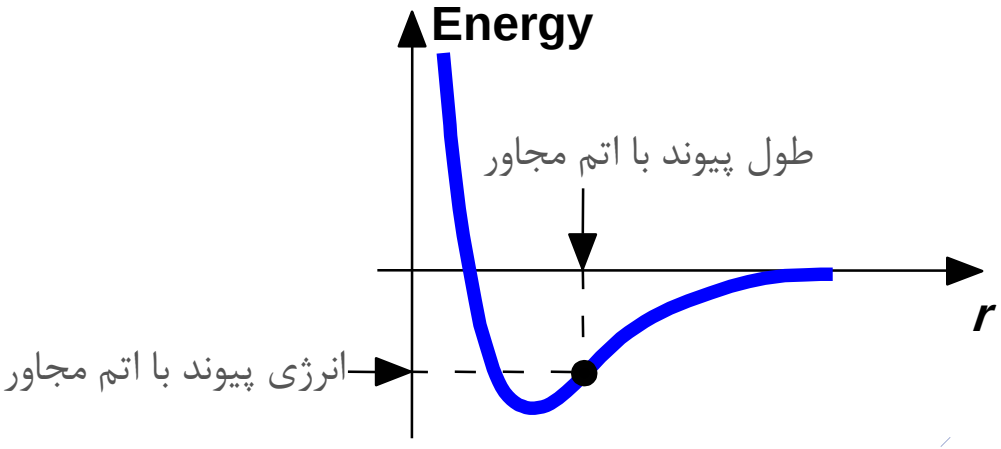
به نام خدا

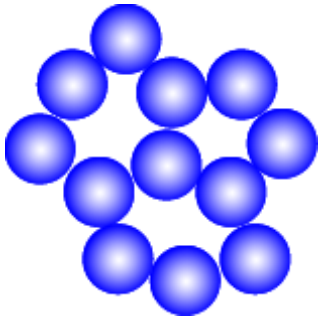
فصل سوم

ساختار کریستالی فلزات

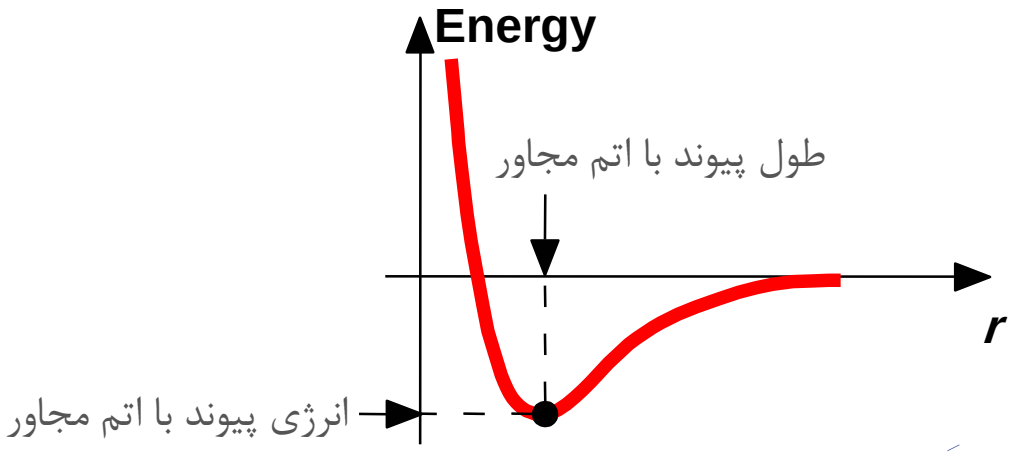
انرژی و فشردگی

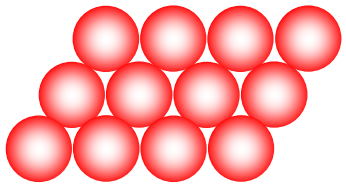
- غیر متراکم- فشردگی تصادفی





- متراکم- فشردگی منظم

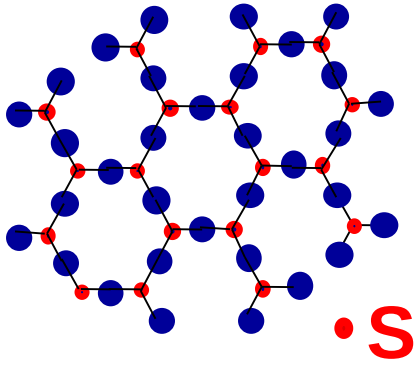




ساختارهای متراکم و دارای فشردگی منظم تمایل به داشتن انرژی پایین تری هستند.

مواد و فشردگی

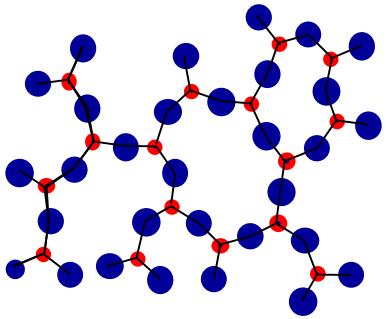
مواد بلورین (کریستالی)...



crystalline SiO_2

- اتم ها در آرایه های دوره ای و سه بعدی بسته می شوند
- مانند: - فلزات
  - بسیاری از سرامیکها
  - برخی پلیمرها

مواد نانو کریستال...



noncrystalline SiO_2

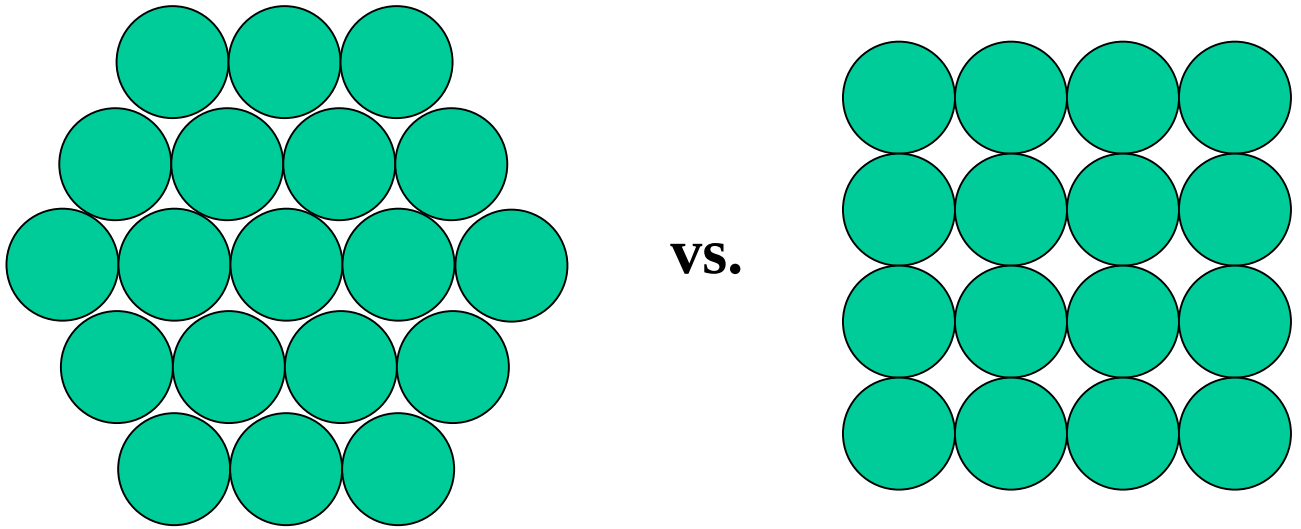
- اتمها دارای بسته بندی دوره ای نیستند.
- رخداد برای: - ساختارهای پیچیده
  - سرد کردن سریع

"بی شکل"=نانوکریستال

ساختار بلوری فلزات

- چطور میتوان اتمهای فلزات را روی یکدیگر انباشته کرد بطوریکه کمترین فضای خالی بین آنها موجود باشد.

۲- دوبعدی:



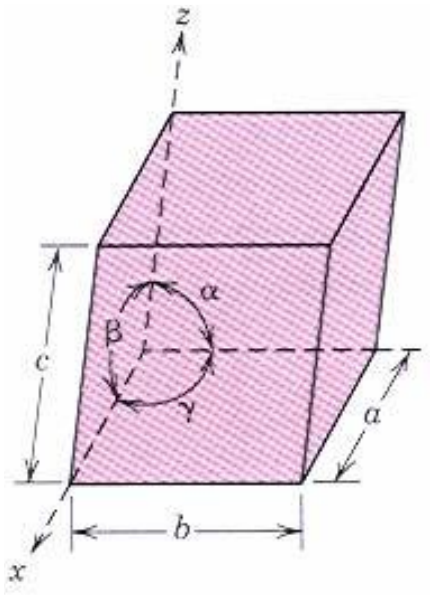
حالا این لایه های دوبعدی روی همدیگر قرار داده می شود تا ساختار سه بعدی شکل گیرد.

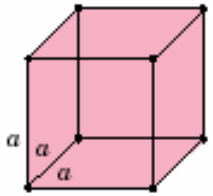
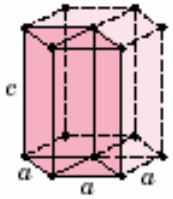
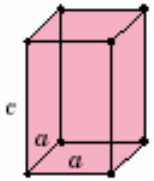
ساختارهای کریستالی فلزات

- تمایل به تشکیل ساختار متراکم دارند.
- دلایل تشکیل ساختار متراکم:

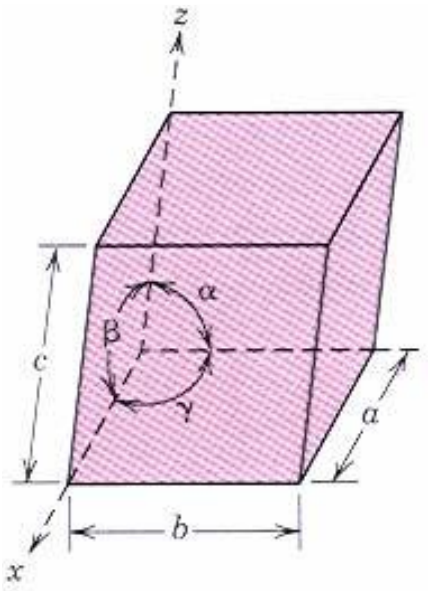
- معمولاً یک نوع اتم وجود دارد و بنابراین شعاع اتمی آنها یکسان است.
- پیوند فلزی جهت دار نیست.
-به منظور کمینه شدن انرژی پیوند اتمهای مجاور در نزدیکترین فاصله قرار می گیرند.
-ابر الکترونی هسته های اتمها را از یکدیگر محافظت می کند.

انواع ساختارهای کریستالی مواد جامد

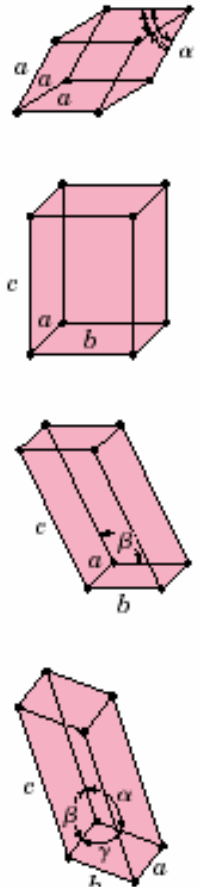


Crystal System	*Axial Relationships*	*Interaxial Angles*	*Unit Cell Geometry*
Cubic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	

انواع ساختارهای کریستالی مواد جامد



Rhombohedral	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Orthorhombic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Monoclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Triclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$



انواع ساختارهای کریستالی مواد جامد

Cubic:
Lead ore

Rhombic:
Topaz

Hexagonal:
Emerald

Tetragonal:
idocrase

Monoclinic:
Gypsum

Triclinic:
Axinite

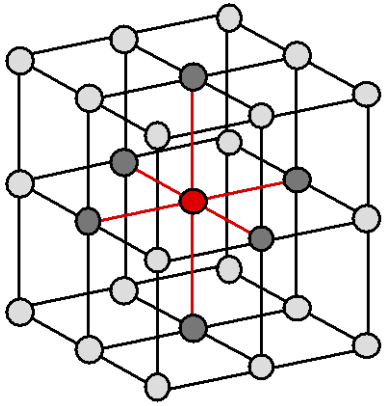
انواع ساختارهای کریستالی فلزات

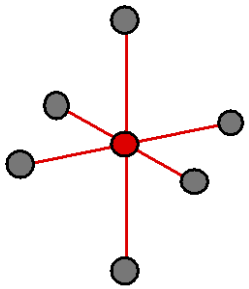
- ساختار مکعبی ساده Simple Cubic (SC)
- ساختار مکعبی مرکز دار Cubic Centered Cubic (BCC)
- ساختار مکعبی با وجوه مرکز دار Face Centered Cubic (FCC)
- ساختار شش وجهی فشرده Hexagonal Closed Pack (HCP)

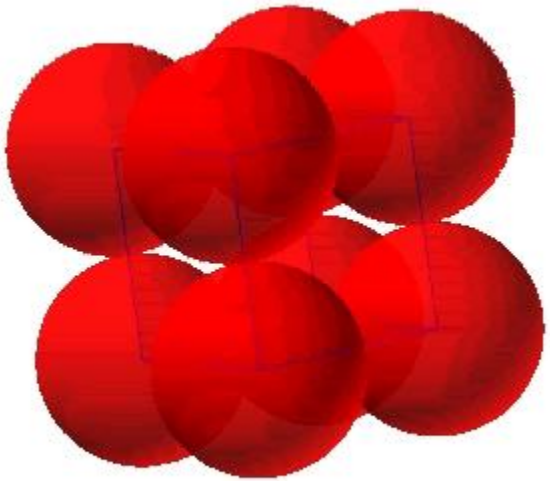
ساختار مکعبی ساده

- به دلیل فشردگی پایین بسیار کمیاب است (تنها در Po (پولونیوم) وجود دارد).

- **عدد همسایگی = ۶**



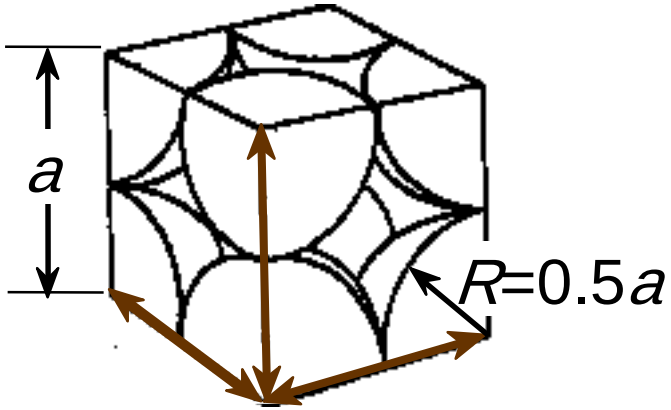




ضریب فشردگی اتمی Atomic Packing Factor (APF)

$$APF = \frac{\text{حجم اتمهای درون سلول واحد}}{\text{حجم سلول واحد}}$$

- APF برای ساختار مکعبی ساده=۰.۵۲



جهات انباشت

تعداد اتم= 8 x 1/8 =۱

$$APF = \frac{\text{اتمها / سلول واحد} \times \text{حجم / اتم}}{\text{حجم / سلول واحد}} = \frac{1 \times \frac{4}{3}\pi (0.5a)^3}{a^3}$$

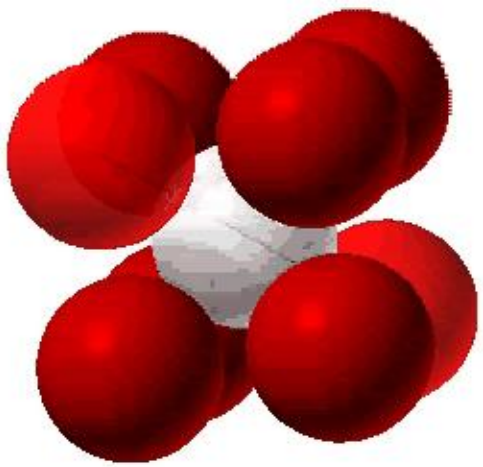
ساختار BCC

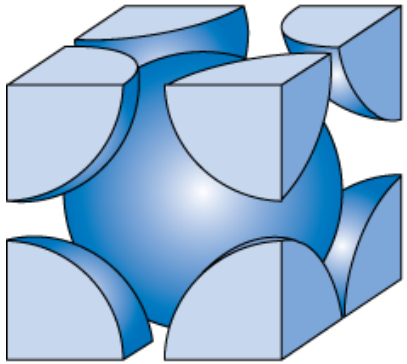
- اتمها درطول قطر مکعب با یکدیگر مماس هستند.

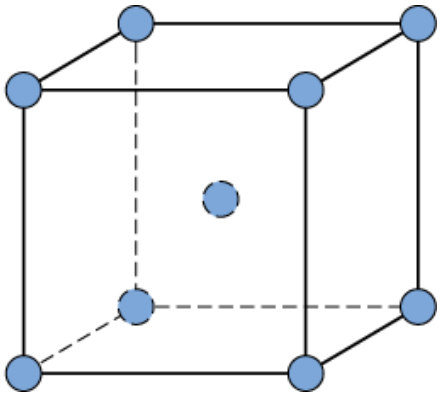
-- نکته: همه اتمها یکسان هستند: رنگ اتم مرکزی به دلیل درک راحت تر متفاوت است.

ex: Cr, W, Fe (α), Tantalum, Molybdenum

- عدد همسایگی = 8



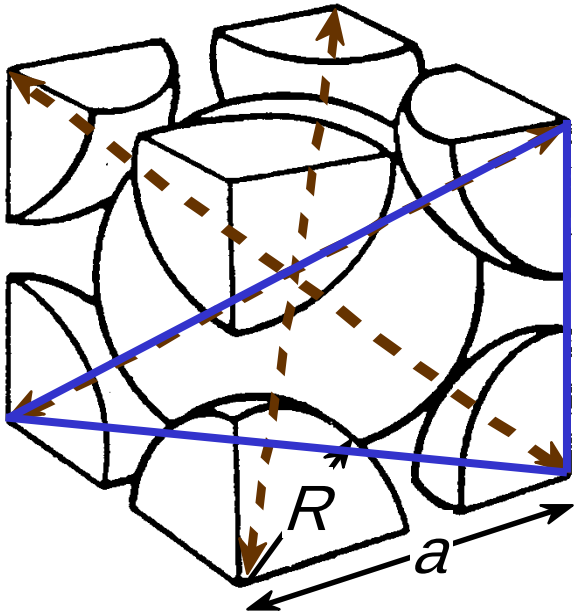


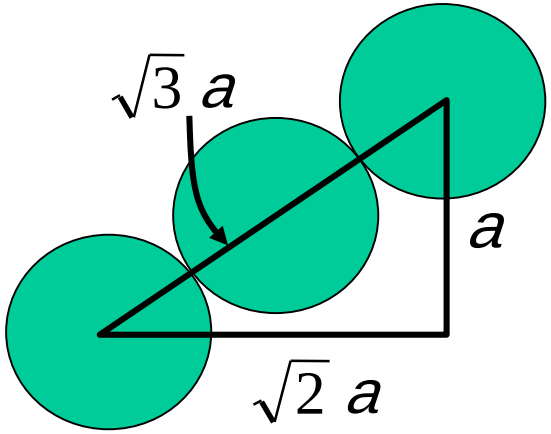


تعداد ۲ اتم در هر سلول: 1 center + 8 corners x 1/8

ضریب فشردگی ساختار BCC

- مقدار APF برای ساختار BCC=۰.۶۸





جهات انباشتگی:

طول $= 4R = 3\sqrt{a}$

$$APF = \frac{\text{اتمها / سلول واحد} \times \text{حجم / اتم}}{\text{حجم / سلول واحد}} = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi(\sqrt{3}a/4)^3}{a^3}$$

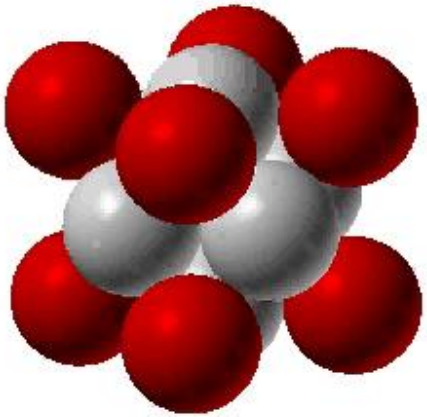
ساختار FCC

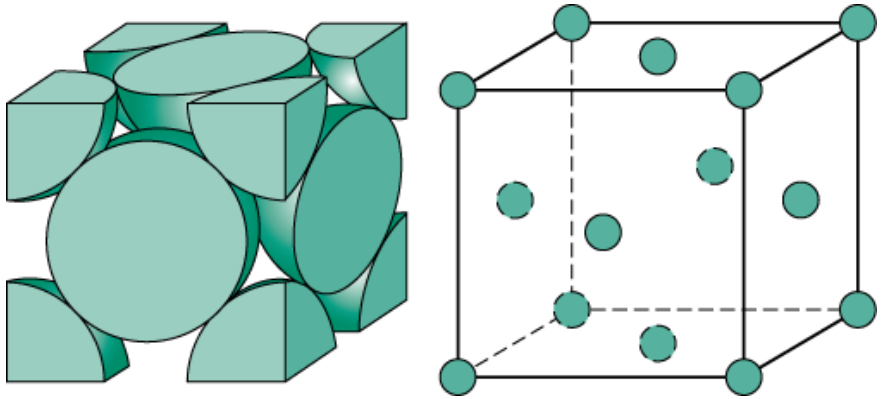
- اتمها در طول قطر هر وجه با هم مماس هستند.

-- نکته: اتمها همگی یکسان هستند. اتمهای مرکز وجوه برای رک بهتر با رنگ دیگری مشخص شده اند.

ex: Al, Cu, Au, Pb, Ni, Pt, Ag

- عدد همسایگی = 12

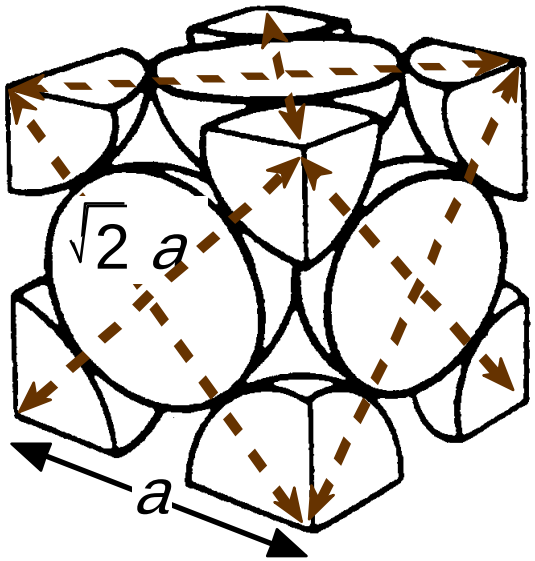




تعداد ۴ اتم در هر سلول: 6 face x 1/2 + 8 corners x 1/8

ضریب فشردگی اتمی برای FCC

- مقدار APF برای ساختار FCC=0.74 (بیشترین مقدار APF)



در جهات انباشتگی:

طول $= 4R = 2\sqrt{a}$

تعداد اتم در هر سلول واحد:

$6 \times 1/2 + 8 \times 1/8$

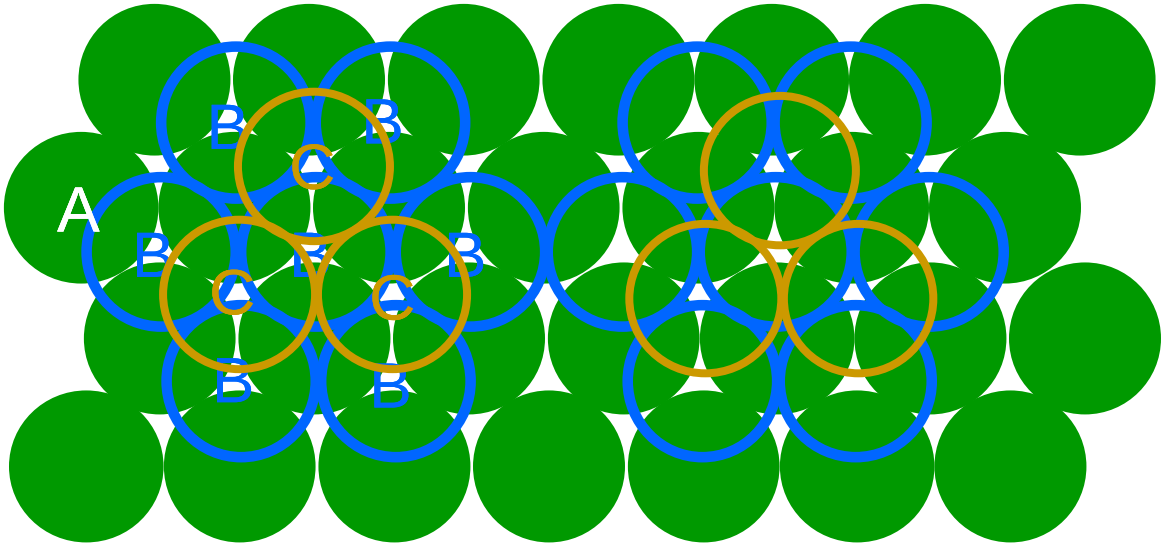
$=$ 4 اتم/سلول واحد

$$APF = \frac{\text{اتمها/سلول واحد} \times \text{حجم/اتم}}{\text{حجم/سلول واحد}} = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi(\sqrt{2}a/4)^3}{a^3}$$

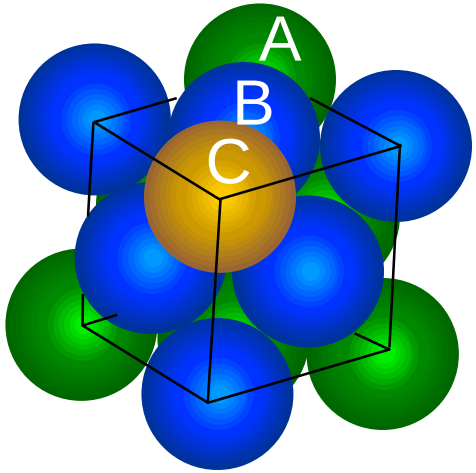
توالی صفحات انباشته در FCC

- توالی صفحات انباشته: ...ABCABC

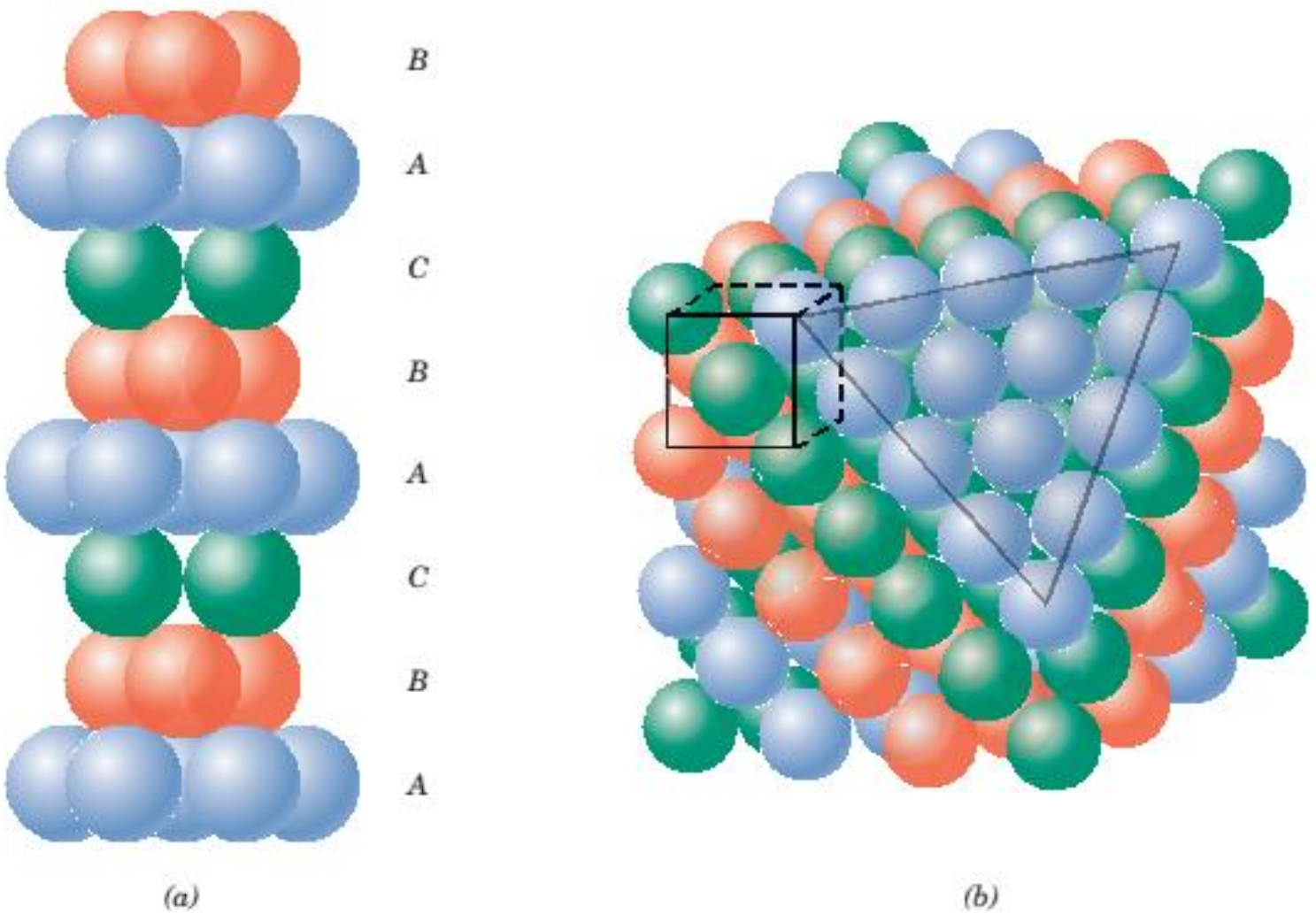
دوبعدی



- سلول واحد FCC



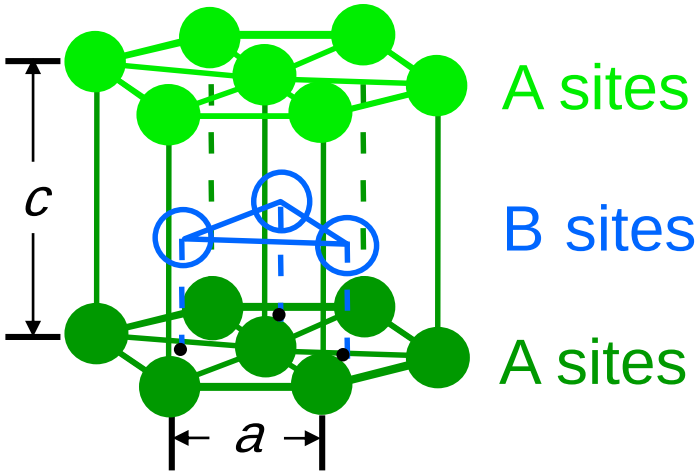
توالی صفحات انباشته در FCC



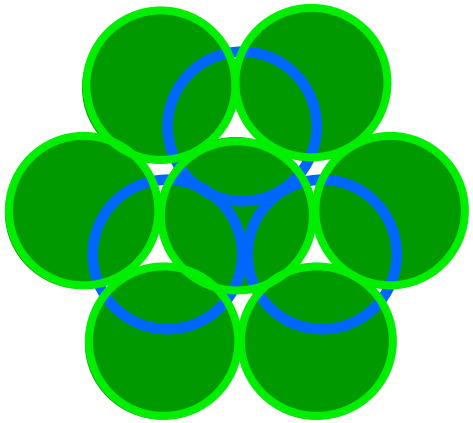
ساختار hcp

- توالی صفحات: ...ABAB

سه بعد



دوبعدی

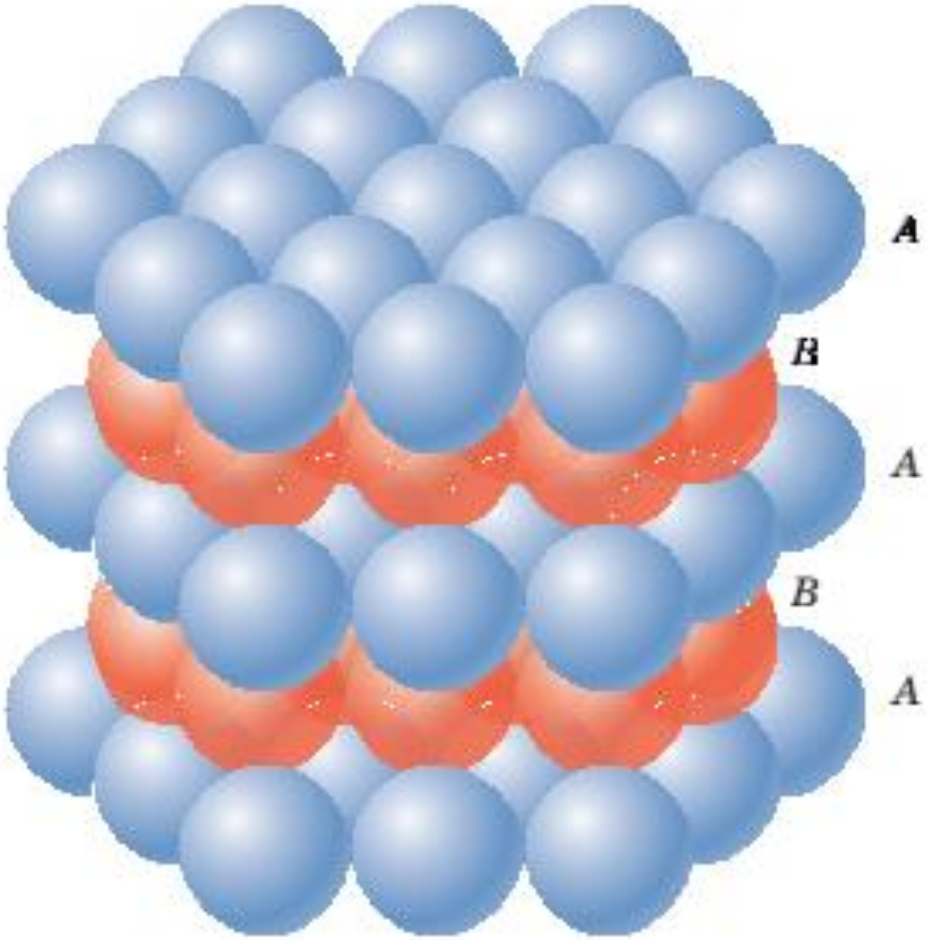


- عدد همسایگی= 12
- APF = 0.74
- c/a = 1.633

۶ اتم در هر سلول واحد

ex: Cd, Mg, Ti, Zn

ساختار hcp



چگالی تئوری، ρ

$$\text{چگالی} = \rho = \frac{\text{جرم اتمها در سلول واحد}}{\text{حجم سلول واحد}}$$

$$\rho = \frac{n A}{V_C N_A}$$

بطوریکه:

n = تعداد اتم در سلول واحد

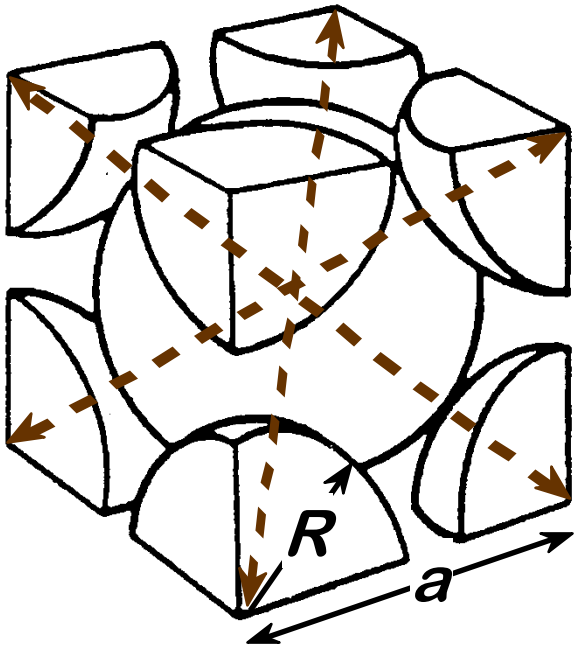
A = وزن اتمی

V_C = حجم سلول واحد = a^3 برای ساختار مکعبی

N_A = عدد آووگادرو

= 6.022×10^{23} atoms/mol

چگالی تئوری، ρ



- مثال: کروم (BCC)

$A = 52.00$ g/mol

$R = 0.125$ nm

$n = 2$ atoms/unit cell

$a = 4R/\sqrt{3} = 0.2887$ nm

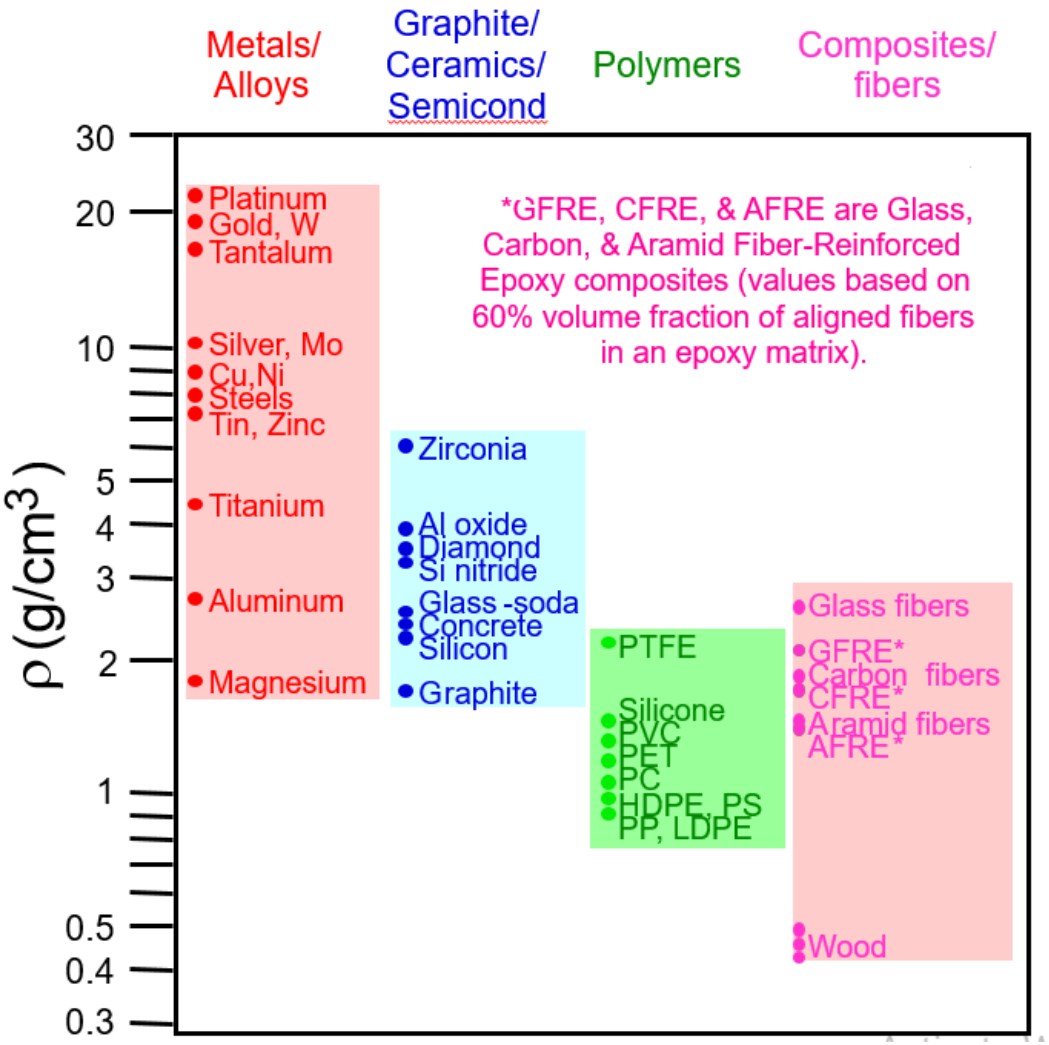
$$\rho = \frac{\text{اتمها / سلول واحد} \times \text{g/mol}}{\text{حجم / سلول واحد} \times \text{atoms/mol}} = \frac{2 \times 52.00}{a^3 \times 6.022 \times 10^{23}}$$

$\rho_{theoretical}$	$= 7.18$ g/cm^3
ρ_{actual}	$= 7.19$ g/cm^3

چگالی مواد مختلف

درحالت کلی

$\rho_{metals} > \rho_{ceramics} > \rho_{polymers}$



چرا؟

فلزات دارای ....

- ساختار فشرده هستند. (پیوند فلزی)
- اغلب جرم اتمی بالایی هستند.

سرامیکها دارای ...

- فشردگی کمتری هستند.
- اغلب عناصر سبکتری هستند.

پلیمرها دارای...

- فشردگی کمی هستند. (اغلب بی شکلند)
- اغلب عناصر سبکی هستند. (C,H,O)

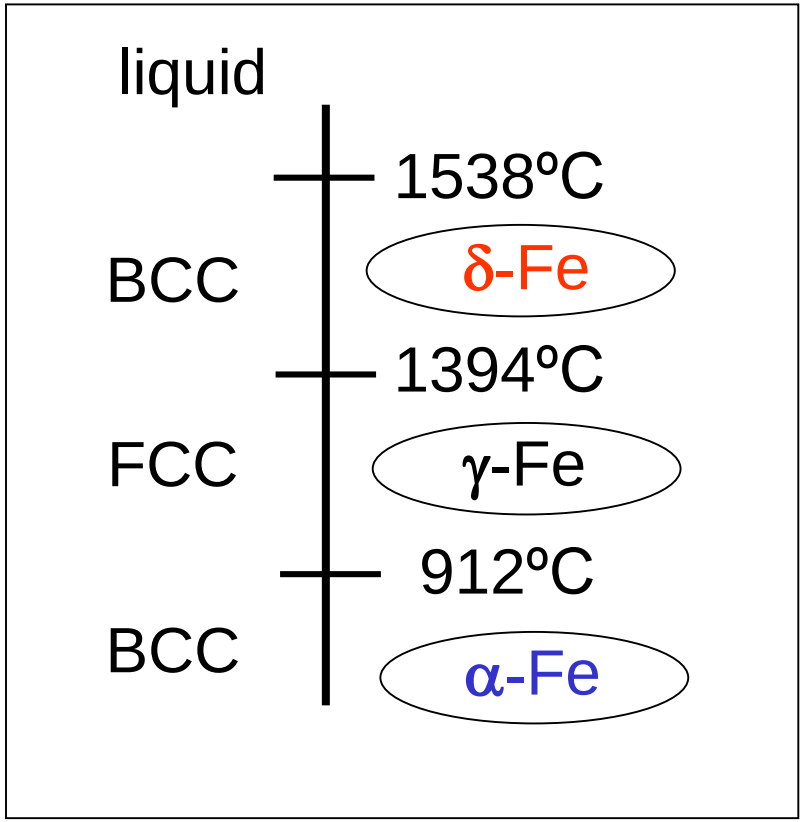
کامپوزیتها دارای ...

- مقادیر بینابینی هستند.

چند شکلی Polymorphism

- عبارتست از دو یا چند ساختار کریستالی مختلف برای یک ماده

آهن

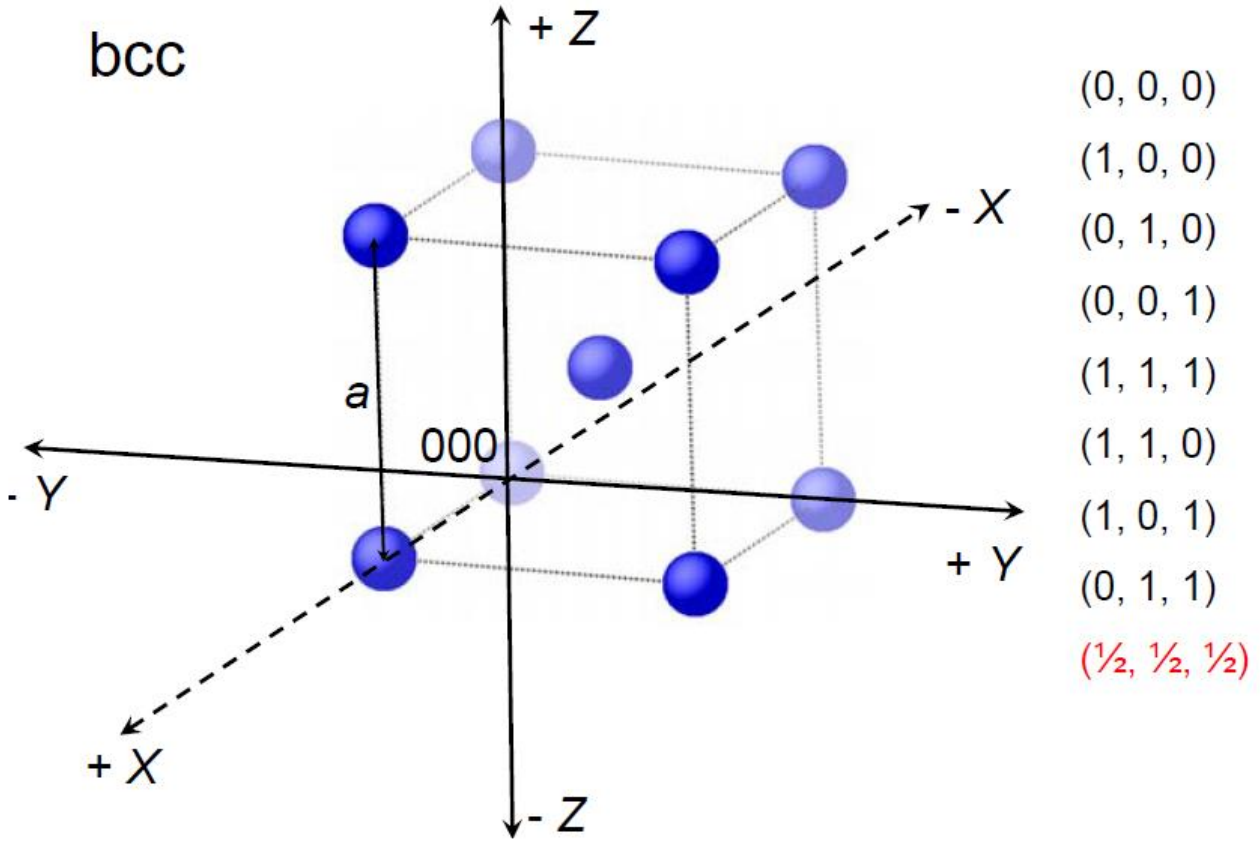


تیتانیوم

α, β-Ti

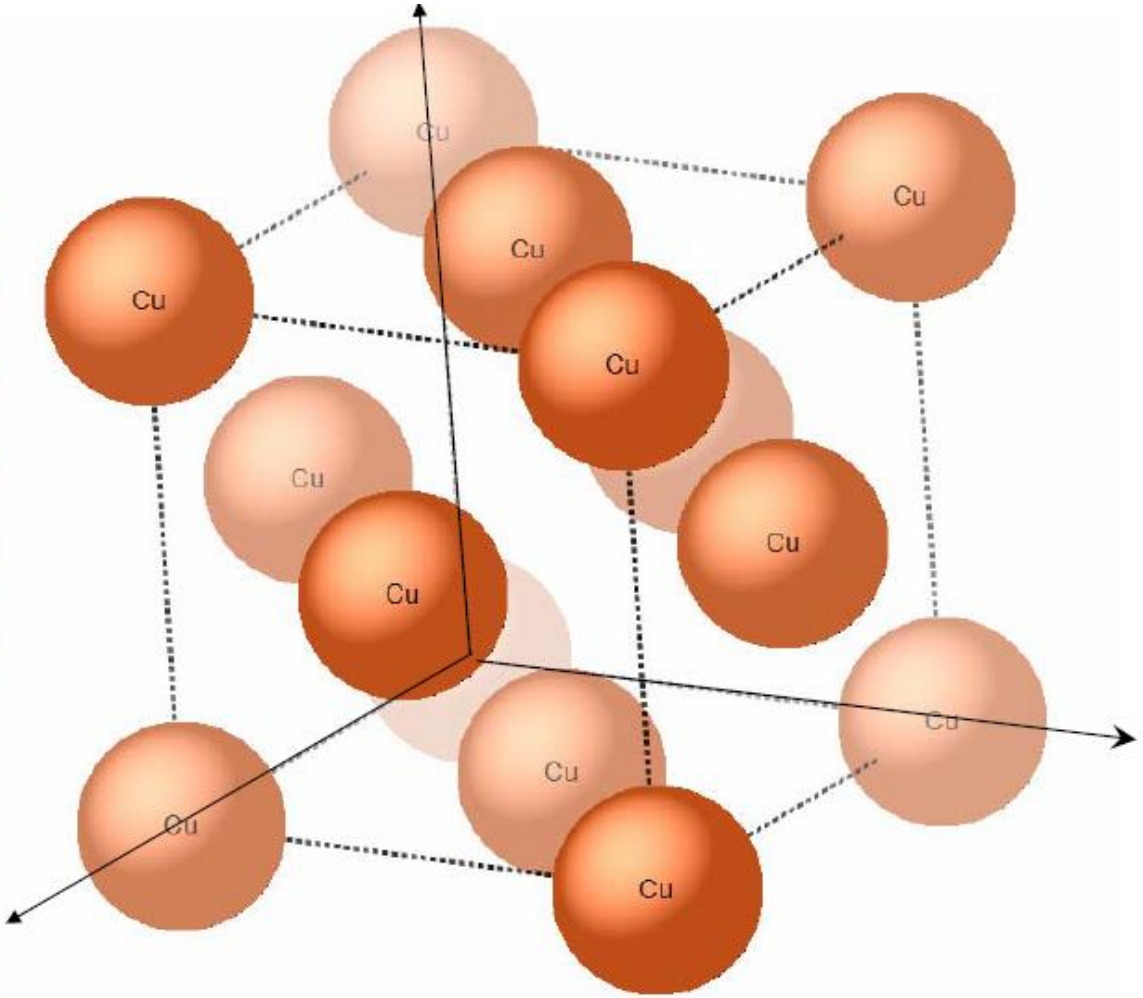
- کربن: گرافیت و الماس

مختصات اتمها در سلول واحد



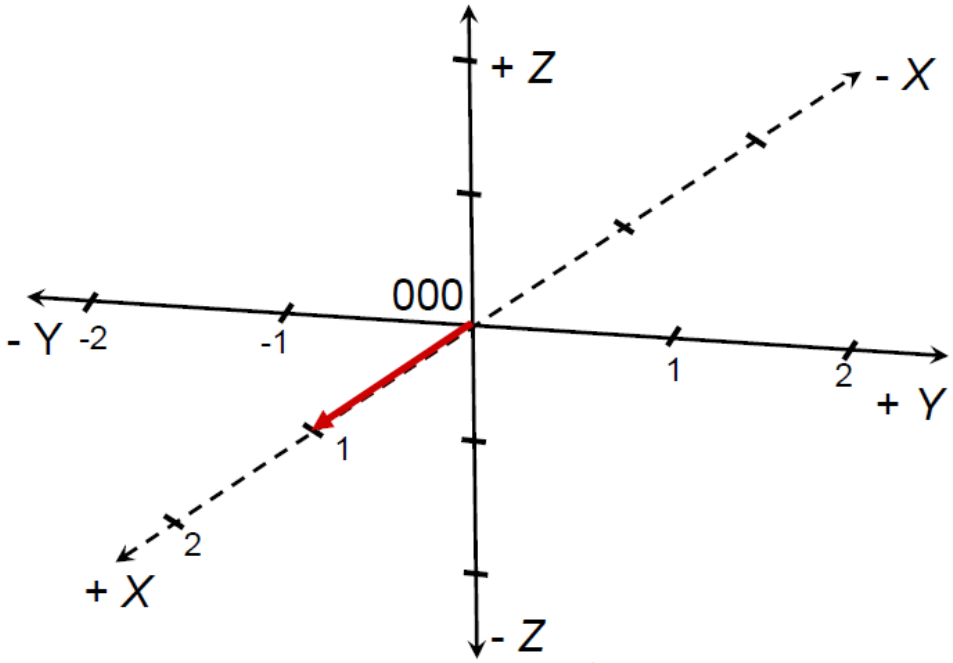
مختصات اتمها در سلول واحد (ساختار FCC)

8 Cu	6 Cu
(0, 0, 0)	(½, ½, 0)
(1, 0, 0)	(0, ½, ½)
(0, 1, 0)	(½, 0, ½)
(0, 0, 1)	(½, ½, 1)
(1, 1, 1)	(1, ½, ½)
(1, 1, 0)	(½, 0, ½)
(1, 0, 1)	
(0, 1, 1)	



تعیین جهات کریستالی (شاخص جهت) در ساختار مکعبی

- مراحل تعیین شاخص جهت:
  - ابتدا جهت (بردار) از مبدا رسم میشود.
  - تصویر بردار روی محورهای x، yو z تعیین می شود.
  - اعداد مرحله قبل را در ک.م.م ضرب کرده تا همگی عدد صحیح شوند.
  - اعداد مرحله قبل بصورت [u v w] نوشته شده که به آن جهت کریستالی گویند.

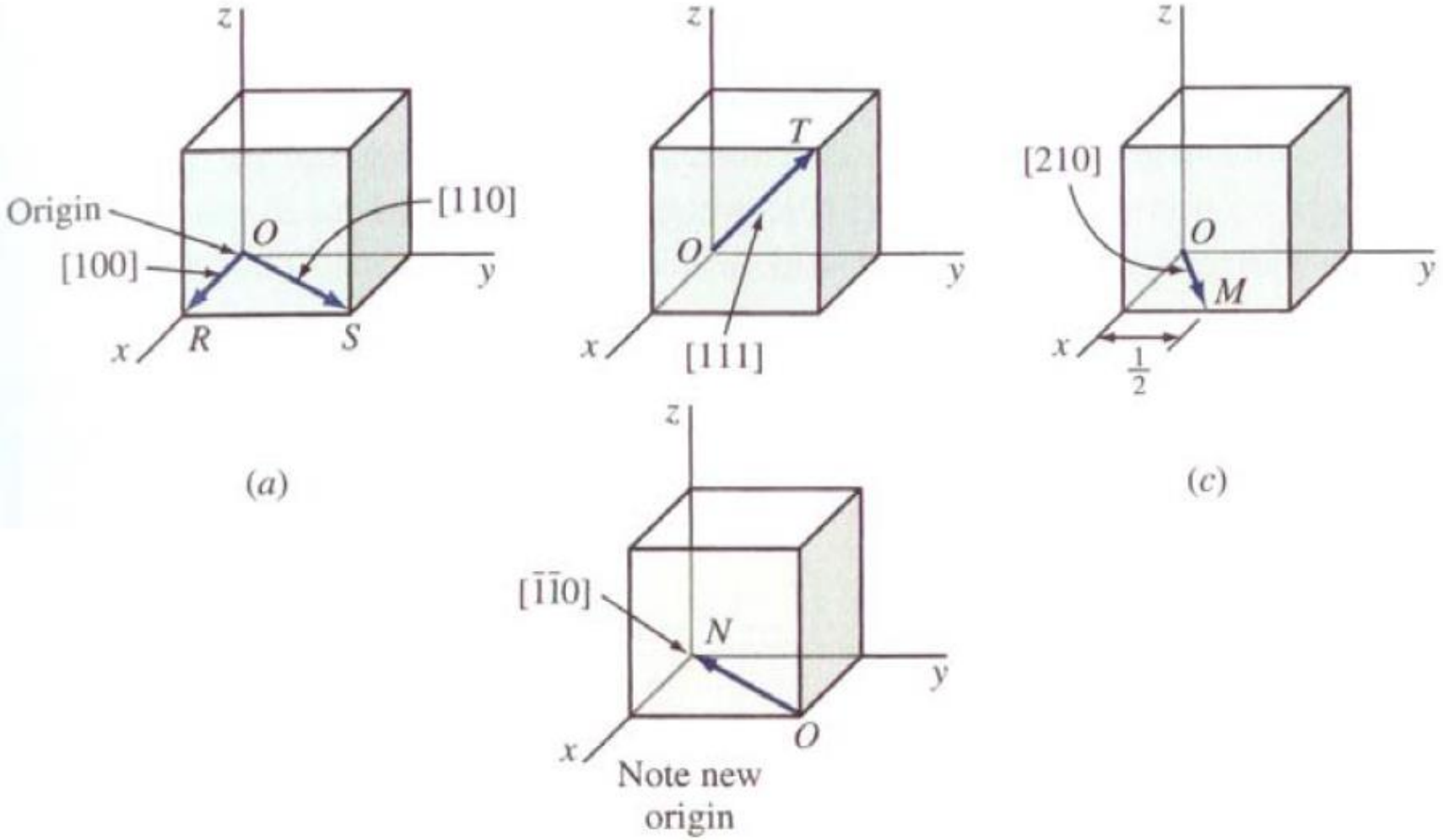


[2, 0, 0]

=

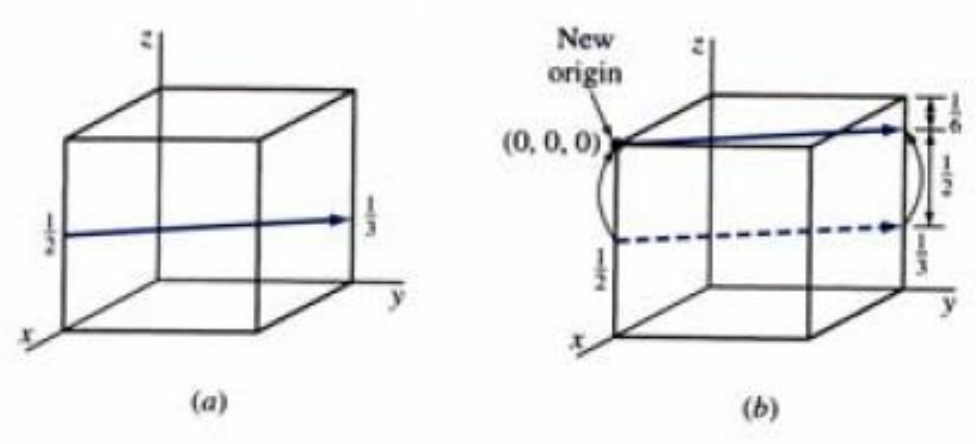
[1, 0, 0]

مثال


z
Origin
[100]
O
[110]
y
x
R
S
(a)
z
T
O
y
x
[111]
z
[210]
O
M
y
x
1/2
(c)
z
[1̄1̄0]
N
y
x
O
Note new
origin

خانواده جهات

- بردار جهات موازی دارای یک شاخص جهت هستند.



- خانواده جهات به جهاتی گفته می شود که دارای یک شاخص و تراکم اتمی یکسان باشند.

[100], [010], [001], [-100], [0-10], [00-1] = <100>

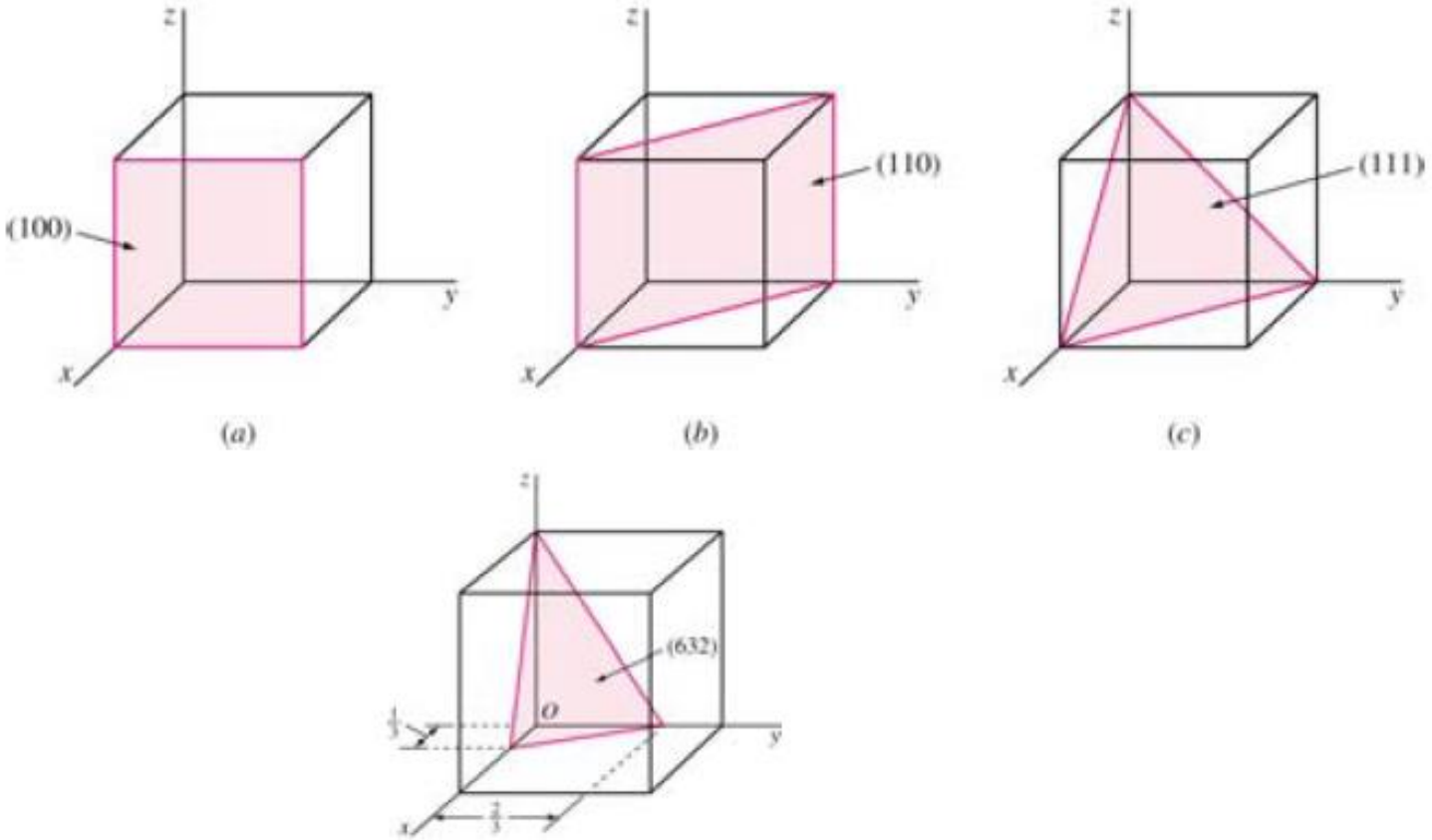
تعیین صفحات کریستالی (شاخص میلر) در ساختار مکعبی

- مراحل تعیین شاخص میلر:
  - اگر صفحه مورد نظر از مبدا عبور کرده باید آنرا موازی با خود به گوشه دیگر مکعب منتقل کنید
  - محل برخورد صفحه با محورهای x، yو z تعیین می شود. اگر صفحه با محوری برخورد نکند (موازی باشد) محل برخورد ∞ است.
  - اعداد مرحله قبل را معکوس می کنیم. معکوس ∞ را صفر درنظر می گیریم.
  - اعداد مرحله قبل اگر کسری هستند در ک.م.م ضرب کرده تا همگی عدد صحیح شوند.
  - اعداد مرحله قبل بصورت (h k l) نوشته شده که به آن شاخص میلرگویند.

مثال

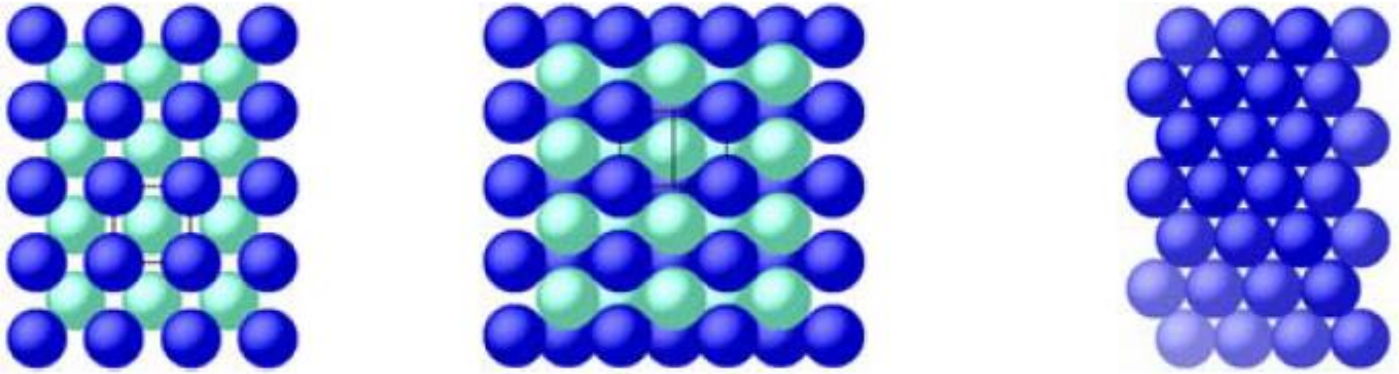
(100)
intercepts:

1, ∞, ∞

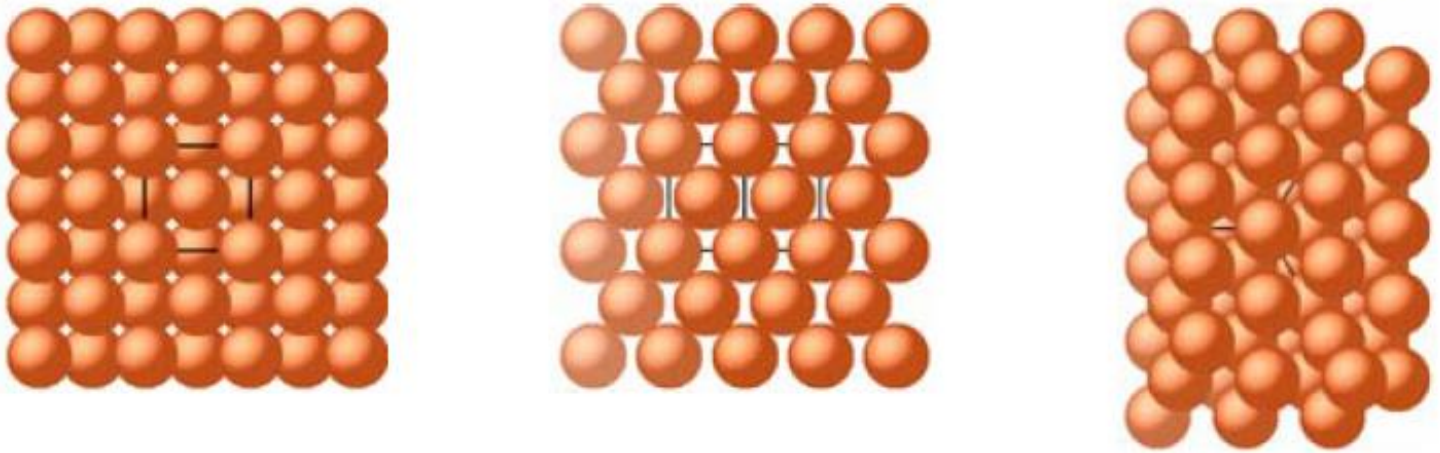


فشردگی اتمی در صفحات مختلف

- *bcc* (100) (110) (111)

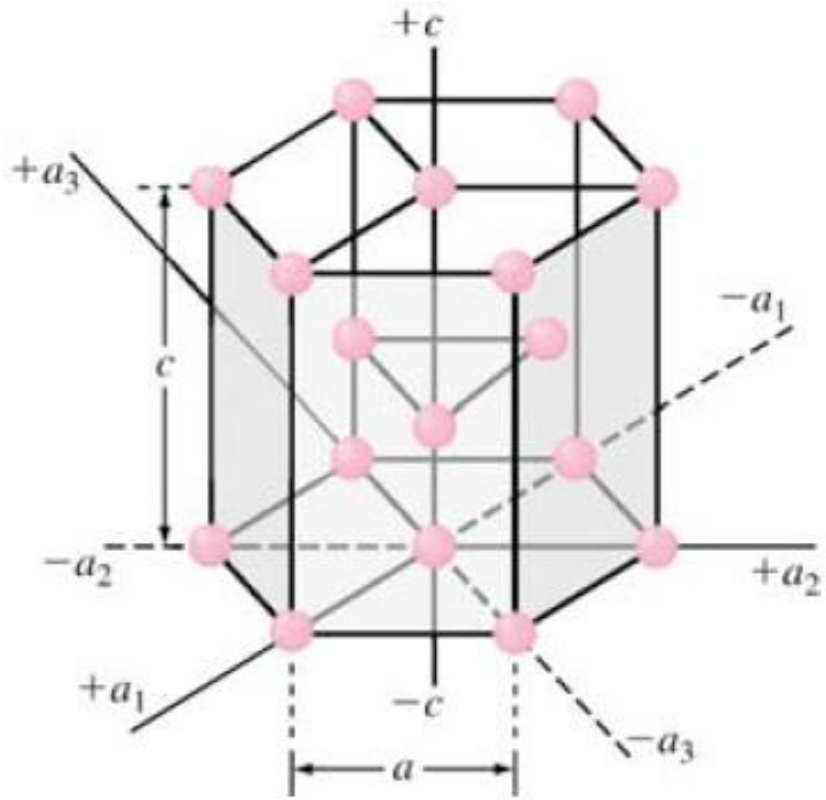


- *fcc* (100) (110) (111)



تعیین صفحات کریستالی (شاخص میلر) در ساختار شش وجهی

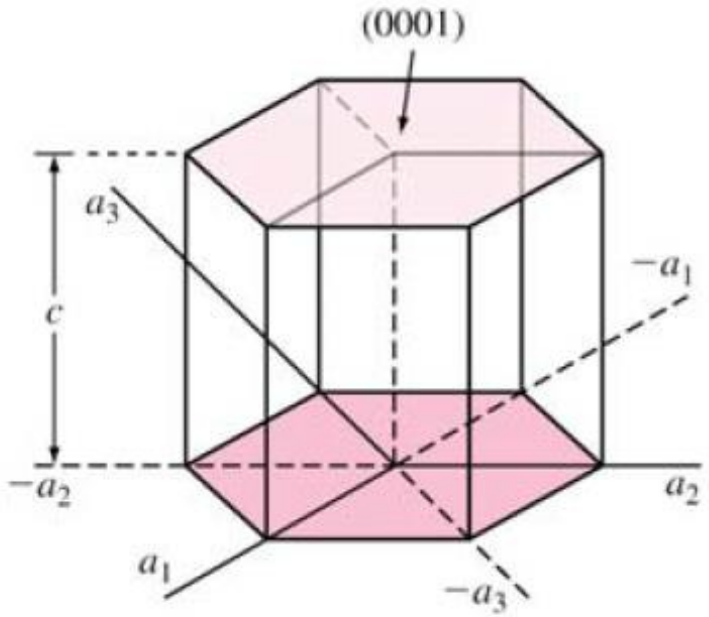
- مراحل تعین شبیه ساختار مکعبی است با این تفاوت که در این ساختار چهار محور a_1، a_2، a_3 و c وجود دارد.
- شاخص میلر آن به صورت (h k i l) نوشته می شود بطوریکه: $h+k=-l$



مثال

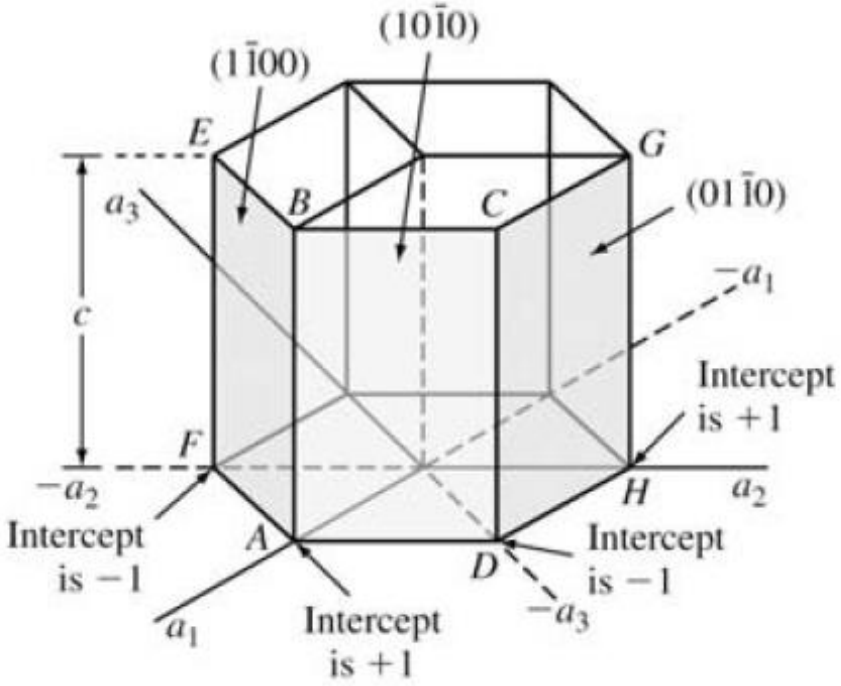
$a_1 = \infty$; $a_2 = \infty$; $a_3 = \infty$; $c = 1$

$\Rightarrow$ (0 0 0 1)



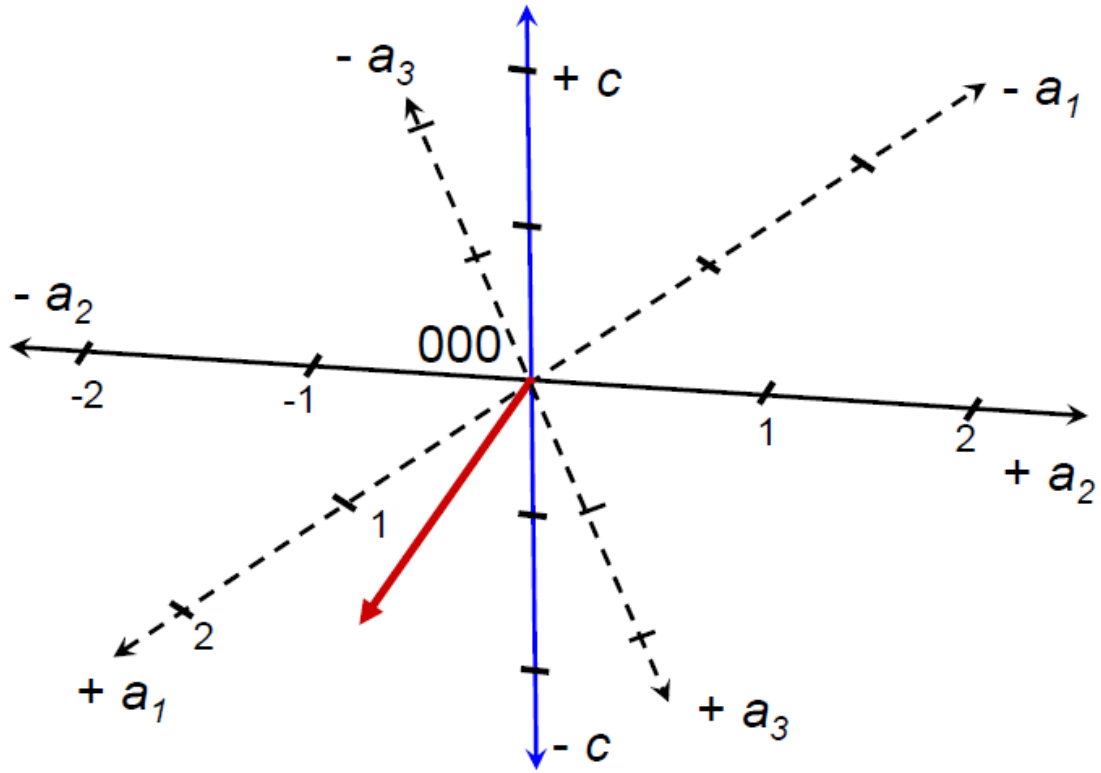
$a_1 = +1$; $a_2 = \infty$; $a_3 = -1$; $c = \infty$

$\Rightarrow$ (1 0 -1 0)

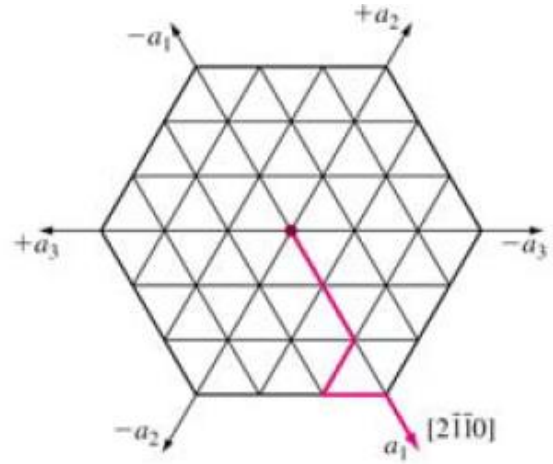


تعیین جهات کریستالی در ساختار شش وجهی

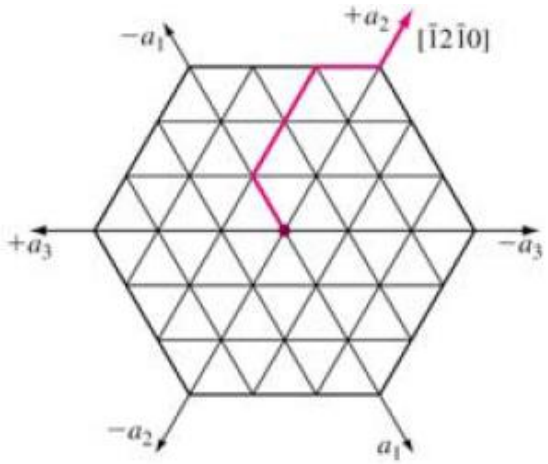
- مراحل تعین شبیه ساختار مکعبی است با این تفاوت که در این ساختار چهار محور a_1، a_2، a_3 و c وجود دارد.
- شاخص جهت آن به صورت [u v t w) نوشته می شود بطوریکه: u+v=-t



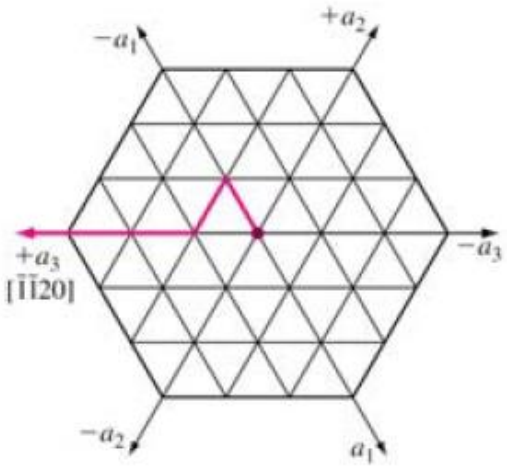
مثال

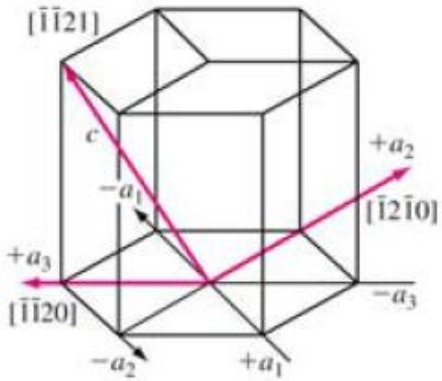

$+a_2$
$-a_1$
$+a_3$
$-a_3$
$-a_2$
a_1
$[2\bar{1}\bar{1}0]$

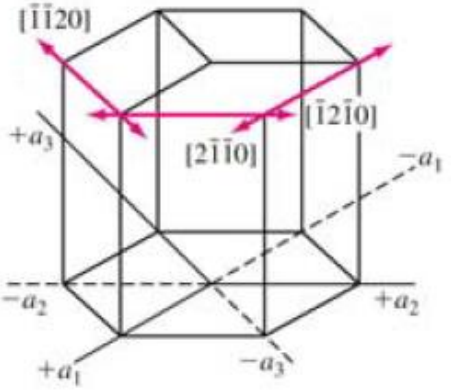
(a)


$+a_2$
$[\bar{1}2\bar{1}0]$
$-a_1$
$+a_3$
$-a_3$
$-a_2$
a_1

(b)


$+a_2$
$-a_1$
$+a_3$
$[\bar{1}\bar{1}20]$
$-a_3$
$-a_2$
a_1


$[\bar{1}\bar{1}21]$
c
$-a_1$
$+a_2$
$[\bar{1}2\bar{1}0]$
$+a_3$
$[\bar{1}\bar{1}20]$
$-a_3$
$-a_2$
$+a_1$


$[\bar{1}\bar{1}20]$
$[\bar{1}2\bar{1}0]$
$[2\bar{1}\bar{1}0]$
$+a_3$
$-a_1$
$-a_2$
$+a_2$
$+a_1$
$-a_3$

مواد تک بلور (کریستال) و بسبلور

تک بلور (کریستال)

- در یک کریستال جامد آرایش متناوب و تکراری اتمها کامل باش و در کل نمونه بدون هیچ وقف یا گسستگی، بسط یافته باشد، ساختار حاصل را تک کریستال گویند.
- همه سلولهای واحد به همدیگر چفت شده دارای یک راستا و جهت هستند.
- تک کریستالها در طبیعت وجود دارند اما بصورت مصنوعی هم ساخته میشوند.
- کاربرد مهم تک کریستالها در تهیه پره توربینها و رشد نیمه هادیهای سیلیسیوم و ژرمانیوم است.

ناهمسانگردی (anisotropy)

- برخی خواص تک کریستالها در برخی مواد بستگی به جهات کریستالی دارد. برای مثال مدول الاستیک و هدایت الکتریسیته در جهات [100]و [111] دارای مقادیر متفاوتی هستند. این خواص وابسته به جهت را **ناهمسانگردی** می نامند، و به اینگونه مواد **ناهمسانگرد** گویند.
- به موادی که خواص آنها وابسته به جهت نیست **همسانگرد (isotropic)** گویند.

مواد بسبلور

- بسیاری از جامدهای از مجموعه ای از چندین کریستال کوچک یا **دانه** تشکیل شده اند، که به این مواد **بسبلور** گفته می شود. اندازه دانه ها بین ۱ نانومتر تا ۲ سانتیمتر است.
- انجماد ماده شامل مراحل زیر است:

1. در ابتدا کریستالهای کوچک یا هسته در قسمتهای مختلف شکل میگیرد.
2. هسته تشکیل شده کم کم بصورت شاخه ای رشد میکند.
3. دانه تشکیل می شود.
4. پایان انجماد و تشکیل **مرز دانه**.

Anisotropic
1 mm
Isotropic

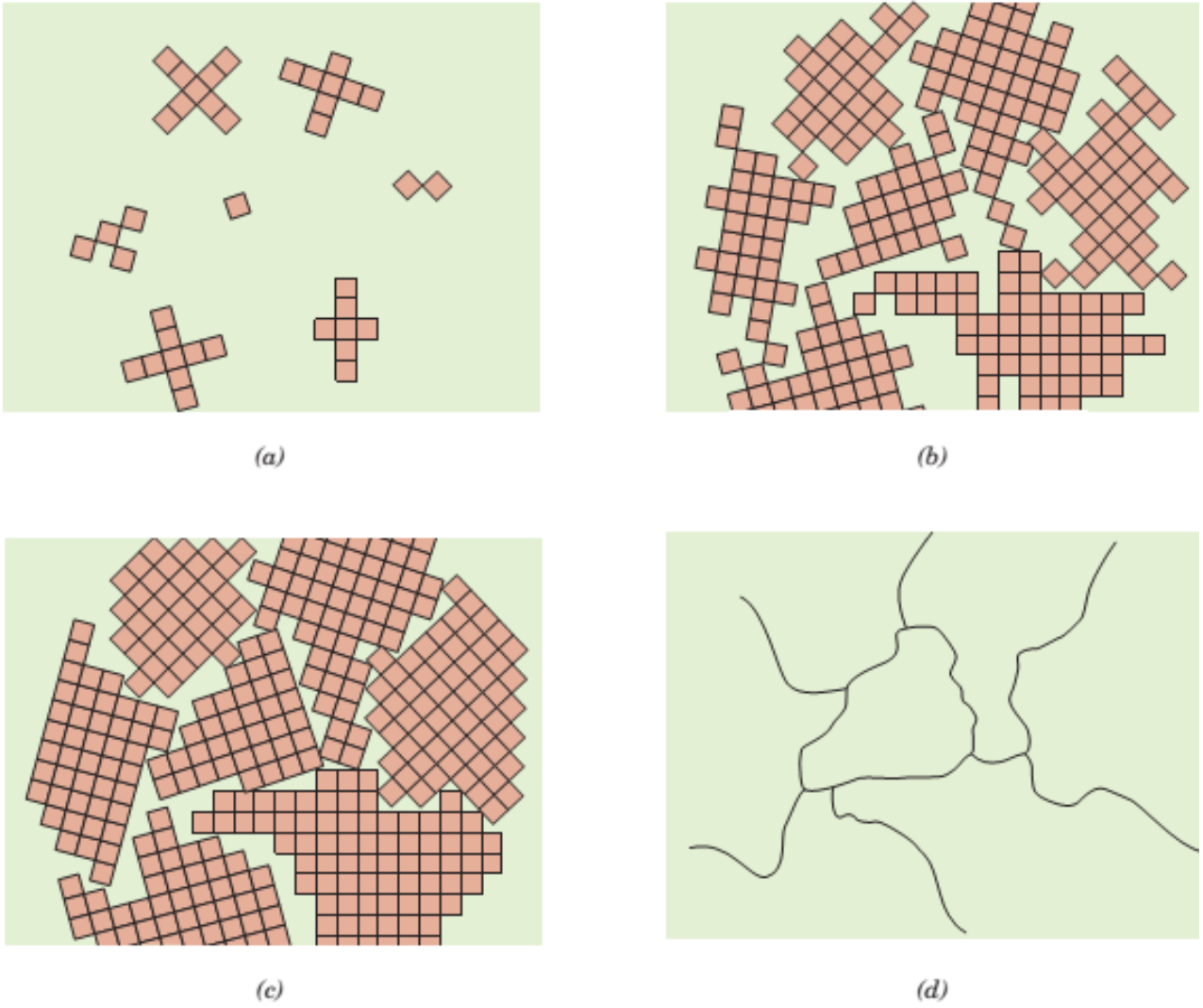


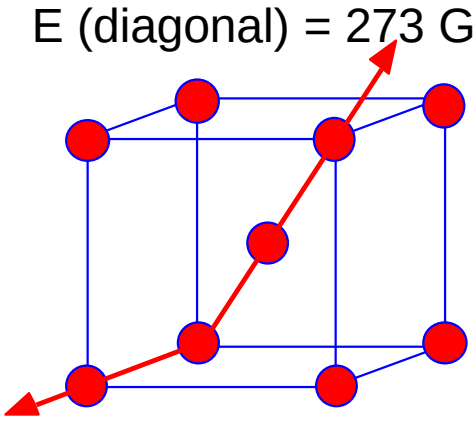
Figure 3.17 Schematic diagrams of the various stages in the solidification of a polycrystalline material; the square grids depict unit cells. (*a*) Small crystallite nuclei. (*b*) Growth of the crystallites; the obstruction of some grains that are adjacent to one another is also shown. (*c*) Upon completion of solidification, grains having irregular shapes have formed. (*d*) The grain structure as it would appear under the microscope; dark lines are the grain boundaries. (Adapted from W. Rosenhain, *An Introduction to the Study of Physical Metallurgy,* 2nd edition, Constable & Company Ltd., London, 1915.)

Table 3.3 Modulus of Elasticity Values for Several Metals at Various Crystallographic Orientations

	Modulus of Elasticity (GPa)		
Metal	***[100]***	***[110]***	***[111]***
Aluminum	63.7	72.6	76.1
Copper	66.7	130.3	191.1
Iron	125.0	210.5	272.7
Tungsten	384.6	384.6	384.6

Source: R. W. Hertzberg, *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials*, 3rd edition.
Copyright © 1989 by John Wiley & Sons, New York.
Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.

Single vs Polycrystals



- Single Crystals

-Properties vary with direction: anisotropic.

-Example: the modulus of elasticity (E) in BCC iron:

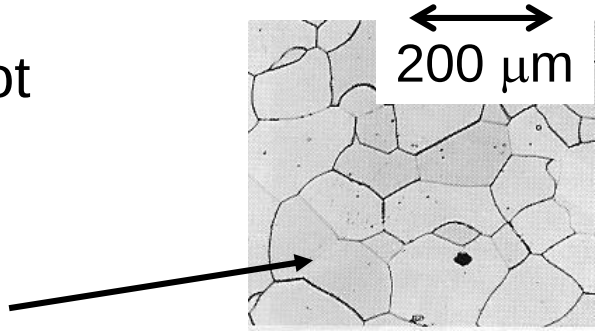
- Polycrystals

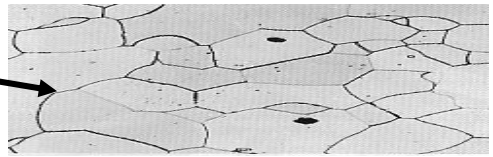
-Properties may/may not vary with direction.

-If grains are randomly oriented: isotropic.

($E_{poly\ iron}$ = 210 GPa)

-If grains are textured, anisotropic.





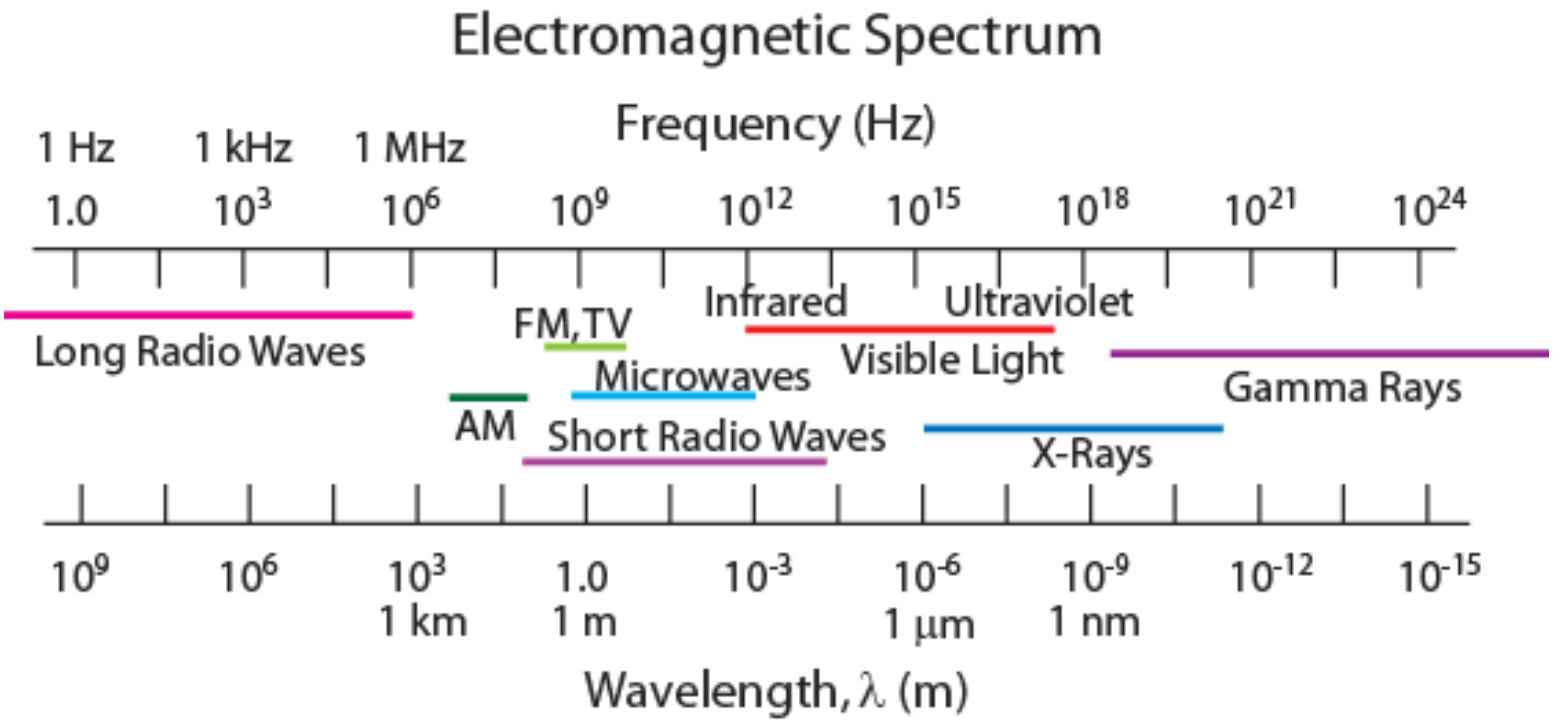
دستگاههای مرسوم مورد استفاده برای بررسی ساختار مواد

1. **دستگاه پراش اشعه ایکس (X-ray diffraction (XRD)):**

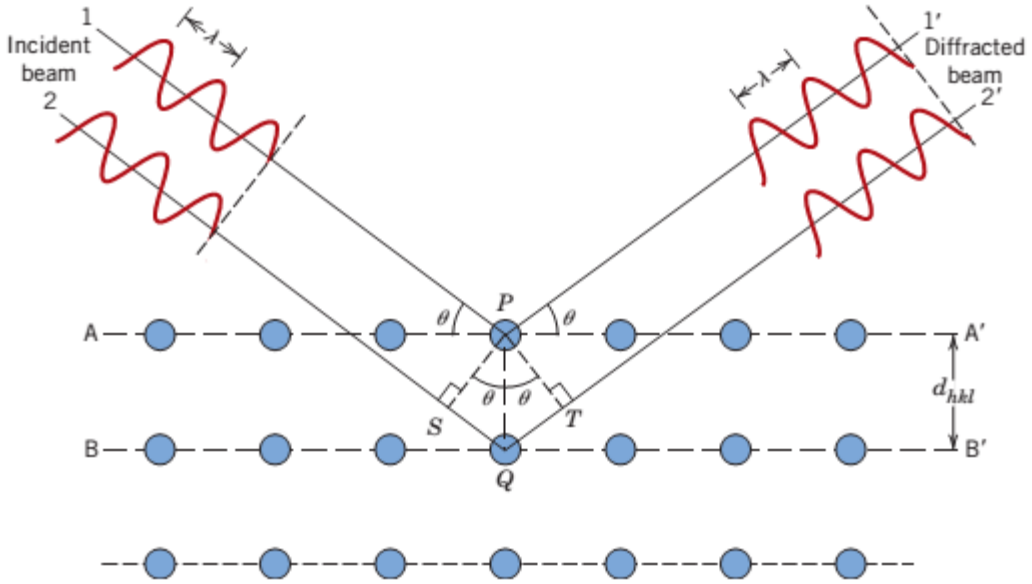
   بررسی ساختار بلوری و نحوه چینش اتمها در کنار یکدیگر.
2. **میکروسکوپ نوری:** برای بررسی ساختار داخلی مواد در محدوده میکرومتری و مرز دانه ها و انواع عیوب سه بعدی
3. **میکروسکوپ الکترونی**
   a. میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM): از ۱۵ تا ۱۰۰۰۰۰ برابر
   b. میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM): در حد نانومتر

   جهت برسی ساختار داخلی ماده در حد نانومتری و نابجایی ها و حتی خود اتمها و یا سطوح شکست مواد

XRD


Electromagnetic Spectrum
Frequency (Hz)
1 Hz
1 kHz
1 MHz
1.0
10^3
10^6
10^9
10^{12}
10^{15}
10^{18}
10^{21}
10^{24}
Long Radio Waves
AM
FM, TV
Microwaves
Short Radio Waves
Infrared
Visible Light
Ultraviolet
X-Rays
Gamma Rays
10^9
10^6
10^3
1 km
1.0
1 m
10^{-3}
10^{-6}
1 μm
10^{-9}
1 nm
10^{-12}
10^{-15}
Wavelength, λ (m)

XRD



قانون براگ

$$n\lambda = d_{hkl}\sin\theta + d_{hkl}\sin\theta$$

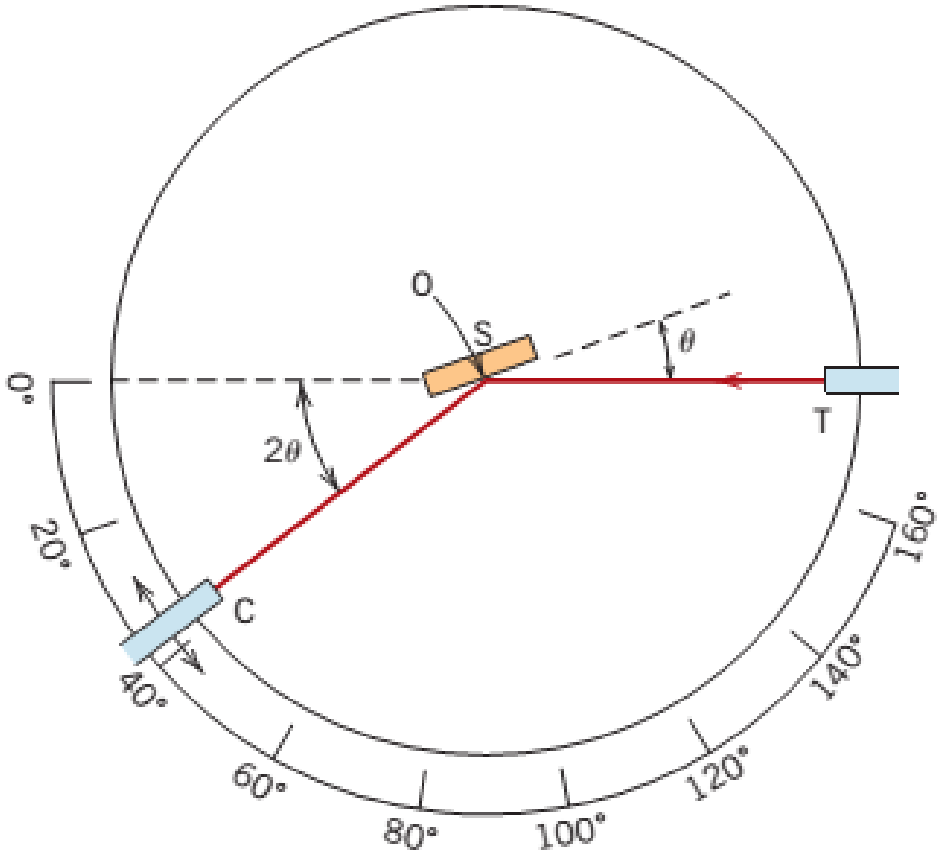
$$= 2d_{hkl}\sin\theta$$

Nمرتبه
انعکاس است و
یک عدد صحیح
(۱،۲،۳ و۰۰۰)

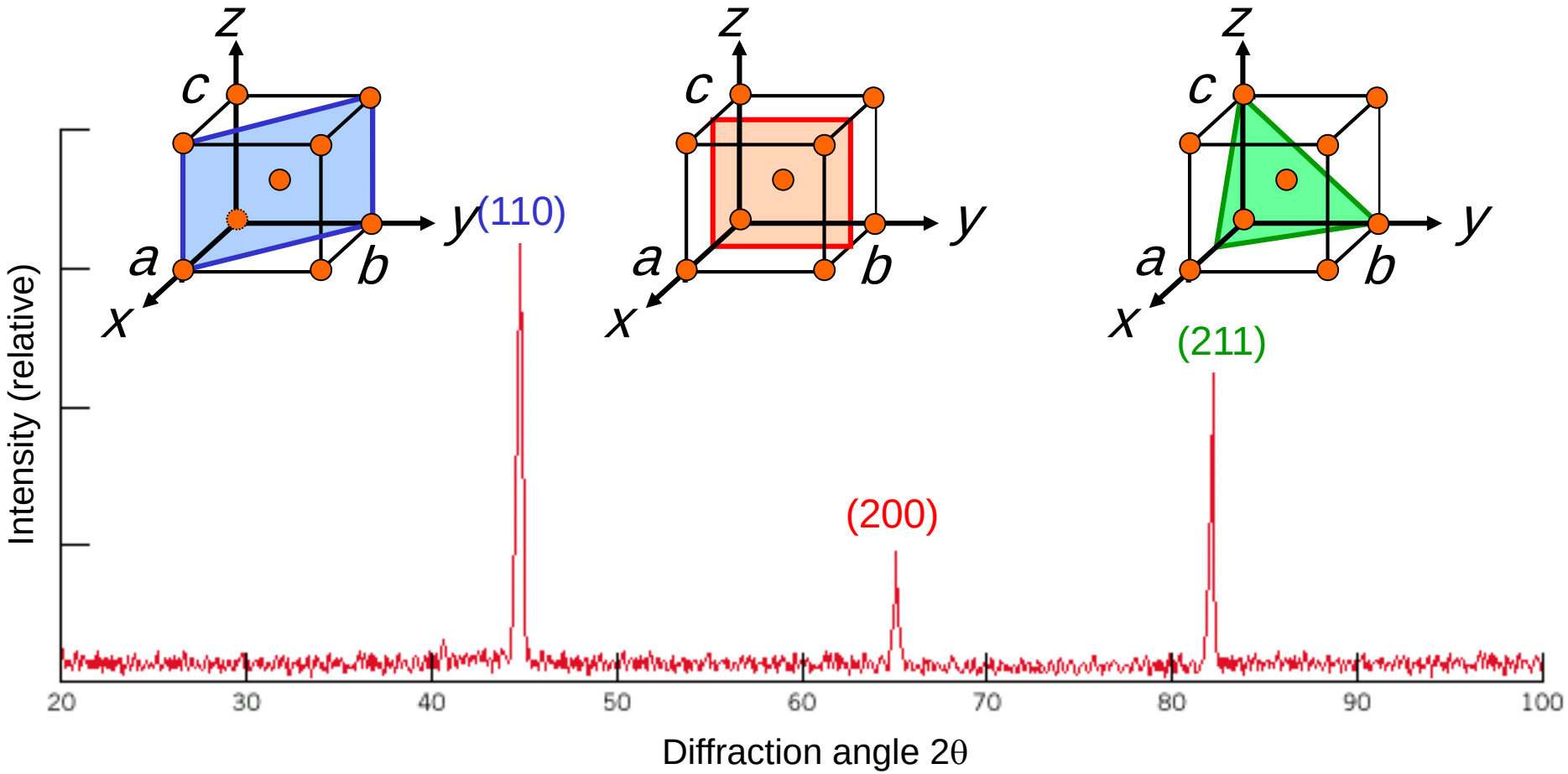
- فاصله بین دو صفحه مجاور موازی باهم از رابطه زیر بدست می آید (h، k و l اندیس های میلر هستند و a ثابت شبکه است):

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

در شکل زیر نمای شماتیکی از فرآیند XRD نشان داده شده است. T= منبع پرتو x، S= نمونه، C= آشکارساز، O= محوری که نمونه و آشکارساز حول آن می چرخند.



الگوی پراش اشعه ایکس XRD



الگوی پراش اشعه ایکس برای آهن

مثال) برای آهن BCCموارد زیر را محاسبه کنید:

الف) فاصله بین صفحه ای و ب) زاویه پراش برای مجموعه صفحات (220).

ثابت شبکه آهن 0.2866 nm و طول موج پرتو ایکس 0.1790 است.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

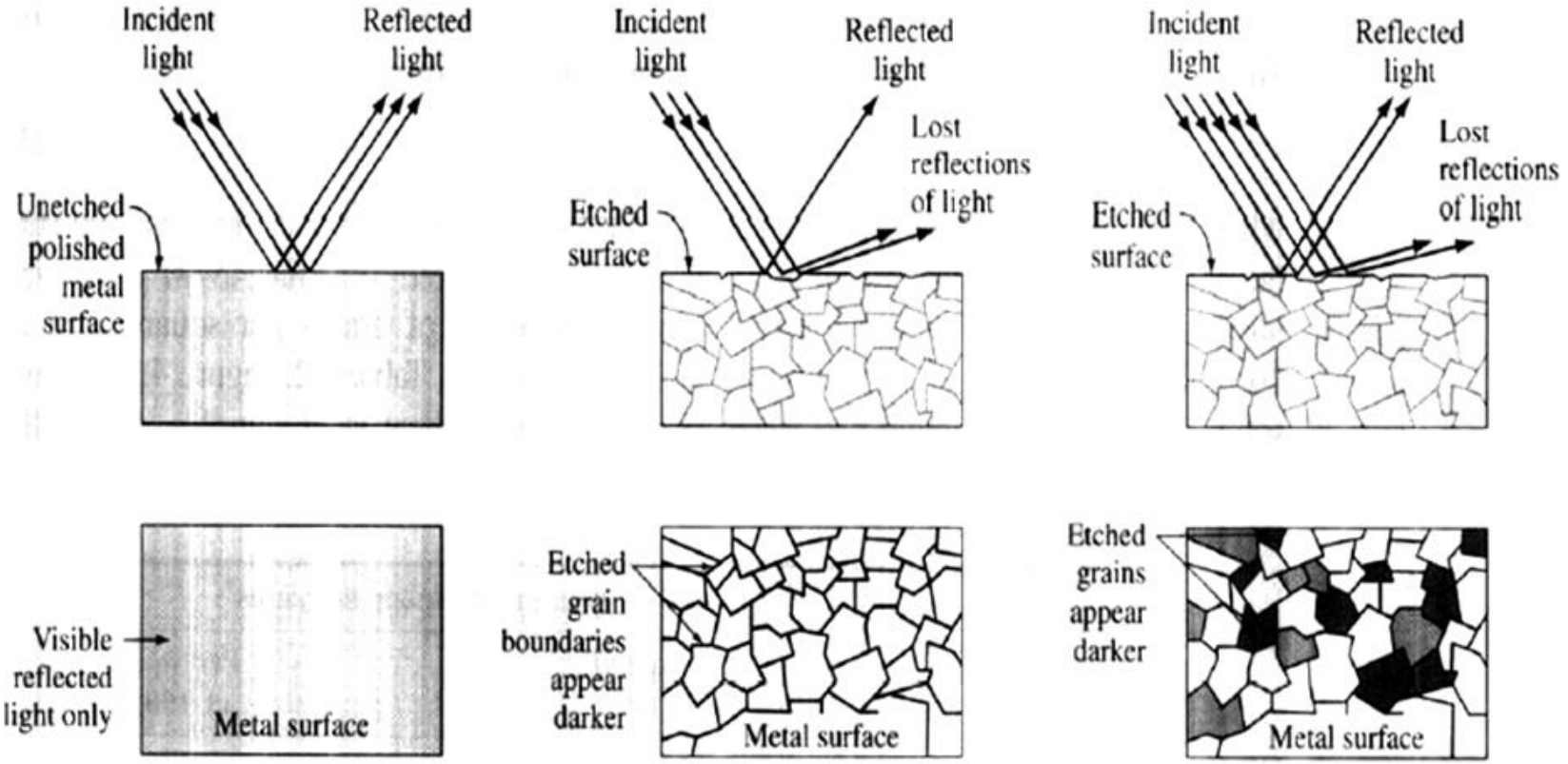
$$= \frac{0.2866\ \text{nm}}{\sqrt{(2)^2 + (2)^2 + (0)^2}} = 0.1013\ \text{nm}$$

$$\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}} = \frac{(1)(0.1790\ \text{nm})}{(2)(0.1013\ \text{nm})} = 0.884$$

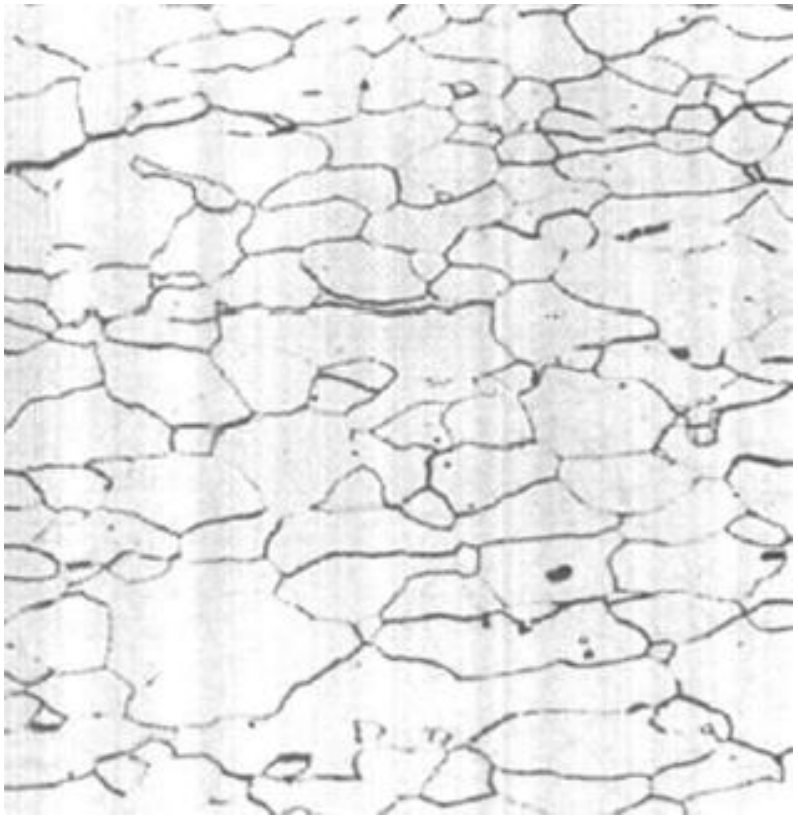
$$\theta = \sin^{-1}(0.884) = 62.13°$$

$$2\theta = (2)(62.13°) = 124.26°$$

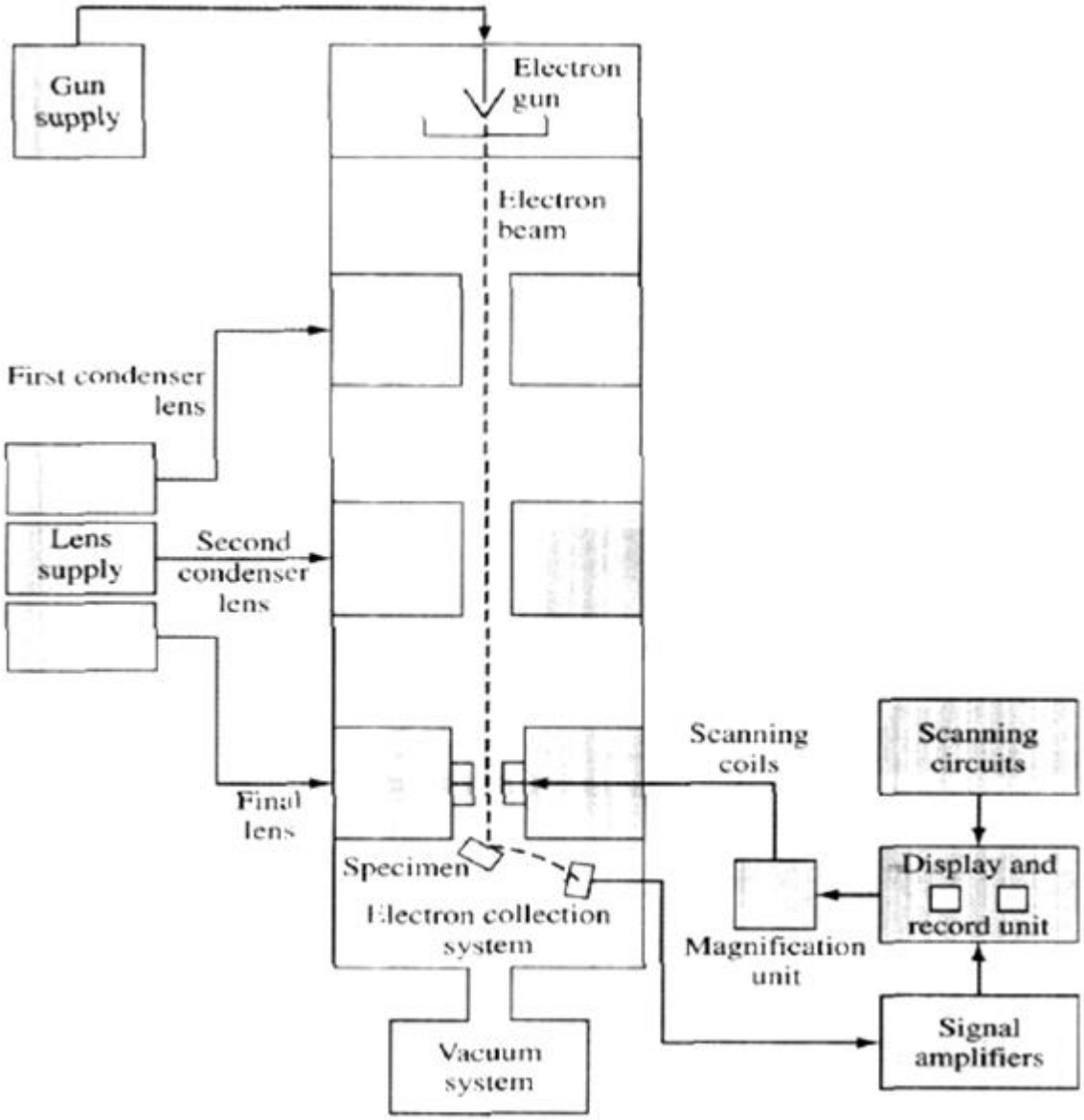
میکروسکوپ نوری



نمونه ای از تصویر میکروسکوپ نوری

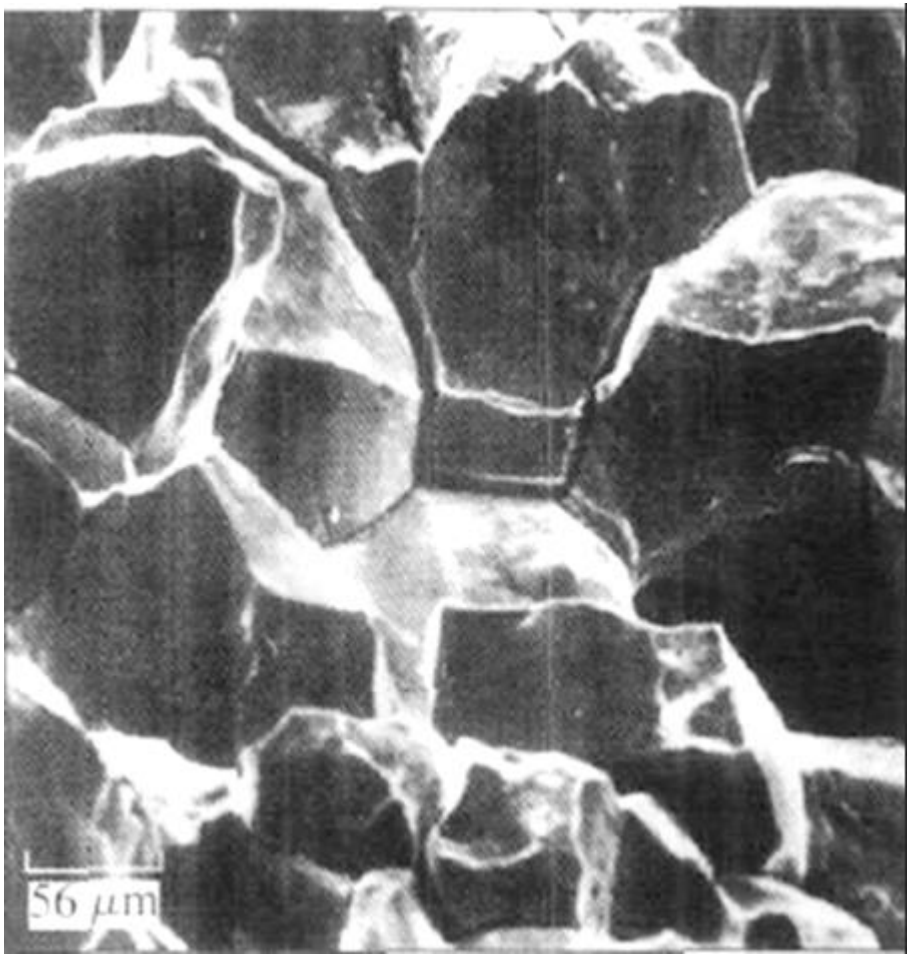


طرز کارمیکروسکوپ الکترونی روبشی

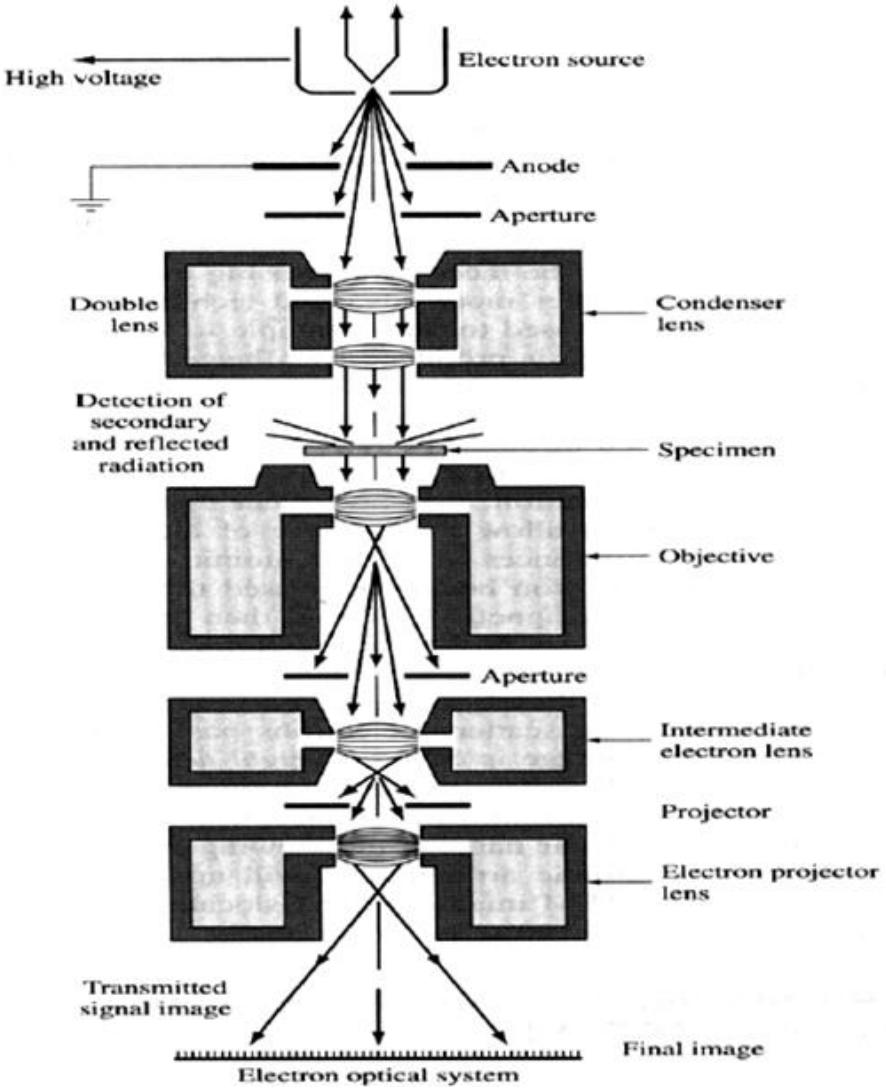


نمونه ای از تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

سطح شکست فولاد ضد زنگ



طرز کارمیکروسکوپ الکترونی عبوری



نمونه ای از تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری

نابجایی های ایجاد شده در آهن خالص بعد از تغییر شکل پلاستیک