

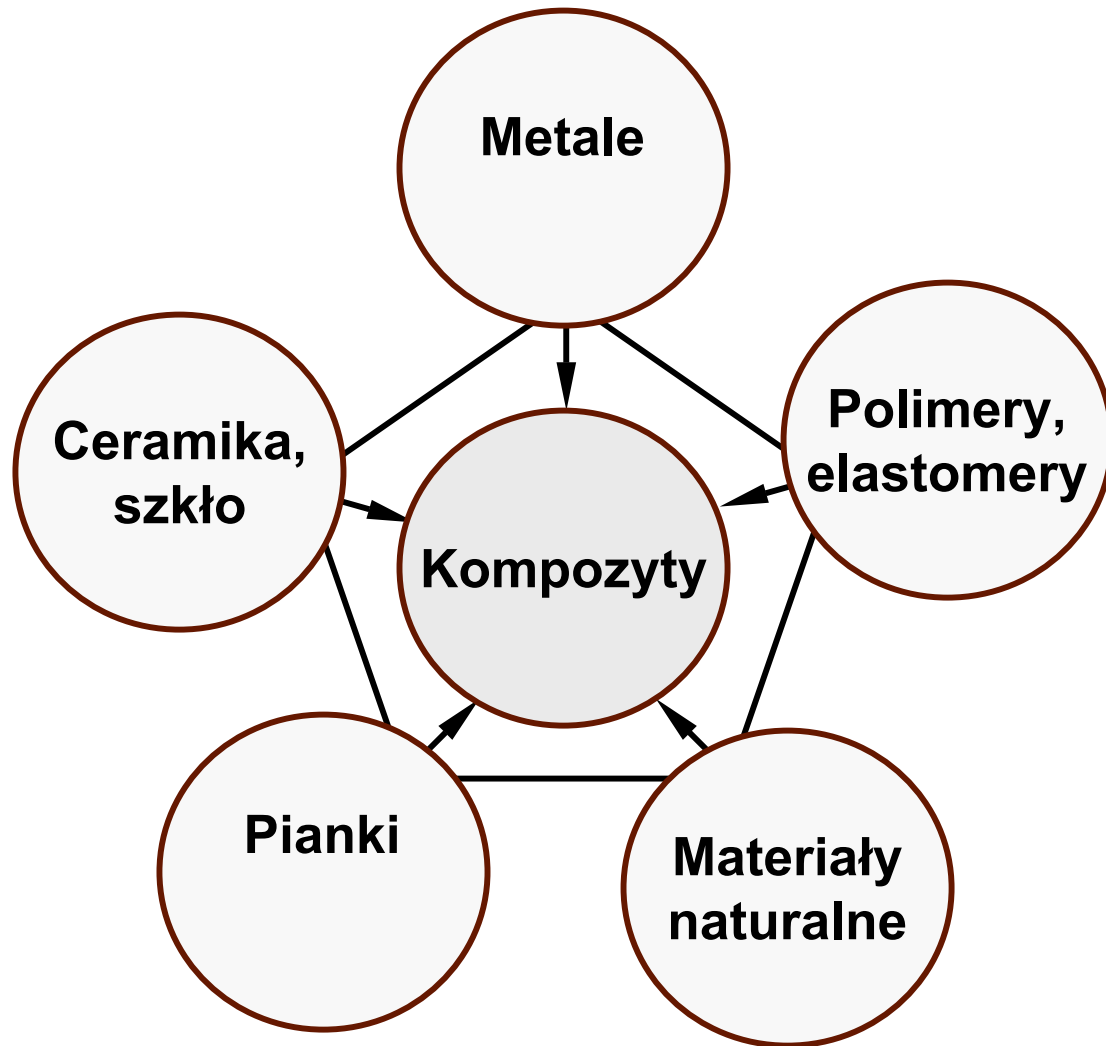
INŻYNIERIA NOWYCH MATERIAŁÓW

Wykład: 15 h

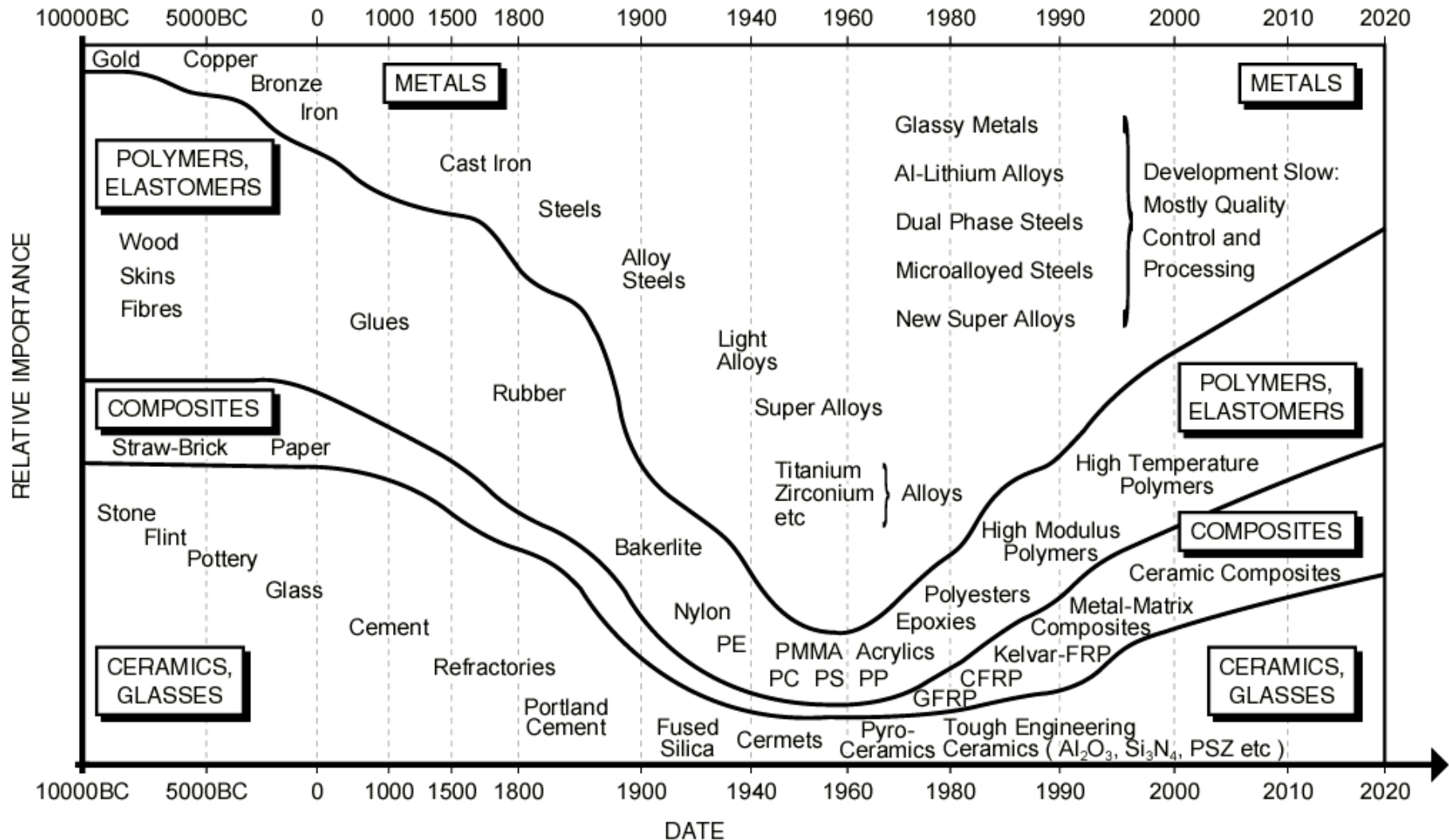
Seminarium 15 h

Laboratorium 45 h

Świat materiałów



Znaczenie różnych materiałów



1. Wiadomości wstępne

Wiązania chemiczne.

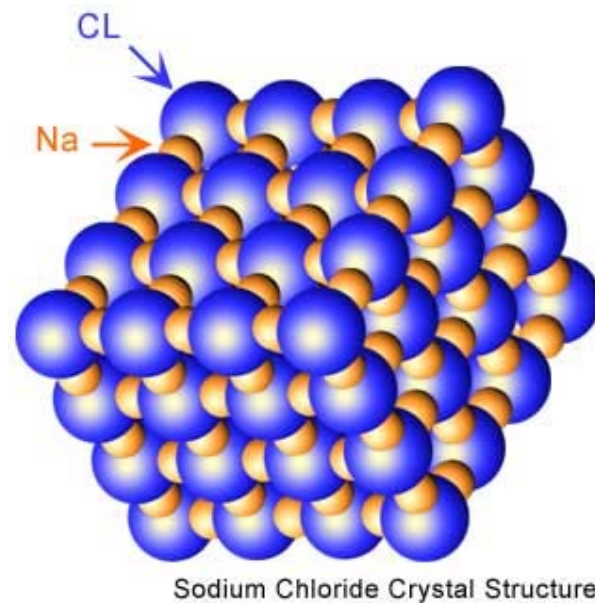
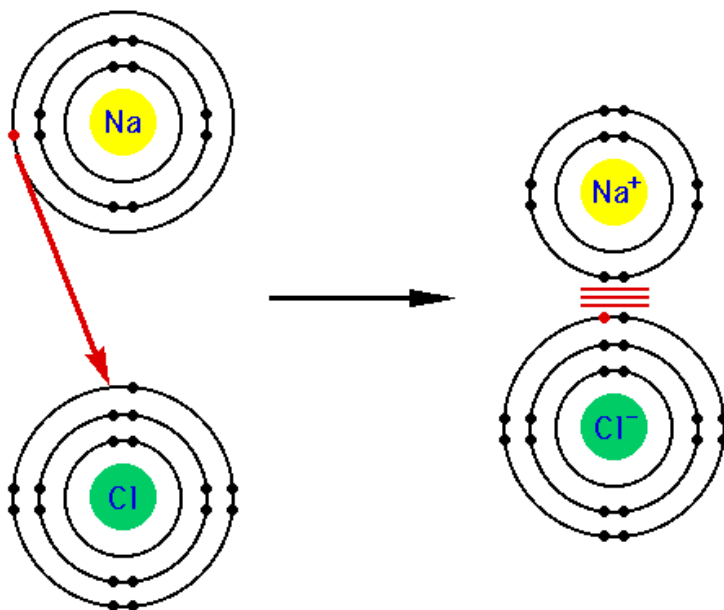
Struktura krystaliczna.

Defekty strukturalne.

Co z tego wszystkiego wynika: niektóre właściwości fizyczne i chemiczne.

Pierwotnym źródłem wszelkich właściwości materiału, a zatem i potencjalnych funkcji pełnionych przez materiał są wiązania chemiczne, a zatem konfiguracja elektronowa składników materiału.

Wiązanie jonowe

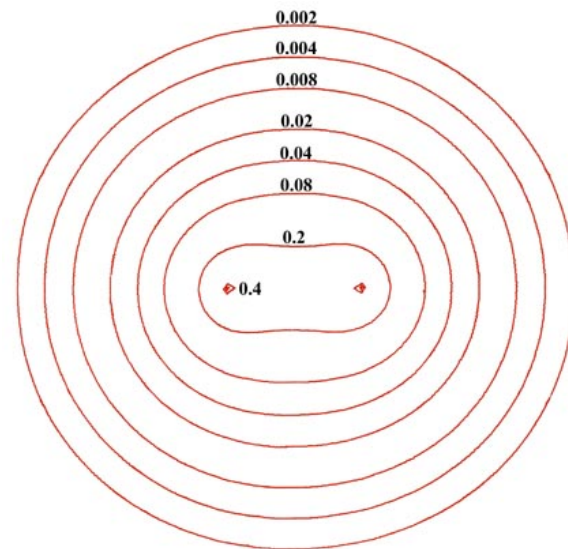
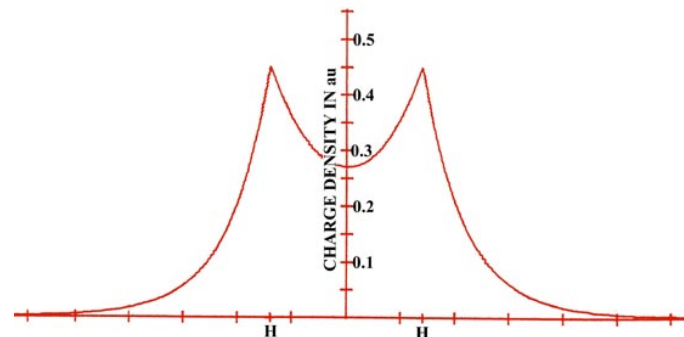


Wiązanie kowalencyjne

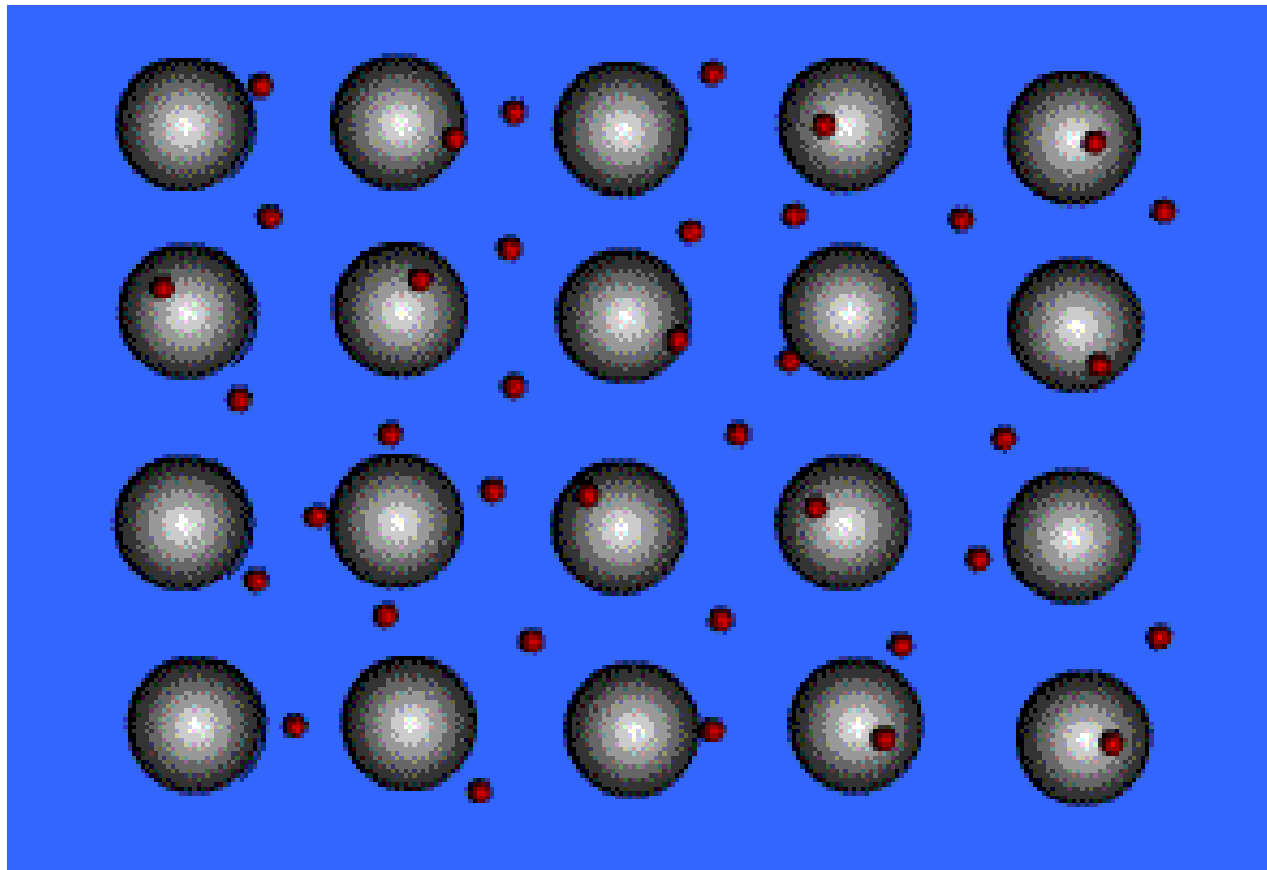


Nie jest to zwykłe nałożenie
chmur elektronowych;

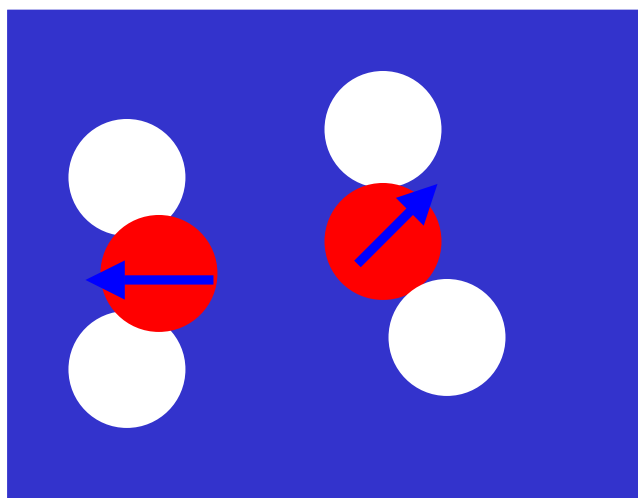
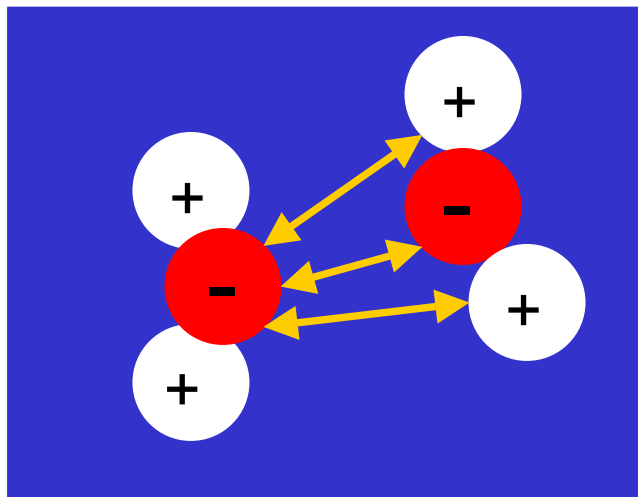
Zmiana rozkładu gęstości
elektronowej i energii;



Wiązanie metaliczne



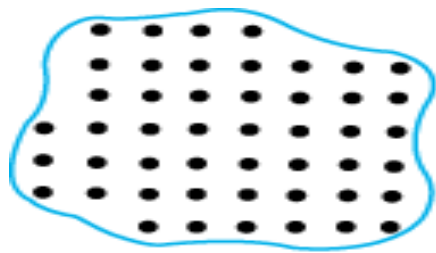
Wiązania pomiędzy cząsteczkami:



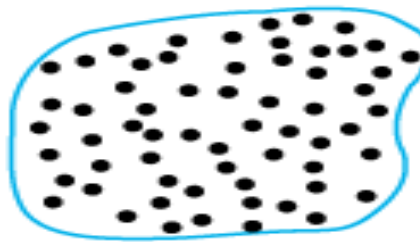
Przyciąganie między
dipolami (mogą to być
też tylko chwilowe
dipole),

**Struktura materiału: krystaliczna,
amorficzna**

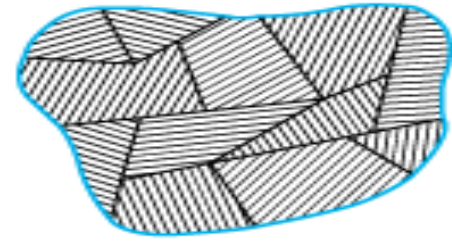
Rodzaje ciał stałych



(a) Crystalline



(b) Amorphous

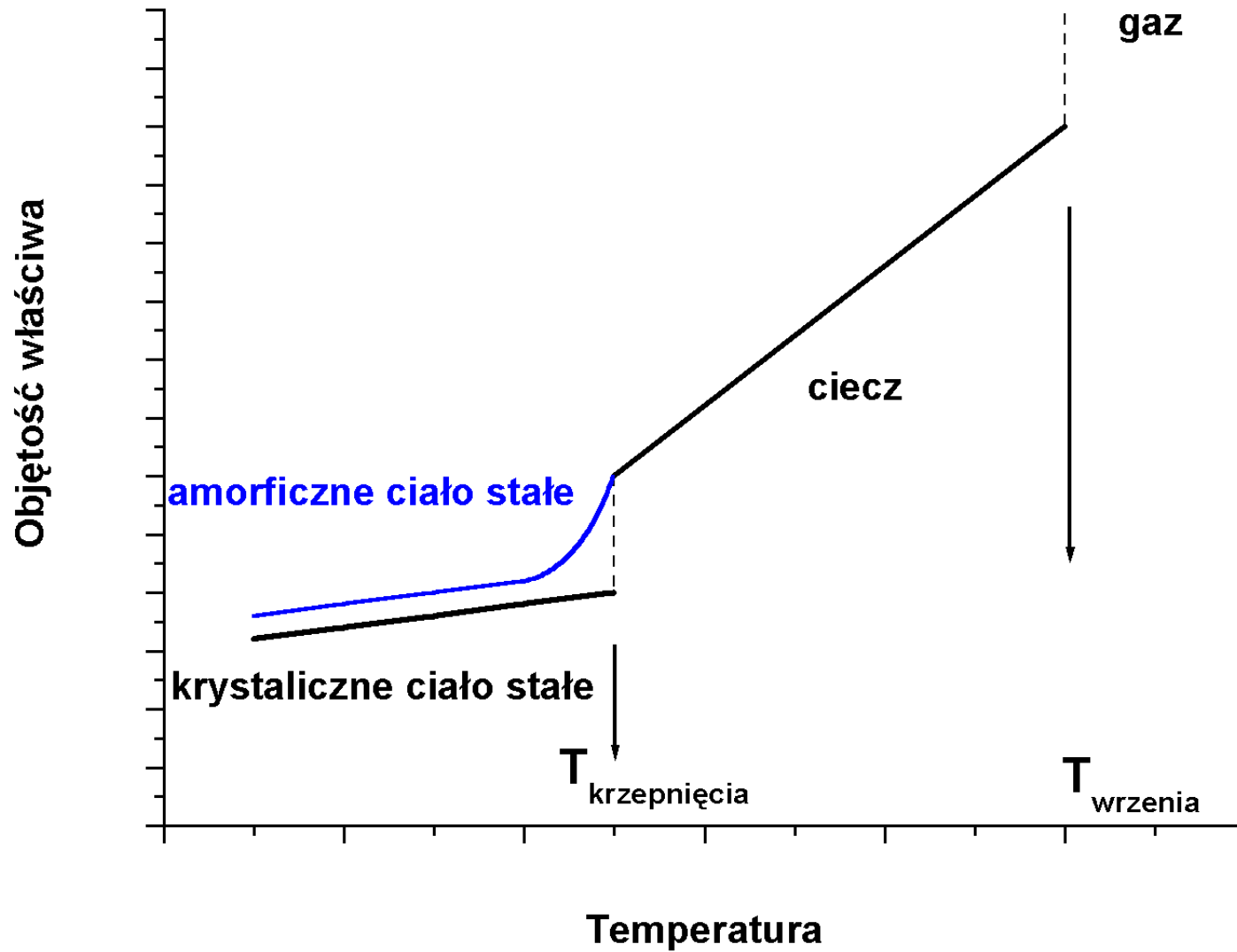


(c) Polycrystalline

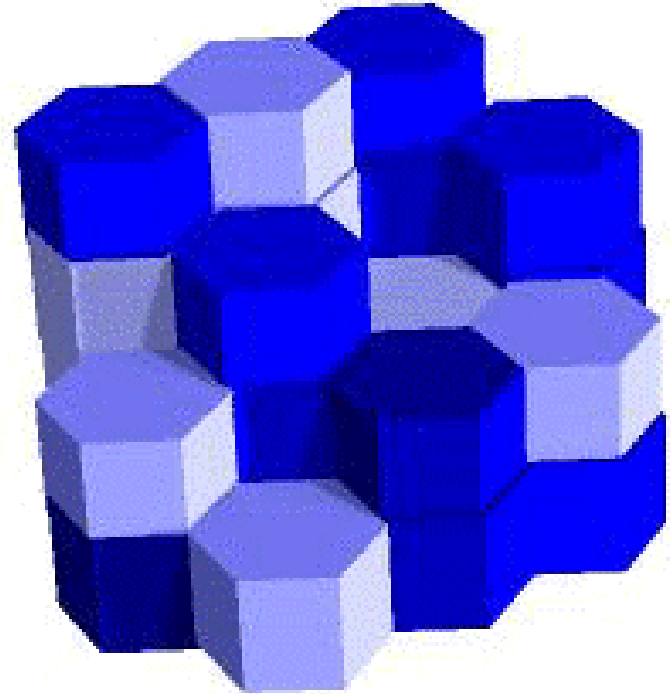
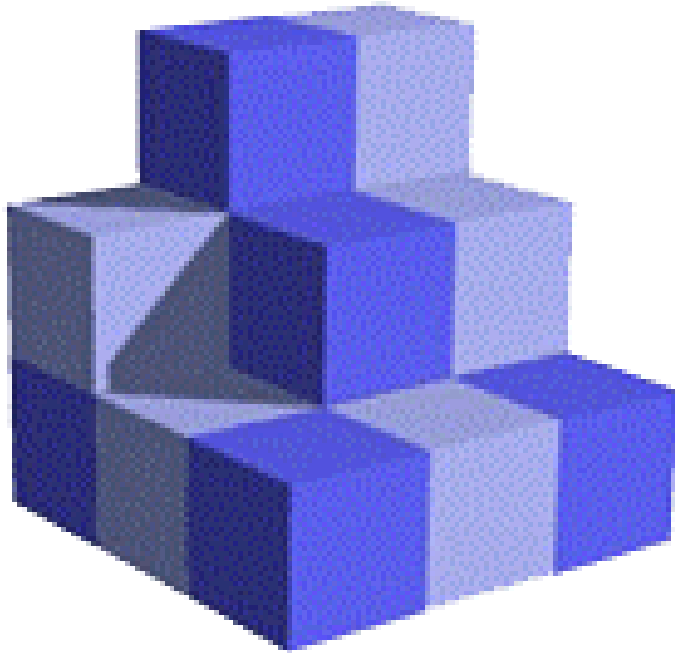
Krystaliczne

i

amorficzne



Można sobie kryształ wyobrazić jako:



Powtarzające się w przestrzeni, identyczne bryły geometryczne

KOMÓRKI ELEMENTARNE lub PRYMITYWNE

Aby jednoznacznie opisać budowę ciała krystalicznego:

Należy podać:

KSZTAŁT

ROZMIAR

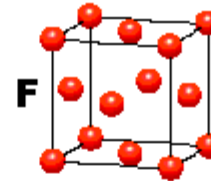
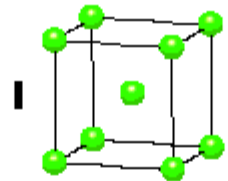
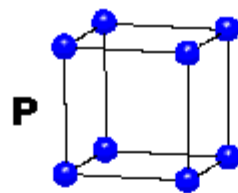
ZAWARTOŚĆ

Komórki elementarnej lub prymitywnej

KSCUBIC

$$a = b = c$$

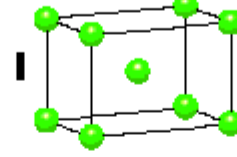
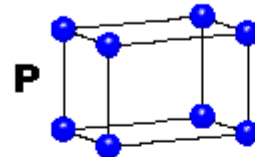
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



TETRAGONAL

$$a = b \neq c$$

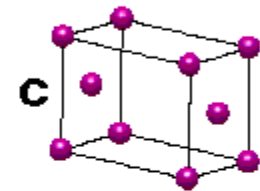
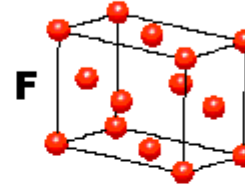
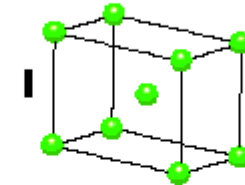
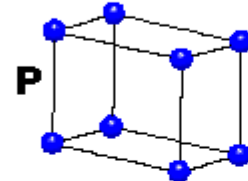
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



ORTHORHOMBIC

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

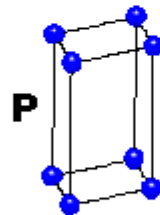


HEXAGONAL

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ$$

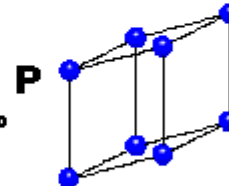
$$\gamma = 120^\circ$$



TRIGONAL

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

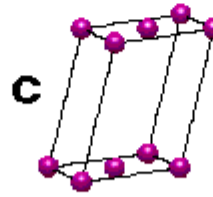
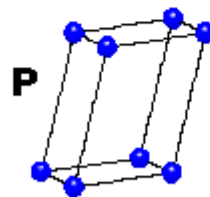


MONOCLINIC

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ$$

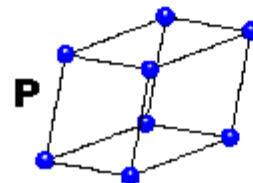
$$\beta \neq 120^\circ$$



TRICLINIC

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$



4 Types of Unit Cell

P = Primitive

I = Body-Centred

F = Face-Centred

C = Side-Centred

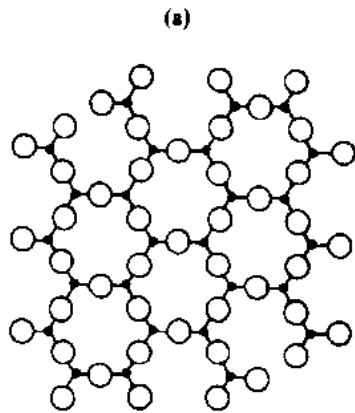
+

7 Crystal Classes

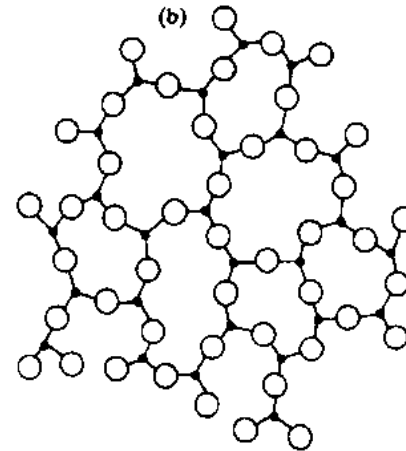
→ 14 Bravais Lattices

ch

Materialy amorficzne



Crystalline SiO_2



Amorphous SiO_2

Materiały amorficzne

Uporządkowanie atomów w materiale amorficznym nie jest całkowicie przypadkowe:

- 1) Koordynacja atomów jest podobna.
- 2) Kąty między wiązaniami i ich długość też są zbliżone do tych w kryształach.

⇒ Uporządkowanie jest reprezentowane przez *radialną funkcję rozkładu, $g(r)$*

$g(r)$ jest prawdopodobieństwem znalezienia atomu w odległości między r a $r+\delta r$ od środka atomu odniesienia.

Radialna funkcja rozkładu

Wybieramy atom odniesienia o promieniu a ;

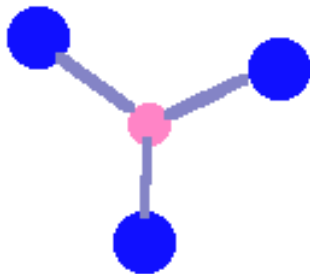
Wtedy:

$$g(r) = 0 \text{ dla } r < a$$

$$g(r) \rightarrow 1 \text{ dla dużych } r$$

W odległościach pośrednich, $g(r)$ oscyluje wokół jedności
- *uporządkowanie bliskiego zasięgu*.

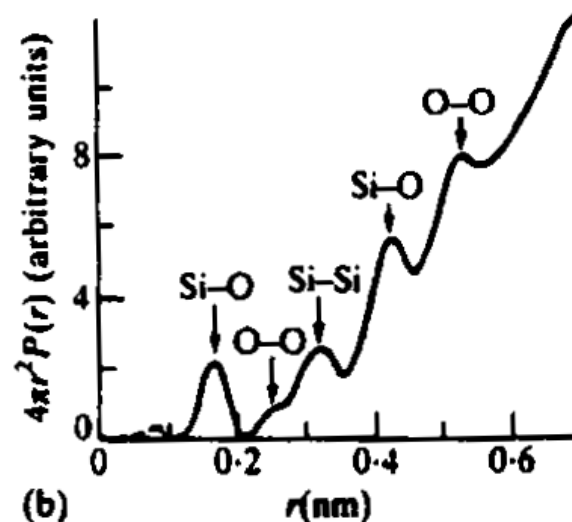
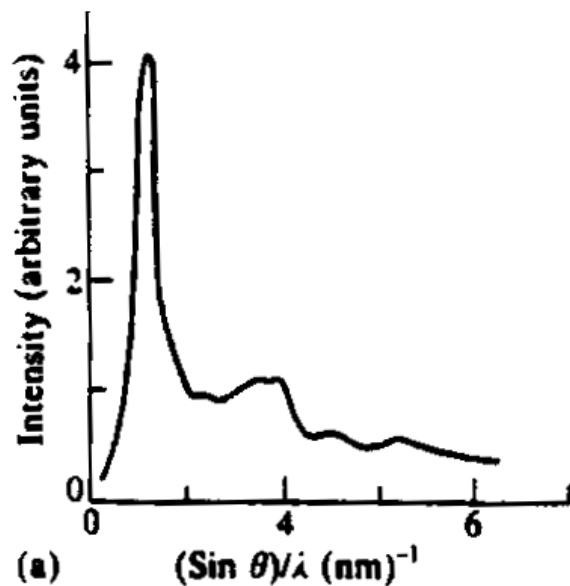
Najbliżsi sąsiedzi dowolnego atomu wykazują pewne
uporządkowanie - jednak nie takie jak w kryształach.



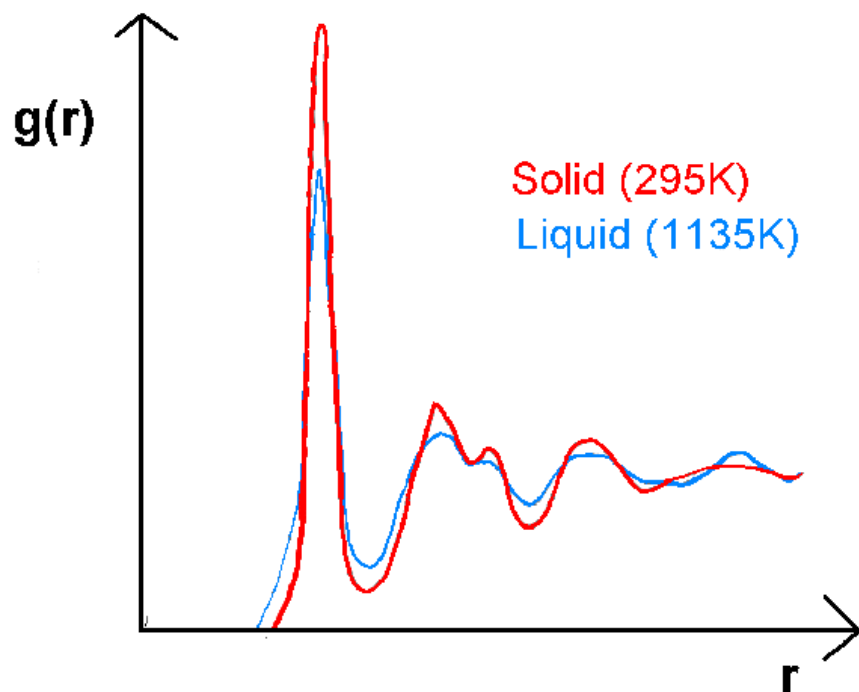
SiO_4 - kąty są około 120°
ale nie są dokładnie równe
 120°

Radialna funkcja rozkładu

Wynik pomiaru i obliczone na jego podstawie odległości między atomami w szkle kwarcowym:



Radialna funkcja rozkładu

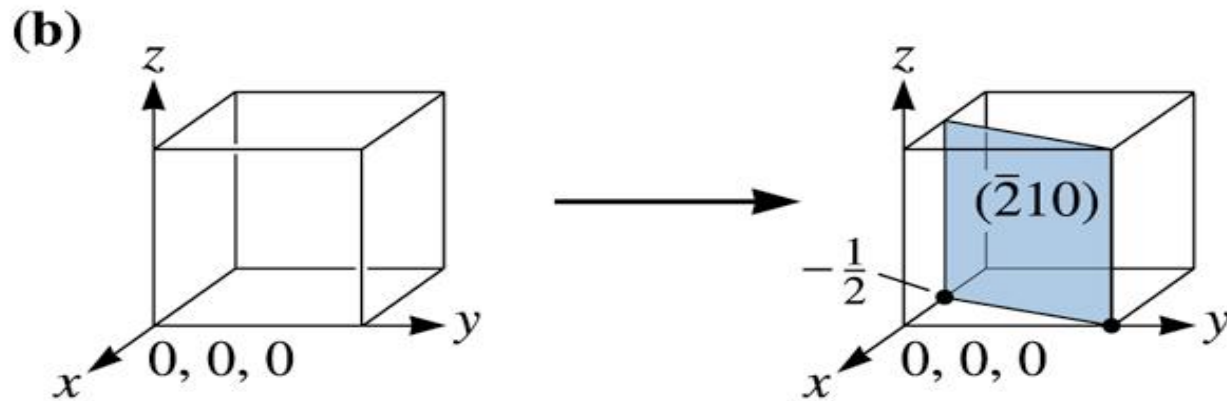
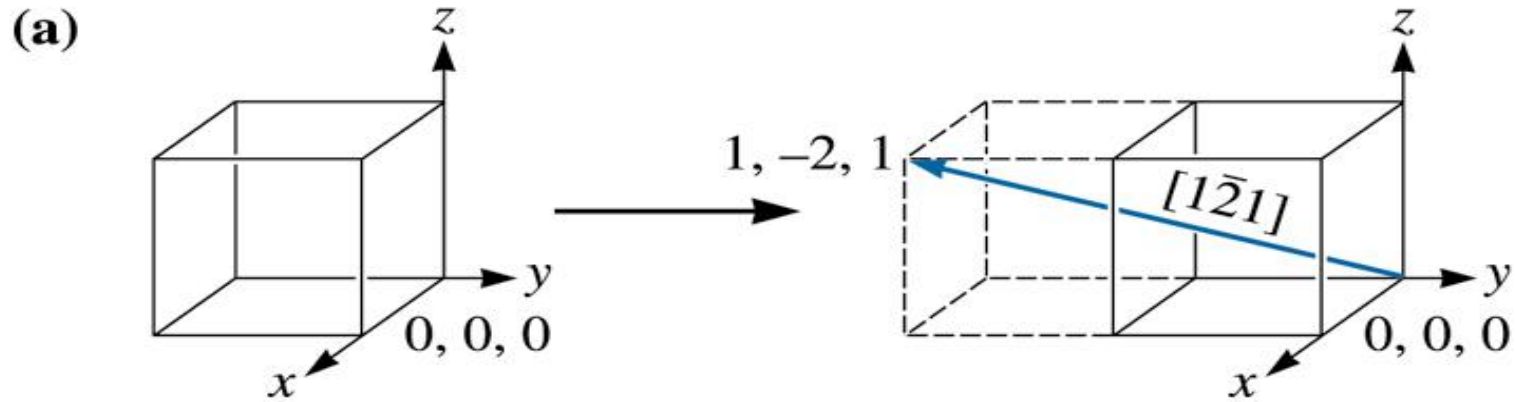


Nie ma dużej różnicy między amorficznym ciałem stałym a cieczą.

Inne, istotne (z punktu widzenia inżynierii materiałowej) pojęcia:

- Stosowane oznaczenia: wskaźniki kierunków i płaszczyzn;
- Liczba atomów w komórce elementarnej;
- Liczba koordynacyjna;
- Gęstość upakowania;
- Kierunki i płaszczyzny gęsto upakowane;
- Luki tetraedryczne, oktaedryczne, sześciennie;

Wskaźniki kierunków, płaszczyzn,..



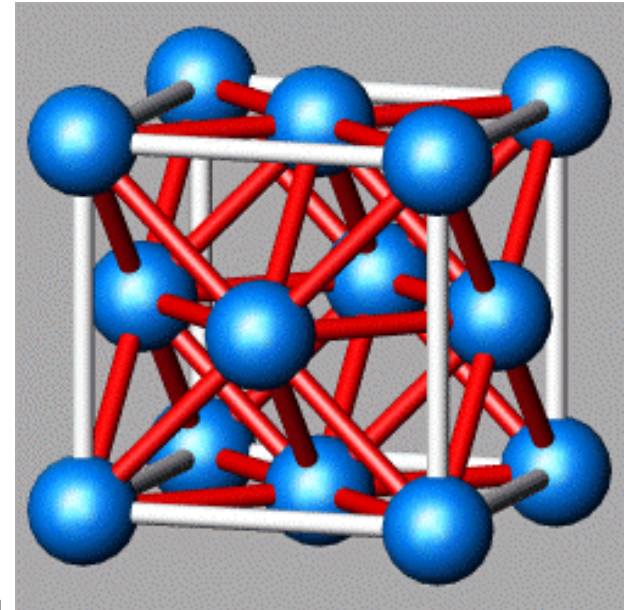
Gęstość upakowania, liczba koordynacyjna,...

Ilość atomów w komórce: 4

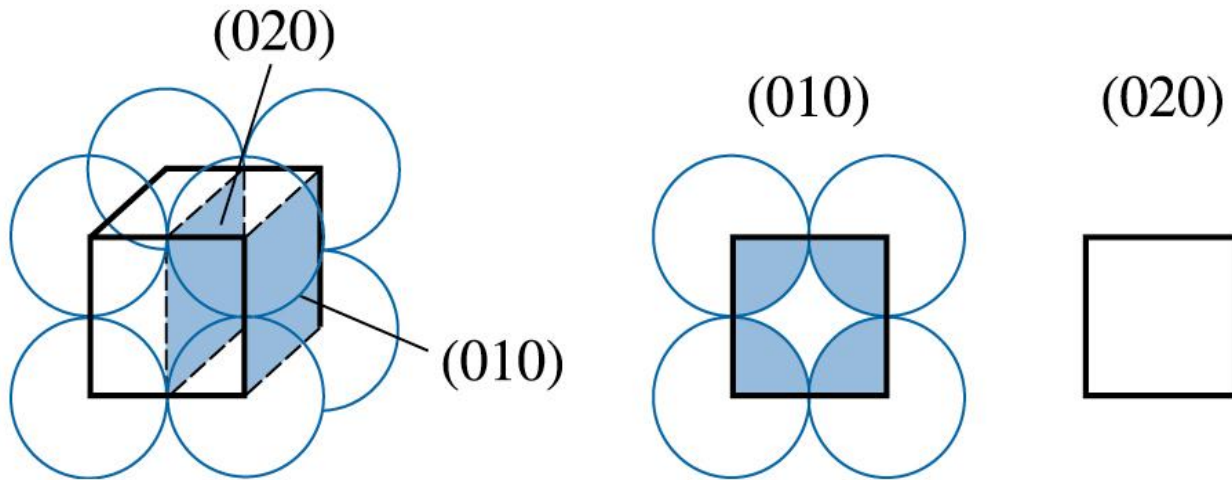
Liczba koordynacyjna: 12

Gęstość upakowania: 0.74

Płaszczyzny najgęściej upakowane: (001) i (111)

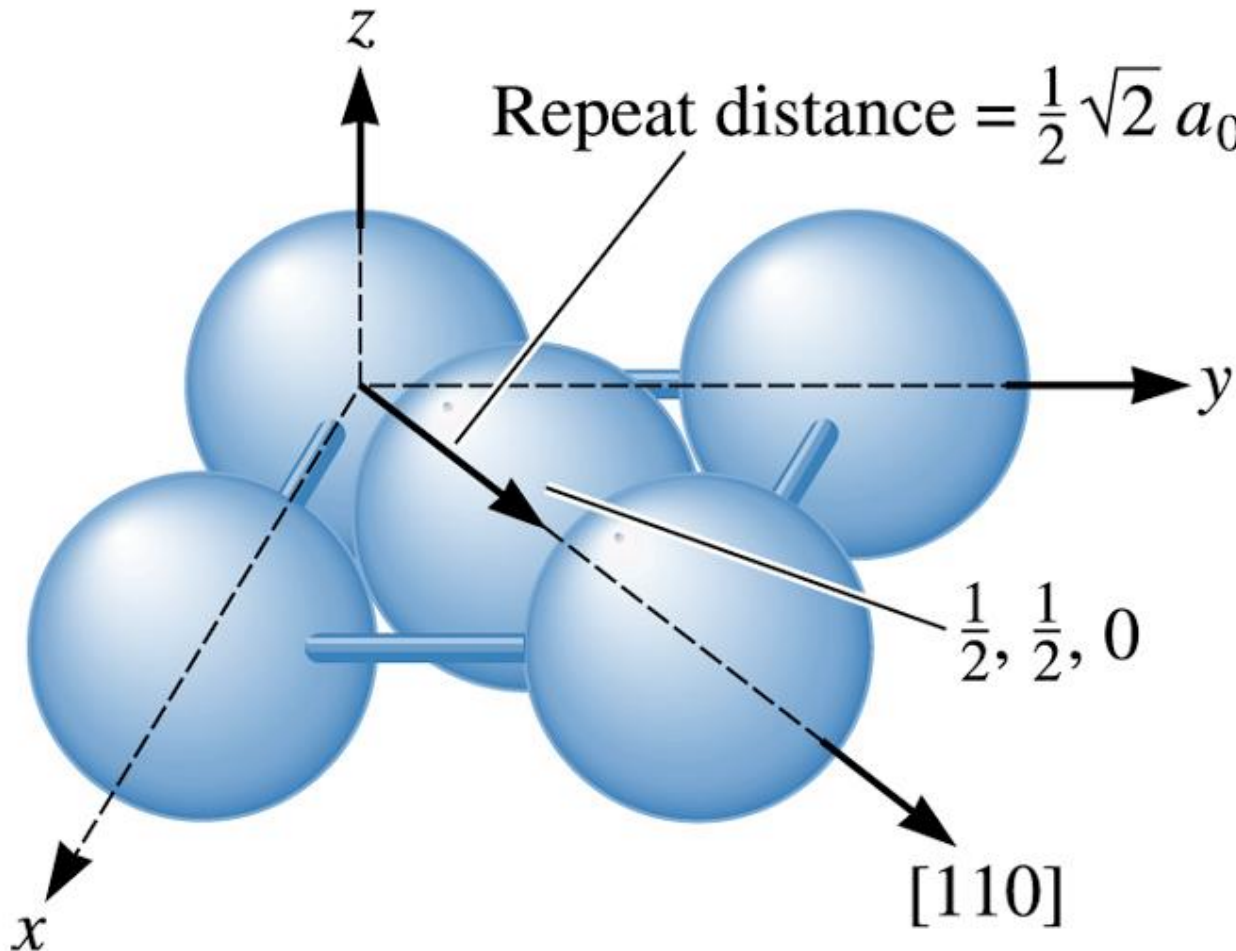


Gęstość upakowania na płaszczyźnie:



(c) 2003 Brooks/Cole Publishing /
Thomson Learning™

Kierunki gęsto upakowane.



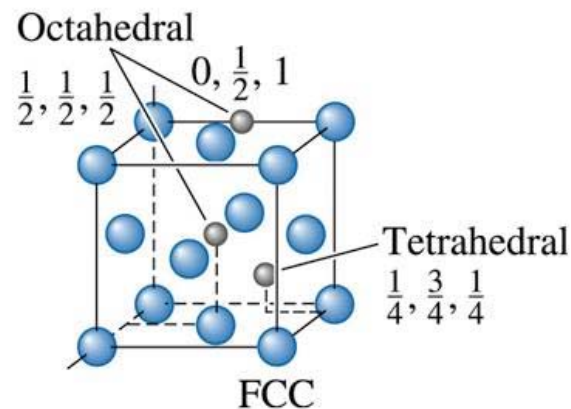
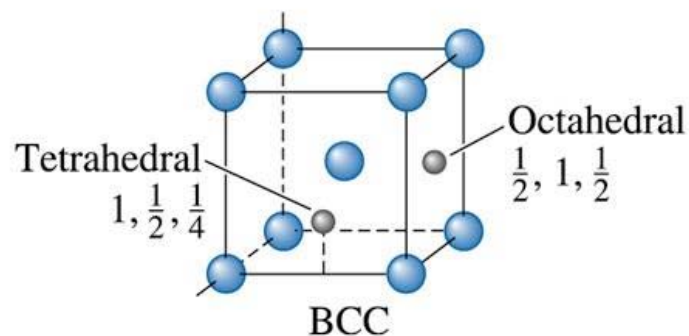
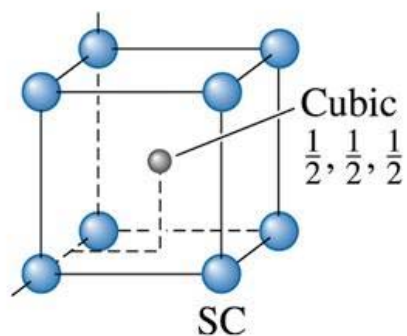
Znajdowanie kierunku gęsto upakowanego.

Położenia międzywęzłowe

- Położenia międzywęzłowe (luka międzywęzłowa)
 - Położenia pomiędzy “normalnymi” atomami i jonami w kryształach w których inny atom lub jon może się znajdować. Zazwyczaj, rozmiar położenia międzywęzłowego jest **mniejszy** niż jon lub atom zajmujący takie położenie.
- Położenia międzywęzłowe są ważne m.in. dlatego, że są one często zajęte przez mniejsze atomy (w kryształach związków chemicznych).

Położenia międzywęzłowe

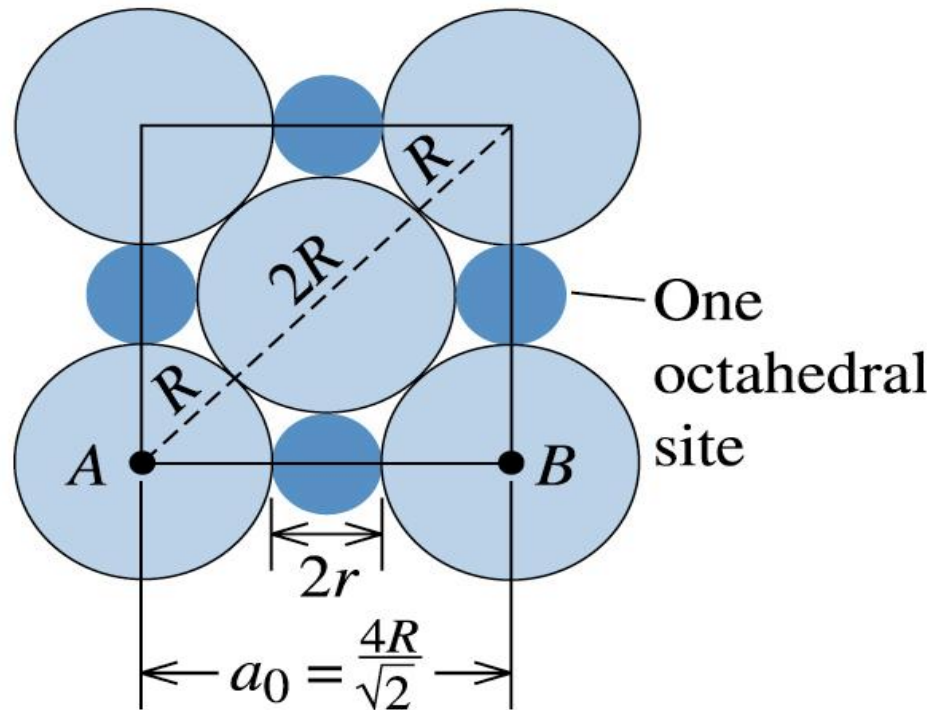
- Położenia międzywęzłowe mogą być różne:
- **Luka sześcienna** – Atom międzywęzłowy ma liczbę koordynacyjną osiem.
- **Luka oktaedryczna** - Atom międzywęzłowy ma liczbę koordynacyjną sześć.
- **Luka tetraedryczna** - Atom międzywęzłowy ma liczbę koordynacyjną cztery.



(c) 2003 Brooks/Cole Publishing / Thomson Learning™

Położenia międzywęzłowe w regularnych komórkach elementarnych.

Przykład: luki oktaedryczne w komórce fcc



Przykład: luki oktaedryczne w komórce fcc

12 oktaedrycznych położeń międzywęzłowych na środkach krawędzi sześcianu:

$$\begin{array}{cccc} \frac{1}{2}, 0, 0 & \frac{1}{2}, 1, 0 & \frac{1}{2}, 0, 1 & \frac{1}{2}, 1, 1 \\ 0, \frac{1}{2}, 0 & 1, \frac{1}{2}, 0 & 1, \frac{1}{2}, 1 & 0, \frac{1}{2}, 1 \\ 0, 0, \frac{1}{2} & 1, 0, \frac{1}{2} & 1, 1, \frac{1}{2} & 0, 1, \frac{1}{2} \end{array}$$

Oraz jedna w środku: $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$.

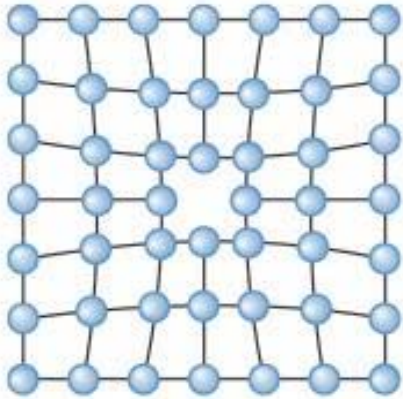
Każde z położeń na krawędziach komórki należy do czterech sąsiednich komórek, zatem tylko $1/4$ każdego położenia należy do komórki.

Zatem, liczba oktaedrycznych położeń międzywęzłowych w jednej komórce elementarnej fcc:

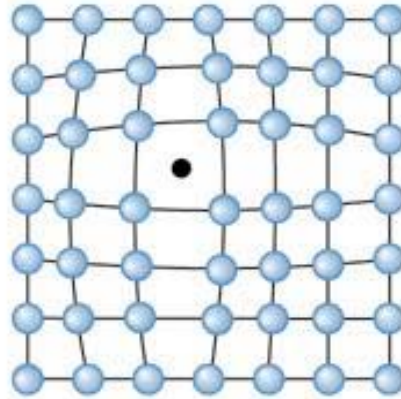
$$(12 \text{ krawędzi}) (1/4 \text{ na komórkę}) + 1 \text{ w środku} \\ = 4$$

Defekty

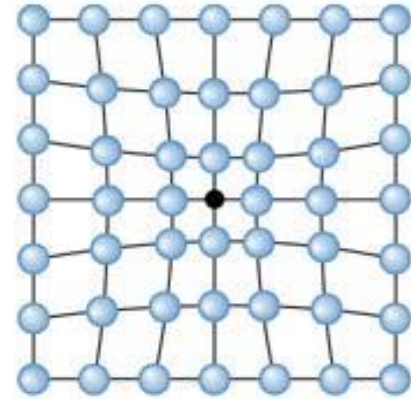
Defekty punktowe.



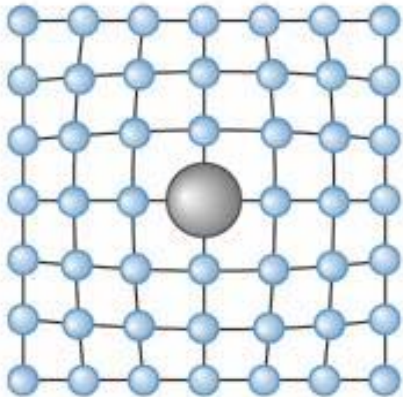
(a)



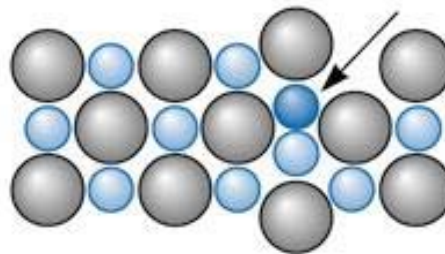
(b)



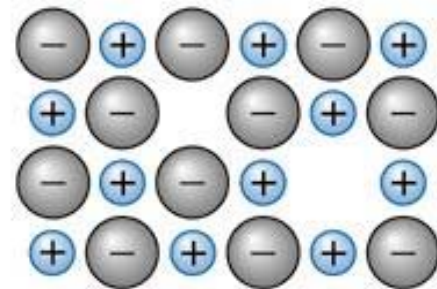
(c)



(d)

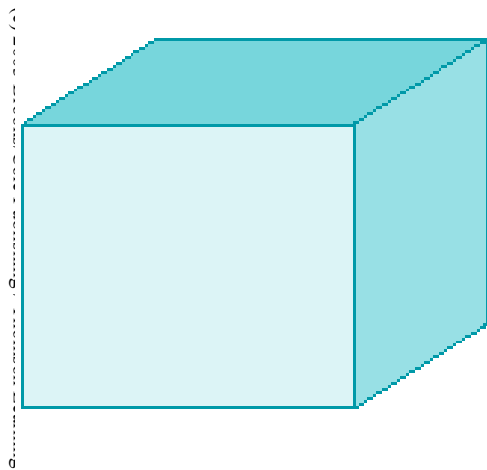


(e)

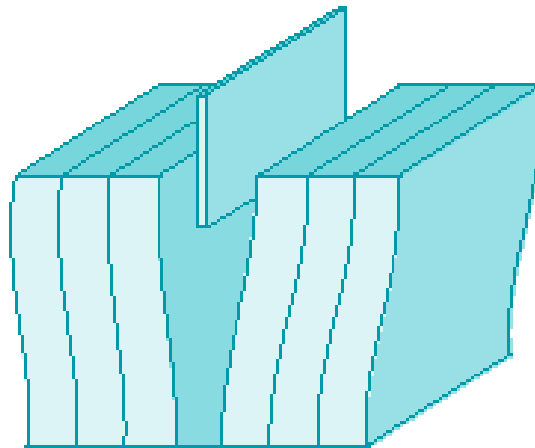


(f)

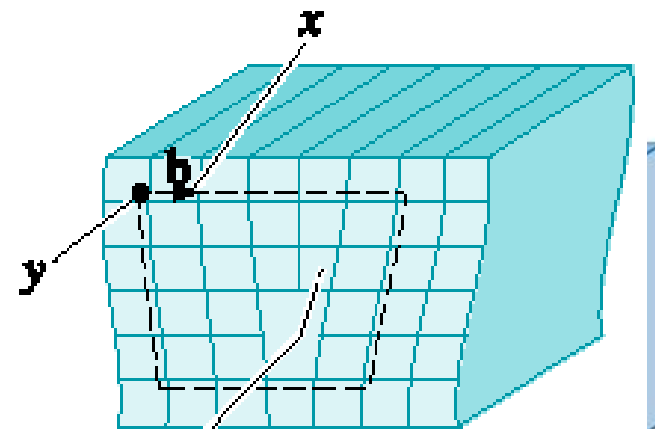
Dyslokacje.



(a)



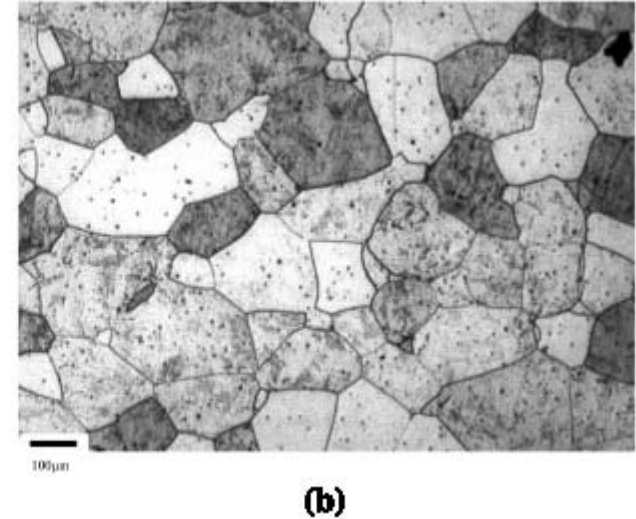
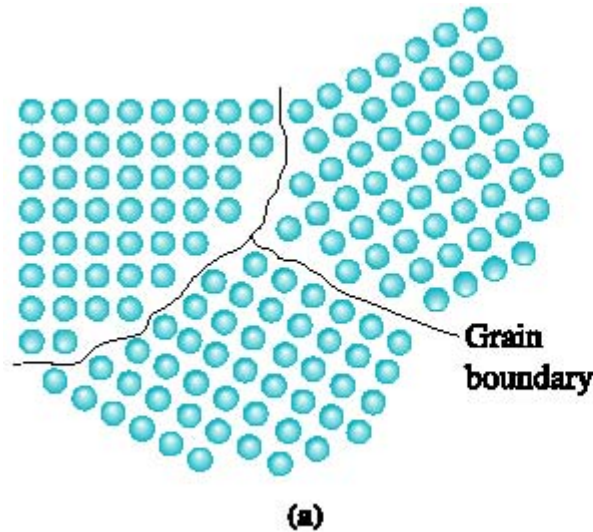
(b)



(c)

Mikrostruktura

Granice międzyziarnowe występują we wszystkich materiałach polikrystalicznych.



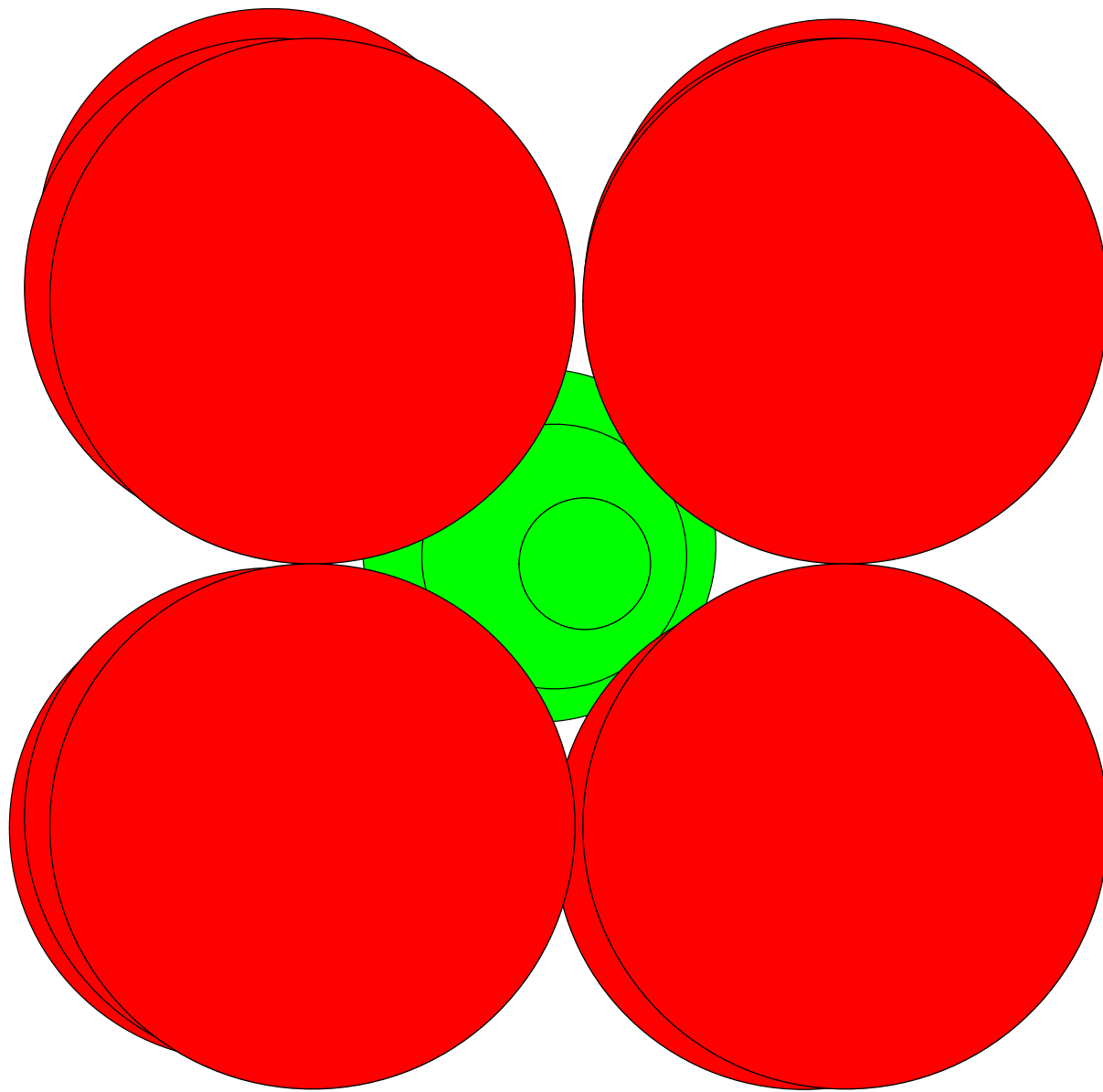
Jak wszystko to się ze sobą
wiąże, zależy jedno od drugiego i
wpływa na właściwości materiału

1. Jak wiązanie chemiczne wpływa na strukturę materiału

Wiązanie jonowe.

Wiadomo, że kryształy jonowe krystalizują tylko w niektórych strukturach. Wynika to z silnego elektrostatycznego odpychania między jonami tego samego znaku.

Promienie jonowe



Promienie jonowe, r_k/r_a

$\frac{u_{ndwlrq}}{u_{dqlrq}}$

ON

? 14 8 8

5

14 8 8 0 15 5 8

6

15 5 8 0 17 4 7

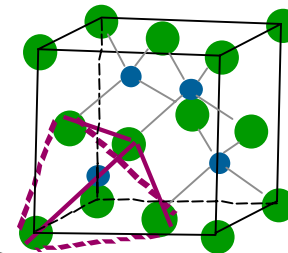
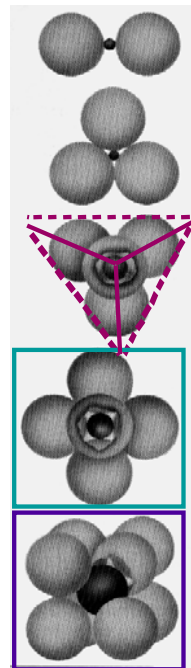
7

17 4 7 0 1: 6 5

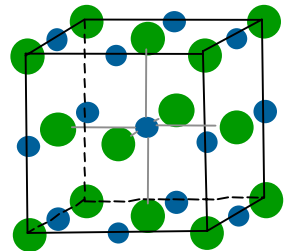
9

1: 6 5 0 4 13

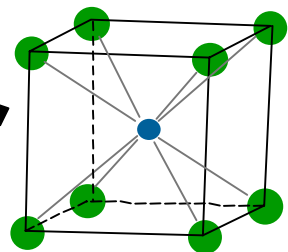
;



] qV



Q dF o

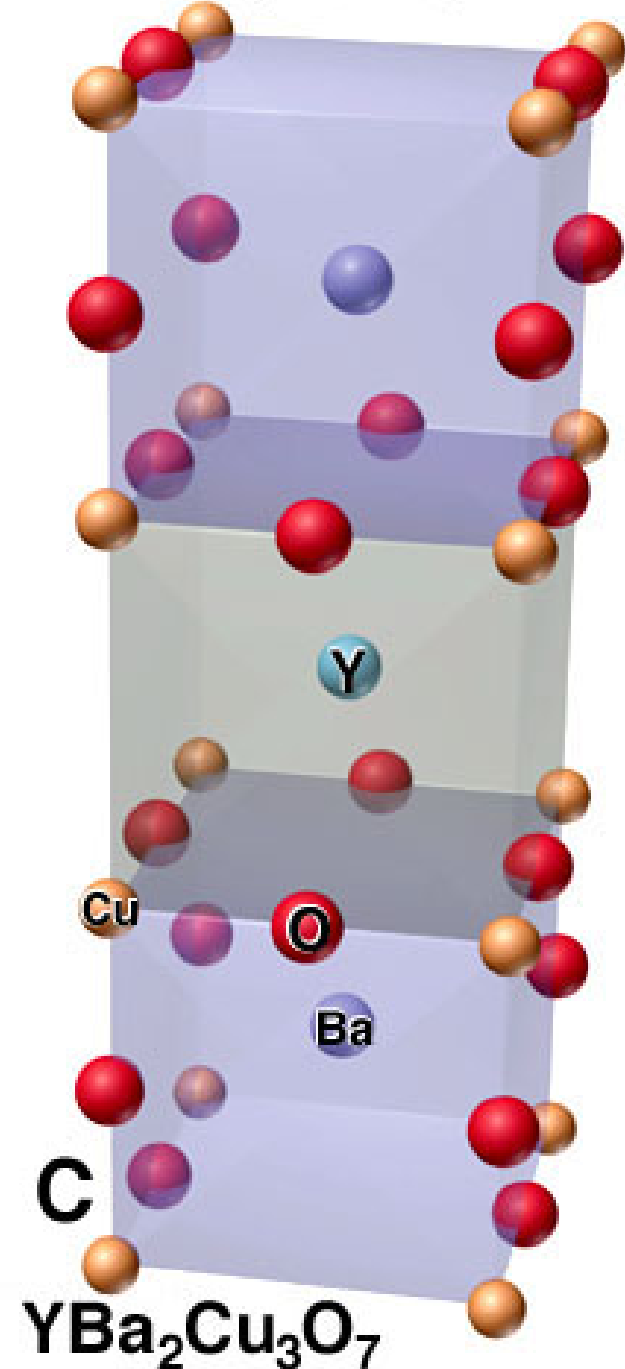
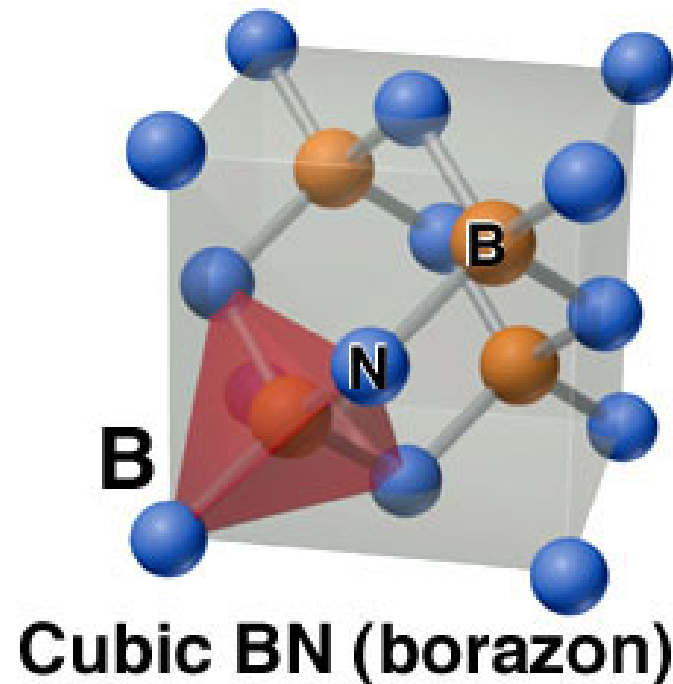
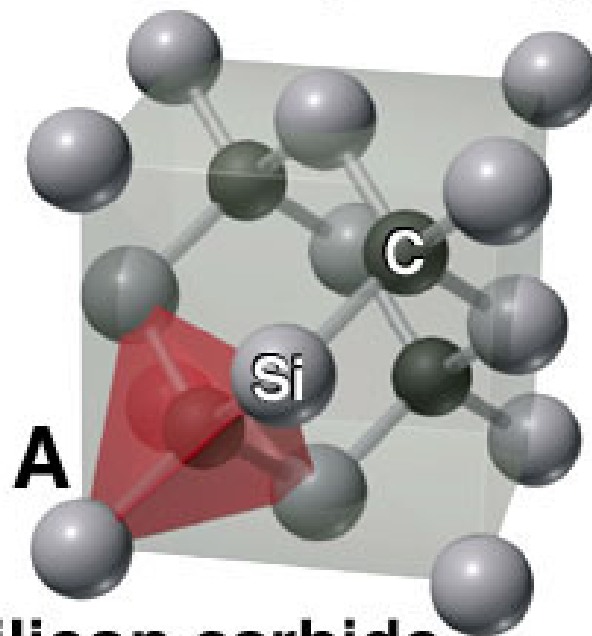


F vF o

Wiązanie kowalencyjne.

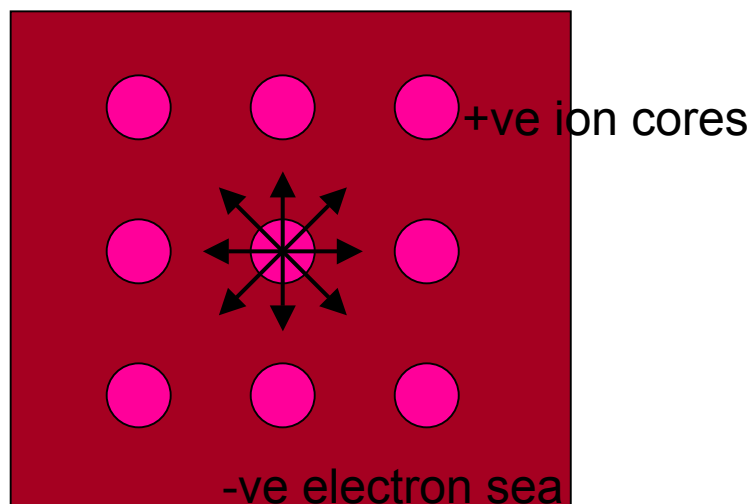
Również kryształy kowalencyjne krystalizują tylko w niektórych strukturach. Wynika to z kierunkowości wiązania.

Przykłady
struktur kry-
stalicznych o
dominującym
wiązaniu
kowalencyjnym

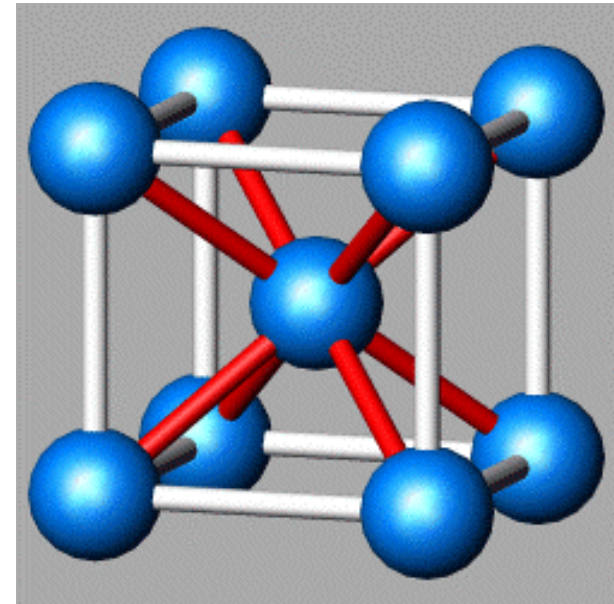
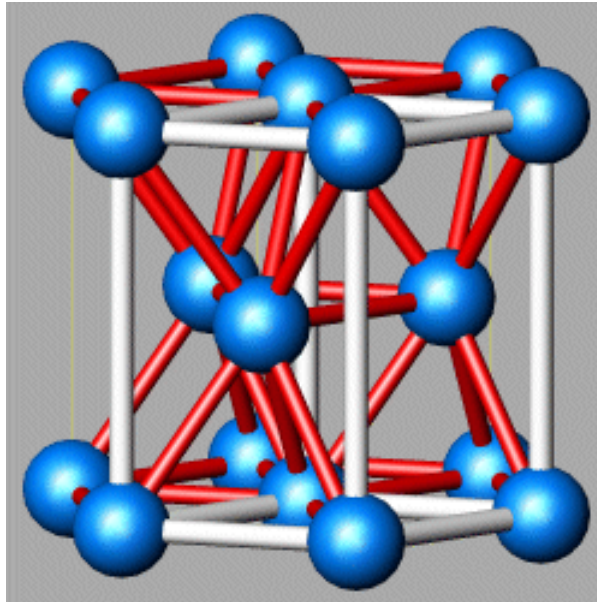
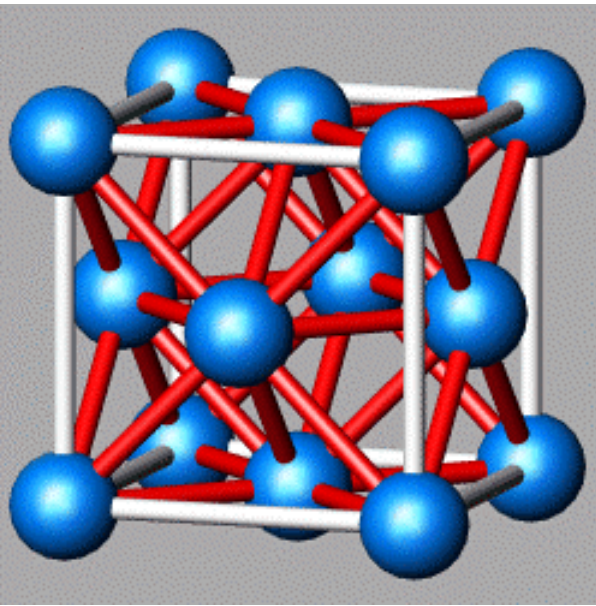


Wiązanie metaliczne

Wiązanie jest bezkierunkowe. Im więcej elektronów uczestniczy w tworzeniu wiązania, tym lepiej.



Kryształy metaliczne są gęsto upakowane



Periodic Table of Metal Structures

Diagram illustrating the crystal structures of various elements in the periodic table:

- CCP (Red Circle):** Ca, Sr, Ba, Ni, Cu, Ag, Au, Pt, Ir, Rh, Pd, In, Sn, Pb, Yb, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb.
- HCP (Green Hexagon):** Be, Mg, Al, Ga, Zn, Cd, Hg, Ti, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Os, Re, W, Ta, Hf, Lu, Y, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, In, Sn, Pb, Yb, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb.
- BCC (Blue Square):** Li, Na, K, Rb, Cs, Ba, Nb, Mo, Tc, Ru, Os, Re, W, Ta, Hf, Lu, Y, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, In, Sn, Pb, Yb, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb.
- hc (4 H) (Grey Octagon):** La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb.
- other (Yellow Star):** Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, In, Sn, Pb, Yb, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb.

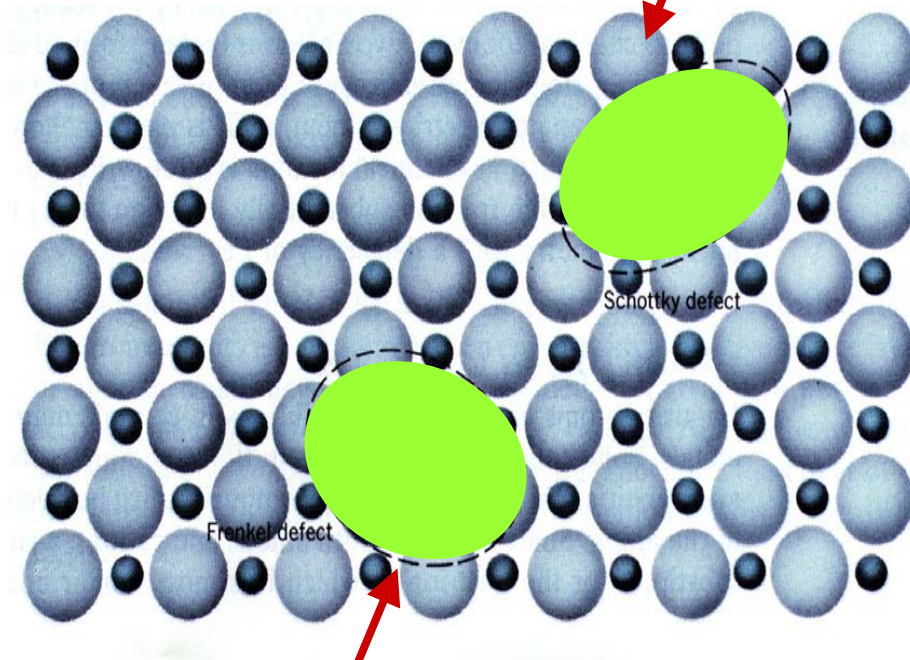
2. Jak wiązanie chemiczne wpływa na defekty

Wiązanie jonowe.

Podstawowym warunkiem, który musi być spełniony aby utworzyć defekt jest warunek obojętności elektrycznej: kryształ jako całość musi pozostać obojętny.

Wakanse

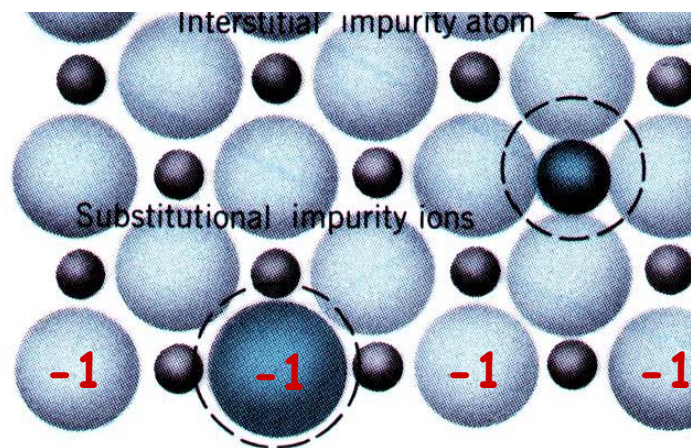
Defekt Schottky'ego = para
wakansów: kationowego i
anionowego



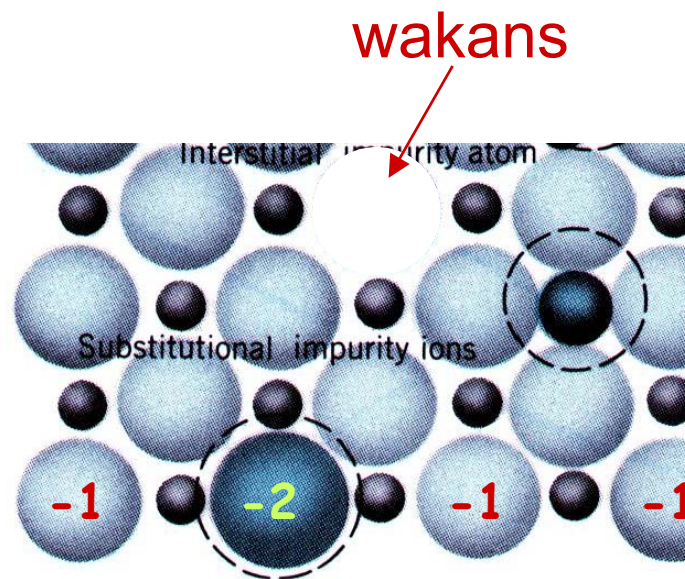
Defekt Frenkla =
Para wakans - atom
międzywęzłowy

Domieszki

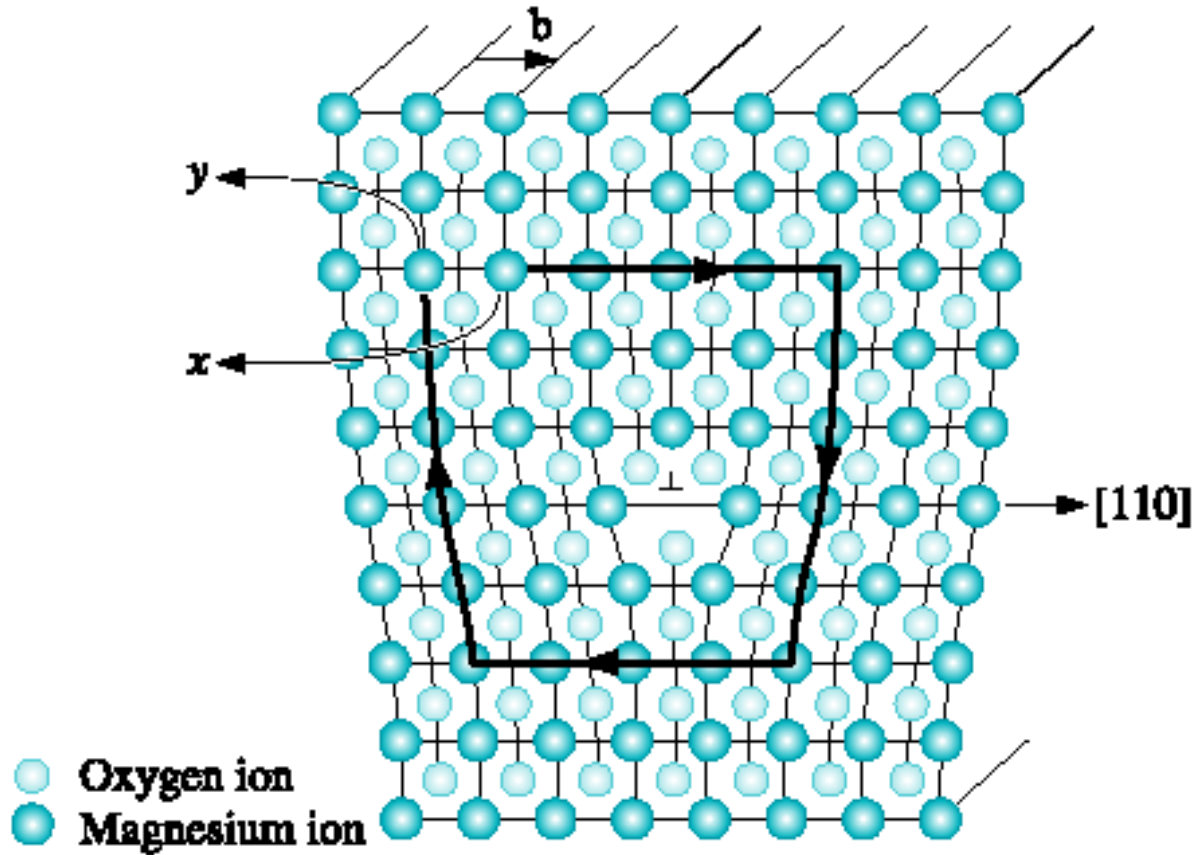
Sprawa jest prosta, gdy mają taki sam ładunek:



Gdy podstawnik ma inny ładunek:



Dyslokacje w kryształach jonowych.



Dyslokacja w kryształe MgO

Wiązanie kowalencyjne.

Wiązanie kowalencyjne jest zazwyczaj silne. W związku z tym utworzenie wakansu wymaga dużej energii. Domieszki, natomiast, można wytworzyć łatwo i mają one bardzo duże znaczenie technologiczne. Dyslokacje powstają, ale są mało ruchliwe.

Wiązanie metaliczne.

W kryształach metalicznych występują wszystkie możliwe defekty.

Podsumowanie: jaki to wszystko
ma wpływ na właściwości
materiału (w wielkim skrócie)

Właściwości fizyczne

Temperatura topnienia;

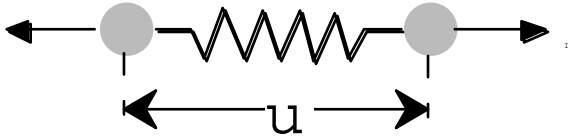
Moduły sprężystości – moduł Younga (E).

Wytrzymałość - naprężenie, powyżej którego materiał się trwale odkształca.

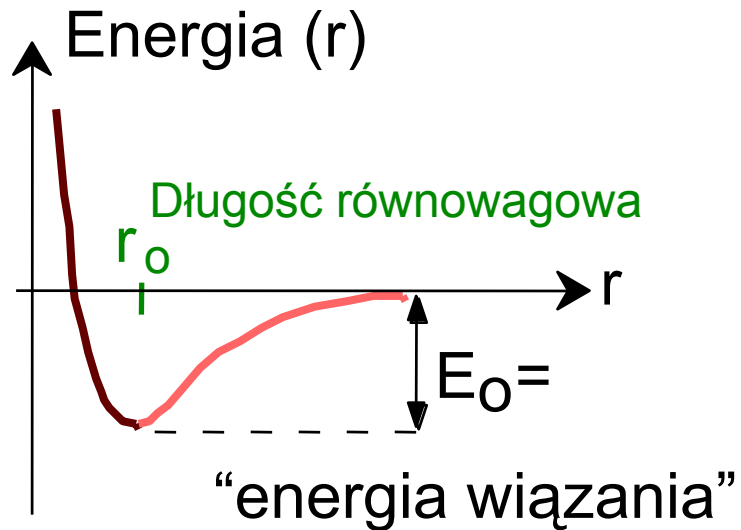
Współczynnik rozszerzalności cieplnej – miara zmiany rozmiarów materiału wskutek zmiany temperatury.

Właściwości elektryczne.

Długość wiązania, r

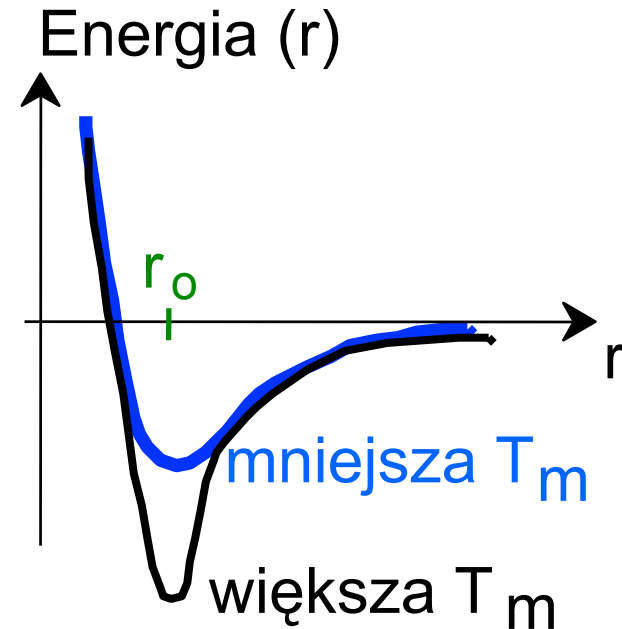


Energia wiązania, E_0



T_M

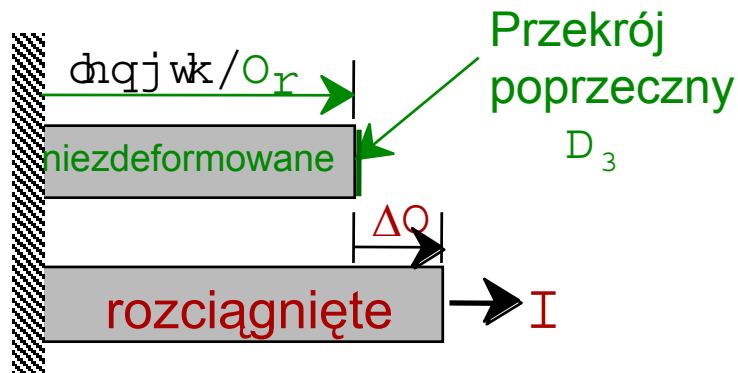
Temperatura topnienia, T_m



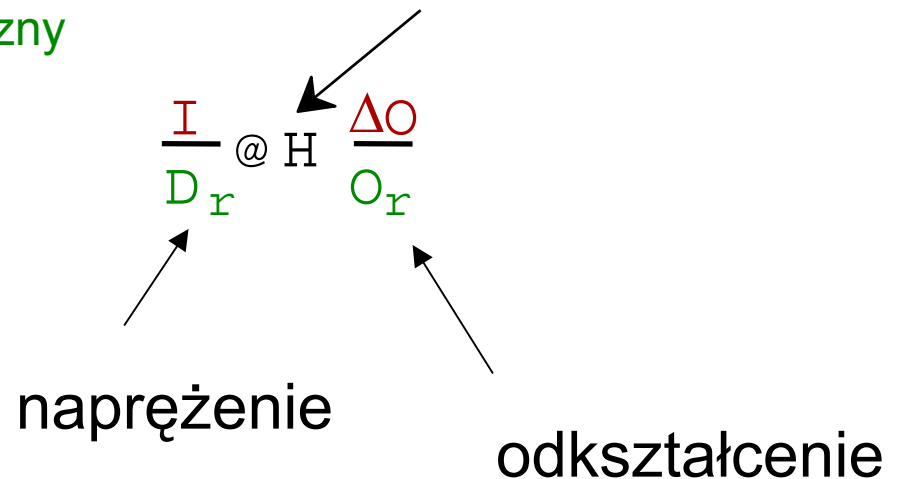
T_m jest wyższa gdy E_0 większa.

E

Prawo Hooke'a

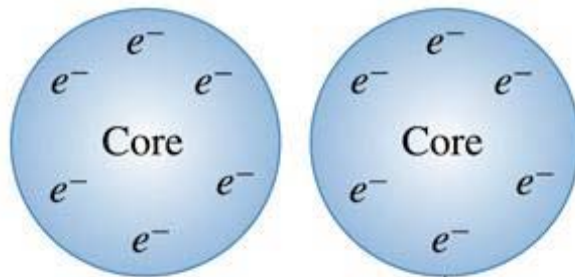


Moduł Younga

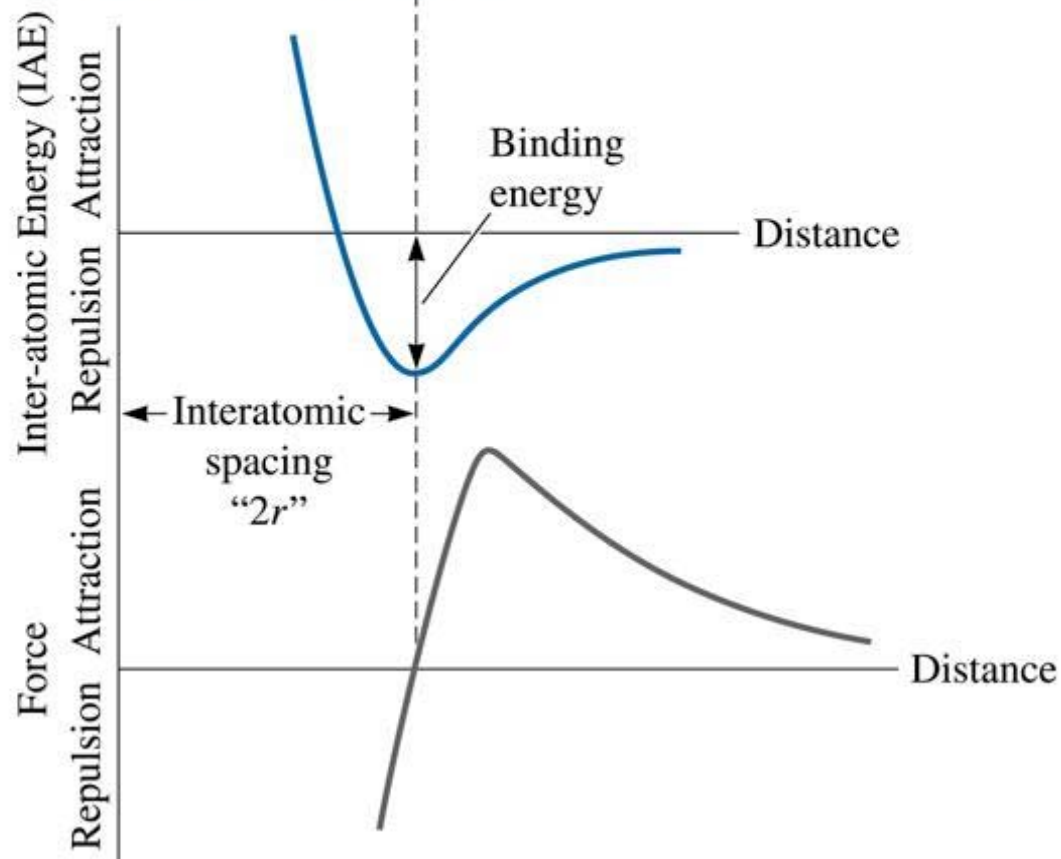


Zatem:
$$F = \frac{A_0}{L_o} E(\Delta L)$$

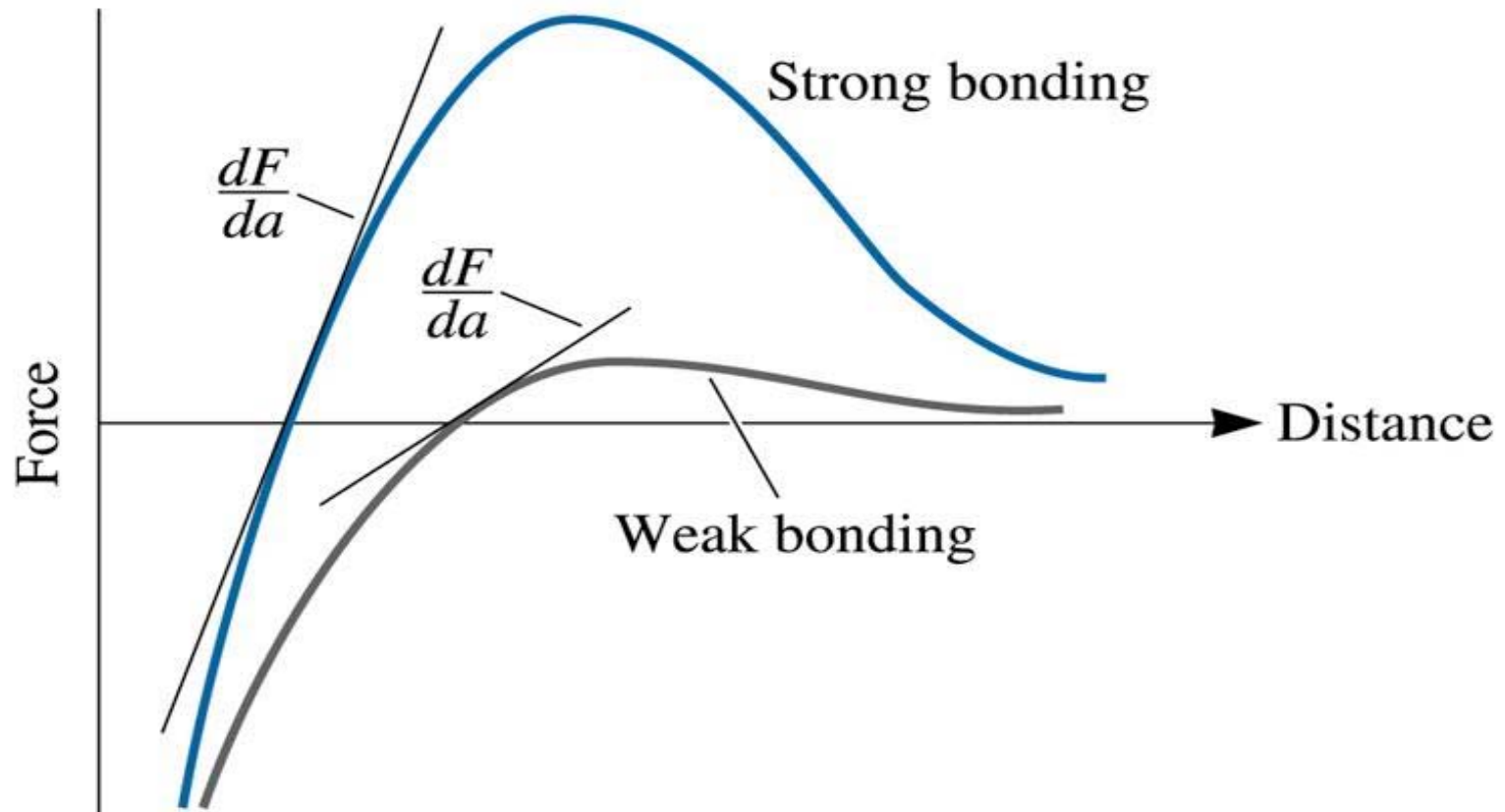
siła jest liniową funkcją zmiany długości, a współczynnik proporcjonalności zależy od E.



$$sila = \frac{d(\text{Energia})}{d(\text{odleglosc})} = \frac{dE}{da}$$



E

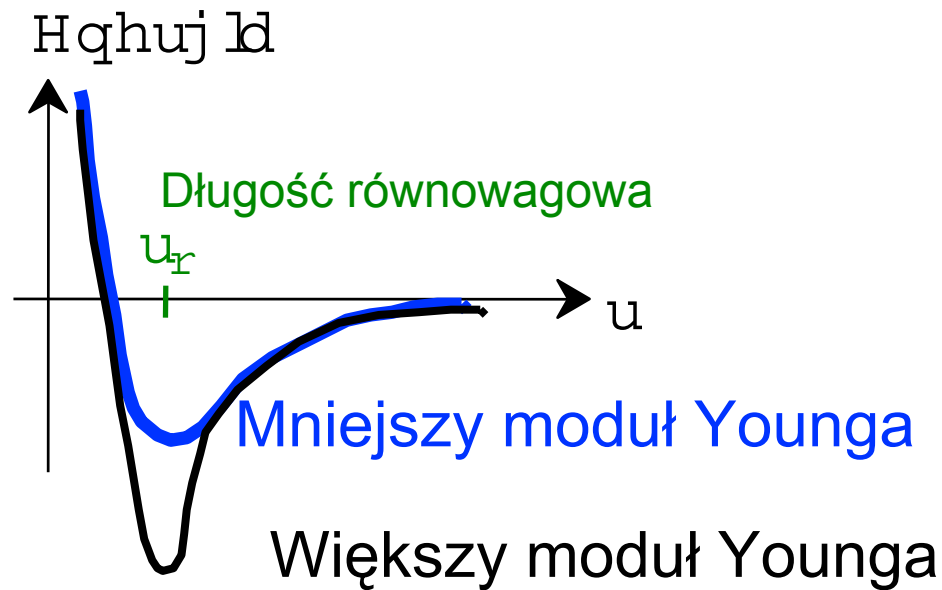


© 2003 Brooks/Cole Publishing / Thomson Learning™

Zatem moduł Younga zależy od nachylenia $\frac{dF}{da}$ w pobliżu odległości równowagowej. Oznacza to, że:

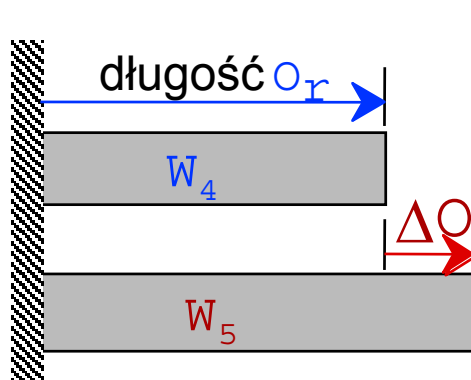
E

Moduł Younga jest większy gdy E_0 jest większe



α

Współczynnik rozszerzalności ciepłej / α

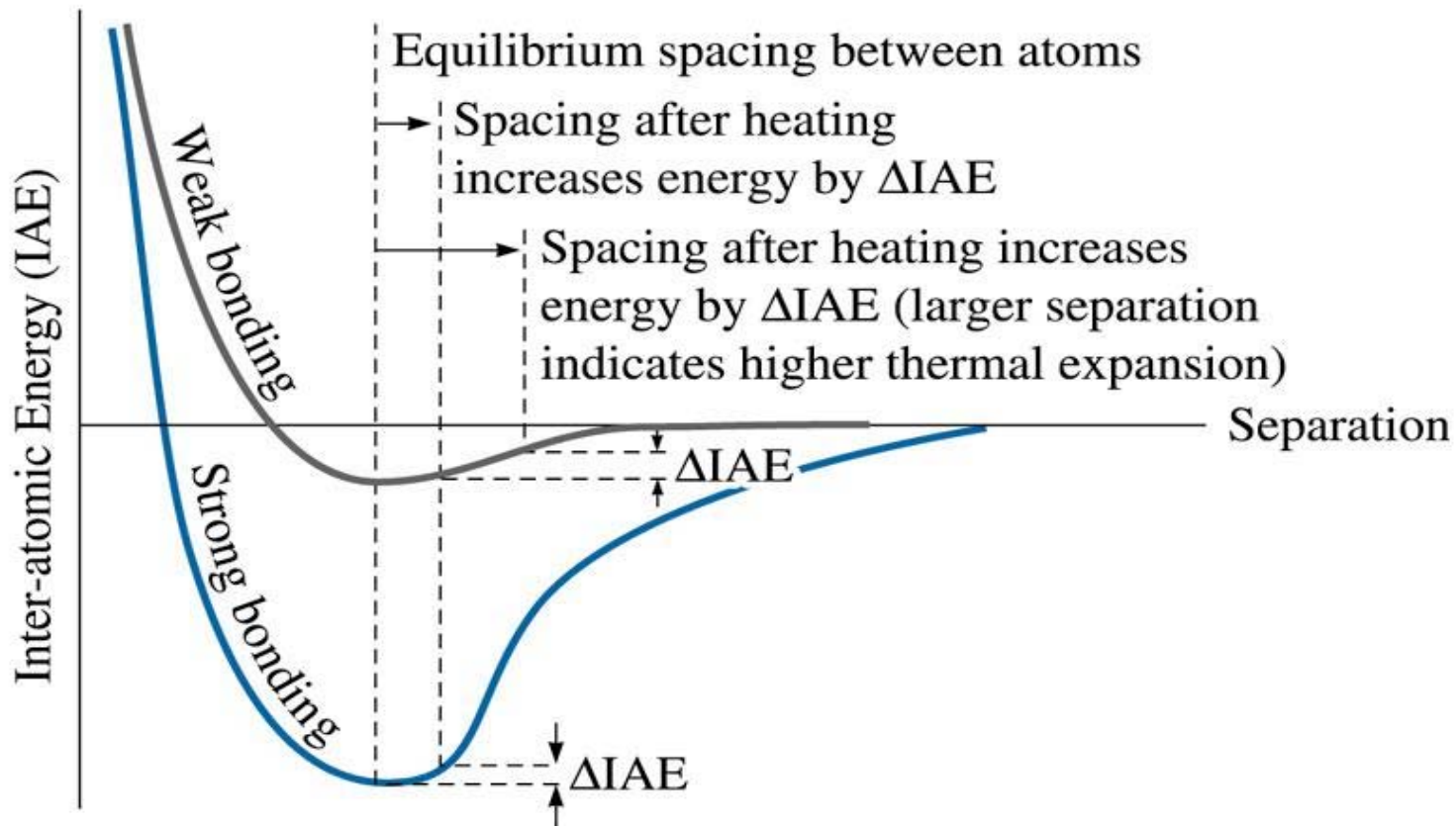


$W_4 ? W_5$

$$\frac{\Delta O}{O_r}$$

@ $\alpha + W_5 O W_4$,

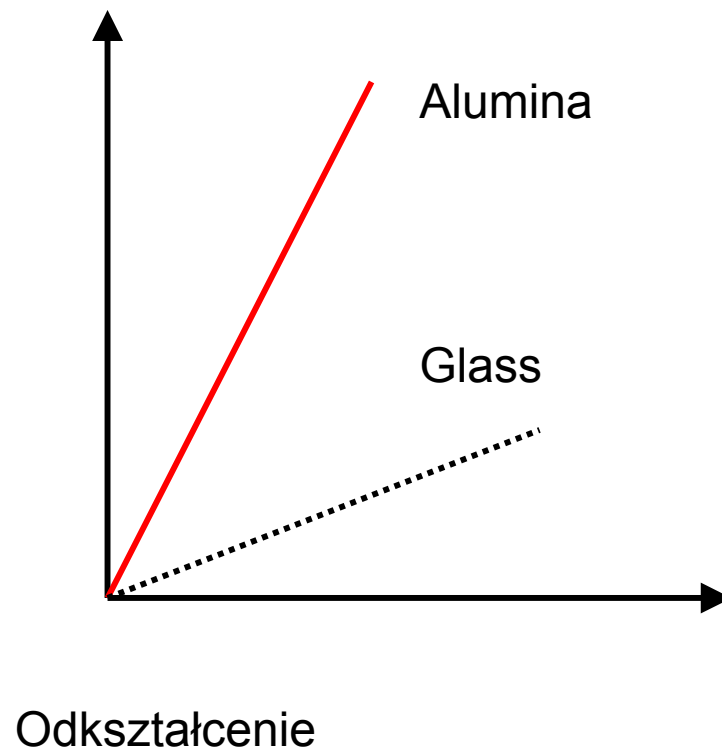
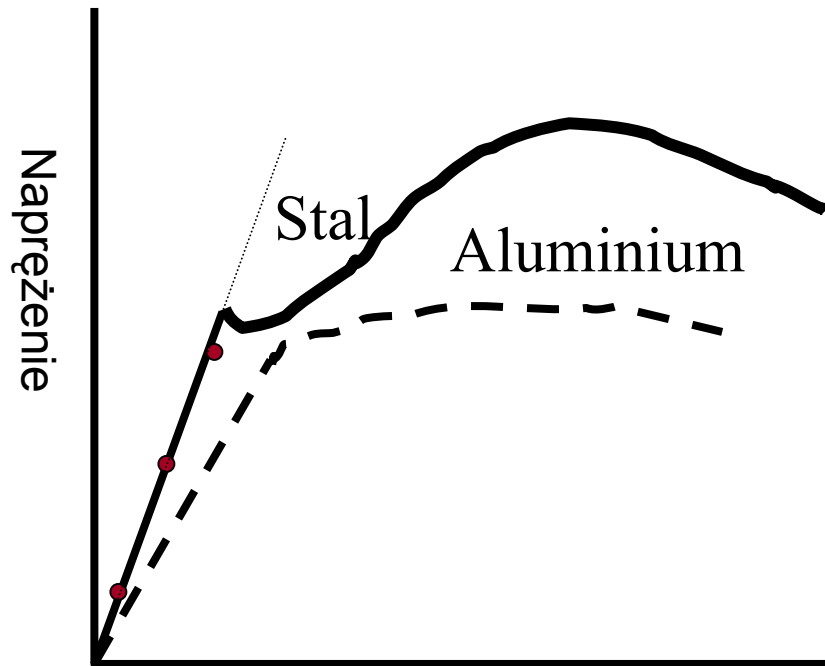
α



© 2003 Brooks/Cole Publishing / Thomson Learning™

Materiały o silnym wiązaniu: duże E_0 , co oznacza głębokie i wąskie minimum energii, mają mały współczynnik rozszerzalności cieplnej.

Wytrzymałość



Wartość modułu Younga zależy od wiązań chemicznych, natomiast wytrzymałość, plastyczność,.. wynikają z defektów,

Które zależą od... wiązań chemicznych

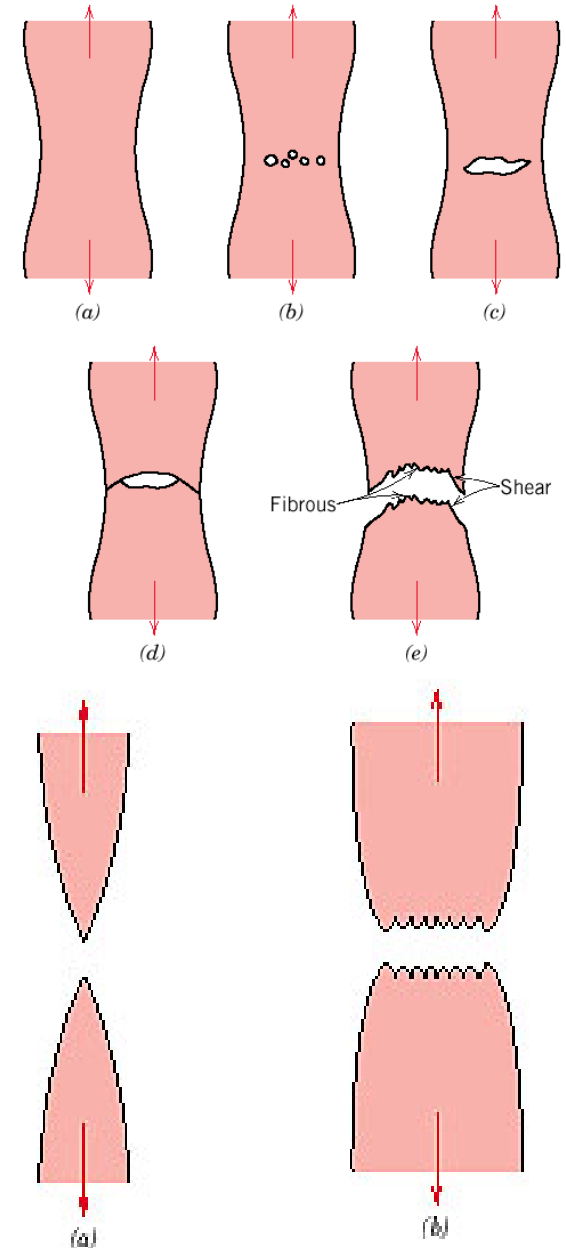
Pękanie

Metale, polimery

Stabilna propagacja pęknięcia, długo trwa

Szorstka powierzchnia pęknięcia

W materiałach ciągłych potrzebna jest duża energia do zniszczenia materiału.



Pękanie (materiały kruche)

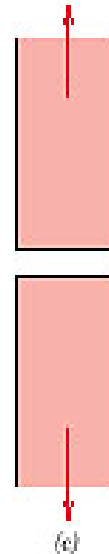
Niestabilna propagacja pęknięcia;

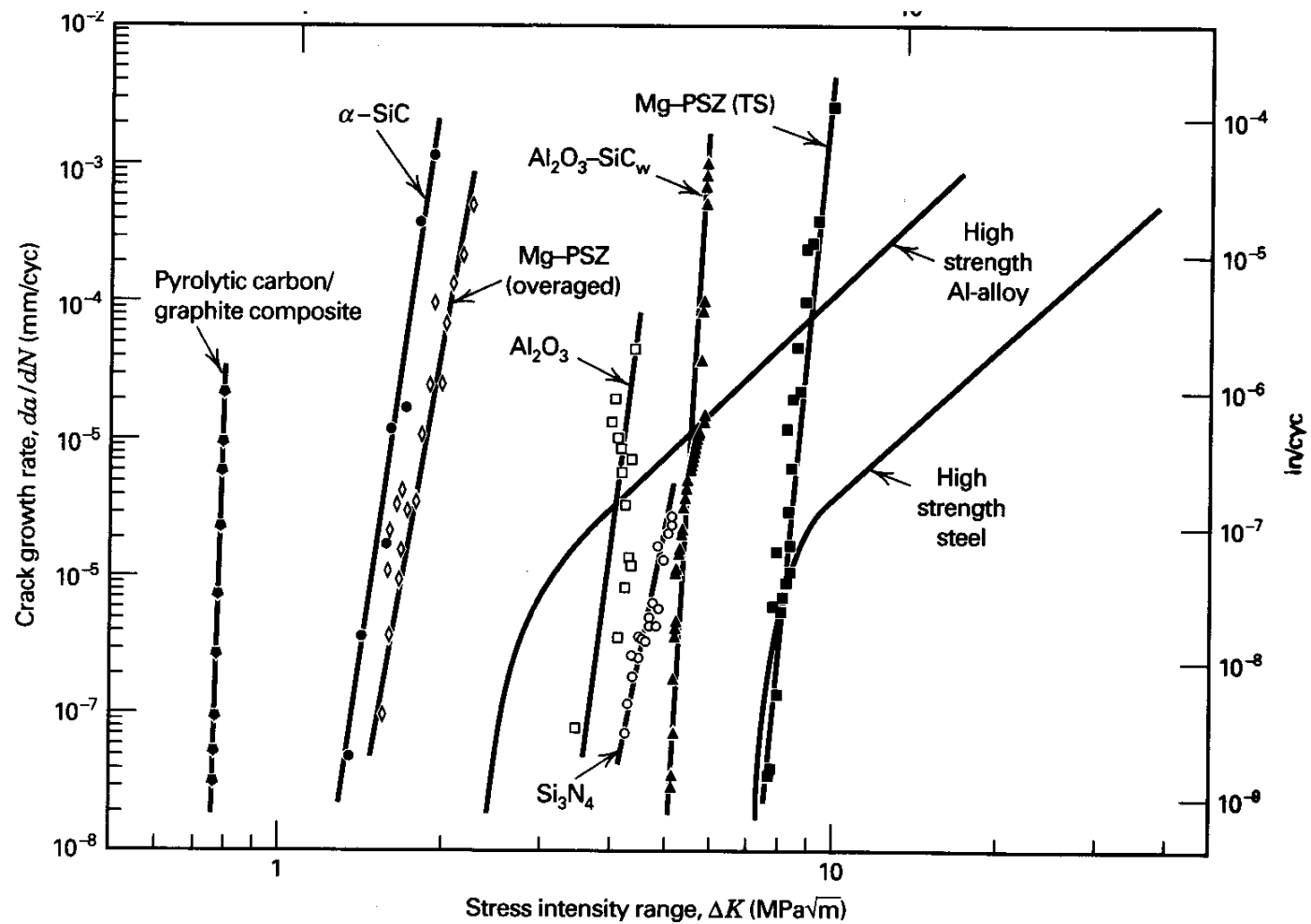
Gwałtownie, bez

ostrzeżenia;

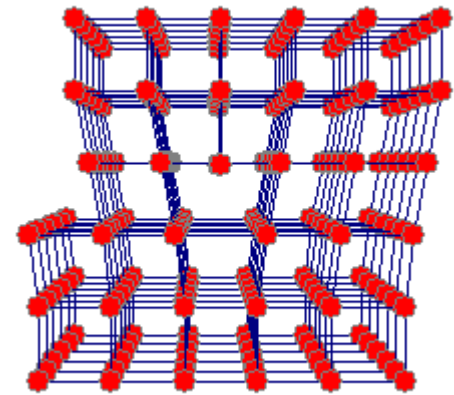
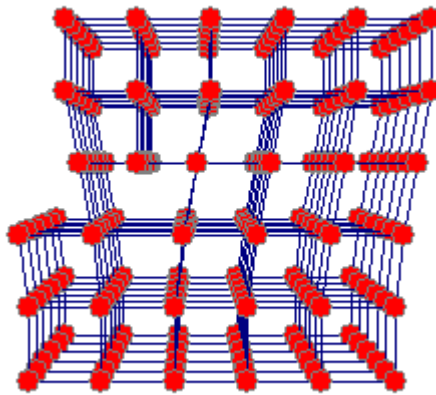
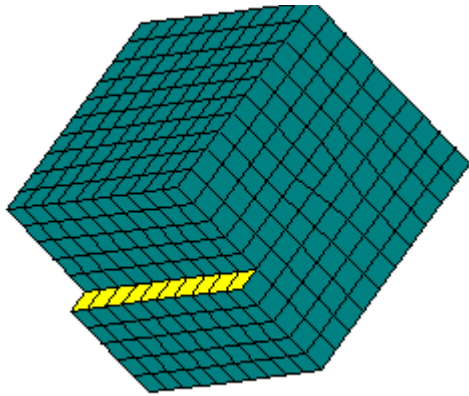
Gładka powierzchnia pęknięcia;

W materiałach kruchych pękanie wymaga małej energii. Cały proces przebiega na powierzchni pęknięcia.

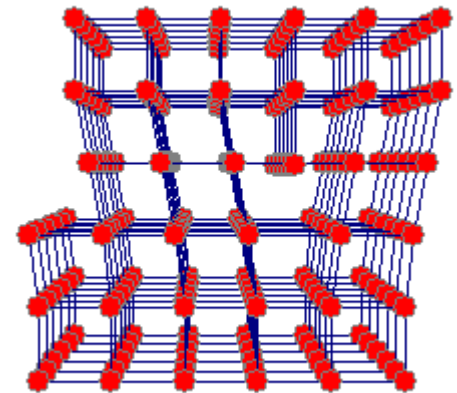
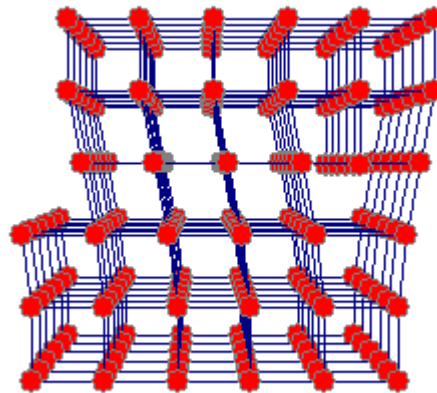
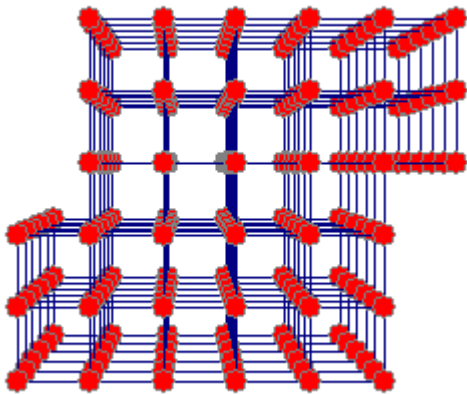




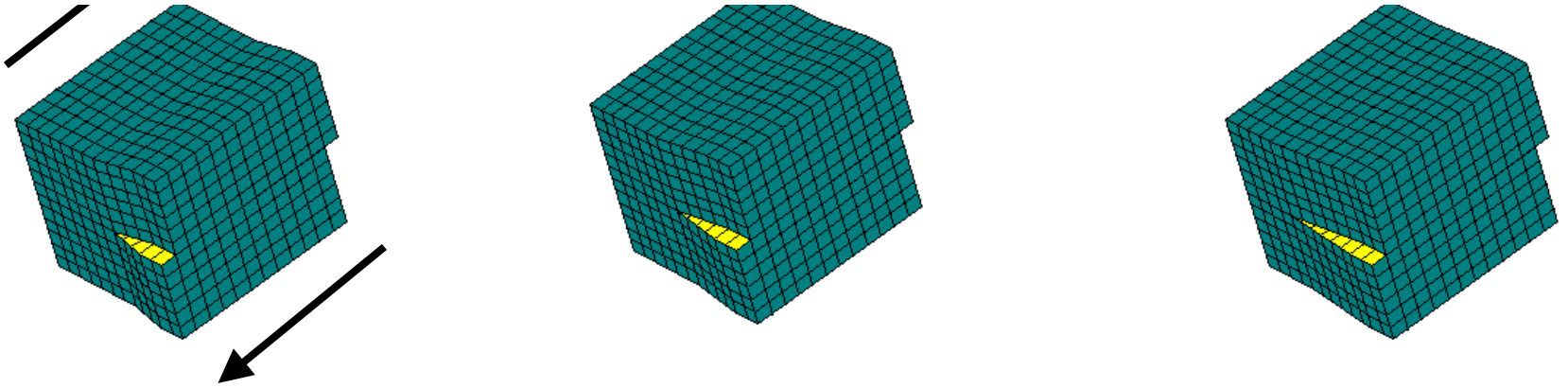
Odkształcenie plastyczne



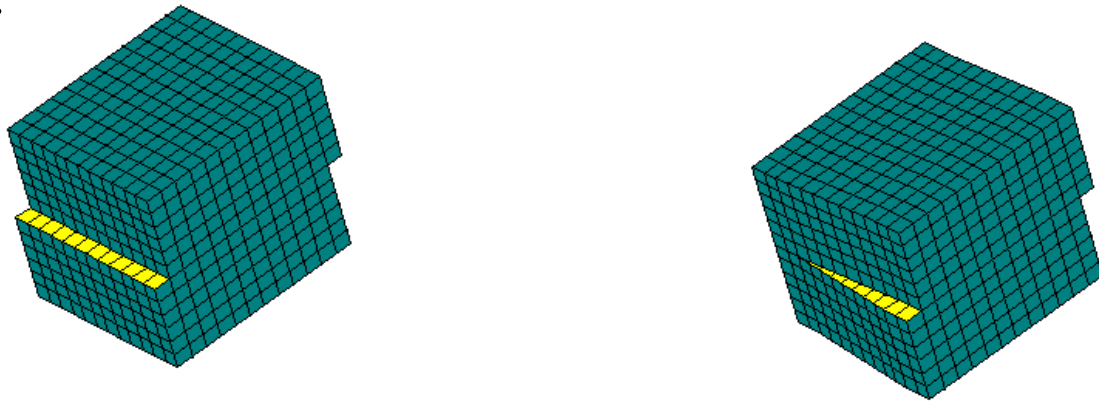
←
Applied shear



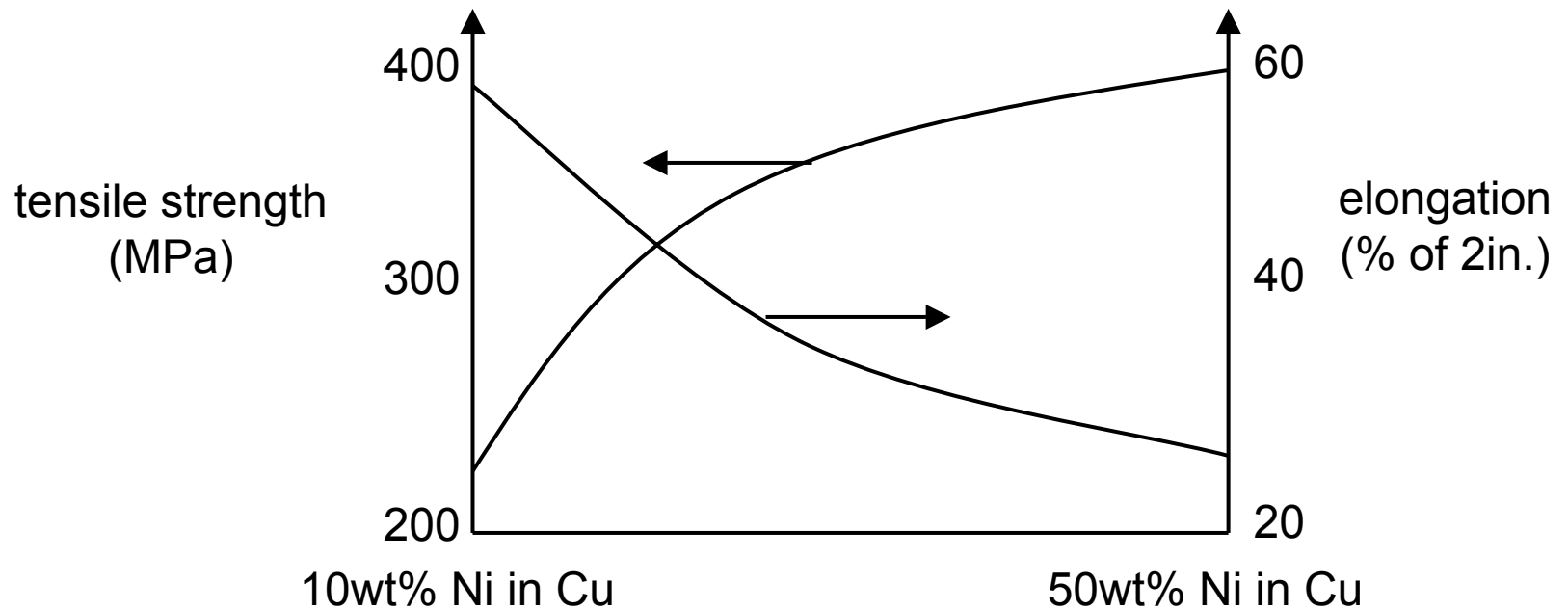
Odształcenie plastyczne



Apply shear

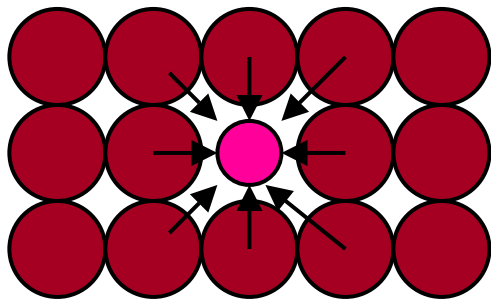


Dyslokacje można unieruchomić

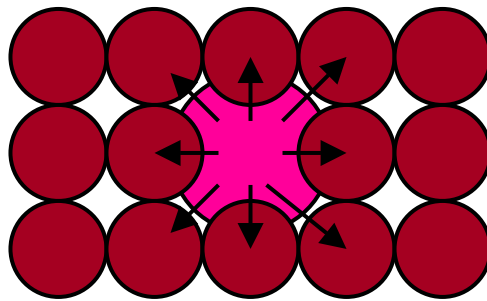


Wskutek powstania naprężeń spowodowanych obecnością obcych atomów dyslokacje nie tak łatwo się poruszają.

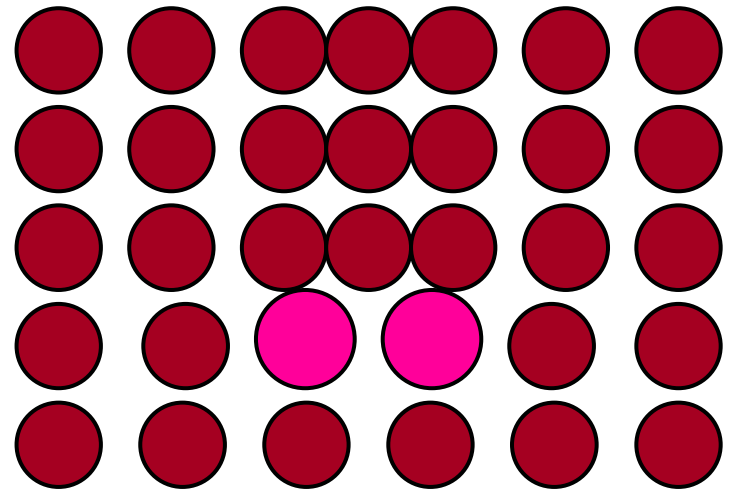
Podobnie działa obróbka mechaniczna.



small impurity atom
gives tensile strain



large impurity atom gives
compressive strain

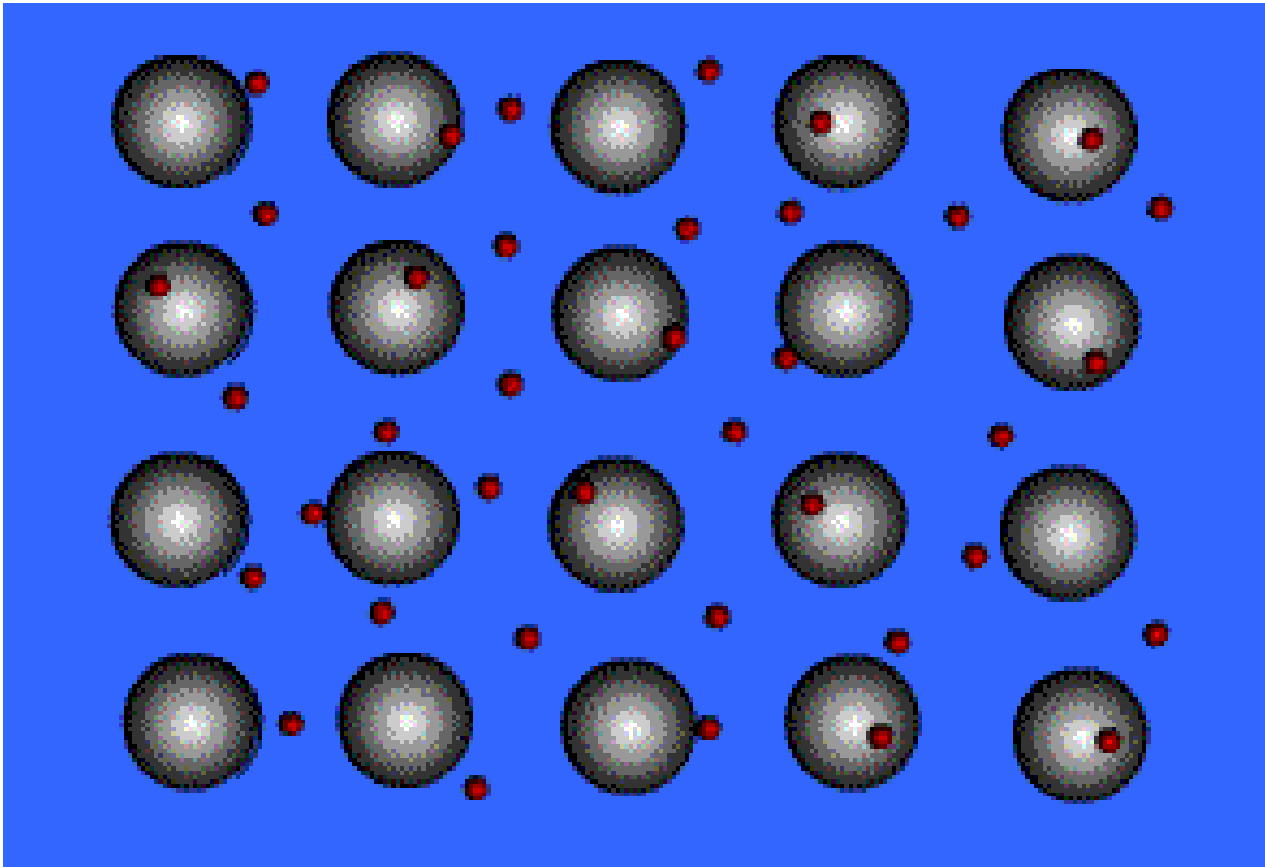


impurity hinders edge
dislocation movement

Przewodnictwo elektryczne

Metale

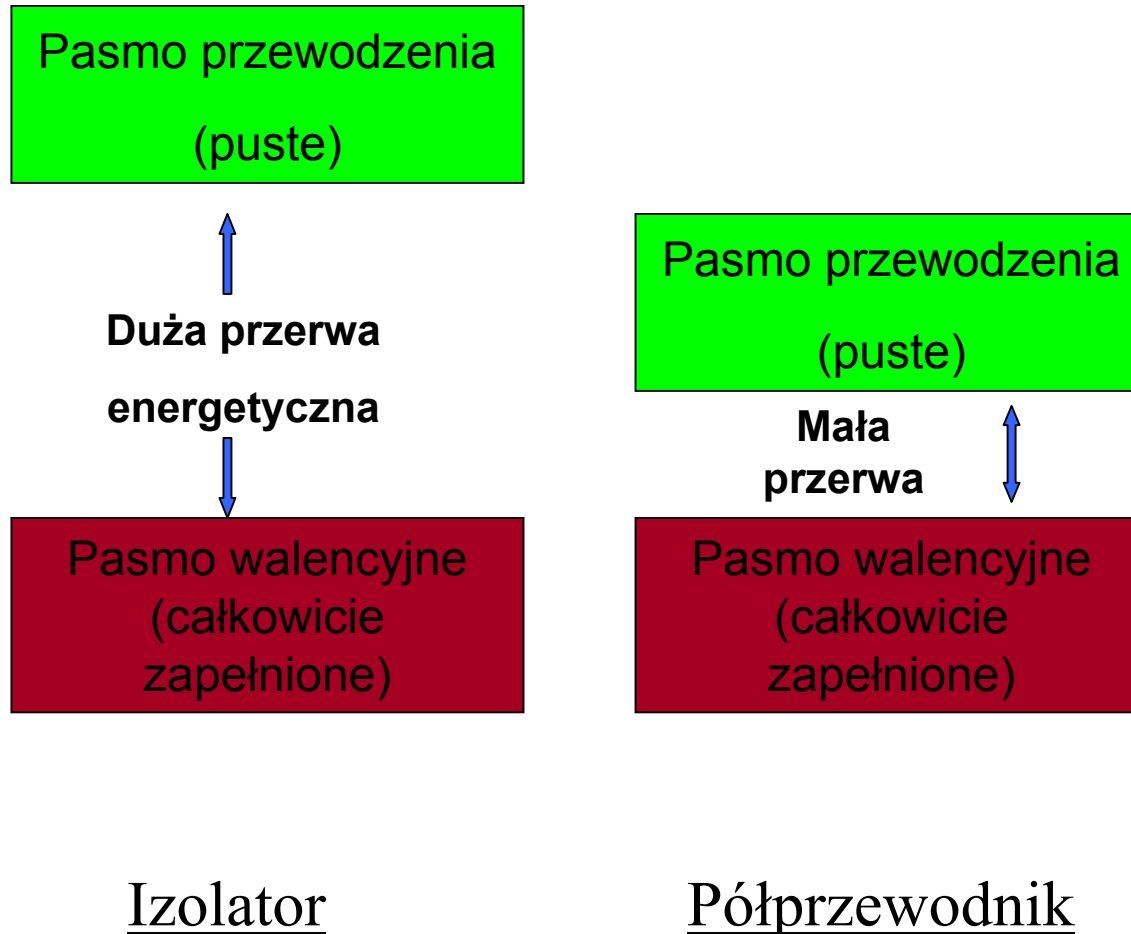
Tylko w metalach są prawie swobodne elektrony, które przewodzą prąd.



Pasmo przewodzenia

Pasmo walencyjne

Półprzewodniki i izolatory



Wpływ defektów na właściwości elektryczne:

