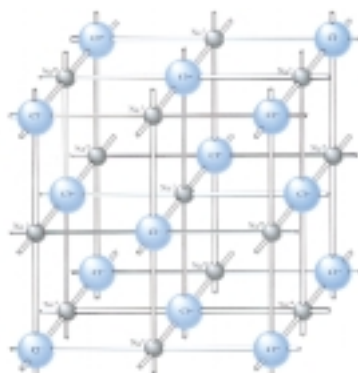




# 2

## Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο

### Δομή στερεών







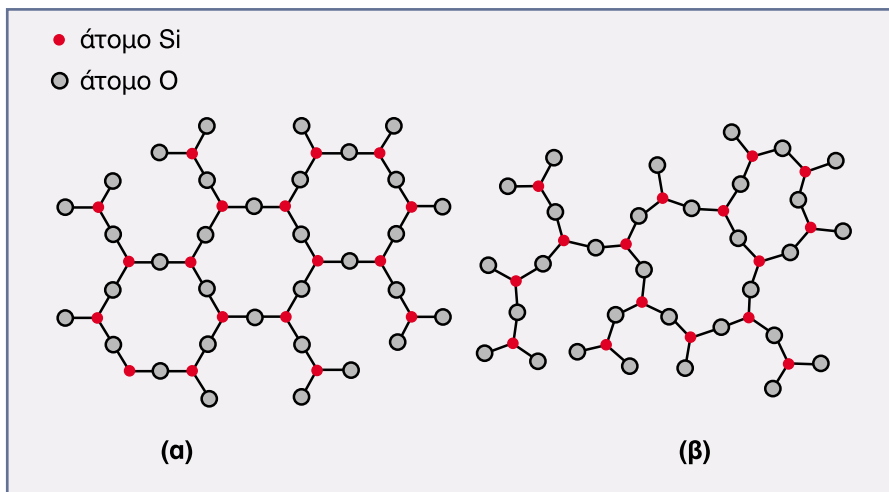
# Δομή στερεών

---

## 2.1 Εισαγωγή

Τα στερεά υλικά μπορούν να διακριθούν σε **κρυσταλλικά** και **άμορφα**. Η διάκριση αυτή στηρίζεται στον τρόπο με τον οποίο οι δομικές μονάδες των στερεών είναι διατεταγμένες στο χώρο. Οι δομικές μονάδες των στερεών μπορεί να είναι άτομα, ιόντα ή μόρια. Στα κρυσταλλικά στερεά οι δομικές μονάδες διατάσσονται στο χώρο με **περιοδικά επαναλαμβανόμενη τάξη** και εμφανίζουν υψηλό βαθμό συμμετρίας (σχήμα 2.1 (α)).

Όλα τα μέταλλα, μερικά κεραμικά και ορισμένα πολυμερή, όταν στερεοποιηθούν σε κανονικές συνθήκες, εμφανίζουν κρυσταλλική δομή. Αντιθέτως, τα γυαλιά και τα περισσότερα πολυμερή είναι άμορφα υλικά, δηλαδή οι δομικές μονάδες τους είναι **τυχαία** διατεταγμένες (σχήμα 2.1 (β)). Τα άμορφα υλικά παρασκευάζονται συνήθως με ταχεία ψύξη των αντίστοιχων υγρών, με α-



Σχήμα 2.1:

Δομή του  $\text{SiO}_2$  σε (α) κρυσταλλική και (β) άμορφη κατάσταση. Το  $\text{SiO}_2$  είναι κεραμικό υλικό.

ποτέλεσμα οι δομικές μονάδες να «παγώνουν» στις τυχαίες θέσεις που καταλαμβάνουν στην υγρή φάση.

Μερικές από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των κρυσταλλικών στερεών εξαρτώνται από την *κρυσταλλική τους δομή*, δηλαδή από τον τρόπο με τον οποίο τα άτομα, τα ιόντα ή τα μόρια είναι διατεταγμένα στο χώρο και από τον τρόπο που συνδέονται μεταξύ τους.

Ανάλογα με τον τρόπο που συνδέονται μεταξύ τους οι δομικές μονάδες (*είδος δεσμού*), τα στερεά ταξινομούνται σε:

- Μεταλλικά  
(π.χ. Na, Ag)
- Ιοντικά  
(π.χ. NaCl, KCl)
- Ομοιοπολικά  
(π.χ. διαμάντι C, πυριτία  $\text{SiO}_2$ )
- Μοριακά  
(π.χ.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{I}_2$ )

## 2.2 Κρυσταλλικά συστήματα

Η τάξη, με την οποία διατάσσονται οι δομικές μονάδες στα κρυσταλλικά στερεά, εκδηλώνεται με την επανάληψη ενός **τρισδιάστατου προτύπου**, το οποίο περιέχει έ-

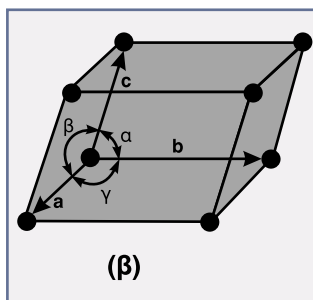
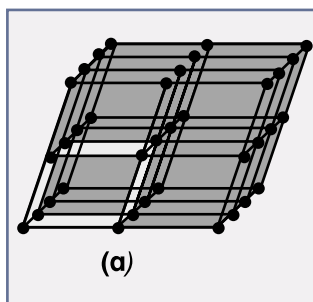
να μικρό αριθμό δομικών μονάδων. Το πρότυπο αυτό ονομάζεται **στοιχειώδης κυψελίδα** και η επανάληψή του οδηγεί στο σχηματισμό του **κρυσταλλικού πλέγματος** (σχήμα 2.2 (α)). Επομένως, το κρυσταλλικό πλέγμα είναι το επαναλαμβανόμενο τρισδιάστατο πρότυπο, στο οποίο βρίσκονται διατεταγμένα τα σωματίδια που συμμετέχουν στον κρύσταλλο. Η στοιχειώδης κυψελίδα καθορίζεται αν είναι γνωστές οι **σταθερές** του πλέγματος, δηλαδή οι τρεις διαστάσεις (ακμές) **a, b, c** και οι τρεις γωνίες  **$\alpha$ ,  $\beta$  και  $\gamma$** . (σχήμα 2.2 (β))

Οι κρύσταλλοι εμφανίζουν την ίδια συμμετρία με τις στοιχειώδεις κυψελίδες. Έτσι, τα κρυσταλλικά σώματα με βάση τις σχετικές διαστάσεις ( $a, b, c$ ) και τις γωνίες ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) κατατάσσονται σε **7 κρυσταλλικά συστήματα**. Ο Αύγουστος Μπραβέ (August Bravais) απόδειξε το 1848 ότι τα 7 αυτά κρυσταλλικά συστήματα συνδέονται με **14** διαφορετικά **κρυσταλλικά πλέγματα** (σχήμα 2.3).

Στο σχήμα 2.4 (α) φαίνεται ένα μέρος του κρυσταλλικού πλέγματος του χλωριούχου νατρίου (NaCl). Η φωτογραφία των κρυστάλλων αποδεικνύει την κυβική τους μορφή (σχήμα 2.4 (β)).

Η δομή των κρυσταλλικών στερεών προσδιορίζεται με τη βοήθεια της περίθλασης των ακτίνων Χ (σχήμα 2.5). Οι ακτίνες Χ χρησιμοποιούνται γιατί το μήκος κύματος ακτινοβολίας τους είναι συγκρίσιμο με τις αποστάσεις των δομικών μονάδων στον κρύσταλλο ( $\sim 1 \text{ \AA}$ ).

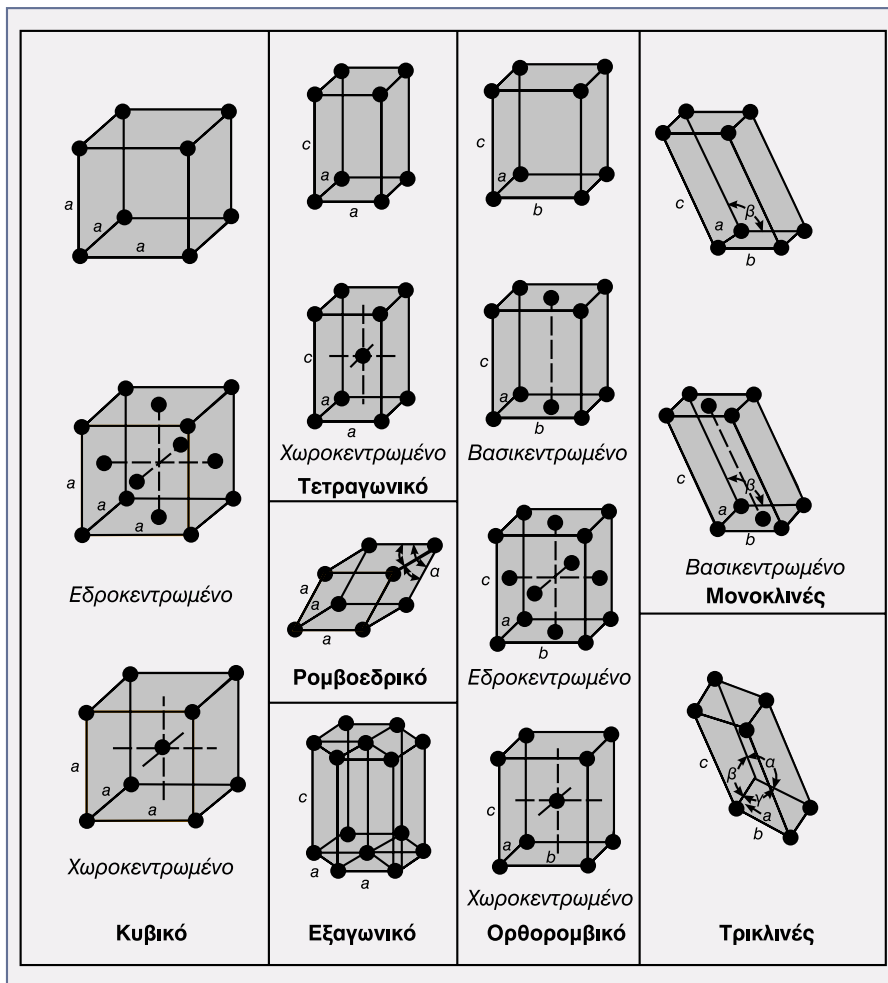
Στη γραφική απεικόνιση των κρυσταλλικών δομών, τα δομικά στοιχεία (άτομα, ιόντα) εμφανίζονται ως συμπαγείς σφαίρες με καθορισμένες διαμέτρους.



**Σχήμα 2.2:**

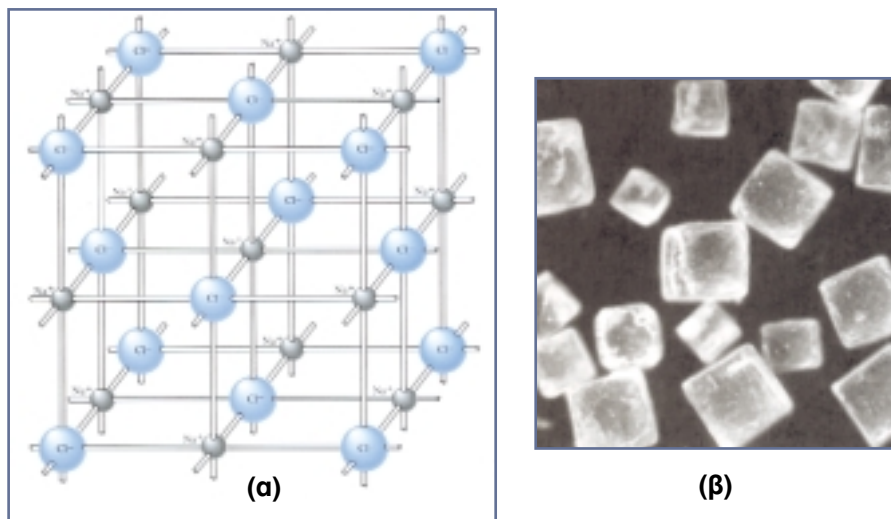
- (α) Κρυσταλλικό πλέγμα  
(β) Στοιχειώδης κυψελίδα.

**Κρύσταλλος ή κρυσταλλίτης** είναι το τμήμα του στερεού υλικού, το οποίο σε όλη του την έκταση έχει την ίδια συνεχή κρυσταλλική δομή.



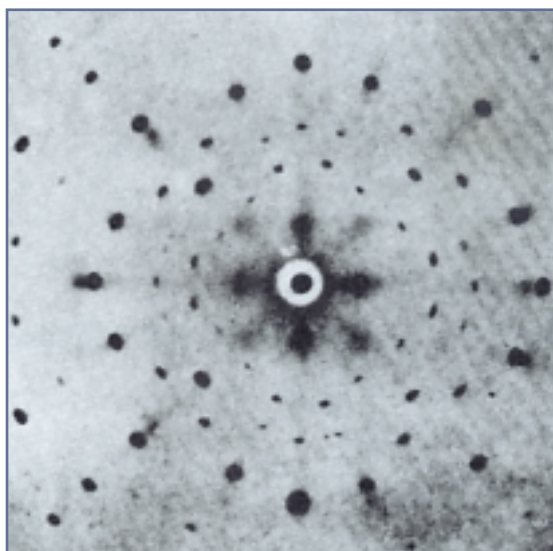
Σχήμα 2.3:

Τα 14 κρυσταλλικά πλέγματα Bravais.



Σχήμα 2.4:

(α) Κρύσταλλικό πλέγμα NaCl και  
(β) φωτογραφία αντίστοιχων κρυστάλλων.



Σχήμα 2.5:

Αποτύπωμα περίθλασης ακτίνων X σε  
φωτογραφική πλάκα για κρύσταλλο NaCl.

## 2.3 Ατέλειες των κρυστάλλων

Μέχρι τώρα θεωρήθηκε ότι τα κρυσταλλικά στερεά διέθεταν **ιδανικά** πλέγματα. Στην πραγματικότητα όμως, τέτοιας μορφής ιδανικά στερεά δεν υπάρχουν. Όλοι οι κρύσταλλοι περιέχουν σημαντικό αριθμό σφαλμάτων, ελαττωμάτων, αταξιών ή **ατελειών**.

Πολλές από τις ιδιότητες των υλικών - κυρίως οι μηχανικές - επηρεάζονται σημαντικά από τις ατέλειες της κρυσταλλικής τους δομής. Πρέπει όμως να τονισθεί ότι, πολλές φορές η παρουσία των ατελειών αυτών βελτιώνει τις ιδιότητες των υλικών και για το λόγο αυτό έχουν αναπτυχθεί ειδικές τεχνικές που επιτρέπουν τη δημιουργία **ελεγχόμενου** αριθμού ατελειών στα κρυσταλλικά στερεά.

Οι ατέλειες των κρυσταλλικών στερεών μπορούν να ταξινομηθούν με βάση τα γεωμετρικά τους χαρακτηριστικά σε **σημειακές, γραμμικές, διεπιφανειακές** και σε ατέλειες **χωρικές**.

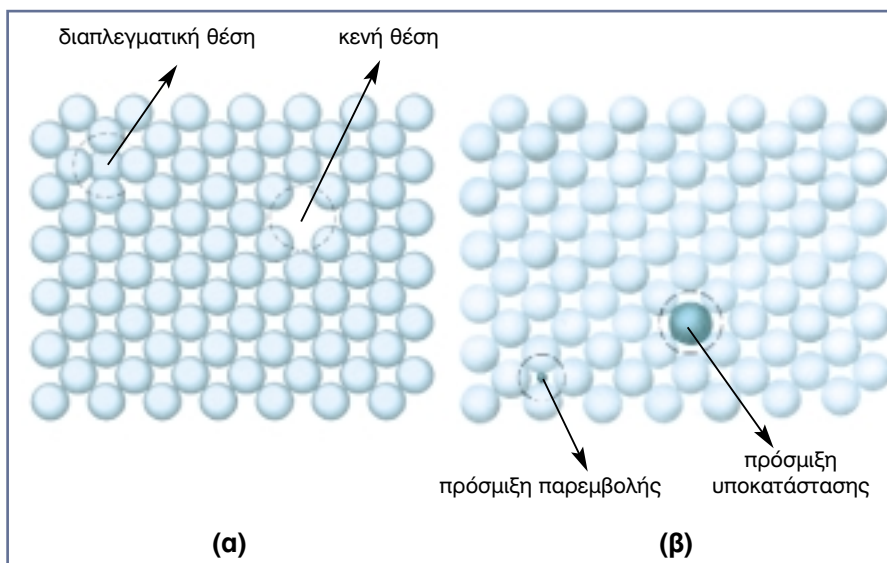
### 2.3.1 Σημειακές ατέλειες

Οι σημειακές ατέλειες αναφέρονται σε τοπικά σφάλματα του κρυσταλλικού πλέγματος, και αφορούν μία ή δύο δομικές μονάδες. Υπάρχουν τέσσερα είδη σημειακών ατελειών:

- α. Η απουσία μιας δομικής μονάδας και η ύπαρξη στο σημείο αυτό μιας **κενής** πλεγματικής θέσης (σχήμα 2.6(α)).



- β. Η τοποθέτηση μιας δομικής μονάδας σε θέση μη προβλεπόμενη από το κρυσταλλικό πλέγμα, δηλαδή σε μια **διαπλεγματική** θέση (σχήμα 2.6 (α)).
- γ. Η **υποκατάσταση** μιας δομικής μονάδας από μια άλλη, «ξένη» προς το στερεό υλικό. Η νέα αυτή δομική μονάδα, που τοποθετείται στο πλέγμα, έχει προφανώς, διαφορετική χημική σύσταση και μπορεί να χαρακτηριστεί ως **πρόσμιξη** (σχήμα 2.6 (β)).
- δ. Είναι δυνατόν να παρατηρηθεί **παρεμβολή** προσμίξεων και σε μη πλεγματικές θέσεις (σχήμα 2.6 (β)).



**Σχήμα 2.6:**

*Σημειακές ατέλειες:*

*(α) ατέλειες κενής και διαπλεγματικής θέσης,*

*(β) ατέλειες από πρόσμιξη υποκατάστασης και παρεμβολής.*

Οι ατέλειες αυτές συνήθως δημιουργούνται κατά την θέρμανση και κατεργασία των υλικών, όπου οι προσμίξεις είναι τυχαίες ή και επιθυμητές, όπως στην παρασκευή πολλών μεταλλικών κραμάτων και στη σύνθεση κεραμικών και ημιαγωγών.

### Οι προσμίξεις των στερεών

Σπάνια τα στερεά είναι απόλυτα καθαρά υλικά. Σχεδόν πάντοτε, περιέχουν «ξένες» προσμίξεις, μερικές από τις οποίες, είναι ενταγμένες στο κρυσταλλικό τους πλέγμα. Οι προσμίξεις αυτές, όπως ήδη αναφέρθηκε, θεωρούνται σημειακές ατέλειες της δομής τους. Για παράδειγμα, τα καθαρά μέταλλα αποτελούνται από ένα μόνο είδος ατόμων. Οποιαδήποτε, όμως, επεξεργασία και αν υποστεί ένα μέταλλο, είναι πολύ δύσκολο να εμφανίζει καθαρότητα μεγαλύτερη από 99.9999 %. Ακόμη και σ' αυτή την περίπτωση σ' ένα κυβικό μέτρο του μετάλλου υπάρχουν  $10^{22}$ - $10^{23}$  ξένα άτομα.

Στην πράξη, μόνο για εξειδικευμένες εφαρμογές χρησιμοποιούνται μέταλλα υψηλής καθαρότητας. Πολύ συνηθέστερα χρησιμοποιούνται τα μεταλλικά κράματα, στα οποία έχουν προστεθεί ειδικές προσμίξεις προκειμένου να βελτιώσουν τις ιδιότητές τους. Για παράδειγμα, ο καθαρός άργυρος είναι πολύ μαλακός, γι' αυτό συνήθως προστίθεται 7,5% χαλκός προκειμένου να βελτιωθούν οι μηχανικές ιδιότητες του αργύρου. Το κράμα αυτό είναι ένα **στερεό διάλυμα**, στο οποίο **διαλύτης** είναι το μέταλλο με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση, δηλαδή ο άργυρος, και **διαλυμένη ουσία** το μέταλλο με τη μικρότερη συγκέντρωση, δηλαδή ο χαλκός.

Πολλά κράματα είναι στερεά διαλύματα. Τα άτομα του διαλυμένου μετάλλου μπο-

*Οι σημειακές ατέλειες κενής θέσης αυξάνονται σημαντικά όταν αυξάνεται η θερμοκρασία. Γι' αυτό και δημιουργούνται κατά τις διεργασίες μορφοποίησης των υλικών όπως είναι η χύτευση των μετάλλων.*

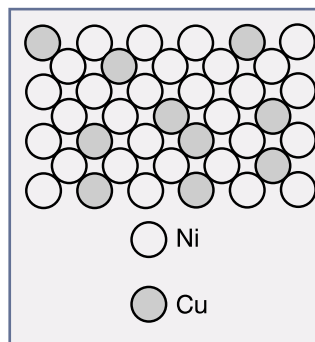
ρούν να τοποθετούνται είτε σε πλεγματικές θέσεις, οπότε τα κράματα ονομάζονται κράματα **υποκαταστάσεως**, είτε σε διαπλεγματικές θέσεις, οπότε τα κράματα ονομάζονται κράματα **παρεμβολής**. Η ποσότητα του μετάλλου, που μπορεί να διαλυθεί στο βασικό μεταλλικό συστατικό, εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους, όπως:

- ο λόγος των ακτινών των δύο ατόμων
- η κρυσταλλική δομή του κάθε μετάλλου
- η ηλεκτραρνητικότητα του κάθε μετάλλου, δηλαδή η ικανότητα του ατόμου του μετάλλου να έλκει ηλεκτρόνια
- το σθένος των μετάλλων

Τα κράματα χαλκού-νικελίου είναι στερεά διαλύματα υποκαταστάσεως. Τα δύο αυτά μέταλλα μπορούν να αναμιχθούν σε οποιαδήποτε αναλογία (σχήμα 2.7). Αυτό είναι δυνατόν γιατί: α) οι ατομικές ακτίνες των δύο μετάλλων είναι περίπου ίσες (Cu: 1,28 Å, Ni: 1,25 Å), β) τα δύο μέταλλα κρυσταλλώνονται στο ίδιο σύστημα και γ) η ηλεκτραρνητικότητα των δύο στοιχείων είναι περίπου ίση (Cu: 1,9, Ni: 1,8).

Στα κράματα μετάλλων ή στα στερεά διαλύματα η συγκέντρωση των μετάλλων συνήθως εκφράζεται ως % κ.β. σύσταση.

Ο χάλυβας είναι ένα στερεό διάλυμα παρεμβολής σιδήρου - άνθρακα.



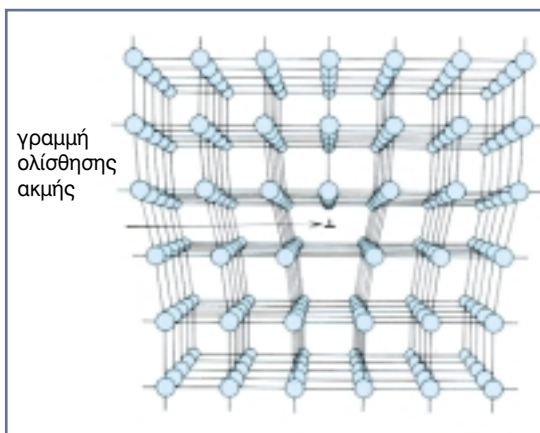
Σχήμα 2.7:

Κράμα υποκαταστάσεως νικελίου-χαλκού.

## 2.3.2 Γραμμικές ατέλειες

Οι γραμμικές ατέλειες ονομάζονται **ολισθήσεις ή μετατοπίσεις (dislocations)**. Οφείλονται σε διαταραχές του κρυσταλλικού πλέγματος κατά μία διάσταση, δηλαδή κατά το μήκος μιας γραμμής. Οι ατέλειες αυτές εμφανίζονται είτε κατά την στερεοποίηση του υλικού, είτε όταν το υλικό παραμορφώ-

νεται. Στο σχήμα 2.8 εμφανίζεται ατέλεια δομής που οφείλεται στην παρουσία μιας πρόσθετης σειράς στο μισό μόνο κρύσταλλο. Έτσι, το κρυσταλλικό πλέγμα παραμορφώνεται, προκειμένου να αφομοιώσει αυτή τη διαταραχή. Οι ολισθήσεις αυτού του τύπου ονομάζονται **ολισθήσεις ακμής**.



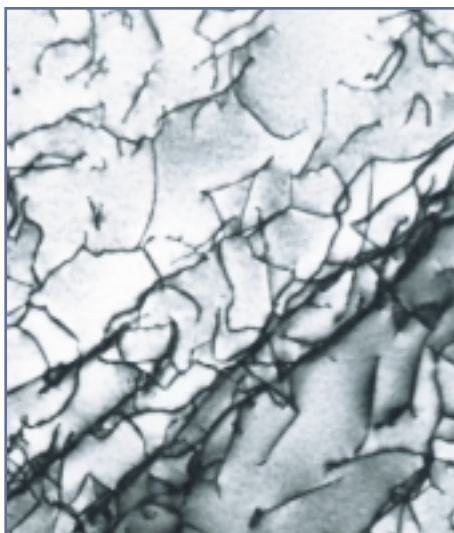
**Σχήμα 2.8**  
Προοπτική ολίσθησης  
τύπου ακμής  
σε κυβικό κρύσταλλο.

Στο σχήμα 2.9 εμφανίζεται ολίσθηση η οποία οφείλεται στην μετατόπιση ορισμένων σειρών του πλέγματος. Οι ατέλειες αυτής της μορφής ονομάζονται **ελικοειδείς ολισθήσεις**.



**Σχήμα 2.9:**  
Ελικοειδής ολίσθηση σε  
κυβικό κρύσταλλο.

Στην πράξη οι ολισθήσεις που παρατηρούνται στα κρυσταλλικά στερεά είναι μικτού τύπου, δηλαδή και τύπου ακμής και ελικοειδείς (σχήμα 2.10). Οι ολισθήσεις είναι πολύ σημαντικές για την κατανόηση των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών. Για παράδειγμα, η ύπαρξη γραμμικών ατελειών μπορεί να δικαιολογήσει την μείωση της αντοχής των μετάλλων. Με την μεταφορά των ολισθήσεων μέσα στον κρύσταλλο, διασπάται ένα μικρό ποσοστό των μεταλλικών δεσμών, με αποτέλεσμα η παραμόρφωση των μετάλλων να γίνεται ευκολότερη. Έτσι, η ελατότητα των μετάλλων οφείλεται κατά μεγάλο ποσοστό στην μεταφορά των μετατοπίσεων. Αξίζει να σημειωθεί ότι, η μεταφορά των γραμμικών ατελειών δυσχεραίνεται με την ύπαρξη σημειακών ατελειών, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η αντοχή του υλικού.

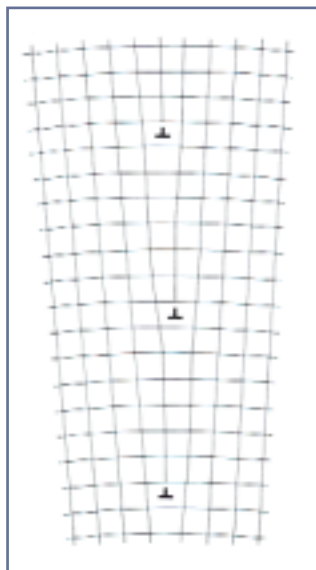


**Σχήμα 2.10:**

*Εικόνα μικροσκοπίου εκπομπής ηλεκτρονίων (TEM) ενός κράματος τιτανίου με ολισθήσεις μικτού τύπου (Μεγέθυνση X52.000).*

## 2.2.3 Διεπιφανειακές ατέλειες

Τα στερεά υλικά σχεδόν πάντοτε είναι πολυκρυσταλλικά, δηλαδή αποτελούνται από μεγάλο αριθμό μικροσκοπικών κρυστάλλων οι οποίοι είναι ορατοί στο μικροσκόπιο. Οι μικροσκοπικοί αυτοί κρύσταλλοι ονομάζονται **κρυσταλλίτες**. Για κάθε όμως κρυσταλλίτη ο προσανατολισμός των δομικών μονάδων του είναι διαφορετικός από τα αντίστοιχα γειτονικά του. Επομένως, στα **διαχωριστικά όρια** των κρυσταλλιτών οι δομικές μονάδες διατάσσονται κατ' ανάγκη σε μη τακτικές θέσεις του κρυσταλλικού πλέγματος. Τα όρια των κρυσταλλιτών αποτελούν **διεπιφανειακές** ατέλειες στην κρυσταλλική δομή. Στο σχήμα 2.11 φαίνονται ατέλειες δομής, που παρατηρούνται μεταξύ των ορίων των κρυσταλλιτών λόγω μετατοπίσεων ακμής.



**Σχήμα 2.11:**

*Διεπιφανειακή ατέλεια που προκαλείται λόγω μετατοπίσεων ακμής.*

Κατά τρόπο ανάλογο, θεωρούνται ως διεπιφανειακές ατέλειες δομής και οι εξωτερικές επιφάνειες των στερεών, όπου τα άτομα δεν συνδέονται με τον αριθμό των ατόμων που προβλέπεται από το κρυσταλλικό πλέγμα.

Στις διεπιφανειακές ατέλειες οφείλεται το γεγονός ότι πολλές χημικές αντιδράσεις, στις οποίες συμμετέχουν στερεά, εκδηλώνονται αρχικά στα διαχωριστικά όρια των κρυσταλλιτών, όπως π.χ. η διάβρωση των μετάλλων. Επίσης, η αύξηση της μηχανικής αντοχής των υλικών συνδέεται με τις διεπιφανειακές ατέλειες των κρυσταλλιτών. Συγκεκριμένα, οι ολισθήσεις των γραμμικών ατελειών παγιδεύονται στα όρια των κρυσταλλιτών, οπότε η αντοχή του υλικού αυξάνεται με αύξηση του αριθμού των κρυσταλλιτών ή με μείωση του μεγέθους τους.

*Η μηχανική αντοχή ενός υλικού αυξάνεται με την παρουσία σημειακών ατελειών, καθώς και με την παραγωγή πολυκρυσταλλικών στερεών με μικρούς κρυσταλλίτες.*

## 2.3.4 Χωρικές Ατέλειες

---

Σε όλα τα στερεά υπάρχουν και άλλες ατέλειες οι οποίες είναι μεγαλυτέρων διαστάσεων από αυτές που αναφέρθηκαν μέχρι τώρα. Ως τέτοιες ατέλειες δομής μπορούν να θεωρηθούν οι πόροι, οι χαραγές και οι ξένες ουσίες που περιέχονται στα στερεά. Τέτοιου είδους ατέλειες δημιουργούνται συνήθως στα στάδια παραγωγής και κατεργασίας των υλικών.

## ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ

Τα στερεά υλικά διακρίνονται σε *κρυσταλλικά* και *άμορφα*. Στα κρυσταλλικά στερεά, όπως τα μέταλλα και μερικά κεραμικά, οι δομικές μονάδες διατάσσονται στο χώρο με περιοδικά επαναλαμβανόμενη τάξη. Αντιθέτως, στα άμορφα υλικά, όπως τα γυαλιά και τα περισσότερα πολυμερή, οι δομικές μονάδες τους είναι τυχαία διατεταγμένες.

Μερικές από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των κρυσταλλικών στερεών εξαρτώνται από την *κρυσταλλική* τους *δομή*. Η τάξη, με την οποία διατάσσονται οι δομικές μονάδες στα κρυσταλλικά στερεά, εκδηλώνεται με την επανάληψη της *στοιχειώδους κυψελίδας* και το σχηματισμό του *κρυσταλλικού πλέγματος*. Τα κρυσταλλικά στερεά κατατάσσονται σε *7 κρυσταλλικά συστήματα*, τα οποία περιλαμβάνουν *14* διαφορετικά *πλέγματα*.

Όλα τα κρυσταλλικά στερεά περιέχουν σημαντικό αριθμό ατελειών. Οι ατέλειες των κρυσταλλικών στερεών ταξινομούνται με βάση τα γεωμετρικά τους χαρακτηριστικά σε *σημειακές*, *γραμμικές*, *διεπιφανειακές* και *χωρικές*. Οι σημειακές ατέλειες συνήθως δημιουργούνται κατά την θέρμανση και κατεργασία των υλικών, όπου οι προσμίξεις είναι τυχαίες ή και επιθυμητές, όπως στην παρασκευή πολλών μεταλλικών κραμάτων, και στην σύνθεση κεραμικών και ημιαγωγών. Οι γραμμικές ατέλειες στην πράξη παρατηρούνται ως ολισθήσεις τύπου *ακμής* και *ελικοειδείς*. Οι ολισθήσεις είναι πολύ σημαντικές στην κατανόηση των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών. Τα όρια των κρυσταλλιτών και οι εξωτερικές επιφάνειες των στερεών θεωρούνται διεπιφανειακές ατέλειες δομής. Στις χωρικές ατέλειες περιλαμβάνονται οι πόροι, οι χαραγές και οι ξένες ουσίες.



## ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Τι ονομάζεται κρυσταλλικό και τι άμορφο στερεό; Να αναφέρετε δύο παραδείγματα κρυσταλλικών και άμορφων υλικών.
2. Τι ονομάζεται κρυσταλλική δομή, στοιχειώδης κυψελίδα και τι κρυσταλλικό πλέγμα;
3. Πώς ταξινομούνται τα κρυσταλλικά στερεά ανάλογα με τον τρόπο σύνδεσης των δομικών μονάδων μεταξύ τους; Δώστε αντίστοιχα παραδείγματα.
4. Περιγράψτε τα βασικότερα είδη σημειακών ατελειών.
5. Από ποιες παραμέτρους εξαρτάται η ποσότητα του μετάλλου που διαλύεται σε ένα άλλο μέταλλο κατά το σχηματισμό στερεού διαλύματος;
6. Αναφέρετε δύο παραδείγματα διεπιφανειακών και χωρικών ατελειών αντίστοιχα.
7. Πώς μπορεί να αυξηθεί η μηχανική αντοχή ενός υλικού;
8. Ο σίδηρος (Fe), το χρώμιο (Cr) και το μολυβδαίνιο (Mo) κρυσταλλώνονται στο ίδιο σύστημα. Λαμβάνοντας υπόψη τα στοιχεία του παρακάτω πίνακα, με ποιο μέταλλο μπορεί ο σίδηρος να αναμιχθεί σε οποιαδήποτε αναλογία και γιατί;

Στοιχείο	Ατομική ακτίνα Å	Ηλεκτραρνητικότητα	Σθένος
Fe	1,24	1,7	+2, +3
Cr	1,25	1,6	+2, +3, +6
Mo	1,36	1,3	+3, +4, +6