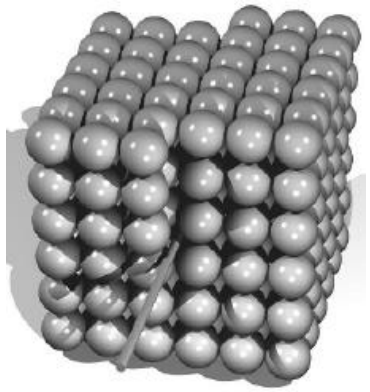
- ✓ اتمها در اطراف خط نابجایی پیوند کاملی ندارند.
- ✓ در اطراف خط نابجایی در شبکه بلوری اعوجاج وجود دارد. اتمهای بالای نابجایی به یکدیگر فشرده و اتمهای نیمه پایینی کشیده می شوند.

- بنابراین نابجایی باعث اعوجاج در شبکه می شود که البته با فاصله گرفتن از آن مقدار این اعوجاج کاهش یافته و از بین می رود.
- نابجاییها هنگام انجماد، تغییر شکلهای پلاستیک و تنشهای حرارتی تشکیل شده و در تمامی مواد وجود دارند.

نابجایی پیچی

- ✓ نوع دیگر از نابجایی است و همانند آن است که تنش برشی باعث اعوجاج در ساختار بلوری میشود.
- ✓ در این حالت قسمت جلویی نیمه بالایی به اندازه فاصله یک اتم به راست جابجا شده است. این نابجایی نیز در امتداد یک خط صورت میگیرد.

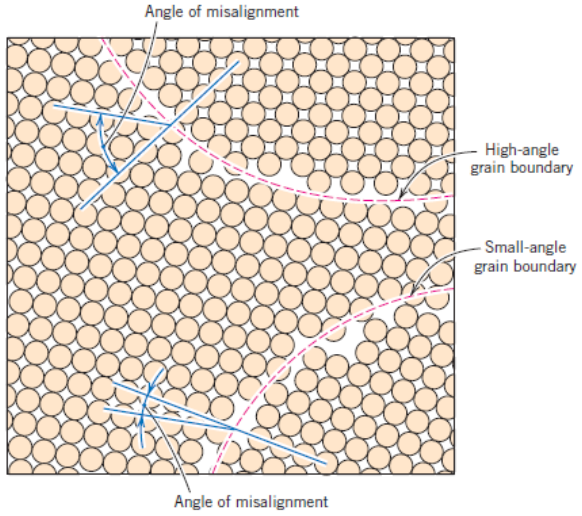

A
C
D
Dislocation
line
Burgers vector b



بردار برگرز-Burgers vector

- ✓ میزان اعوجاج و جهت اعوجاج بوجود آمده در شبکه بلوری بواسطه نابجایی را توسط بردار برگرز بیان کرده و با حرف **b** نمایش می دهند.
- ✓ طبیعت نابجاییها (لبه ای-پیچی-ترکیبی) را توسط جهت نسبی بردار برگرز میتوان مشخص کرد.
- ✓ در نابجایی لبه ای بردار برگرز بر خط نابجایی عمود است، در نابجایی پیچی موازیند و نابجایی ترکیبی نه عمودند و نه موازی.

مرزدانه ها



- ✓ در مواد چندبلوری، مرز بین دانه های مجاور که دارای
- ✓ ساختار بلوری با جهت دوران متفاوت هستند، توسط
- ✓ مرزدانه مشخص میشود.
- ✓ در پهنای یک مرزدانه که از چند اتم تجاوز نمی کند،

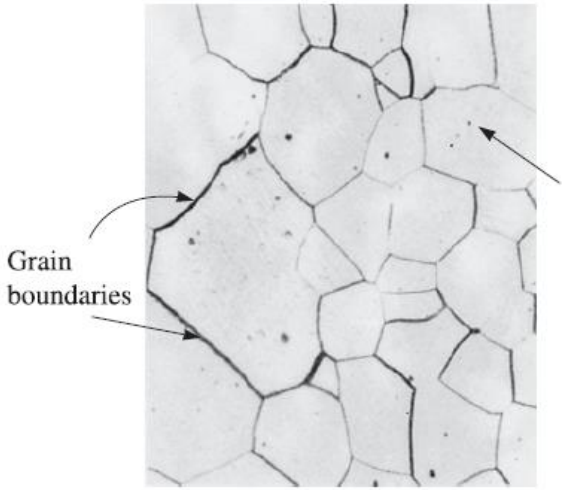
زاویه چیدمان اتمها از یک بلور به بلور مجاور باید تغییر کند. بنابراین در مرزدانه ها عدم تطابق بین اتمها وجود دارد.

انرژی مرزدانه

- ✓ در طول مرزدانه، اتمها بندرت با یکدیگر پیوند منظم برقرار می کنند.
- ✓ بنابراین در مرزدانه ها نیز همانند سطوح آزاد، انرژی مرزدانه یا فصل مشترک خواهیم داشت.
- ✓ مقدار این انرژی تابعی از میزان ناهمراستایی دو بلور مجاور است.
- ✓ اتمهای مرزدانه دارای فعالیت شیمیایی بالاتری نسبت اتم داخل دانه هستند.

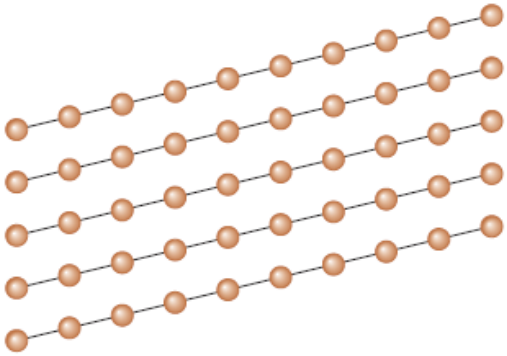
- ✓ اتمهای ناخالص تمایل دارند بیشتر در مرز دانه ها رسوب کنند.
- ✓ انرژی مرز دانه در مواد با دانه های بلوری درشت (large-coarse) کمتر از مواد با دانه های بلوری ریز (fine) است.

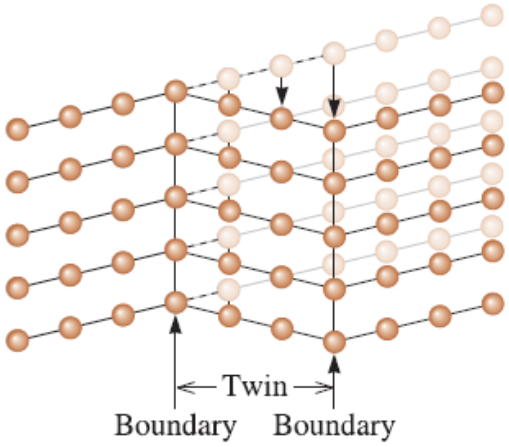
- ✓ دانه های بلوری در دماهای بالا شروع به رشد کردن می کنند. این امر به دلیل کاهش سطوح مرز دانه و کاهش انرژی مرزدانه صورت میگیرد.
- ✓ با وجود عدم تشکیل پیوند اتمی منظم در مرزدانه
- ✓ ها، مواد چند بلوری بسیار مستحکم می باشند.
- ✓ این امر به دلیل چسبندگی بلورها در مرزهاست.
- ✓ چگالی ماده چند بلوری و تک بلور یکسان است.

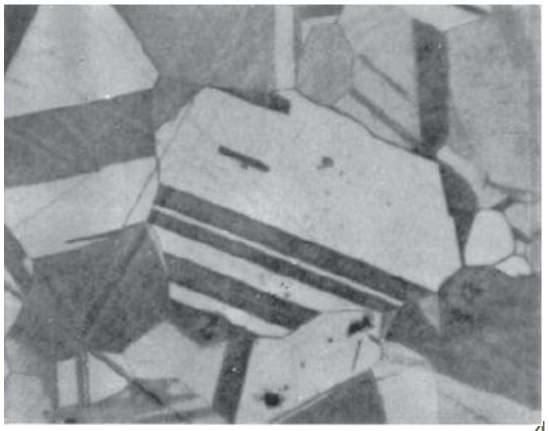


مرزهای دوقلو یا دوتایی-Twin

- ✓ مرزهای دوتایی یا دوقلو نوع خاصی از مرزدانه ها هستند که در امتداد آنها شبکه بلوری همانند آینه تکرار شده است.
- ✓ این مرزها حاصل از جابجاییهای اتمی ناشی از عملیاتهای مکانیکی خاص مثل نیروی برشی و ... میباشد.







با تشکر فراوان از توجه شما