

Πρόχειρες σημειώσεις μηχανικής συμπεριφοράς υλικών¹

Σκοπός των σημειώσεων αυτών είναι η σύνδεση δομής – μηχανικών ιδιοτήτων, ιδιαίτερα αυτών που εμφανίζονται στα κοινότερα των διαγραμμάτων επιλογής υλικών (χάρτες Ashby).

Διάγραμμα μέτρου ελαστικότητας (E) – πυκνότητας (ρ)

Η πυκνότητα εξαρτάται από τρεις παράγοντες: το ατομικό βάρος (AB) του στοιχείου ή των στοιχείων που απαρτίζουν το υλικό, το μέγεθος των αντίστοιχων ατόμων ή ιόντων μέσω της ακτίνας τους (r) και της δομής. Η ακτίνα των ατόμων προκύπτει από τον ατομικό όγκο Ω ($r_0 = \Omega^{1/3}$). Το μέγεθος αυτό για το σύνολο των υλικών παρουσιάζει μια διακύμανση κατά έναν παράγοντα δύο γύρω από μια μέση τιμή 20 nm^3 , παρουσιάζει δηλ., μικρό εύρος τιμών. Αντίθετα, το ατομικό βάρος κυμαίνεται από 1 g/mol (H) έως 238 g/mol (U), και είναι αυτό κυρίως που ευθύνεται για το εύρος της πυκνότητας όπως καταγράφεται στο διάγραμμα $E - \rho$. Η δομή επηρεάζει την πυκνότητα σε μικρότερο βαθμό, καθώς, σε κρυσταλλικά υλικά, δίνει ποσοστό κάλυψης όγκου από 34% (διαμάντι) έως 74% (μέγιστης πυκνότητας δομές).

Γενικά, τα μέταλλα είναι βαριά επειδή έχουν πυκνή δομή και αποτελούνται από βαριά άτομα. Τα κεραμικά είναι λιγότερο βαριά από τα μέταλλα γιατί αποτελούνται κυρίως από C, N, O. Τα πολυμερή είναι ελαφριά καθώς αποτελούνται από C και H σε διδιάστατα ή τριδιάστατα δίκτυα. Ακόμη και τα ελαφρύτερα των ατόμων στις πιο ανοιχτές των δομών δίνουν υλικά με $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$. Μικρότερες πυκνότητες επιτυγχάνονται μόνον σε αφρούς οι οποίοι απαρτίζονται από κυψελίδες και περιέχουν μεγάλο ποσοστό πορώδους.

Το μέτρο ελαστικότητας σε εφελκυσμό (μέτρο του Young), E , εξαρτάται από δύο μεγέθη, την ακαμψία του δεσμού, S , και τον αριθμό δεσμών ανά μονάδα επιφάνειας². Συγκεκριμένα, $E = S/r_0$, όπου $r_0 = \Omega^{1/3}$. Το εύρος στις τιμές του E καθορίζεται κυρίως από την ακαμψία του δεσμού: ο ομοιοπολικός είναι άκαμπος ($S = 20 - 200 \text{ N/m}$), ο μεταλλικός κι ο ιοντικός λιγότερο ($S = 15 - 100 \text{ N/m}$). Το διαμάντι, για παράδειγμα, έχει πολύ υψηλό E γιατί το άτομο C είναι μικρό (υψηλή πυκνότητα δεσμών) και τα άτομα συνδέονται με ισχυρά ελατήρια ($S = 200 \text{ N/m}$). Τα μέταλλα έχουν υψηλό E γιατί οι πυκνές δομές τους δίνουν υψηλή πυκνότητα δεσμών και οι δεσμοί είναι ισχυροί (όχι όσο του διαμαντιού). Τα πολυμερή έχουν τόσο ομοιοπολικούς δεσμούς (σαν του διαμαντιού),

¹ Οι σημειώσεις αυτές αποτελούν ένα μόνον μέσο για την διασαφήνιση των εννοιών που συζητούνται στην τάξη. Δεν έχουν τον ρόλο αποκλειστικού εγχειρίδιου του μαθήματος.

² Η διαπλεγματική απόσταση είναι $2r_0$, ίση με την διάμετρο των ατόμων, αν υποθέσουμε ότι τα άτομα στα στερεά είναι σκληρές σφαίρες σε επαφή.

όσο και ασθενείς δεσμούς υδρογόνου και van der Waals ($S = 0.5 - 2 \text{ N/m}$). Οι δεύτεροι είναι, κατά κύριο λόγο, αυτοί που φορτίζονται σε εφελκυσμό και δίνουν το χαμηλό μέτρο ελαστικότητας.

Ακόμη και υλικά που αποτελούνται από μεγάλα άτομα ($r_0 = 3 \times 10^{-10} \text{ m}$) που συνδέονται με ασθενείς δεσμούς ($S = 0.5 \text{ N/m}$) έχουν $E \cong 1 \text{ GPa}$: αυτό είναι το κατώτατο όριο για τα πραγματικά στερεά. Τα υλικά που βρίσκονται χαμηλότερα στο διάγραμμα είναι είτε ελαστομερή, είτε αφροί. Τα ελαστομερή έχουν χαμηλό E επειδή οι ασθενείς δευτερεύοντες δεσμοί έχουν “λειώσει” (η θερμοκρασία δωματίου είναι υψηλότερη από το T_g των ελαστομερών, δηλ., τα τμήματα των αλυσίδων μεταξύ των δεσμών διασταύρωσης³ είναι ελεύθερα να ολισθαίνουν) αφήνοντας μόνον την πολύ ασθενή “εντροπική” δύναμη επαναφοράς που σχετίζεται με πεπλεγμένες μακρομοριακές αλυσίδες⁴. Οι αφροί έχουν χαμηλό E επειδή τα τοιχώματα των κυψελίδων λυγίζουν (επιτρέποντας μεγάλες παραμορφώσεις) όταν φορτίζεται το υλικό.

Διάγραμμα αντοχής (σ_f) – πυκνότητας (ρ)

Σε αντίθεση με το μέτρο ελαστικότητας, η αντοχή δεν είναι μια καλώς ορισμένη ποσότητα. Για τα μέταλλα είναι το όριο διαρροής, σ_y , το οποίο συμβατικά ορίζεται ως η τάση η οποία προκαλεί 0.2% μόνιμη παραμόρφωση. Εφόσον, όμως, το μέταλλο μπορεί να υποστεί εργοσκληρυνση⁵, το μέγεθος της αντοχής μπορεί να φτάσει έως και την αντοχή σε εφελκυσμό, σ_{TS} . Στα περισσότερα μέταλλα η αντοχή είναι ίδια σε εφελκυσμό και θλίψη. Για τα κεραμικά, κάποιες φορές αναφέρεται ως αντοχή το όριο σύνθλιψης (crushing strength), δηλ., η τάση όπου οι ρωγμές που αναπτύσσονται κατά την θλίψη οδηγούν σε κατακερματισμό του υλικού, και άλλες φορές, το μέτρο διάρρηξης, MoR (modulus of rupture), την αντοχή σε κάμψη. Το όριο σύνθλιψης είναι 10 – 15 φορές μεγαλύτερο της

3 Οι δεσμοί διασταύρωσης είναι ομοιοπολικοί δεσμοί μεταξύ αλυσίδων. Όσο μεγαλύτερη είναι η πυκνότητα των δεσμών διασταύρωσης, τόσο μεγαλύτερη η ακαμψία του πολυμερούς. Οι δεσμοί διασταύρωσης είναι υπεύθυνοι για την στερεά κατάσταση του λάστιχου σε θερμοκρασία δωματίου (διαφορετικά θα ήταν ιξώδες υγρό). Οι δεσμοί διασταύρωσης δημιουργούνται κατά την σύνθεση (λάστιχο), κατά την κατεργασία (θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή, όπου οι αλυσίδες δεν είναι διακριτές αλλά σχηματίζονται τριδιάστατα δίκτυα), εξαιτίας αλληλεπίδρασης με το περιβάλλον (η υπεριώδης ακτινοβολία, π.χ., αυξάνει την πυκνότητα δεσμών διασταύρωσης και ψαθυροποιεί τα λάστιχα).

4 Η εντροπία μιας αλυσίδας σχετίζεται με τον αριθμό των διαμορφώσεων που μπορεί να πάρει μεταξύ των άκρων της (με πόσους τρόπους μπορεί μια αλληλουχία από N ευθύγραμμα τμήματα μήκους l να ενώσει τα δύο άκρα της αλυσίδας). Όταν η αλυσίδα εκτείνεται, ο αριθμός των διαμορφώσεων μειώνεται, οπότε μειώνεται και η εντροπία. Η τάση για αύξηση της εντροπίας της είναι αυτή που οδηγεί την αλυσίδα να θέλει να συρρικνωθεί (εντροπικό ελατήριο).

5 Όπως υπαινίσσεται η καμπύλη $\sigma - \epsilon$ ενός μετάλλου, η αντοχή αυξάνεται κατά την πλαστική παραμόρφωση. Αυτό οφείλεται στον τρόπο που παραμορφώνονται τα μέταλλα, δηλ., στην κίνηση διαταραχών (γραμμικών ατελειών του κρυσταλλικού πλέγματος). Οι διαταραχές, υπό την επίδραση διατμητικών τάσεων, κινούνται και πολλαπλασιάζονται. Ταυτόχρονα, όμως, η κίνησή τους εμποδίζεται από την αλληλεπίδραση με άλλες διαταραχές. Όσο αυξάνεται η παραμόρφωση, τόσο αυξάνεται το πλήθος των διαταραχών και η αλληλεπίδρασή τους, με αποτέλεσμα την σκλήρυνση του υλικού.

αντοχής σε εφελκυσμό, ενώ το μέτρο διάρρηξης, κατά έναν παράγοντα περίπου 1.3. Για τα πολυμερή η αντοχή είναι η τάση όπου η καμπύλη $\sigma - \epsilon$ γίνεται μη γραμμική (για παραμόρφωση ~ 1%). Το όριο αυτό αντιστοιχεί στην αναντίστρεπτη ολίσθηση μοριακών αλυσίδων: διατμητική διαρροή (shear yielding) ή δημιουργία χαμηλής πυκνότητας περιοχών (σαν ρωγμές) που περιθλούν το φως (crazing). Τα πολυμερή παρουσιάζουν λίγο μεγαλύτερη αντοχή σε θλίψη (20%). Για τα ελαστομέρη αναφέρεται η αντοχή απόσχισης. Για τα σύνθετα η αντοχή είναι η απόκλιση από την γραμμική συμπεριφορά (για παραμόρφωση ~ 0.5%). Στα ινώδη σύνθετα, αναφέρεται η αντοχή σε εφελκυσμό, καθώς σε θλίψη οι ίνες υφίστανται λυγισμό (πριν αρχίσουν να παραμορφώνονται εξαιτίας θλιπτικών φορτίων).

Το μεγάλο εύρος των τιμών της αντοχής αντανakλά το ποσοστό κραμάτωσης, τον βαθμό εργοσκλήρυνσης, την κοκκομετρία, το πορώδες (στα κεραμικά), κ.τ.λ. Η αντοχή κυμαίνεται από 0.01 MPa (αφροί) έως 10^4 MPa (διαμάντι). Το πιο σημαντικό μέγεθος για την κατανόηση του εύρους αυτού είναι η τάση *Peierls* ή αντίσταση πλέγματος: η εγγενής αντίσταση του υλικού σε πλαστική διάτμηση. Η πλαστική διάτμηση σε κρύσταλλο προϋποθέτει την κίνηση διαταραχών. Τα μέταλλα είναι μαλακά επειδή ο μη εντοπισμένος μεταλλικός δεσμός έχει μικρή αντίσταση στην κίνηση διαταραχών ενώ τα κεραμικά είναι σκληρά επειδή οι πιο εντοπισμένοι ιοντικοί και ομοιοπολικοί δεσμοί τους (που πρέπει να σπάσουν και να επανασχηματιστούν κατά την πλαστική διάτμηση της δομής) εγκλωβίζουν τις διαταραχές. Σε μη κρυσταλλικά στερεά ενδιαφερόμαστε για την ενέργεια που απαιτείται για το μοναδιαίο βήμα της εκάστοτε διαδικασίας πλαστικής ροής: την σχετική ολίσθηση δύο τμημάτων της πολυμερικής αλυσίδας ή την διάτμηση ενός μικρού συνοθηλεύματος ατόμων (π.χ., τετραέδρων SiO_2 στο γυαλί) σε υαλώδες δικτύωμα. Η αντοχή τους έχει την ίδια προέλευση με την αντίσταση πλέγματος: αν το μοναδιαίο βήμα εμπεριέχει την θραύση ισχυρών δεσμών (όπως στα ανόργανα γυαλιά) το υλικό θα είναι ανθεκτικό· αν εμπεριέχει μόνον την θραύση ασθενών δεσμών (π.χ., van der Waals στα πολυμερή) θα είναι ασθενές. Όταν τα υλικά αστοχούν με θραύση το οφείλουν στο ότι η αντίσταση πλέγματος ή το άμορφο ισοδύναμό της είναι τόσο ψηλά ώστε η θραύση (απομάκρυνση ατόμων – θραύση δεσμών) να προηγείται.

Όταν η αντίσταση πλέγματος είναι χαμηλή, το υλικό ισχυροποιείται εισάγοντας εμπόδια στην ολίσθηση: στα μέταλλα, προσθέτοντας στοιχεία κραμάτωσης, σωματίδια, όρια κόκκων και επιπλέον διαταραχές (εργοσκλήρυνση)· στα πολυμερή, με δεσμούς διασταύρωσης ή προσανατολίζοντας τις αλυσίδες έτσι ώστε να σπάνε τόσο οι ισχυροί ομοιοπολικοί δεσμοί όσο και οι ασθενείς van der Waals. Όταν η αντίσταση πλέγματος είναι μεγάλη (όπως στα κεραμικά), περαιτέρω σκλήρυνση είναι πλεονασμός – το πρόβλημα είναι ο περιορισμός της θραύσης.

Διάγραμμα μέτρου ελαστικότητας (E) – αντοχής (σ_f)

Στο διάγραμμα διακρίνονται ισουψείς κανονικοποιημένης αντοχής (σ_f/E). Τα πολυμερή κυμαίνονται μεταξύ ευθειών 0.01 και 0.1. Με αυτήν την έννοια είναι εξαιρετικά ανθεκτικά: οι αντίστοιχες τιμές για τα μέταλλα είναι τουλάχιστον 10 φορές μικρότερες. Ακόμη και τα κεραμικά σε θλίψη δεν είναι τόσο ανθεκτικά, ενώ σε εφελκυσμό είναι πολύ ασθενέστερα (κατά ένα παράγοντα 15). Τα σύνθετα και το ξύλο έχουν τιμή 0.01 – όσο και τα καλύτερα μέταλλα. Τα ελαστομερή εξαιτίας του χαμηλού μέτρου ελαστικότητας έχουν σ_f/E μεγαλύτερο από οποιαδήποτε άλλη κατηγορία υλικών: 1.0 – 10.0.

Οι αποστάσεις όπου δρουν οι διατομικές δυνάμεις είναι μικρές: ένας δεσμός σπάει όταν εκταθεί περισσότερο από 10% του αρχικού του μήκους. Επομένως, η δύναμη θραύσης είναι $F = Sr_0/10$. Αν οι δεσμοί σπάνε λόγω διάτμησης, τότε η αντοχή θα είναι:

$$\sigma_f \approx \frac{F}{r_0^2} = \frac{S}{10r_0} = \frac{E}{10} \cdot$$

Το διάγραμμα δείχνει ότι η σχέση αυτή ισχύει για κάποια από τα πολυμερή. Τα περισσότερα υλικά είναι ασθενέστερα για δύο λόγους:

- 1) Οι μη εντοπισμένοι δεσμοί (αυτοί για τους οποίους η ενέργεια συνοχής προκύπτει από την αλληλεπίδραση ενός ατόμου με ένα μεγάλο αριθμό άλλων ατόμων, όχι μόνον με τους κοντινότερους γείτονες) δεν σπάνε με την διάτμηση. Ο μεταλλικός δεσμός και ο ιοντικός για συγκεκριμένες διευθύνσεις διάτμησης είναι αυτού του τύπου. Για παράδειγμα, πολύ καθαρά μέταλλα διαρρέουν για τάσεις $E/10^5$ και απαιτούνται μηχανισμοί σκλήρυνσης για να είναι χρήσιμα ως τεχνικά υλικά. Αντίθετα, ο ομοιοπολικός δεσμός είναι εντοπισμένος και έτσι τα ομοιοπολικά στερεά έχουν σ_f που σε χαμηλές θερμοκρασίες φτάνουν το $E/10$. Επιπλέον, η αντοχή είναι δύσκολο να μετρηθεί εξαιτίας της δεύτερης αιτίας:
- 2) Περιέχουν ατέλειες – συγκεντρώσεις τάσεων από τις οποίες μπορεί να διαδοθεί διάτμηση ή θραύση, συχνά σε τάσεις αρκετά χαμηλότερες από το θεωρητικό $E/10$.

Τα ελαστομερή είναι ανώμαλα (έχουν αντοχή περίπου ίση με E) επειδή το μέτρο ελαστικότητάς τους δεν προέρχεται από έκταση δεσμών αλλά από μεταβολή της εντροπίας όταν το υλικό παραμορφώνεται.

Διάγραμμα αντοχής σε θραύση (K_{Ic}) – μέτρου ελαστικότητας (E)

Η αύξηση της πλαστικής αντοχής είναι χρήσιμη όσο το υλικό παραμένει πλαστικό και δεν αστοχεί με γρήγορη θραύση. Η αντίσταση στην διάδοση μιας ρωγμής εκφράζεται από την αντοχή σε

θραύση (ή κρίσιμο παράγοντα έντασης τάσης), K_{Ic} . Το εύρος τιμών της αντοχής σε θραύση είναι μεγάλο: $0.01 - 100 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$. Στο κάτω άκρο είναι τα ψαθυρά υλικά τα οποία όταν φέρουν φορτίο παραμένουν ελαστικά έως την θραύση. Τα υλικά αυτά μπορούν να περιγραφούν με γραμμικά ελαστική θραυστομηχανική και η αντοχή σε θραύση είναι μέγεθος καλώς ορισμένο. Στο άνω άκρο είναι τα πολύ δύσθραυστα υλικά τα οποία επιδεικνύουν σημαντική πλαστική παραμόρφωση πριν την θραύση: για αυτά οι τιμές του K_{Ic} είναι προσεγγιστικές (χρήσιμες μόνον για την κατάταξη). Από το διάγραμμα φαίνεται γιατί τα μέταλλα κυριαρχούν στις τεχνικές εφαρμογές: παρουσιάζουν $K_{Ic} > 20 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ – το όριο για συμβατική σχεδίαση.

Η αντοχή σε θραύση των πολυμερών είναι γενικά χαμηλότερη από αυτήν των κεραμικών. Εντούτοις, τα πολυμερή χρησιμοποιούνται ευρέως σε τεχνικές κατασκευές, ενώ τα κεραμικά, επειδή είναι ψαθυρά, χρησιμοποιούνται με μεγαλύτερη επιφύλαξη. Η φαινομενική αντίφαση εξηγείται από το διάγραμμα, μέσω της αναγκαίας συνθήκης για θραύση: η ελεύθερη ενέργεια που απελευθερώνεται ανά μονάδα επιφάνειας διάδοσης της ρωγμής (ρυθμός έκκλησης ενέργειας ή δυσθραυστότητα, G) είναι μεγαλύτερη από την επιφανειακή ενέργεια του υλικού, γ , εξαιτίας της δημιουργίας νέας επιφάνειας από την διάδοση της ρωγμής,

$$\begin{cases} G \geq 2\gamma \\ K = \sqrt{EG} \end{cases} \Rightarrow K \geq \sqrt{2E\gamma} .$$

Προσεγγιστικά,

$$2\gamma = \frac{Er_0}{20} , \text{ οπότε, } K \geq E \sqrt{\frac{r_0}{20}} .$$

Η ελάχιστη τιμή του λόγου K_{Ic} / E προκύπτει για την μικρότερη ατομική ακτίνα, $r_0 = 2 \times 10^{-10} \text{ m}$:

$$\frac{(K_{Ic})_{\min}}{E} \geq \sqrt{\frac{r_0}{20}} \simeq 3 \times 10^{-6} \text{ m}^{1/2} .$$

(Στο διάγραμμα, το εύρος της οριακής τιμής, αντανακλά την διακύμανση στο r_0 και τον σταθερό όρο στην προσεγγιστική σχέση για την επιφανειακή ενέργεια.)

Η παραπάνω τιμή ορίζει το κατώτατο όριο στις τιμές του K_{Ic} . Δεν μπορεί να είναι χαμηλότερο εκτός κι αν είναι διαθέσιμη κάποια άλλη πηγή ενέργειας, π.χ., χημική αντίδραση σε διαβρωτικό περιβάλλον ή απελευθέρωση ενέργειας μέσω των δομών διαταραχών που σχηματίζονται κατά την κόπωση.

Τα περισσότερα ψαθυρά κεραμικά είναι κοντά στο κατώφλι: όταν θραύονται η ενέργεια που απορροφάται είναι ελαφρά μεγαλύτερη από την επιφανειακή ενέργεια. Όταν θραύονται μέταλλα και πολυμερή η ενέργεια που απορροφάται είναι συνήθως πολύ μεγαλύτερη επειδή η διάδοση της

ρωγμής συνοδεύεται από πλαστική παραμόρφωση (βλ. παρακάτω).

Οι ισουψείς δυσθραυστότητας, $G_c = K_{Ic}^2 / E$, αντιπροσωπεύουν την φαινόμενη επιφανειακή ενέργεια. Δηλαδή, ενώ το γ κυμαίνεται από 10^{-4} έως 10^{-3} kJ/m², το G_c παίρνει τιμές από 10^{-3} έως 10^2 kJ/m². Σε αυτήν την κλίμακα τα κεραμικά (10^{-3} έως 10^{-1} kJ/m²) είναι πολύ χαμηλότερα από τα πολυμερή (10^{-1} έως 10 kJ/m²) με αποτέλεσμα τα πολυμερή να είναι πιο διαδεδομένα σε τεχνικές εφαρμογές.

Διάγραμμα αντοχής σε θραύση (K_{Ic}) – αντοχής (σ_f)

Η συγκέντρωση τάσεων στην κορυφή της ρωγμής δημιουργεί μια ζώνη κατεργασίας: πλαστική ζώνη σε όλκιμα στερεά, ζώνη μικρορωγμών στα κεραμικά, ζώνη αποκόλλησης στα σύνθετα. Μέσα στην ζώνη δαπανάται έργο έναντι των πλαστικών δυνάμεων και των δυνάμεων τριβής. Το έργο αυτό εξηγεί την διαφορά ανάμεσα στην πραγματική και την φαινόμενη επιφανειακή ενέργεια. Η ποσότητα ενέργειας που δαπανάται θα πρέπει να είναι περίπου ανάλογη της αντοχής, σ_f , και του μεγέθους της ζώνης, d_y . Το πεδίο τάσεων στην περιοχή της ρωγμής μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα της ρίζας της απόστασης, r . Μέσα στην ζώνη η τάση είναι ίση με την αντοχή:

$$\left(\sigma = \frac{K_{Ic}}{\sqrt{2\pi r}} \right)_{r=d_y/2} = \sigma_f \Rightarrow d_y = \frac{K_{Ic}^2}{\pi \sigma_f^2} .$$

Η πλαστική ζώνη εκτείνεται από ατομικές διαστάσεις σε πολύ ψαθυρά κεραμικά έως περίπου 1 m σε πολύ όλκιμα μέταλλα. Για σταθερό μέγεθος ζώνης, $\sigma_f \propto K_{Ic}$ γιατί και τα δεδομένα του διαγράμματος βρίσκονται πάνω στην διαγώνια.