

MATERIJALI I

Prof. dr. sc. Loreta Pomenić

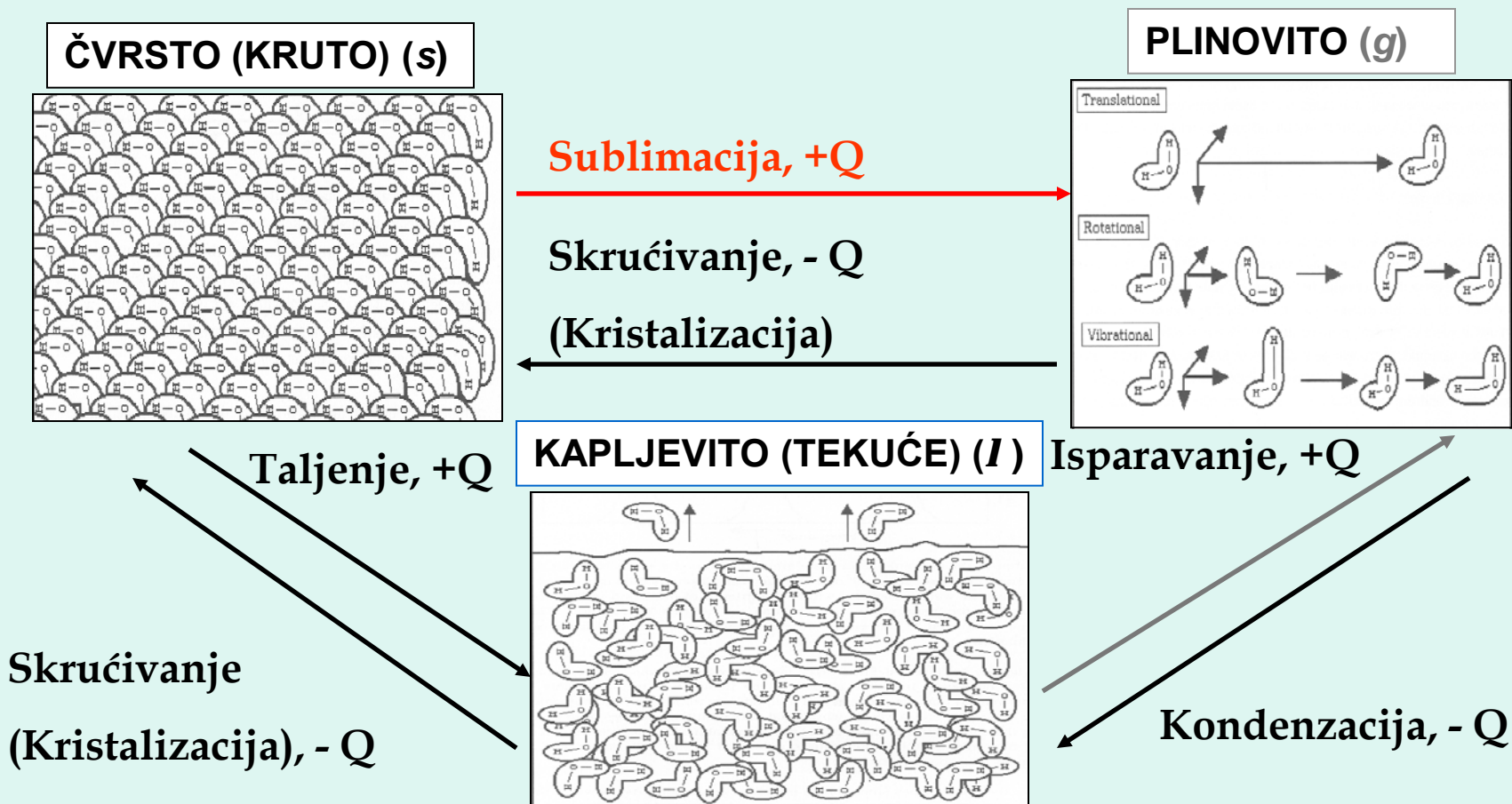
STRUKTURA ČVRSTIH TVARI

KRISTALNA STRUKTURA

AGREGATNA STANJA TVARI

(fizikalane promjene)

(slike: stilizirani prikaz agregatnih stanja vode)



(Q – toplinska energija; + Q - grijanje, - Q - hlađenje)

ČVRSTO (KRUTO) (s)

- mala međusobna udaljenost čestica, privlačne sile vrlo su jake
- čestice samo titraju oko ravnotežnog položaja (ne napuštaju znatno geometrijski raspored)
- čvrste tvari imaju **STALAN OBLIK I VOLUMEN**
- **NESTLAČIVE SU**

KAPLJEVITO (TEKUĆE) (l)

- udaljenost između čestica je veća - privlačne sile su slabije
- čestice relativno lako mijenjaju svoj položaj
- **NEMAJU STALAN OBLIK**
- **IMAJU STALAN VOLUMEN**
- **NESTLAČIVE SU**

PLINOVITO (g)

- udaljenosti između čestica su velike – privlačne sile su zanemarive
- položaj čestica se mijenja u svim smjerovima u prostoru – posuda bilo kojeg oblika potpuno je ispunjena plinom
- **NEMAJU NI STALAN OBLIK NI STALAN VOLUMEN**
- **VOLUMEN OVISI O TLAKU I TEMPERATURI**
- **STLAČIVE SU**

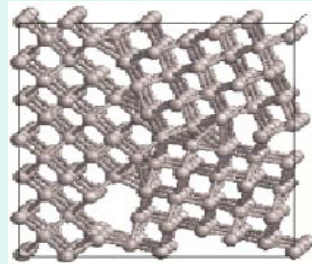
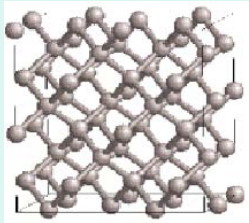
ČVRSTE TVARI

KRISTANE
STRUKTURE

AMORFNE STRUKTURE ili
NEKRISTALNE STRUKTURE

MONOKRISTALNI
MATERIJALI
(pojedinačni kristali)

POLIKRISTALNI
MATERIJALI



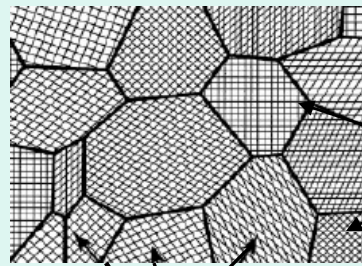
(Potpuno uređen položaj
atoma u cijelom kristalu)

(Potpuno uređen položaj atoma u
segmentima materijala)

(neprepoznatljiv raspored
atoma u materijalu)



Monokristal Si

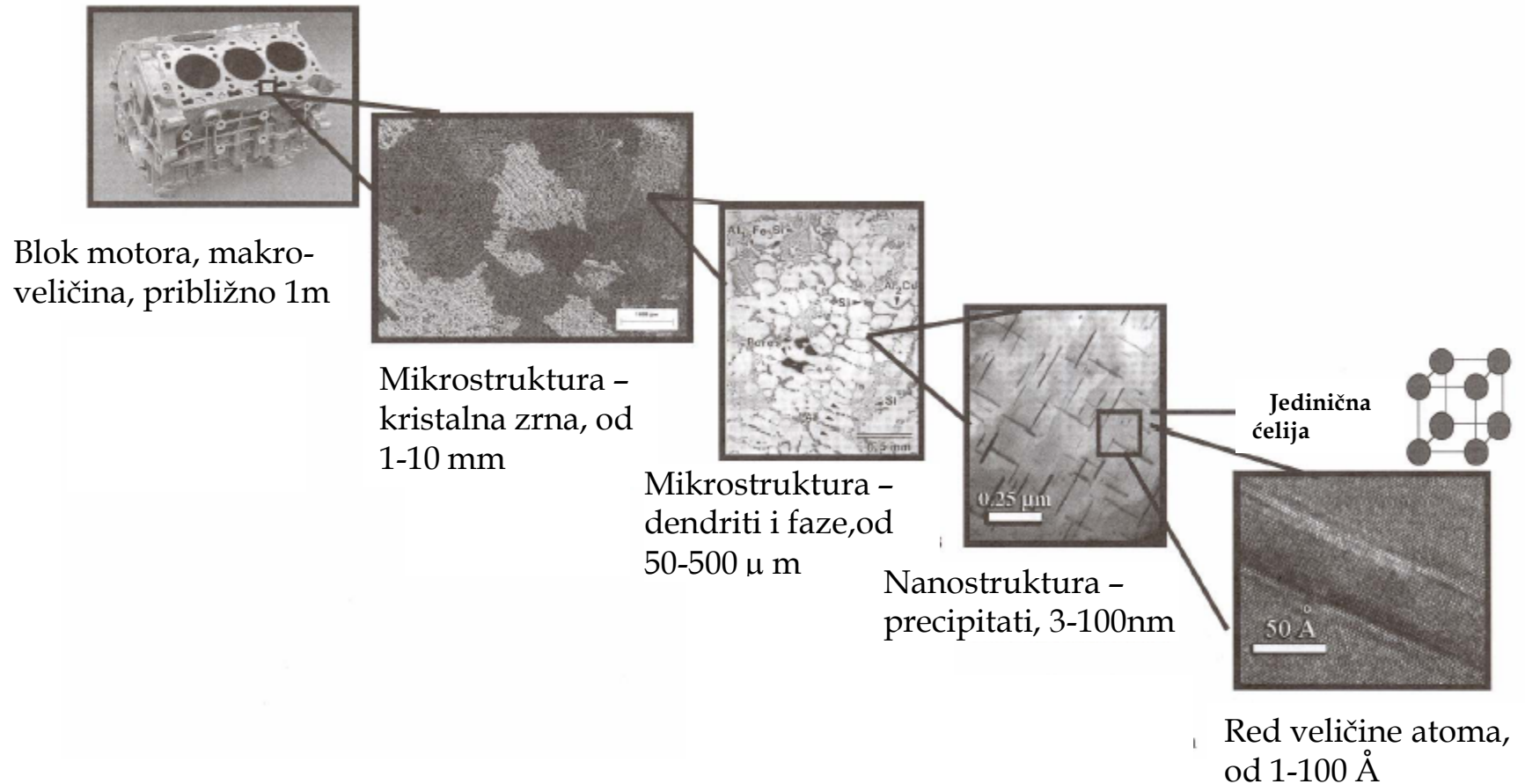


granice
kristalnih zrna

Kristalna zrna

Slika 1. Podjela čvrstih tvari

Zašto nam je važna struktura materijala ?



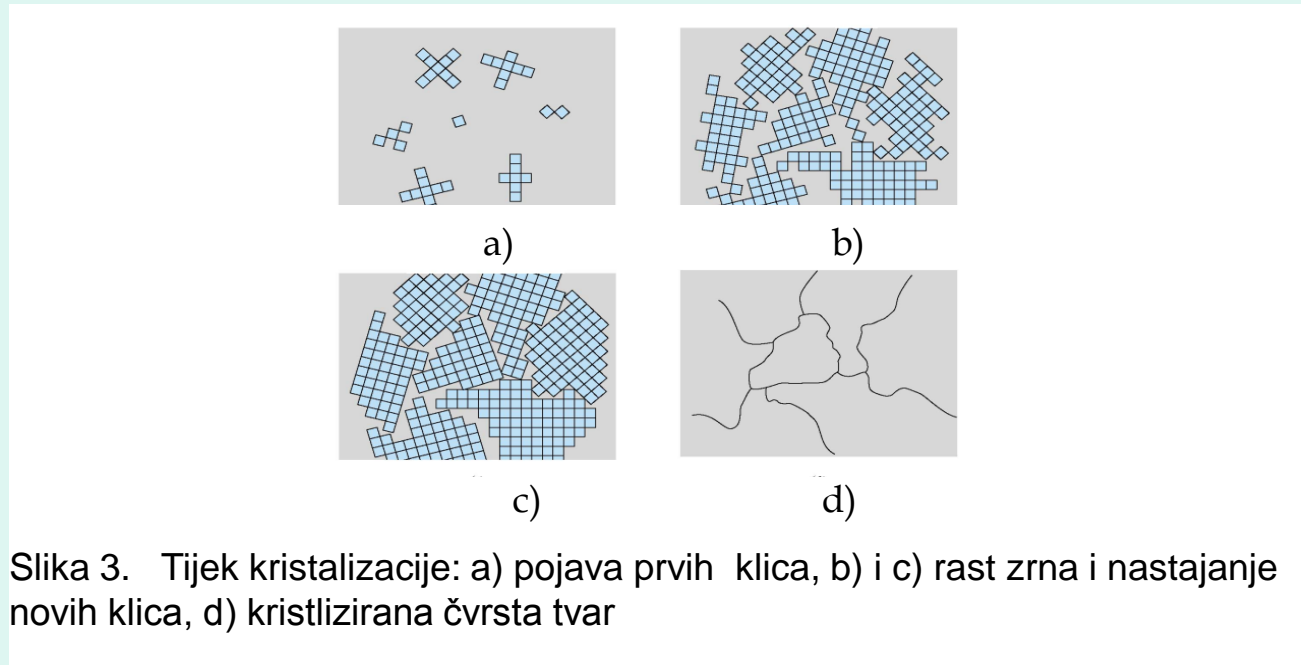
Slika 2. Odnos između strukture i svojstva materijala: o svim strukturnim jedinicama ovise svojstva materijala u konačnoj primjeni (o tome ćemo još učiti!!!)

➤ **KRISTALOGRAFIJA** je znanost o **kristalnoj građi tvari**. Proučava njihov vanjski izgled i unutarnju strukturu. Naziv je iz grčkog jezika *krystallos* = led-prozirni kvarc- gorski kristal (smatralo se da je zaleđena voda) i *graphein* = pisati.

KRISTALIZACIJA METALA – POSTUPAK SKRUĆIVANJA METALA IZ TALJEVINE

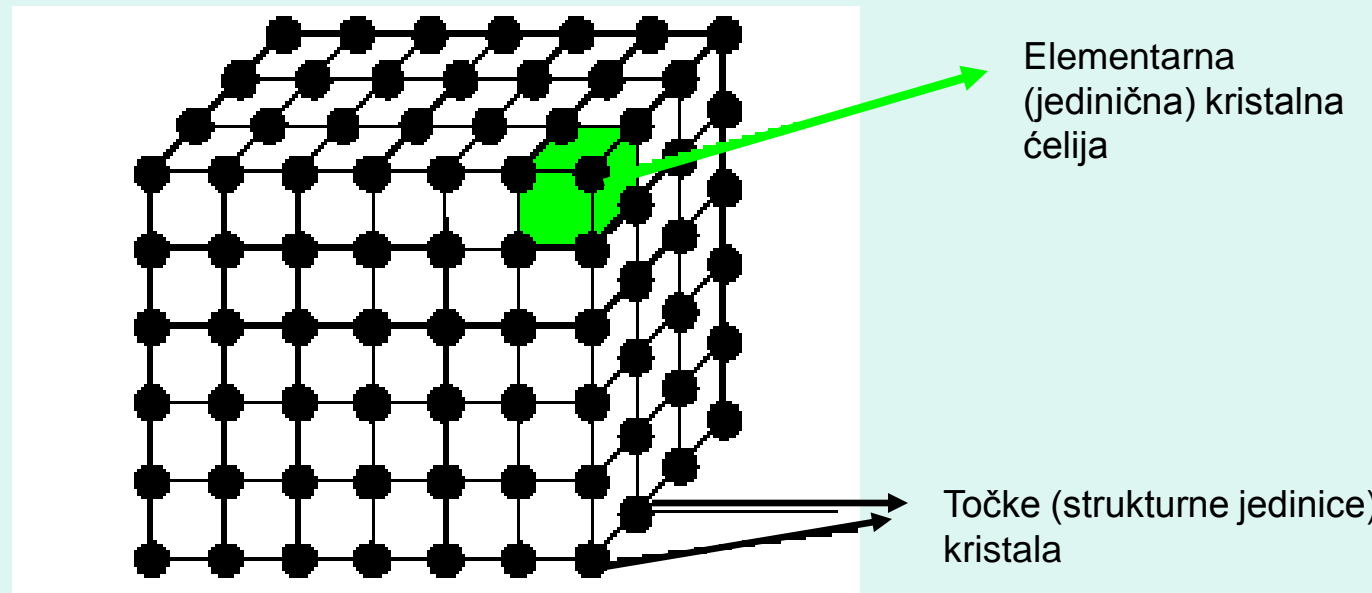
- tijekom kristalizacije mijenja se raspored atoma iz taljevine u kristalnu strukturu
- većina kristaliziranih materijala su **polikristali**, a rijetko **monokristali**
- svako kristalno zrno od susjednog dijeli **kristalna granica**
- kristalizacija započinje **nukleacijom** (početak stvaranja zrna) i **rastom**

Tijek kristalizacije polikristalnih materijala

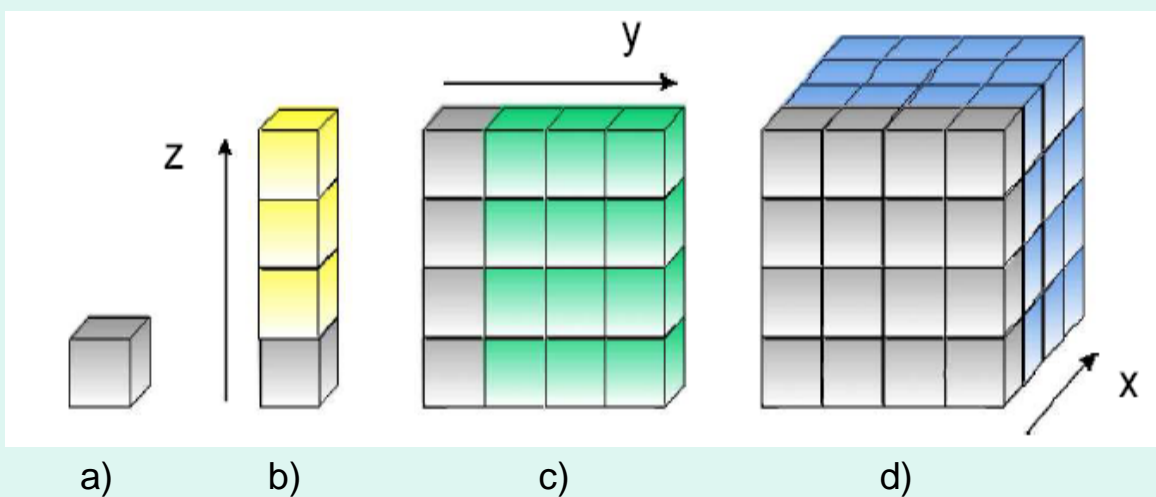


Što su kristali?

- **Kristali su pravilna geometrijska tijela omeđena površinama koje se sijeku na bridovima, a bridovi u kutovima i nastali su procesom kristalizacije.**
- **Kristali se sastoje iz trodimenzionalno pravilno poredanih strukturnih jedinica – atoma, iona ili molekula. Njihov raspored daje im karakteristična svojstva i oblik.**
- **Kristalan struktura neke tvari predstavlja cjelokupni poredak strukturnih jedinica u tzv. prostornoj rešetki.**
- **Jedinična ili elementarna ćelija je najmanji dio prostorne rešetke koji se ponavlja u tri dimenzije i daje cijelu kristalnu rešetku. Sadrži najmanji mogući broj strukturnih jedinica.**
- **Veličina i oblik elementarne ćelije određena je parametrima rešetke (udaljenost između jezgri najbližih susjednih atoma uzduž stranice ćelije – ako su atomi strukturne jedinice) i kutovima koje međusobno zatvaraju stranice ćelije.**
- **Red veličina parametara elementarne kristalne ćelije je u nanometrima ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{ m}$)**



Slika 4. Kristalna rešetka i elementarna ćelija

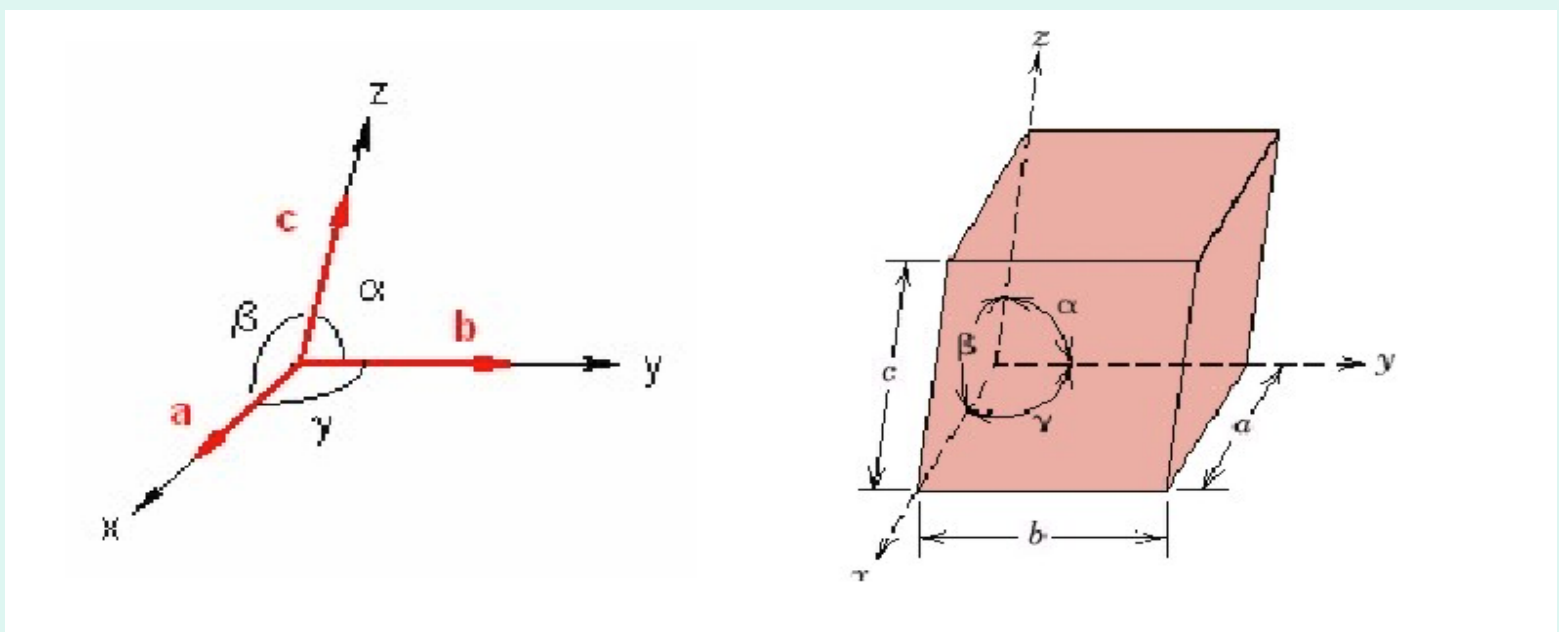


Elementarna ćelija je osnovna “cigla” čijim se slaganjem može izgraditi cijeli kristal.

Slika 5. Nastajanje kristalne strukture iz elementarne ćelije: a) elementarna ćelija, b) ponavljanje uzduž osi z, c) ponavljanje uzduž osi y, d) ponavljanje uzduž osi x

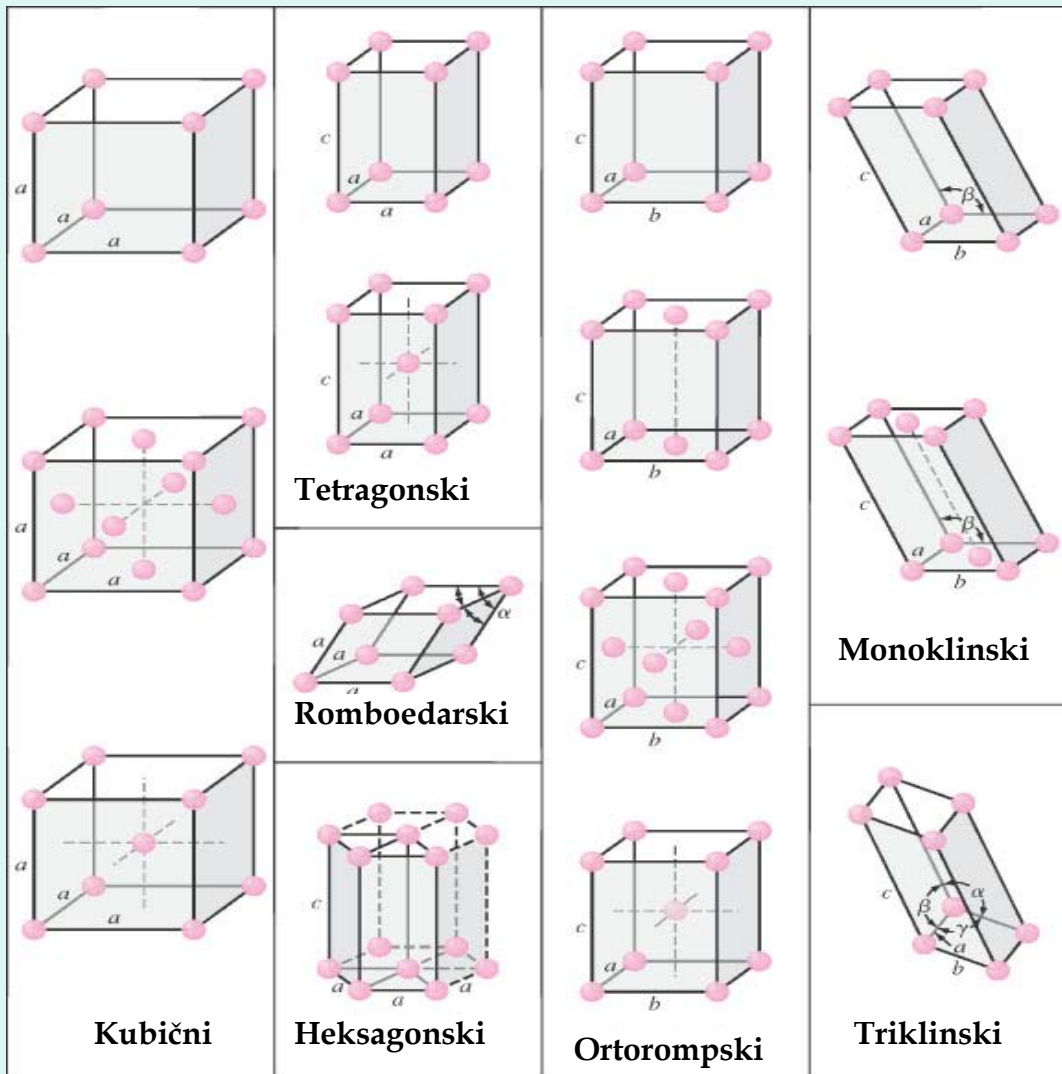
Kristali su s obzirom na strukturu (parametre rešetke i kutove) podijeljeni u kristane sustave.

- Kristalni se sustav opisuje s:
- kristalografskim osima (koordinatne osi): x, y, z
- parametrima rešetke (po kristalografskim osima x, y, z): a, b, c
- kutovima koje međusobno zatvaraju kristalografske osi: α, β, γ .



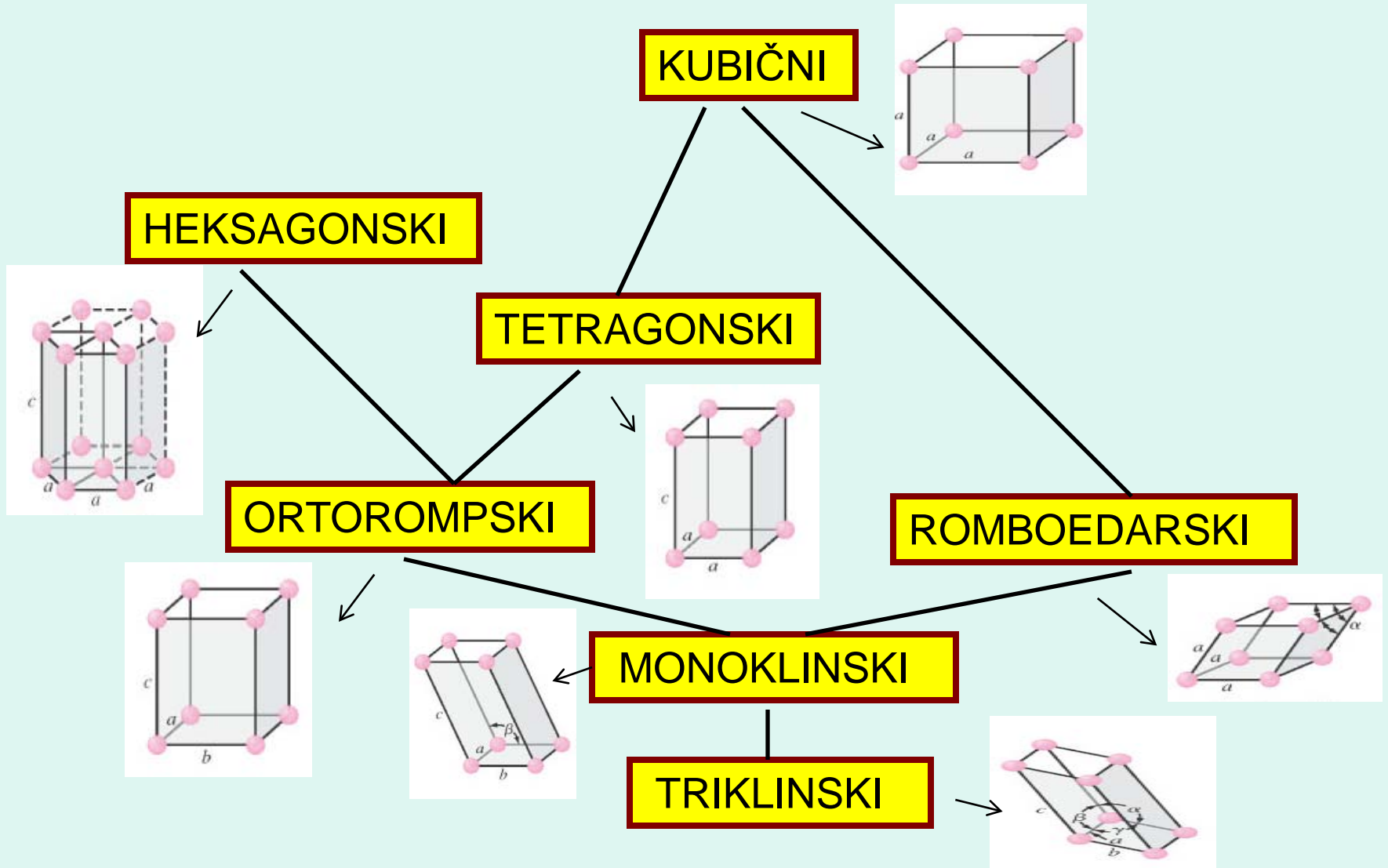
Slika 6. Opis kristalnog sustava

Prema veličini parametara elementarne ćelije a , b i c te kutova α , β , γ one se mogu razvrstati u 7 osnovnih kristalnih sustava s 14 Bravaisovih rešetaka



Slika 7. Prikaz 7 kristalnih sustava i 14 Bravaisovih jediničnih ćelija

KRISTALNI SUSTAVI



Slika 8. Hijerarhijski dijagram 7 kristalnih sustava s obzirom na njihove elemente simetrije

Tablica 1. Osnovni kristalni sustavi

Sustav	Broj osi	Parametri rešetke	Kutovi između osi	Primjeri
Triklinski	3	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (plavi kamen)
Monoklinski	3	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (gips)
Ortorompski	3	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Fe_3C , Ga
Tetragonski	3	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	TiO_2
Kubični	3	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Cu, Fe, Al, Ni, ...
Heksagonski	4	$a_1 = a_2 = a_3 \neq c$	$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 120^\circ; \gamma = 90^\circ$	Zn, Cd, Mg, Ti, Be, SiO_2 , H_2O
Romboedarski	3	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	As, Sb, Bi

KRISTALANA STRUKTURA METALA

➤ Većina metala (oko 90%) kristalizira u **KUBIČNOM** i **HEKSAGONSKOM SUSTAVU** u tri guste slagaline (dvije u kubičnom sustavu i jedna u heksagonskom sustavu):

KUBIČNI SUSTAV

➤ **PROSTORNO CENTRIRANA KUBIČNA REŠETKA (BCC**-engl. body-centered cubic)

➤ **PLOŠNO CENTRIRANA KUBIČNA REŠETKA (FCC** – engl. face-centered cubic)

HEKSAGONSKI SUSTAV

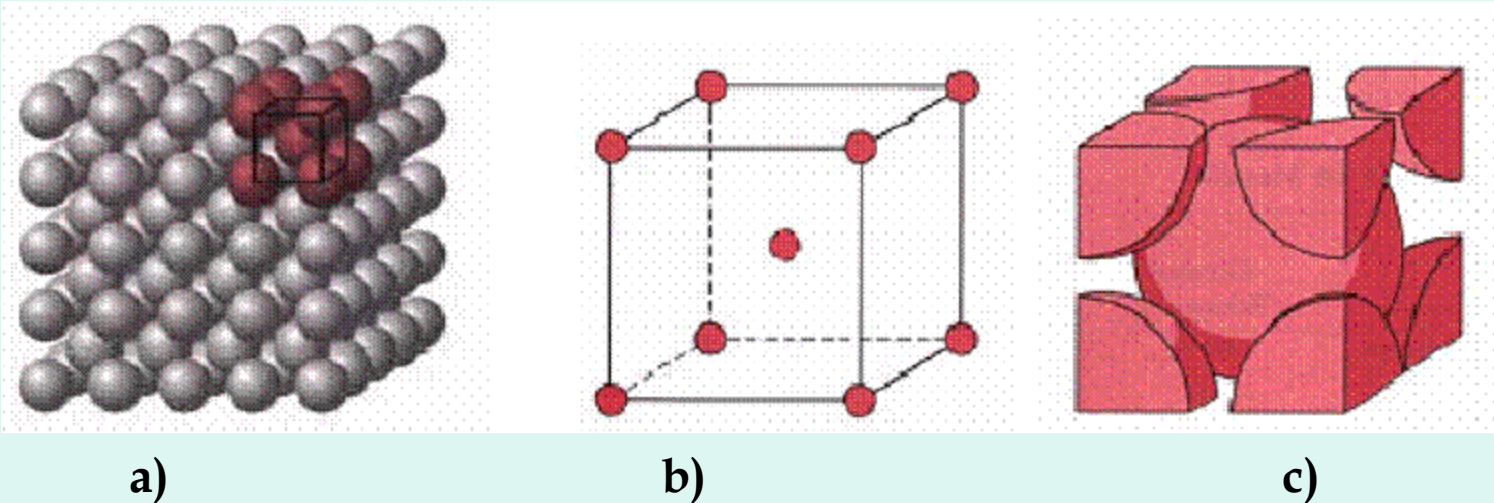
➤ **GUSTO SLAGANA (pakirana) HEKSAGONSKA REŠETKA (HCP** – engl. hexagonal close- packed)

Elementi simetrije

- kristalografske osi: x, y, z
- parametri rešetke: a, b, c
- kutovi između kristalografskih osi: α, β, γ
- pripadajući broj atoma (PBA) – broj atoma koji pripada jednoj jlementarnoj ćeliji
- koordinacijski broj (KB) – broj najbližih susjednih atoma
- Faktor gustoće slaganja (FGSA) – pokazuje iskorištenost prostora kojim atomi raspolažu u određenom kristalnom sustavu

KUBIČNI KRISTALNI SUSTAV

1. Prostorno centrirana kubična rešetka (BCC)



Slika 9. Shematski prikaz prostorno centrirane jedinične kubične rešetke (BCC): a) u kristalu, b) prostorni raspored atoma, c) pripadajući broj atoma (PBA)

Elementi simetrije za prostorno centriranu (BCC) kubičnu rešetku

➤ kristalografske osi: x, y, z

➤ parametri rešetke: $a = b = c$

➤ kutovi između kristalografskih osi: $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

➤ pripadajući broj atoma (PBA) – broj atoma koji pripada jednoj jediničnoj ćeliji:

8 (atoma na vrhovima kocke) · 1/8 (svakog atoma na vrhu pripada jediničnoj ćeliji)
+ 1 (atom u sredini jedinične ćelije) = 2 atoma

➤ koordinacijski broj (KB) – broj najbližih susjednih atoma: 8

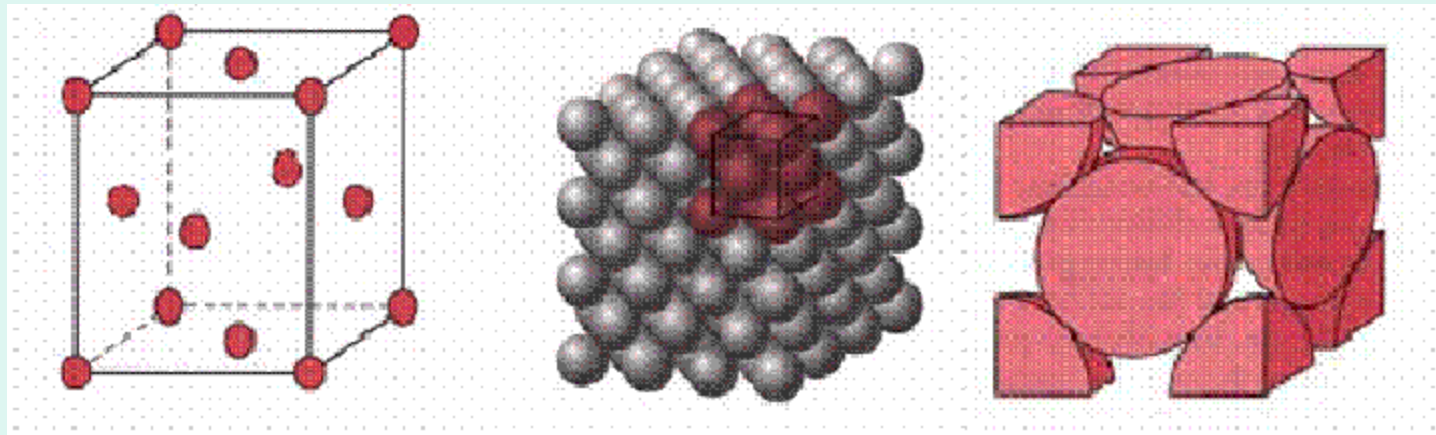
Faktor gustoće slaganja (FGSA) – pokazuje iskorištenost prostora kojim atomi raspolažu u određenom kristalnom sustavu: 68 %

➤ Volumen slobodnog prostora: 32 %

Metali koji kristaliziraju u BCC: Cr, Mo, W, α -Fe, Nb, V, Na, K

➤ Karakteristika ovih metala je da su otporni na djelovanje vanjske sile

2. PLOŠNO CENTRIRANA KUBIČNA REŠETKA (FCC)



a)

b)

c)

Slika 10. Shematski prikaz plošno centrirane jedinične kubične rešetke (FCC): a) prostorni raspored atoma, b) u kristalu, c) pripadajući broj atoma (PBA)

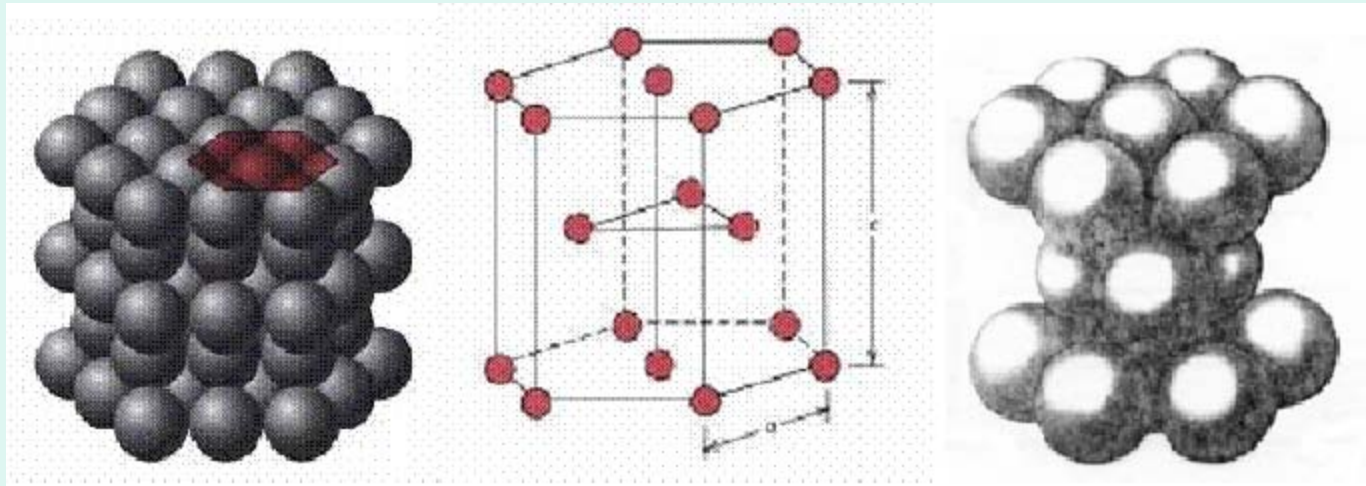
Elementi simetrije za plošno centriranu (FCC) kubičnu rešetku

- kristalografske osi: x, y, z prostorni raspored atoma
 - parametri rešetke: $a = b = c$
 - kutovi između kristalografskih osi: $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
 - pripadajući broj atoma (PBA) – broj atoma koji pripada jednoj jediničnoj ćeliji:
8 (atoma na vrhovima kocke) \cdot $1/8$ (svakog atoma na vrhu pripada jediničnoj ćeliji) + $6 \cdot 1/2$ (svakog atoma u sredini ploha jedinične ćelije) = 4 atoma
 - koordinacijski broj (KB) – broj najbližih susjednih atoma: 12
- Faktor gustoće slaganja (FGSA) – pokazuje iskorištenost prostora kojim atomi raspoložu u određenom kristalnom sustavu: 74%
- Volumen slobodnog prostora: 26%

Metali koji kristaliziraju u FCC: Al, Cu, Ag, Au, γ - Fe, Pb, Ni, Pt

- Karakteristika ovih metala je da su lako plastično deformabilni

HEKSAGONSKI KRISTALNI SUSTAV



a)

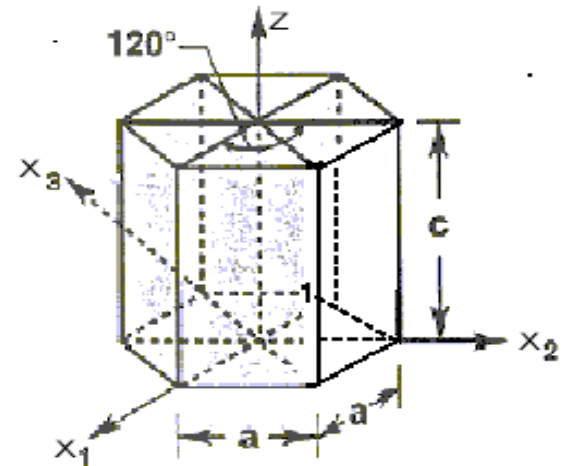
b)

c)

Slika 11. Shematski prikaz jedinične gusto slagane heksagonske rešetke (HCP): a) u kristalu, b) prostorni raspored atoma (1), c) prostorni raspored atoma (2)

Elementi simetrije za gusto slagano heksagonsku rešetku (HCP)

- kristalografske osi: x_1, x_2, x_3, z
- parametri rešetke: $a_1 = a_2 = a_3 \neq c$
- kutovi između kristalografskih osi: $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$



- pripadajući broj atoma (PBA) – broj atoma koji pripada jednoj jediničnoj ćeliji:
12 (atoma na vrhovima ćelije) \cdot 1/6 (svakog atoma na vrhu pripada jediničnoj ćeliji) + 2 \cdot 1/2 (svakog atoma u sredini ploha baze jedinične ćelije) + 3 atoma u sredini jedinične ćelije = 6 atoma
- koordinacijski broj (KB) – broj najbližih susjednih atoma: 12
- Faktor gustoće slaganja (FGSA) – pokazuje iskorištenost prostora kojim atomi raspolažu u određenom kristalnom sustavu: 74%
- Volumen slobodnog prostora: 26%

Metali koji kristaliziraju u HCP : Ti, Zn, Mg, Be, Co, Zr, Cd

- Karakteristika ovih metala je da se lako raslojavaju po slojevima (kalavi su)

TEORIJSKA GUSTOĆA, ρ

- Gustoća = masa / volumen
- masa = broj atoma u kristalnoj rešetki · masa svakog atoma
- masa svakog atoma = atomska masa / Avogadrov broj

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

Broj atoma / rešetki → n

Atomska masa (g/mol) → A

Volumen rešetke (cm³/ rešetki) → V_C

Avogadrov broj (6.023 · 10²³ atoma /mol) → N_A

Primjer za bakar, Cu:

- broj atoma u rešetki (kristalna struktura Cu): FCC (4 atoma u rešetki)
- atomska masa Cu = 63.55 g/mol (1 amu = 1 g/mol)
- polumjer atoma Cu: $R = 0.128 \text{ nm}$ (1 nm = 10^{-7} cm)
- $V_c = a^3$; za FCC, $a = 4R / \sqrt{2}$; $V_c = 4.75 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$

Rezultat: teorijska gustoća bakra, $\rho_{\text{Cu}} = 8.89 \text{ g/cm}^3$

stvarna, eksperimentalna gustoća bakra, $\rho_{\text{Cu}} = 8.94 \text{ g/cm}^3$

USPOREDBA GUSTOĆE RAZLIČITIH MATERIJALA

ρ metala $>$ ρ keramika $>$ ρ polimera

Zašto?

METALI

- gusto slaganje atoma
- metalna veza
- velika atomska masa

KERAMIKE

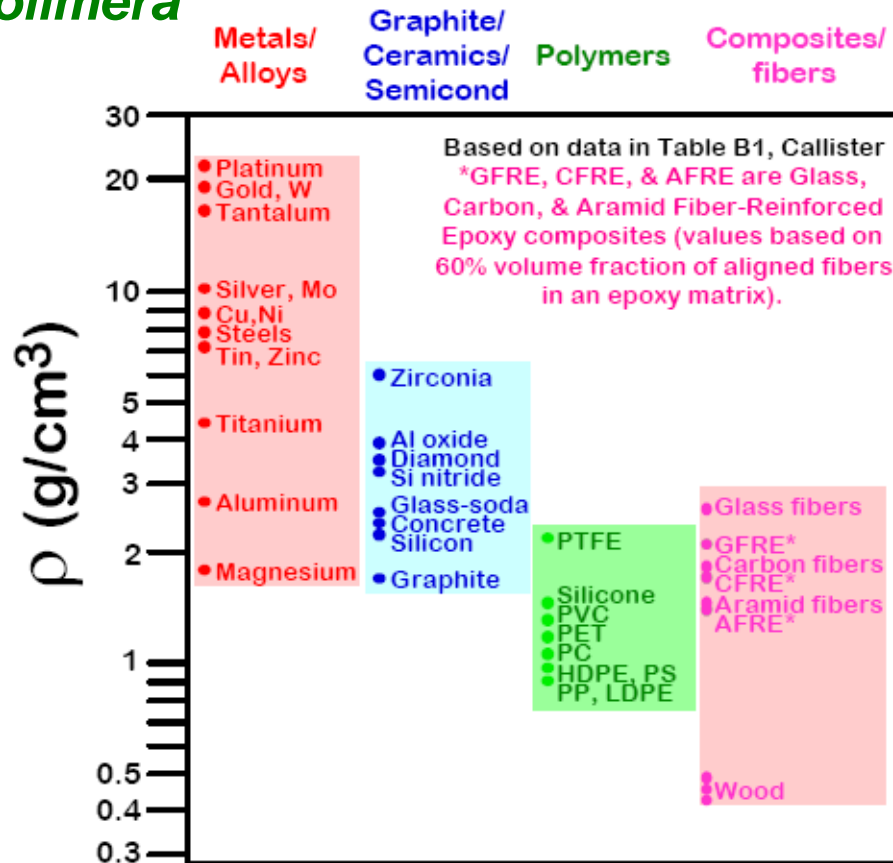
- manja gustoća slaganja
- kovalentna veza / ionska veza
- nešto lakši kemijski elementi

POLIMERI

- loše slagani (često amorfni)
- kovalentana veza
- lakši elementi (C, H, N, O)

KOMPOZITI

- srednje vrijednosti



ALOTROPIJA I POLIMORFIJA

➤ **Alotropija** (gr. *allos* = drugi i *tropos* = način) – Berzellius je dao ime za tvari koje postoje u različitim modifikacijama; različiti oblici nazivaju se alotropi

Primjeri za alotropiju:

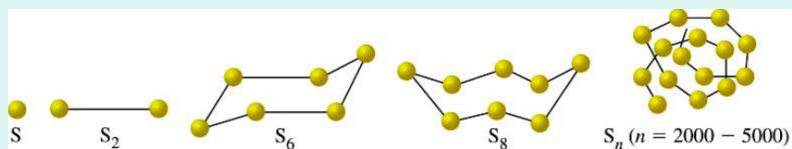
- sumpor – S_2 , S_6 , S_8 , S_n

- kisik – O_2 i O_3

- ugljik – dijamant, grafit, fulereni

➤ **Polimorfija** (gr. *poly* = mnogo i *morphos* = oblik) – elementarne tvari ili tvari koje imaju višestruko različite kristalne strukture

ALOTROPSKE MODIFIKACIJE I POLIMORFIJA NEKIH KEMIJSKIH ELEMENATA



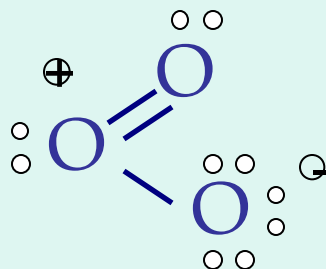
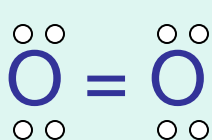
Slika 12. Alotropske modifikacije sumpora



a) Rompski sustav

b) Monoklinski sustav

Slika 13. Polimorfija sumpora: a) Rompski sustav, b) Monoklinski sustav; $\alpha = \beta$ na $95.5\text{ }^{\circ}\text{C}$

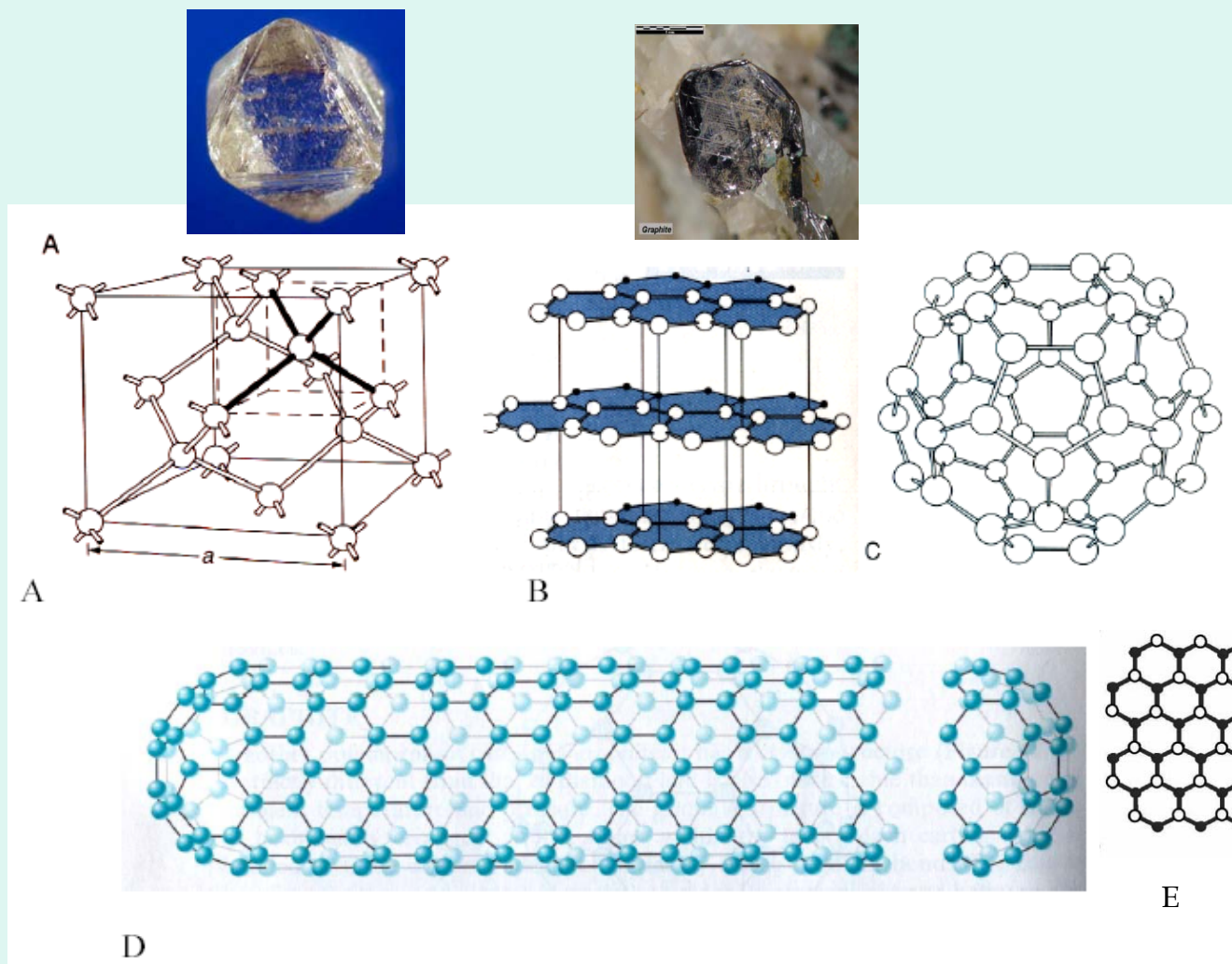


a) Kisik, O_2

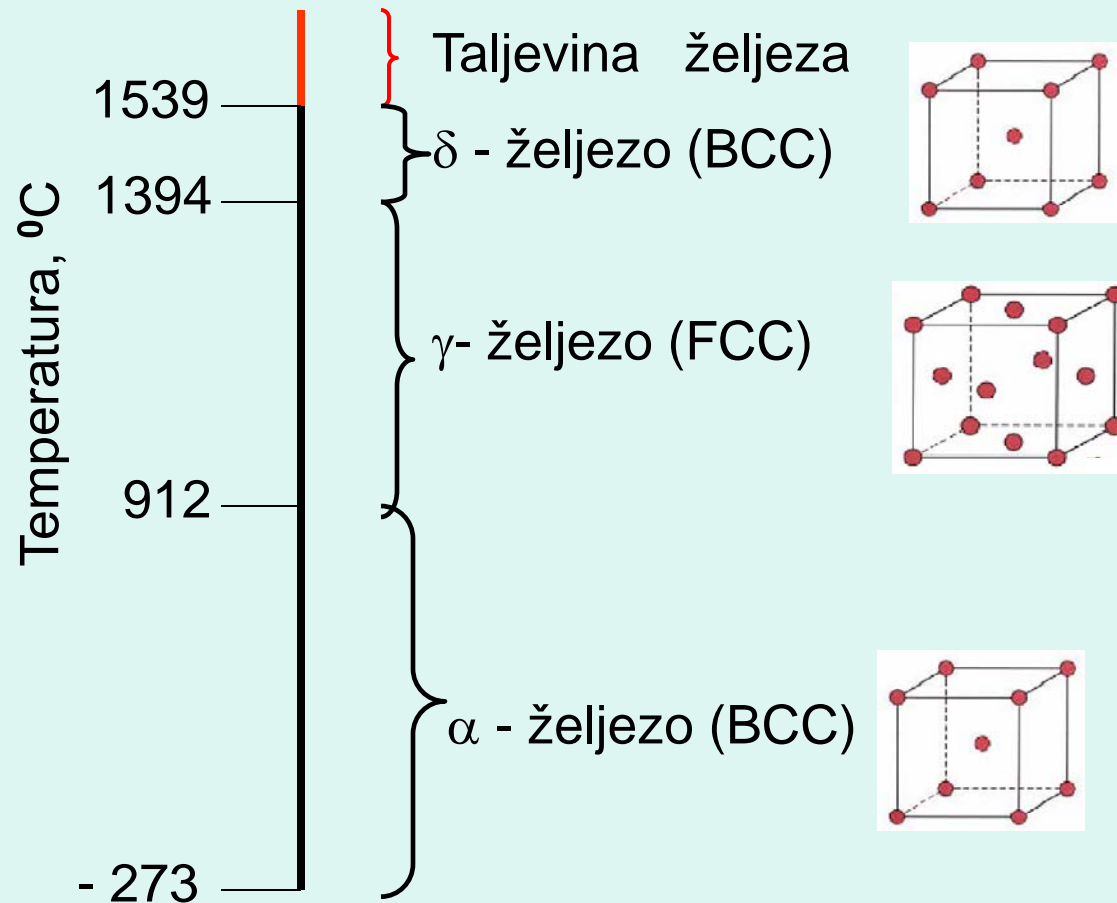
b) Kisik, O_3 ; ozon

Slika 14. Alotropske modifikacije kisika:

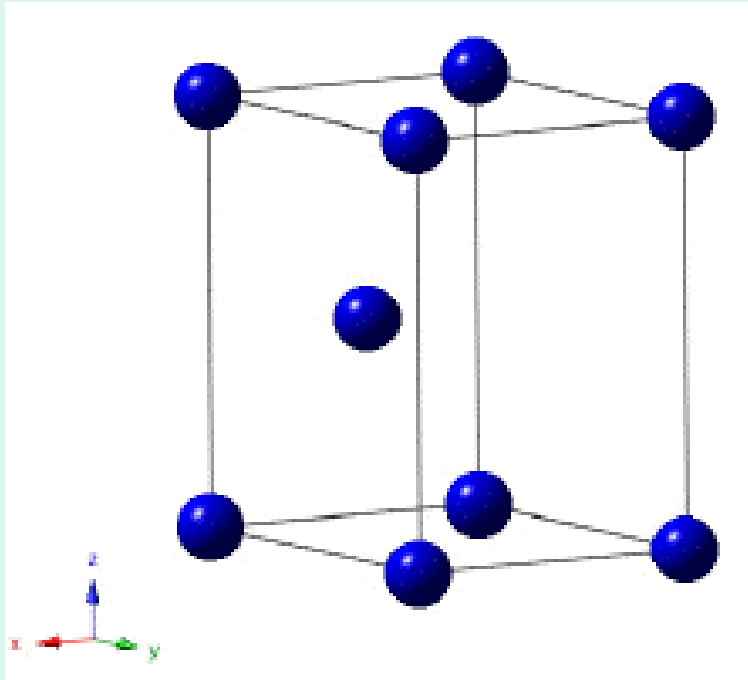
a) Dvoatomaran kisik, b) Troatomaran kisik (ozon) - jedna od rezonantnih elektronskih struktura



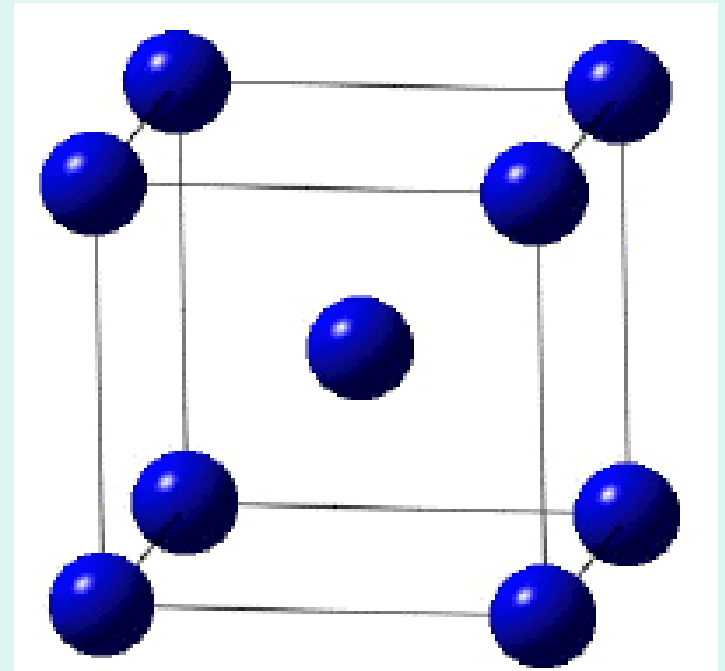
Slika 15. **Polimorfija ugljika:** *Prirodne modifikacije* - A) dijamant (kubični sustav), B) grafit (heksagonski sustav); *Sintetske modifikacije:* C) buckminsterfuleren, D) nano cjevčica, E) grafen (dvodimenzijaska struktura ugljika)



Slika 16. Alotropske modifikacije (polimorfija) čistog željeza, Fe



a) α - Ti



b) β - Ti

Slika 17. Alotropske modifikacije (polimorfija) čistog titanija, Ti: a) na sobnoj temperaturi Ti kristalizira u gusto slaganoj heksagonskoj rešetki ($1/3$ heksagonske rešetke), b) BCC rešetka čistog Ti na oko $980\text{ }^{\circ}\text{C}$