

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### ΑΤΕΛΕΙΕΣ ΤΗΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ

#### 4.1 ΕΙΔΗ ΑΤΕΛΕΙΩΝ

Οι κρύσταλλοι ποτέ δεν είναι τέλειοι. Συνήθως περιέχουν ένα μεγάλο αριθμό ατελειών, που επηρεάζουν πολλές ιδιότητες των υλικών. Είναι αποδεδειγμένο ότι η πραγματική αντοχή των υλικών είναι μικρότερη από τη θεωρητικά υπολογιζόμενη, λόγω της ύπαρξης ατελειών στη δομή τους. Ωστόσο, η επίδραση των ατελειών δεν είναι πάντα αρνητική. Πολύ συχνά η παρουσία τους αυξάνει την αντοχή των υλικών. Για παράδειγμα, η ισχυροποίηση των μετάλλων, μέσω της πλαστικής παραμόρφωσης εν ψυχρώ, εξηγείται από την αύξηση του αριθμού των ατελειών και την αλληλεπίδρασή τους.

Επιπλέον, η ηλεκτρική αγωγιμότητα των ημιαγωγών, οι οποίοι χρησιμοποιούνται στους ηλεκτρονικούς υπολογιστές και σε πολλές οικιακές συσκευές, καθορίζεται από ειδικές προσμείξεις (ατέλειες), οι οποίες εισάγονται στους ημιαγωγούς σε απειροελάχιστες συγκεντρώσεις.

Άλλες ιδιότητες των υλικών όπως η διάβρωση των μετάλλων, η ταχύτητα διάχυσης των ατόμων στα μεταλλικά κράματα επίσης εξαρτώνται από την παρουσία ατελειών.

Οι ατέλειες διακόπτουν την κανονικότητα του κρυσταλλικού πλέγματος και σύμφωνα με τη γεωμετρία και τη μορφή τους διαίρουνται σε τέσσερις κατηγορίες:

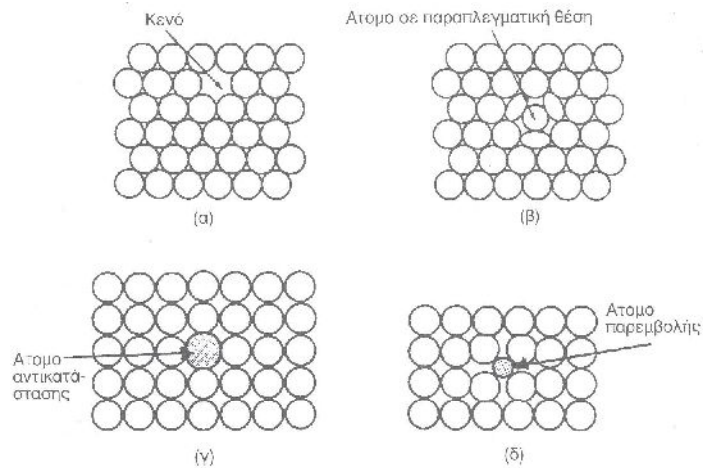
- **Ατέλειες μηδενικής διάστασης ή σημειακές ατέλειες**  
Πλεγματικά κενά, ένθετα άτομα παρεμβολής και αντικατάστασης, ατέλειες Frenkel και Schottky.
- **Ατέλειες μίας διάστασης ή γραμμικές ατέλειες (διαταραχές)**  
Διαταραχές ακμής, έλικα και μικτές.
- **Ατέλειες δύο διαστάσεων ή επίπεδες ατέλειες**  
Όρια κόκκων, διδυμίες, σφάλματα επιστοιβάσης.
- **Ατέλειες τριών διαστάσεων**  
Πόροι, ρωγμές, ακαθαρσίες (εγκλείσματα), κατακρημνίσματα.

#### 4.2 ΣΗΜΕΙΑΚΕΣ ΑΤΕΛΕΙΕΣ

Οι σημειακές ατέλειες δεν εκτείνονται στο χώρο σε οποιαδήποτε κατεύθυνση και το μέγεθός είναι της τάξης των ατομικών διαστάσεων. Σχετίζονται με μια ή δυο ατομικές θέσεις. Διακρίνονται σε πλεγματικά κενά, σε παρουσία μητρικού ατόμου σε μια διαπλεγματική θέση (αυτοπαρεμβολή) ή σε παρουσία ξένου ατόμου σε πλεγματική θέση (αντικατάσταση) ή διαπλεγματική θέση (παρεμβολή). Ακόμη σε ιοντικά στερεά απαντώνται οι ατέλειες Frenkel και Schottky.

##### 4.2.1 ΠΛΕΓΜΑΤΙΚΑ ΚΕΝΑ

Η απλούστερη σημειακή ατέλεια είναι το πλεγματικό κενό, το οποίο δημιουργείται από την έλλειψη ενός ατόμου που κανονικά, σε ένα τέλειο κρύσταλλο, θα έπρεπε να βρίσκεται σε αυτή την θέση (Σχήμα 4.1α).



**Σχήμα 4.1:** Σημειακές ατέλειες: α) Πλεγματικό κενό β) Αυτοπαρεμβολή (μητρικό άτομο) γ) Άτομο αντικατάστασης (ξένο άτομο) δ) Άτομο παρεμβολής (ξένο άτομο).

#### 4.2.2 ΜΗΤΡΙΚΑ ΕΝΘΕΤΑ ΑΤΟΜΑ (ΑΥΤΟΠΑΡΕΜΒΟΛΗ)

Άτομο αυτοπαρεμβολής είναι ένα άτομο της μήτρας το οποίο συνωστιάζεται σε μια διαπλεγματική θέση η οποία σε ένα τέλειο κρύσταλλο δεν είναι κατειλημμένη (Σχήμα 4.1β).

Οι αυτοπαρεμβολές δημιουργούν μεγάλες παραμορφώσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα, επειδή το άτομο βρίσκεται σε μια θέση μικρότερη από το μέγεθός του, με συνέπεια ο σχηματισμός τους να μην είναι πολύ πιθανός. Η συγκέντρωση αυτών των ατελειών παραμένει πάντοτε πολύ χαμηλή.

#### 4.2.3. ΞΕΝΑ ΕΝΘΕΤΑ ΑΤΟΜΑ

Τα υλικά δεν είναι ποτέ καθαρά, στην πραγματικότητα πάντοτε υπάρχουν προσμίξεις. Οι προσμίξεις συχνά εισάγονται στα υλικά για να βελτιώσουν τις ιδιότητές τους. Για παράδειγμα, ο άνθρακας προστίθεται σε μικρά ποσά στο σίδηρο για να παραχθεί ο χάλυβας, ο οποίος είναι ισχυρότερος από το σίδηρο. Προσθήκη βορίου στο πυρίτιο αλλάζει δραστικά τις ηλεκτρικές του ιδιότητες.

Όταν η εισαγωγή ατόμων πρόσμιξης σε ένα υλικό δεν έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας νέας φάσης ή αλλαγή της κρυσταλλικής δομής του, τότε έχουμε το σχηματισμό ενός στερεού διαλύματος.

Το στερεά διαλύματα αποτελούνται από το υλικό υποδοχής ή διαλύτη και τις προσμίξεις ή διαλυμένη ουσία. Η δυνατότητα της διάλυσης καλείται διαλυτότητα.

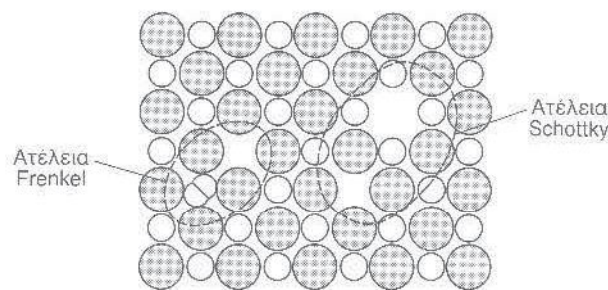
Στα στερεά διαλύματα συναντώνται δυο ειδών ατέλειες: οι ατέλειες αντικατάστασης και οι ατέλειες παρεμβολής. Ατέλειες αντικατάστασης έχουμε όταν ξένα άτομα υποκαθιστούν μητρικά άτομα (Σχήμα 4.1γ), ενώ ατέλειες παρεμβολής όταν ξένα άτομα τοποθετούνται σε διαπλεγματικές θέσεις (Σχήμα 4.1δ).

Στα στερεά διαλύματα παρεμβολής τα άτομα πρόσμιξης τοποθετούνται στα διάκενα που δημιουργούνται μεταξύ των ατόμων του μητρικού κρυσταλλικού πλέγματος. Για μέταλλα με μεγάλους αριθμούς ατομικής πλήρωσης τα διάκενα είναι σχετικά μικρά. Συνεπώς η διάμετρος των παρεμβαλλόμενων ατόμων πρέπει να αρκετά μικρότερη από την διάμετρο των ατόμων του κρυσταλλικού πλέγματος και της τάξης μεγέθους των διαθέσιμων κενών. Τα συνηθέστερα στοιχεία που σχηματίζουν στερεά διαλύματα παρεμβολής είναι τα C, N, H, O και B.

Η εισαγωγή άνθρακα στο σίδηρο σχηματίζει στερεό διάλυμα παρεμβολής. Η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση του άνθρακα είναι περίπου 2%. Η ατομική ακτίνα του άνθρακα, 0.071nm, είναι πολύ μικρότερη από την ακτίνα του σιδήρου, 0.124 nm.

#### 4.2.4 ΑΤΕΛΕΙΕΣ FRENKEL ΚΑΙ SCOTTKY

Στην περίπτωση των ιοντικών στερεών, ο σχηματισμός σημειακών ατελειών θα πρέπει να συνοδεύεται από ηλεκτρική ουδετερότητα, δηλαδή το φορτίο των αρνητικών ιόντων πρέπει να ισούται με το φορτίο των θετικών ιόντων. Όταν ένα πλεγματικό κενό που αντιπροσωπεύει τη θέση ενός κατιόντος συνδέεται με ένα πλεγματικό κενό που αντιπροσωπεύει τη θέση ενός ανιόντος, το ζεύγος των δυο πλεγματικών κενών καλείται ατέλεια Schottky (Σχήμα 4.2). Στην περίπτωση που ένα κατιόν φύγει από την κανονική του θέση και καταλάβει μια γειτονική θέση παρεμβολής, τότε το ζεύγος κατιονικού κενού-κατιόντος σε θέση παρεμβολής καλείται ατέλεια Frenkel (Σχήμα 4.2).



**Σχήμα 4.2:** Ατέλειες Frenkel και Schottky σε ένα ιοντικό κρυσταλλικό στερεό. Οι μικρές σφαίρες αντιπροσωπεύουν τα κατιόντα και οι μεγάλες σφαίρες τα ανιόντα.

### 4.3 ΓΡΑΜΜΙΚΕΣ ΑΤΕΛΕΙΕΣ Η ΔΙΑΤΑΡΑΧΕΣ

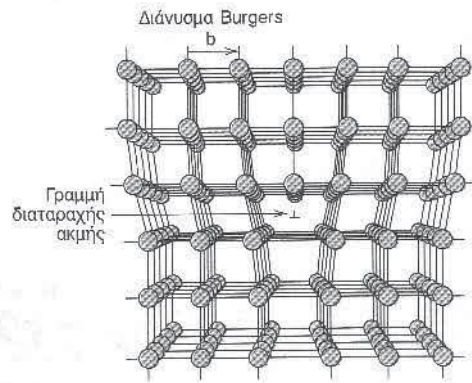
#### 4.3.1 ΓΡΑΜΜΙΚΕΣ ΑΤΕΛΕΙΕΣ Η ΔΙΑΤΑΡΑΧΕΣ

Οι γραμμικές ατέλειες αφορούν τη διατάραξη μερικών ατόμων του κρυσταλλικού πλέγματος κατά μήκος μιας γραμμής. Συνήθως αποκαλούνται διαταραχές.

Οι διαταραχές δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της στερεοποίησης ή της πλαστικής παραμόρφωσης του υλικού ή λόγω των θερμικών τάσεων που αναπτύσσονται κατά τη γρήγορη ψύξη του υλικού.

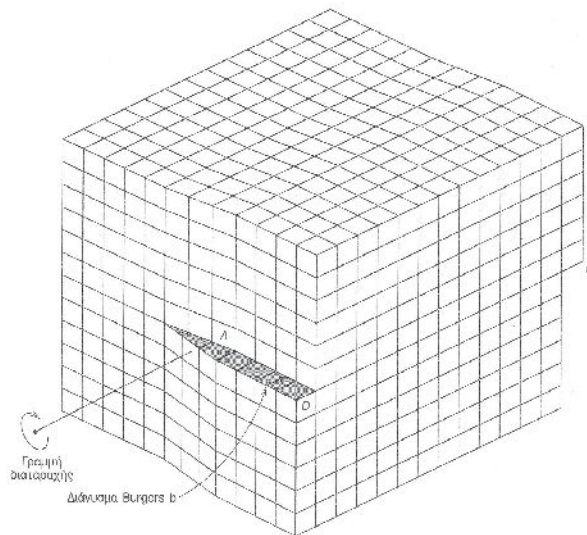
Υπάρχουν δυο βασικοί τύποι διαταραχών, οι διαταραχές ακμής και οι διαταραχές κοχλία ή ελικοειδείς διαταραχές. Αρκετά κοινές είναι και οι μικτές διαταραχές, οι οποίες συνδυάζουν στοιχεία και από τους δυο τύπους.

Στο Σχήμα 4.3 απεικονίζεται μια διαταραχή ακμής, όπου ένα ημιεπίπεδο ατόμων καταλήγει στο μέσο του κρυστάλλου. Τα γειτονικά επίπεδα κατά μήκος του άκρου του πρόσθετου ημιεπιπέδου ατόμων, που συχνά αποκαλείται γραμμή διαταραχής, δεν είναι παράλληλα, αλλά λυγίζουν έτσι ώστε να διατηρηθεί η συνέχεια τους. Πάνω από το άκρο του πρόσθετου ημιεπιπέδου τα επίπεδα βρίσκονται σε κατάσταση συμπίεσης, ενώ κάτω από το άκρο σε κατάσταση εφελκυσμού. Η διαταραχές ακμής σύμφωνα με τη θέση του πρόσθετου ημιεπιπέδου, στο πάνω ή κάτω μέρος του κρυστάλλου, συμβολίζονται με τα σύμβολα  $\perp$  και  $\top$  αντίστοιχα. Η γραμμή διαταραχής δημιουργείται από την ολίσθηση ενός τμήματος του υλικού σε σχέση με το άλλο τμήμα.



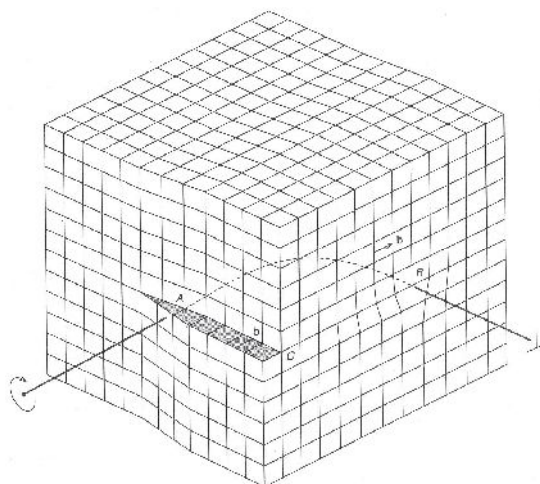
**Σχήμα 4.3:** Σχηματική αναπαράσταση μιας διαταραχής ακμής. Το διάνυσμα Burgers είναι κάθετο με τη γραμμή διαταραχής.

Ένας άλλος τύπος διαταραχής, είναι η ελικοειδής διαταραχή που δημιουργείται από την εφαρμογή μιας διατμητικής τάσης σε ένα τμήμα του κρυστάλλου προς τη μία καθώς και την αντίθετη κατεύθυνσή ταυτόχρονα (Σχήμα 4.4). Οφείλει το όνομά της στην ελικοειδή ή κοχλιωτή διαδρομή που σχηματίζεται γύρω από τη γραμμή διαταραχής από τα επίπεδα των ατόμων στον κρύσταλλο.



**Σχήμα 4.4:** Σχηματική αναπαράσταση μιας ελικοειδούς διαταραχής. Το διάνυσμα Burgers είναι παράλληλο με τη γραμμή διαταραχής.

Συχνά οι διαταραχές στους κρυστάλλους είναι μικτού τύπου, δηλαδή συνδυάζουν στοιχεία των διαταραχών ακμής και διαταραχών κοχλία (Σχήμα 4.5).

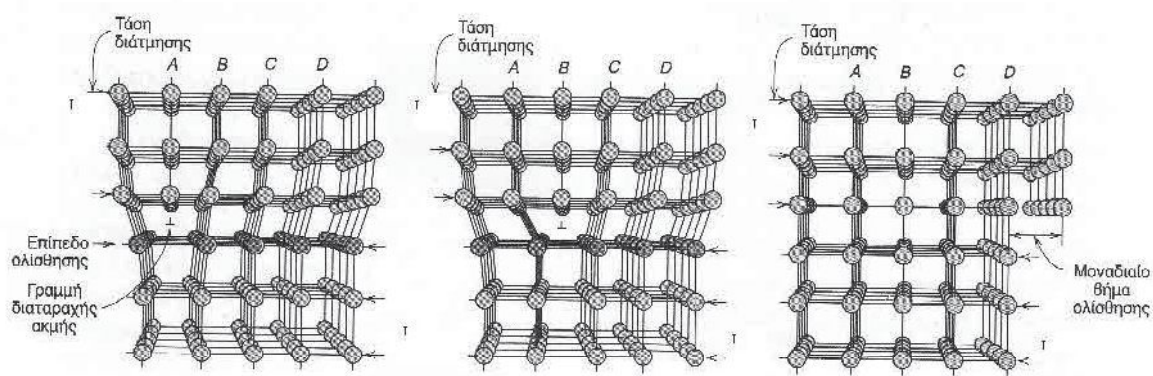


**Σχήμα 4.5:** Σχηματική αναπαράσταση μιας μικτής διαταραχής. Στο σημείο A έχουμε διαταραχή έλικα, στο σημείο B διαταραχή ακμής και στις ενδιάμεσες περιοχές όπου η γραμμή αναταραχής είναι καμπύλη η διαταραχή έχει χαρακτήρα μικτό.

Η διεύθυνση και το μέγεθος των παραμορφώσεων που προκαλούνται στο κρυσταλλικό πλέγμα από την παρουσία των διαταραχών εκφράζεται με το διάνυσμα του Burgers,  $b$ . Όπως φαίνεται στα παραπάνω σχήματα για τις διαταραχές τύπου ακμής το διάνυσμα  $b$  και η γραμμή διαταραχής είναι κάθετα μεταξύ τους, για τις ελικοειδείς διαταραχές το διάνυσμα  $b$  και η γραμμή διαταραχής είναι παράλληλα μεταξύ τους, ενώ για τις μικτές διαταραχές ούτε κάθετα ούτε παράλληλα.

Οι διαταραχές μπορούν να κινηθούν εάν τα άτομα από τα γειτονικά πλεγματικά επίπεδα σπάσουν τους δεσμούς τους και σχηματίσουν νέους δεσμούς με τα άτομα του άκρου του πρόσθετου ημιεπιπέδου.

Στο Σχήμα 4.6 αναπαρίσταται η κίνηση μιας διαταραχής ακμής διαμέσου ενός κρυστάλλου. Το κατώτερο τμήμα του κρυστάλλου ολισθαίνει κάτω από το ανώτερο τμήμα του, κατά απόσταση  $b$ , όταν σε αυτό εφαρμόζεται διατμητική τάση  $\tau$ . Το επίπεδο πάνω στο οποίο γίνεται η ολίσθηση λέγεται επίπεδο ολίσθησης. Η κίνηση της διαταραχής είναι ανάλογη της κίνησης μιας πτυχής χαλιού, υπό την επίδραση της διατμητικής τάσης  $\tau$ , κατά μήκος του πατώματος. Η κίνηση της πτυχής είναι πολύ ευκολότερη διαδικασία από την κίνηση ολόκληρου του χαλιού.



**Σχήμα 4.6:** Αναπαράσταση της κίνησης μιας διαταραχής ακμής διαμέσου κρυσταλλικού πλέγματος.

Η παρουσία διαταραχών σε ένα κρυσταλλικό υλικό, η δυνατότητα κίνησής τους καθώς και η αλληλεπίδρασή τους κάτω από την επίδραση εφαρμοζόμενων τάσεων καθιστούν δυνατή την πλαστική παραμόρφωση των μετάλλων. Η πλαστική παραμόρφωση μέσω της κίνησης των διαταραχών ονομάζεται ολίσθηση.

Οι διαταραχές στα κρυσταλλικά υλικά μπορούν να παρατηρηθούν με τεχνικές ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM= Scanning Electron Microscopy, TEM= Transmission Electron Microscopy) και μικροσκοπίας σάρωσης ακίδας (SPM=Scanning Probe Microscopy, AFM=Atomic Force Microscopy).

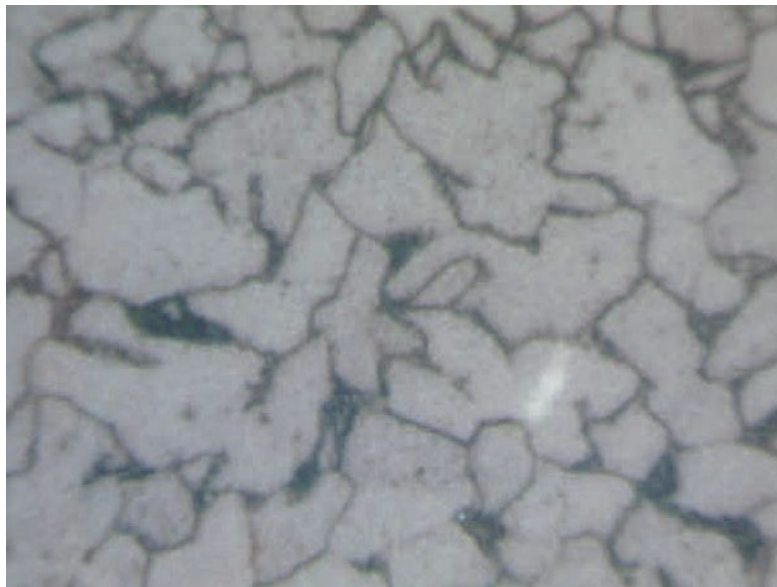
#### 4.4 ΑΤΕΛΕΙΕΣ ΔΥΟ ΔΙΑΣΤΑΣΕΩΝ Ή ΕΠΙΠΕΔΕΣ ΑΤΕΛΕΙΕΣ

Οι επίπεδες ατέλειες χωρίζουν περιοχές που έχουν διαφορετικό κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό. Διακρίνονται σε όρια κόκκων, διδυμίες και σφάλματα επιστοιβασής.

##### 4.4.1 ΟΡΙΑ ΚΟΚΚΩΝ

Τα όρια κόκκων είναι οι διαχωριστικές επιφάνειες μεταξύ των κόκκων ή κρυστάλλων ενός πολυκρυσταλλικού υλικού. Ένα μέταλλο αποτελείται από πολλούς κρυστάλλους, τοποθετημένους τον ένα δίπλα στον άλλο, έτσι ώστε να σχηματίζεται ένα συνεχές υλικό (Σχήμα 4.7).

Κάθε κόκκος έχει διαφορετικό κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό και τα άτομα που βρίσκονται στην περιοχή των διαχωριστικών επιφανειών των κόκκων κατέχουν ενδιάμεσες θέσεις μεταξύ των γειτονικών κρυσταλλικών πλεγμάτων. Η σύνδεση αυτών των ατόμων δεν είναι ομαλή (π.χ. οι γωνίες δεσμού είναι μακρύτερες) με συνέπεια να αναπτύσσεται μια διεπιφανειακή ενέργεια, η οποία είναι τόσο μεγαλύτερη όσο μεγαλύτερη είναι η απόκλιση μεταξύ των προσανατολισμών των γειτονικών κόκκων.



**Σχήμα 4.7:** Μικρογραφία κοινού ανθρακούχου χάλυβα (St 50-2), μετά από λείανση και χημική προσβολή (200x).

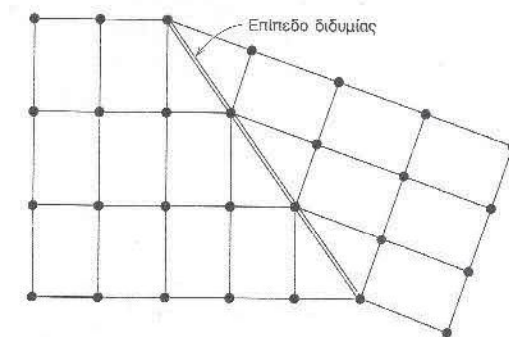
Λόγω της αυξημένης διεπιφανειακής ενέργειας τα όρια των κόκκων είναι πιο ενεργά χημικά από ότι οι κόκκοι, με συνέπεια την επιλεκτική διάβρωσή τους με κατάλληλο χημικό αντιδραστήριο. Ενώ σε άλλες εφαρμογές αυτό το φαινόμενο έχει αρνητικές συνέπειες, στην

περίπτωση της μεταλλογραφικής προετοιμασίας των μετάλλων για την παρατήρησή τους με μικροσκόπιο, η χημική προσβολή των ορίων των κόκκων είναι απαραίτητη.

Ακόμη, η ύπαρξη υψηλότερης διεπιφανειακής ενέργειας εξηγεί φαινόμενα όπως την συγκέντρωση ξένων προσμίξεων (ακαθαρσιών) στα όρια των κόκκων, καθώς και την ευκολότερη διάχυση των ατόμων διαμέσου των ορίων των κόκκων. Επίσης, η διεπιφανειακή ενέργεια στα λεπτόκοκκα υλικά είναι μεγαλύτερη από ότι στα χονδρόκοκκα, λόγω της ύπαρξης μεγαλύτερης διαχωριστικής επιφάνειας. Αυτό έχει ως συνέπεια οι κόκκοι να μεγαθύνονται σε υψηλές θερμοκρασίες προκειμένου να μειωθεί η συνολική διαχωριστική τους επιφάνεια..

#### 4.4.2 ΔΙΔΥΜΙΕΣ

Οι διδυμίες είναι επίπεδες ατέλειες κατά μήκος των οποίων υπάρχει κατοπτρική συμμετρία, δηλαδή ένα μέρος ενός κρυστάλλου αποτελεί το είδωλο του άλλου μέρους ως προς το επίπεδο διδυμίας (Σχήμα 4.9).

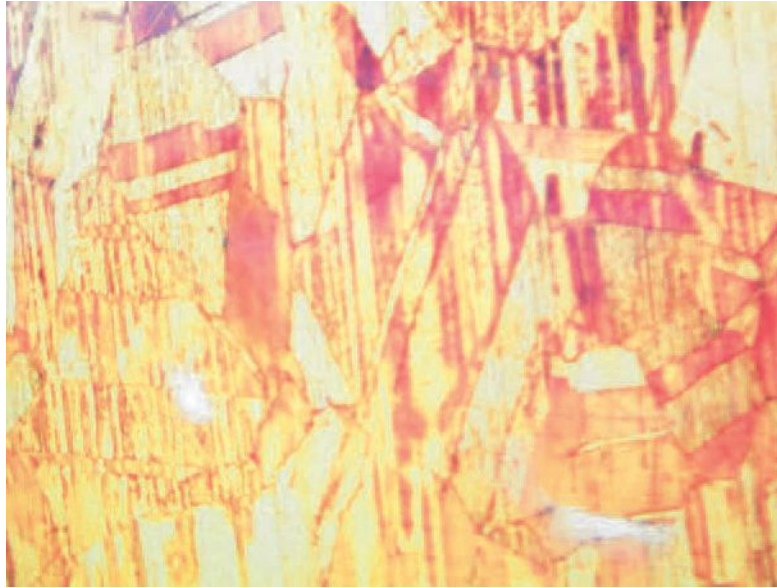


**Σχήμα 4.8:** Σχηματική αναπαράσταση διδυμίας.

Οι διδυμίες προκαλούνται είτε κατά την θερμική κατεργασία της ανόπτησης (διδυμίες ανόπτησης), είτε κατά την πλαστική παραμόρφωση του υλικού λόγω της εφαρμογής διατμητικών τάσεων (μηχανικές διδυμίες).

Στο Σχήμα 4.9 απεικονίζεται η μικροφωτογραφία ενός πολυκρυσταλλικού ορείχαλκου, κράμα Cu-Zn, ο οποίος παρουσιάζει το φαινόμενο της διδυμίας. Οι διδυμίες βρίσκονται υπό τη μορφή ταινιών στο εσωτερικό των κόκκων, έχουν σχετικά ευθείες και παράλληλες πλευρές και διαφορετικό τόνο από τις περιοχές μη διδυμίας των κόκκων. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η ανάκλαση του φωτός εξαρτάται από τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό της κάθε περιοχής του κρυστάλλου.

Αν και οι διδυμίες δεν αφορούν μεγάλο μέρος του κρυστάλλου, ωστόσο ο ρόλος τους είναι ιδιαίτερα σημαντικός στη διαδικασία της πλαστικής παραμόρφωσης των μεταλλικών υλικών. Το ποσό της πλαστικής παραμόρφωσης που οφείλεται στις διδυμίες είναι πολύ μικρό συγκρινόμενο με αυτό που παράγεται λόγω ολίσθησης. Όμως οι αλλαγές του προσανατολισμού περιοχών του κρυστάλλου λόγω των διδυμιών, μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία νέων συστημάτων ολίσθησης, με ευνοϊκή κατεύθυνση ως προς την εφαρμοζόμενη τάση, επιτρέποντας έτσι τη πραγματοποίηση νέας συμπληρωματικής ολίσθησης.



**Σχήμα 4.9:** Μικρογραφία κράματος Cu-Zn (ορείχαλκος), μετά από λείανση και χημική προσβολή (100x).

#### 4.4.3 ΣΦΑΛΜΑΤΑ ΕΠΙΣΤΟΙΒΑΣΗΣ

Τα σφάλματα επιστοίβασης απαντώνται κυρίως στις δομές πυκνής διάταξης. Η εδροκεντρωμένη κυβική κρυσταλλική δομή (FCC) και η εξαγωνική μέγιστης πυκνότητας (HCP), μπορούν να παραχθούν από την επιστοίβαση, με συγκεκριμένη αλληλουχία, ατομικών επιπέδων μέγιστης πυκνότητας. Σφάλματα στην ακολουθία επιστοίβασης των επιπέδων έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό των σφαλμάτων επιστοίβασης. Τα σφάλματα επιστοίβασης αφορούν ένα ή δυο επίπεδα, π.χ. μια ακολουθία επιστοίβασης ...ABCABCABC ... μετατρέπεται σε ...ABCACABC... (λείπει το επίπεδο B).

#### 4.5 ΑΤΕΛΕΙΕΣ ΟΓΚΟΥ

Σε όλα τα στερεά υλικά υπάρχουν ατέλειες όγκου, οι οποίες είναι αρκετά μεγαλύτερες από τις σημειακές, γραμμικές και επίπεδες ατέλειες. Συνήθως δημιουργούνται κατά την παραγωγή ή την κατεργασία του υλικού. Διακρίνονται σε πόρους ή ρωγμές, εγκλείσματα και κατακρημνίσματα.

- Πόροι ή ρωγμές είναι μικρές περιοχές στις οποίες δεν υπάρχουν άτομα. Επηρεάζουν τις μηχανικές ιδιότητες των υλικών.
- Ξένα εγκλείσματα είναι οι «ακαθαρσίες» εντός του υλικού. Για παράδειγμα, οξείδια, θειούχες ή πυριτικές ενώσεις αποτελούν συνήθη εγκλείσματα στα μέταλλα. Δημιουργούνται κατά την διαδικασία παραγωγής του μετάλλου σε υγρή κατάσταση.
- Κατακρημνίσματα, είναι ενώσεις που σχηματίζονται μεταξύ του μητρικού μετάλλου και κραματικών στοιχείων. Το μέγεθός τους είναι μικρό και επηρεάζουν σημαντικά τις μηχανικές ιδιότητες των μετάλλων.