

Άδειες Χρήσης

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό υπόκειται σε άδειες χρήσης Creative Commons.
- Για εκπαιδευτικό υλικό, όπως εικόνες, που υπόκειται σε άλλου τύπου άδειας χρήσης, η άδεια χρήσης αναφέρεται ρητώς.



Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στα πλαίσια του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αιγαίου**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο τη αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

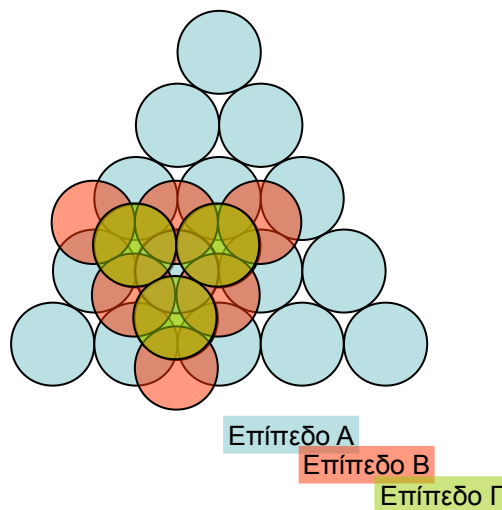
Στοιβαξη των ατόμων στα υλικά

Ατομική στοιβαξη σε κρυστάλλους

Σχεδόν όλα τα μέταλλα και τα κεραμικά αποτελούνται από μικρούς κρυστάλλους ή *κόκκους* στους οποίους τα άτομα στοιβάζονται σε κανονικά, περιοδικά, επαναλαμβανόμενα, τριδιάστατα μοτίβα¹. Χάριν απλοποίησης θα θεωρήσουμε ότι τα άτομα είναι σκληρές σφαίρες που συγκρατούνται με μη κατευθυντικούς δεσμούς (ώστε η διάταξη των ατόμων να υπόκειται μόνον σε γεωμετρικούς περιορισμούς) και το υλικό είναι καθαρό (ένα μόνον μέγεθος σφαίρας)².

Δομές μέγιστης πυκνότητας

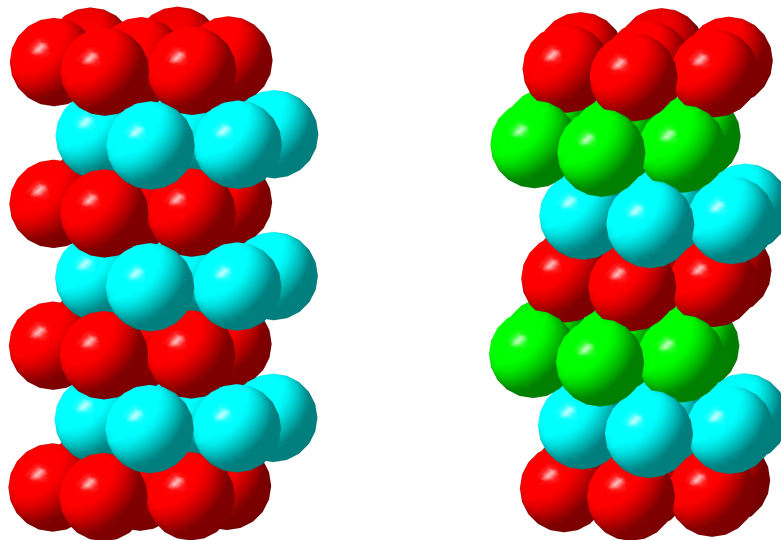
Νοητικά, μπορούμε να κατασκευάσουμε τριδιάστατες δομές μέγιστης πυκνότητας ξεκινώντας από ένα επίπεδο μέγιστης πυκνότητας, A, όπου οι σφαίρες διατάσσονται με τρόπο που καταλαμβάνει το μικρότερο εμβαδόν στο επίπεδο. Το δεύτερο μέγιστης πυκνότητας επίπεδο, B, τοποθετείται έτσι ώστε τα κέντρα των σφαιρών του B να συμπίπτουν με τα κέντρα των κενών (Δ) που αφήνουν ανάμεσά τους οι σφαίρες του A.



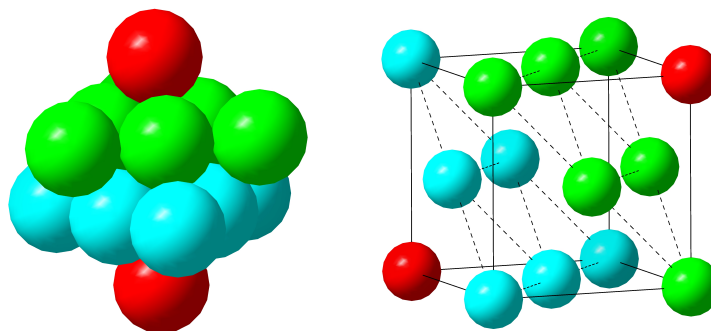
Το τρίτο επίπεδο μπορεί να τοποθετηθεί έτσι ώστε τα κέντρα των σφαιρών να συμπίπτουν είτε με τις ∇ είτε με τις Δ κενές θέσεις του επιπέδου B: στην πρώτη περίπτωση επαναλαμβάνεται το

- ¹ Η σύσταση των κρυσταλλικών υλικών από κόκκους είναι παρόμοια με την σύσταση του ψαμμίτη από κόκκους άμμου· η διαφορά είναι ότι οι κόκκοι άμμου είναι της τάξης των mm ενώ οι κόκκοι των κρυσταλλικών υλικών της τάξης των μm, και ότι οι κόκκοι στον ψαμμίτη συγκρατούνται με κάποια ορυκτή κόλλα ενώ οι κόκκοι στα κρυσταλλικά υλικά με διατομικές δυνάμεις.
- ² Ένα παράδειγμα τέτοιας διάταξης είναι ο καθαρός χαλκός (Cu).

επίπεδο Α – στην δεύτερη, δημιουργείται ένα νέο επίπεδο Γ.



Η πρώτη αλληλουχία ABABAB... των μέγιστης πυκνότητας επιπέδων απαντάται στο μέγιστης πυκνότητας εξαγωνικό (ΜΠΕ) κρυσταλλικό σύστημα ενώ η αλληλουχία ABCABC... στο εδροκεντρωμένο κυβικό (ΕΚΚ). Η αντιστοιχία αυτή φαίνεται καθαρά στα ακόλουθα σχήματα: αριστερά δίνεται η αλληλουχία επιπέδων στην διεύθυνση [111] της διαγωνίου του κύβου της ΕΚΚ δομής (δεξιά).



Υλικά που κρυσταλλώνονται στα παραπάνω συστήματα³ παρουσιάζουν την μεγαλύτερη δυνατή πλήρωση χώρου (το ποσοστό του όγκου που καλύπτεται από ύλη είναι 0.74) . Μια άλλη κοινή δομή, η οποία δεν είναι μέγιστης πυκνότητας είναι η χωροκεντρωμένη κυβική (ΧΚΚ). Αυτή απαντάται σε υλικά που συγκρατούνται και με κατευθυντικούς δεσμούς⁴. Το ποσοστό πλήρωσης

³ Χαρακτηριστικά μέταλλα που κρυσταλλώνονται στο ΜΠΕ είναι το μαγνήσιο (Mg), ο ψευδάργυρος (Zn), το τιτάνιο (Ti). Στο ΕΚΚ κρυσταλλώνονται ο χαλκός (Cu), ο άργυρος (Ag), το αλουμίνιο (Al), το νικέλιο (Ni).

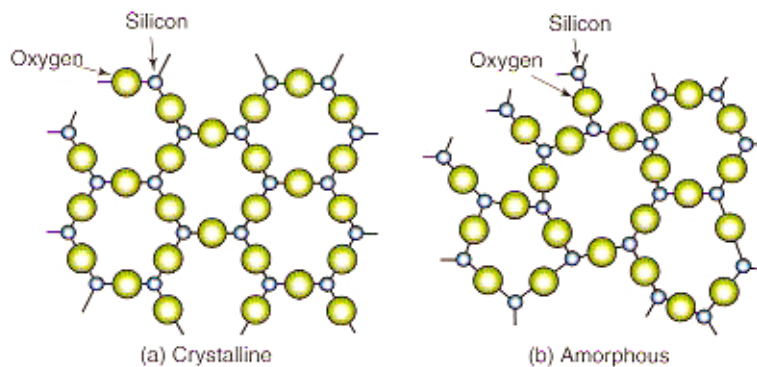
⁴ Μέταλλα που παρουσιάζουν δομή ΧΚΚ είναι ο σίδηρος (α -Fe) και ο χάλυβας (κράμα σιδήρου – άνθρακα).

χώρου στο ΧΚΚ είναι 0.68.

Οι παραπάνω δομές περιγράφουν και πολλούς κεραμικούς κρυστάλλους. Στα κεραμικά υπάρχουν, συνήθως, περισσότερα από ένα είδη ατόμων (π.χ., SiC, Al₂O₃) ή ιόντων. Η διαφορά στο μέγεθος των ατόμων σε συνδυασμό με τον περιορισμό του διαχωρισμού ομόσημων ιόντων από ετερόσημο (τα ομόσημα δεν είναι δυνατόν να είναι εγγύτεροι γείτονες), οδηγεί σε πολυπλοκότερες δομές. Οι δομές των κεραμικών δεν είναι μέγιστης πυκνότητας (π.χ., η δομή του διαμαντιού είναι ανοιχτή δομή με ποσοστό πλήρωσης 0.34⁵).

Ατομική στοίβαξη σε υάλους

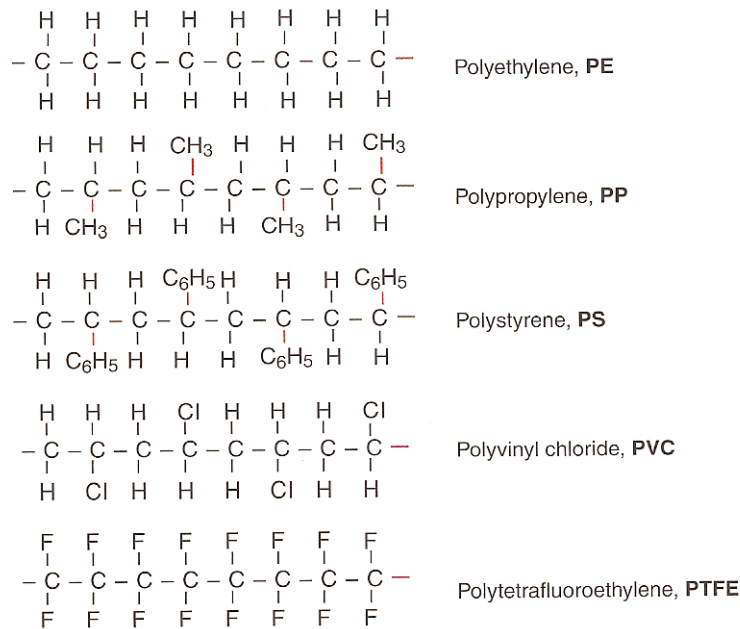
Η κατάσταση ελάχιστης ενέργειας είναι η κρυσταλλική. Η κρυσταλλικότητα διαταράσσεται από την τήξη που σκορπά τα άτομα και καταστρέφει την κανονικότητα της διάταξής τους. Καθώς ψύχονται από την υγρή κατάσταση, τα περισσότερα μέταλλα κρυσταλλώνονται, αν και με εξαιρετικά ταχεία ψύξη (της τάξης των 10¹⁰ K/s για καθαρά μέταλλα) είναι δυνατόν να “παγώσουν” στην τυχαία διάταξη του τήγματος και να προκύψουν μεταλλικά “γυαλιά”. Οι ενώσεις είναι ευκολότερο να στερεοποιηθούν σε υάλους, και μια ειδικά – το SiO₂ – κρυσταλλώνεται τόσο αργά ώστε η συνήθης κατάστασή της είναι η *άμορφη*.



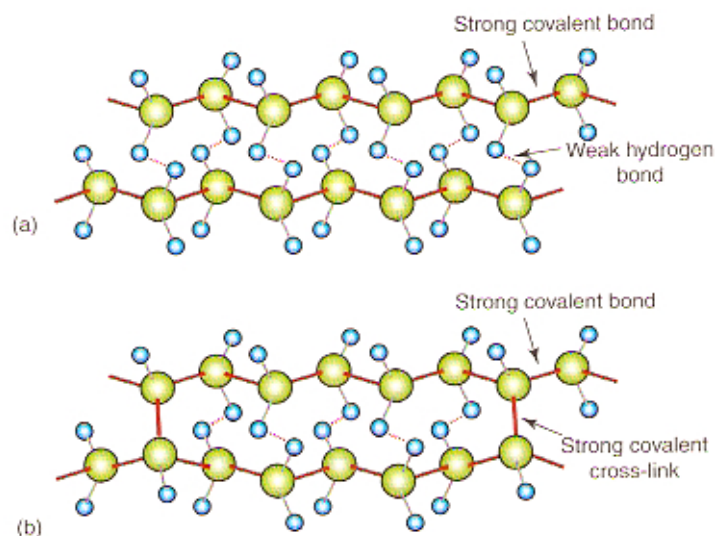
⁵ Τα περισσότερα κεραμικά έχουν μεγαλύτερο ποσοστό πλήρωσης εξαιτίας περισσότερων του ενός ατομικών ειδών στην στοιχειώδη κυψελίδα.

Ατομική στοίβαξη σε πολυμερή

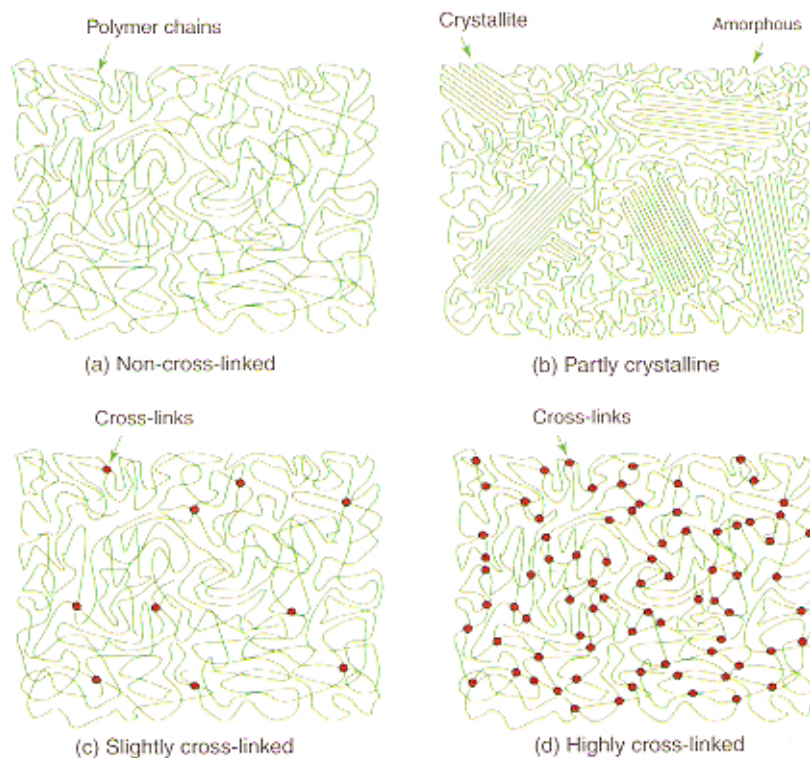
Οι πολυμερικές δομές είναι διαφορετικές. Τα πολυμερή αποτελούνται από μακρές αλυσίδες (μακρομόρια), αποτελούμενες από $10^3 - 10^6$ μέρη (επαναλαμβανόμενη μονάδα, π.χ., $-\text{CH}_2-$ στο πολυαιθυλένιο).



Τα άτομα της αλυσίδας συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς. Τα μακρομόρια στο πολυμερές συνδέονται με ασθενείς δεσμούς που λύνονται ή αναδιατάσσονται ώστε να επιτρέπουν πάρα πολλές διαμορφώσεις των αλυσίδων.



Οι ασθενείς δεσμοί επιτρέπουν την μερική ευθυγράμμιση των μακρομορίων σε κρυσταλλικές περιοχές. Πολυμερή είναι δυνατόν να συντεθούν έτσι ώστε οι αλυσίδες να συνδέονται και με δεσμούς διασταύρωσης, δηλ., ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς. Όταν η πυκνότητα δεσμών διασταύρωσης είναι μεγάλη τότε πια δεν έχει νόημα η περιγραφή των πολυμερών ως αποτελούμενα από μακρομόρια – πρόκειται πλέον για τριδιάστατα δίκτυα (θερμοσκληρηνόμενα πολυμερή).



Παράρτημα – πολυδιασπορά

Ο αριθμός των μονομερικών μονάδων σε μια πολυμερική αλυσίδα, n , ονομάζεται βαθμός πολυμερισμού. Το μοριακό βάρος ενός μακρομορίου (πολυμερικής αλυσίδας) είναι $M = n M_{\text{μονομερούς}}$. Στην ιδανική και σπάνια περίπτωση μονοδιάσπαρτου πολυμερούς όλες οι αλυσίδες που το αποτελούν έχουν το ίδιο μήκος (ίδιο βαθμό πολυμερισμού) και σταθερό M . Στην πράξη, τα πολυμερή είναι πολυδιάσπαρτα και τα μήκη των αλυσίδων ακολουθούν κάποια κατανομή. Το μέσο μοριακό βάρος και το εύρος τιμών μεταξύ κοντών και μακρών αλυσίδων είναι σημαντικοί

ποσοτικοί δείκτες για την συμπεριφορά των πολυμερών.

Μπορούμε να θεωρήσουμε ότι ένα δείγμα πολυμερούς είναι μια συλλογή από κλάσματα διαφορετικού μοριακού βάρους. Έστω ότι το κλάσμα i περιέχει N_i αλυσίδες μοριακού βάρους M_i . Η αριθμητική μέση τιμή του μοριακού βάρους του δείγματος είναι

$$\bar{M}_N = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} .$$

Αυτή η ποσότητα είναι πολύ ευαίσθητη στην παρουσία αλυσίδων χαμηλού μοριακού βάρους. Η σταθμισμένη μέση τιμή του μοριακού βάρους είναι

$$\bar{M}_w = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i} ,$$

όπου m_i είναι μάζα του κλάσματος i ($m_i = N_i M_i / N_A$, όπου N_A ο αριθμός *Avogadro*). Η σταθμισμένη μέση τιμή είναι ευαίσθητη στον αριθμό μεγάλων μακρομορίων και είναι πάντα μεγαλύτερη από την αριθμητική μέση τιμή. Αυτό συμβαίνει γιατί μια δεδομένη μάζα στα χαμηλά μοριακά βάρη περιέχει πολύ περισσότερες αλυσίδες από ό,τι στα υψηλά. Ο λόγος \bar{M}_w / \bar{M}_N ονομάζεται δείκτης πολυδιασποράς· μια αύξηση της τιμής του σημαίνει αύξηση στην διασπορά της κατανομής μοριακών βαρών στο πολυμερές. Για ένα χημικά απλό πολυμερές ο δείκτης παίρνει τιμές μεταξύ 1.5 και 2, ενώ σε σύνθετες κατεργασίες πολυμερισμού μπορεί να φτάσει και το 50.

Η ανάπτυξη τεχνικών πολυμερών συνήθως αποβλέπει σε μεγιστοποίηση του μοριακού βάρους. Για δεδομένο πολυμερές, υπάρχει ένα κατώφλι μέσου βαθμού πολυμερισμού (\bar{n}) πάνω από το οποίο οι μηχανικές του ιδιότητες το καθιστούν χρήσιμο. Είναι φανερό ότι μικρές πολυμερικές αλυσίδες μπορούν να ολισθήσουν μεταξύ τους πολύ εύκολα με αποτέλεσμα υποβαθμισμένη αντοχή και θερμική σταθερότητα. Όμως, και η αύξηση του μοριακού βάρους (που έχει ως αποτέλεσμα την διαπλοκή των αλυσίδων) πέρα από ένα βαθμό αυξάνει οριακά μόνον τις ιδιότητες ενώ μειώνει καθοριστικά την κατεργασία του πολυμερούς. Για πολλά τεχνικά πολυμερή το \bar{n} είναι μεταξύ 200 και 2000.