

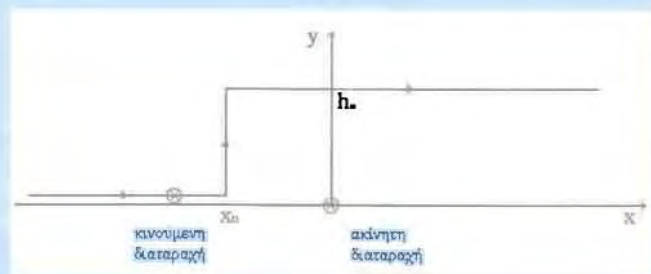
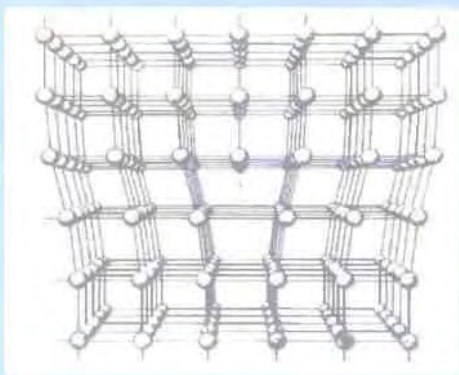


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕ ΘΕΜΑ:

**ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΘΕΩΡΗΣΗ ΤΩΝ ΕΞΑΡΜΩΣΕΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ
ΕΝΑΡΞΗ ΚΟΠΩΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ**



ΕΠΙΜΕΛΕΙΑ: ΠΑΠΑΔΑΚΗ ΕΙΡΗΝΗ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

ΓΙΑΝΝΑΚΟΠΟΥΛΟΣ ΑΝΤΩΝΙΟΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)

ΖΟΥΠΙΑΣ ΑΝΔΡΕΑΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)

ΚΑΡΑΚΑΣΙΔΗΣ ΘΕΟΔΩΡΟΣ

ΙΟΥΝΙΟΣ 2010



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ & ΚΕΝΤΡΟ ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»

Αριθ. Εισ.: 8692/1
Ημερ. Εισ.: 20-07-2010
Δωρεά: Συγγραφέα
Ταξινόητικός Κωδικός: ΠΤ – ΠΜ
2010
ΠΑΠ

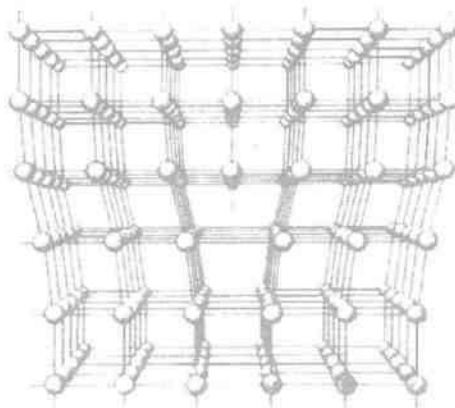
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. Εισαγωγή.....	2
2. Κρυσταλλικές ατέλειες.....	5
3. Κόπωση μετάλλων.....	16
4. Βασικές αρχές της θερμοδυναμικής.....	29
5. Αλλαγή φάσης.....	39
6. Το μοντέλο Ising.....	46
7. Μελέτη μιας οικογένειας διαταραχών σε μια διάσταση.....	52
7.1. Υπολογισμός σημαντικών μεγεθών.....	53
7.2. Κανονικοποιημένα διαγράμματα.....	60
7.3. Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων.....	74
8. Διαταραχές ελίκωσης με δυνατότητα κίνησης.....	75
9. Επιβεβαίωση μέσω επιστημονικών εργασιών.....	84
10. Παρατήρηση των διαταραχών.....	86
11. Συμπεράσματα και προτάσεις για το μέλλον.....	88
12. Βιβλιογραφία.....	90

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το θέμα της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της συμπεριφοράς των κρυσταλλικών ατελειών στην περίπτωση που το υλικό υπόκειται σε κόπωση. Οι πρώτες ενότητες (2-6 σύμφωνα με τον πίνακα περιεχομένων) έχουν περισσότερο βοηθητικό ρόλο καθώς παραθέτονται οι απαραίτητες θεμελιώδεις γνώσεις για την περαιτέρω ανάπτυξη και επεξήγηση του θέματος στις επόμενες ενότητες.

Ίσως το πιο σημαντικό είναι η κατανόηση των κρυσταλλικών ατελειών (dislocations), αφού αποτελούν το κύριο αντικείμενο μελέτης μας. Είναι οι ανωμαλίες στην δομή κρυσταλλικών υλικών όπως τα μέταλλα, οι οποίες παίζουν καθοριστικό ρόλο στην διαμόρφωση των ιδιοτήτων και κυρίως στον τρόπο παραμόρφωσης τους. Δεν είναι τυχαίο που έχουν χαρακτηριστεί ως οι “φορείς” της πλαστικής παραμόρφωσης. Στο αντίστοιχο κεφάλαιο περιγράφονται αναλυτικά οι τρεις κατηγορίες (γραμμικές, ελίκωσης και μικτές), τα χαρακτηριστικά τους, τα πεδία τάσεων και παραμορφώσεων που δημιουργούν, η ενεργειακή τους κατάσταση κ.α. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι διάφοροι τρόποι κίνησης τους: η ολίσθηση σε επίπεδα (slip) υπό διατμητική φόρτιση, η αλλαγή επιπέδων ολίσθησης (cross slip) που είναι ιδιότητα μόνο των διαταραχών ελίκωσης και τέλος η αναρρίχηση των γραμμικών διαταραχών (dislocation climb).

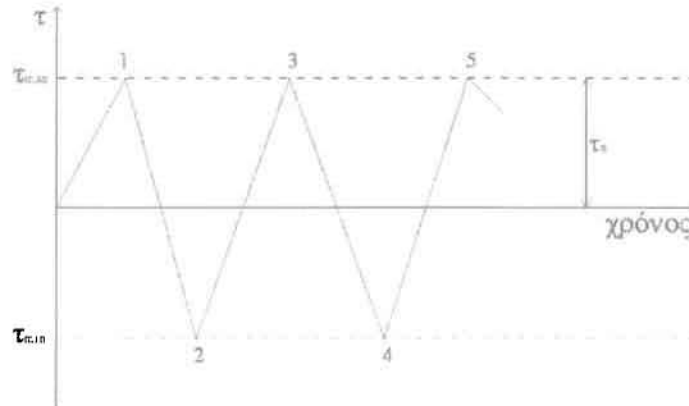


Εικόνα 1.1: Κρύσταλλος με μια γραμμική διαταραχή (το επιπλέον επίπεδο ατόμων που παρεμβάλεται)

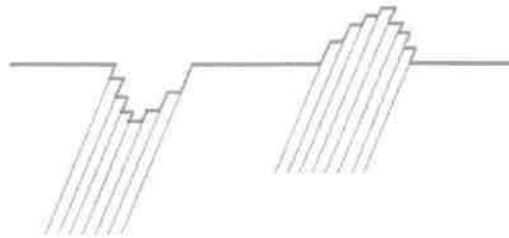
[http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_ge/kap_5/illustr/dislocation_3dim.jpg]

Μας ενδιαφέρει η συμπεριφορά των ατελειών όταν υπόκεινται σε κόπωση, για αυτό και κρίνεται απαραίτητη η συνοπτική περιγραφή του φαινομένου αυτού, όπου η φόρτιση είναι εναλλασσόμενη και όχι στατική. Μια βασική απλοποιητική παραδοχή στην εργασία αυτή, είναι ότι η μέση επιβαλλόμενη τάση είναι ίση με το μηδέν, δηλαδή η φόρτιση έχει μορφή όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 1.2. Στην πραγματικότητα βέβαια τέτοιες φορτίσεις έχουν μεταβαλλόμενο πλάτος. Σε κάθε περίπτωση πάντως, το χαρακτηριστικό αποτέλεσμα είναι η συσσώρευση τοπικής πλαστικής παραμόρφωσης και η ανάπτυξη ρωγμών μέχρι την τελική αστοχία. Υπάρχουν δυο μεθοδολογίες ανάλυσης, μια θεωρώντας ότι δεν υπάρχουν ρωγμές στο υλικό μας και η δεύτερη που δέχεται την ύπαρξη προϋπάρχουσων ρωγμών, η οποία όμως αποτελεί αντικείμενο της μηχανικής των θραύσεων και άρα δεν εξετάζεται στην παρούσα εργασία. Ένας από τους πιο σημαντικούς παράγοντες που καθορίζουν την συμπεριφορά σε κόπωση είναι η κατάσταση των διαταραχών στο κρυσταλλικό πλέγμα, καθώς υπάρχουν περιοχές στις επιφάνειες των μετάλλων που ονομάζονται

«επίμονες ζώνες ολίσθησης» και είναι ουσιαστικά οι περιοχές που συσσωρεύεται η παραμόρφωση. Εκεί οι διαταραχές μπορούν να κινούνται με μεγάλη ευκολία και δημιουργούνται «βαθμίδες ολίσθησης» που με την κυκλική φόρτιση σχηματίζουν χαρακτηριστικές μορφές ενδολισθήσεων και εξολισθήσεων στην επιφάνεια, από όπου τελικά ξεκινούν πολλές ρωγμές.



Εικόνα 1.2: Κυκλική φόρτιση με πλάτος τάσης τ_0 , μέση τιμή ίση με το μηδέν και ακραίες τιμές τ_{max} και τ_{min} .



Εικόνα 1.3: Οι ενδολισθήσεις και εξολισθήσεις στην επιφάνεια κάποιου μετάλλου.

Η ομάδα των υπό εξέταση διαταραχών πρέπει να πάρει μια συγκεκριμένη μορφή για να μπορέσουμε να την επεξεργαστούμε και έτσι στραφήκαμε στο μοντέλο του Ising, ένα από τα πιο βασικά μαθηματικά μοντέλα της στατιστικής μηχανικής. Περιορίζοντας τις χωρικές συνθήκες σε μία μόνο διάσταση, έγινε η αναλογία του μοντέλου αυτού, που απαρτίζεται από σπιν δηλαδή μονάδες που βρίσκονται σε καθορισμένες θέσεις (ανάλογα τις διαστάσεις) και έχουν δυνατότητα αλλαγής του κατακόρυφου προσανατολισμού τους (σαν βελάκια - μπορούν να δείχνουν προς τα πάνω ή προς τα κάτω), με μια «σειρά» διαταραχών. Οι «αντικαταστάσεις» που έγιναν και επέτρεψαν την αναλογία αυτή παρουσιάζονται στον πίνακα 1.4. Εκτός από την περιγραφή των βασικών μεγεθών που περιγράφουν το σύστημα αυτό, είναι απαραίτητη η εξέταση των συνθηκών για τις οποίες έχουμε αλλαγή φάσης του μοντέλου, καθώς αποτελεί υπόδειγμα των αλλαγών κατάστασης «τάξης»-«αταξίας». Για αυτό το λόγο υπάρχει ένα σύντομο κεφάλαιο περιγραφής του τι σημαίνει αλλαγή φάσης γενικότερα.

	<u>Μοντέλο Ising</u>	<u>Παρόν μοντέλο</u>
Μονάδα	Σπιν	Διαταραχή
Τελεστής ιδιοπεριστροφής	z συνιστώσα του σπιν	Διάνυσμα Burger
Εξωτερικές επιβαλλόμενες συνθήκες	Μαγνητικό πεδίο	Διατμητική εναλλασόμενη φόρτιση
Κρίσιμο σημείο για:	Αλλαγή φάσης	Αλλαγή επιπέδου ολίσθησης

Πίνακας 1.4: Οι αντιστοιχίες μεταξύ του μοντέλου του Ising και του μοντέλου που αναπτύσσεται στην παρούσα εργασία.

Βασιζόμενοι στο μονοδιάστατο μοντέλο μας εξετάζουμε την θερμοδυναμική συμπεριφορά του. Έχοντας αναπτύξει σε ικανοποιητικό βαθμό τις βασικές θερμοδυναμικές αρχές στο ομόνυμο κεφάλαιο, βρίσκουμε αρχικά τις αναλυτικές εκφράσεις σημαντικών θερμοδυναμικών μεγεθών για την συμπεριφορά των τελικά οργανωμένων διατάξεων των διαταραχών σε θερμοδυναμική ισορροπία και στην συνέχεια κατασκευάζουμε τις κανονικοποιημένες καμπύλες (master curves) τους. Χαρακτηριστικό παράδειγμα που αποδεικνύει την αξία της θερμοδυναμικής μελέτης είναι ότι η φόρτιση προκαλεί αναδιάταξη των ατελειών, η τυχειότητα των οποίων δημιουργεί εντροπία στο υλικό μας, καθώς και το γεγονός ότι η πυκνότητα και η κατανομή τους μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα εξαρτάται από τις θερμοδυναμικές διαδικασίες που έχει υποστεί στο παρελθόν. Στόχος είναι η επαλήθευση και επιβεβαίωση των θερμοδυναμικών κανόνων όπως έχουν ορισθεί μακροσκοπικά, στο μικροσκοπικό αυτό επίπεδο εξέτασης. Επιχειρείται δηλαδή μια σύνδεση – συμφωνία του μακρόκοσμου με τον μικρόκοσμο.

Το επόμενο κεφάλαιο έχει ως θέμα του την ιδιαίτερη περίπτωση κίνησης κατά την οποία πραγματοποιείται αλλαγή επιπέδου ολίσθησης, μια ιδιότητα που έχουν μόνο οι διαταραχές ελίκωσης, υπό συνθήκες σταθερής εξωτερικής φόρτισης (κόπωση όπου η μέση τάση είναι μηδενική). Η προσέγγιση είναι στοχαστική, καθώς δεχόμαστε ότι κάθε μέγεθος έχει μια μέση τιμή σε σχέση με τον χρόνο και μια διακύμανση γύρω από αυτήν την μέση τιμή. Η προσπάθεια επικεντρώνεται στην έκφραση του ρυθμού της διατμητικής παραμόρφωσης για το κρίσιμο σημείο στο οποίο πραγματοποιείται η αλλαγή επιπέδου ολίσθησης λόγω της φόρτισης. Βέβαια η προσπάθεια αυτή είναι πολύ γενική και δημιουργείται η ανάγκη για σαφή καθορισμό των εμπλεκόμενων μεγεθών.

Κλείνοντας, παρατίθενται ένα κεφάλαιο για την παρατήρηση των ατελειών με την χρήση μικροσκοπίου εκπομπής ηλεκτρονίων, καθώς και ένα κεφάλαιο όπου παρουσιάζονται κάποια διαγράμματα από επιστημονικά άρθρα που έχουν δημοσιευτεί και επιβεβαιώνουν την προσπάθεια της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

2. ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΕΣ ΑΤΕΛΕΙΕΣ

Ο αγγλικός όρος «dislocation» στα ελληνικά μπορεί να μεταφραστεί ως *διαταραχή, ατέλεια, εξάρθρωση ή εξάρμωση* και περιγράφει τις ανωμαλίες στην κρυσταλλική δομή των υλικών. Οι ατέλειες αυτές έχουν δεδομένη μορφή, κίνηση και αλληλεπίδραση με το περιβάλλον.

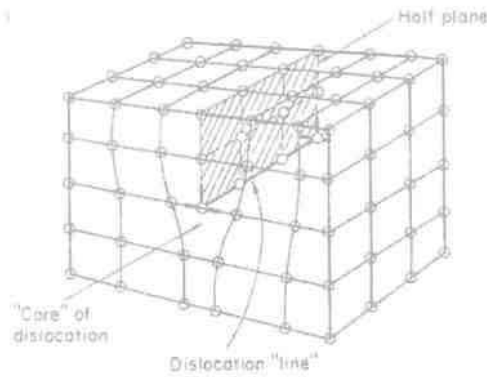
Η παρουσία αυτών των ανωμαλιών στη δομή ενός υλικού, καθώς και το μέγεθος τους, επηρεάζει σημαντικά τις περισσότερες από τις ιδιότητες του, τόσο τις μηχανικές (όπως αντοχή, σκληρότητα...), όσο και τις ηλεκτρικές, χημικές κτλ. Έχει παρατηρηθεί διαφορά μεταξύ της πραγματικής και της θεωρητικής αντοχής των κρυσταλλικών υλικών (κυρίως μέταλλα) η οποία οφείλεται στις δομικές ατέλειες του κρυστάλλου, που έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της πραγματικής αντοχής. Επιπλέον οι παραμορφώσεις ενός στερεού (κυρίως ελαστικού) υλικού δεν εξαρτώνται μόνο από την δράση των εξωτερικών φορτίσεων αλλά σε μεγάλο βαθμό και από τις εσωτερικές ατέλειες του πλέγματος. Η πλαστική παραμόρφωση σε υλικά με κρυσταλλική δομή είναι εξαιρετικά ανομοιογενής, καθώς παράγεται σε ορισμένες μόνο περιοχές μέσα στο πλέγμα του υλικού. Είναι πλέον γνωστό ότι οι αταξίες αυτές συνδέονται άμεσα με τους μηχανισμούς πλαστικής παραμόρφωσης.

Στο πλέγμα των κρυσταλλικών υλικών υπάρχει ένας πεπερασμένος αριθμός ατελειών των οποίων η πυκνότητα και η κατανομή εξαρτάται από τις θερμοδυναμικές διαδικασίες που έχει υποστεί στο παρελθόν.

Λόγω της ύπαρξης των ατελειών έχουμε την ανάπτυξη τοπικών πεδίων τάσεων και παραμορφώσεων. Οι ατέλειες αυτές περιγράφονται από τα πεδία αυτά τα οποία δεν υπακούουν στο συμβιβαστό των μετατοπίσεων και δημιουργούν αυτεντατικά πεδία δυνάμεων. Γνωρίζοντας τα, μπορούμε να προβλέψουμε την συμπεριφορά τους.

Ιστορικά, πρώτος που ασχολήθηκε και ανέπτυξε την θεωρία των ατελειών αυτών είναι ο Vito Volterra το 1905 (προτείνοντας εξι τύπους, βασιζόμενος σε έναν κύλινδρο με ένα κόψιμο κατά μήκος του και πως αυτός ο κύλινδρος διαμορφώνεται). Μέχρι την δεκαετία του 1930, ένα από τα πιο δύσκολα προβλήματα ήταν να εξηγήσουν την πλαστικότητα των υλικών σε μικροσκοπικό επίπεδο. Το 1934, σχεδόν ταυτόχρονα, οι Egon Orowan, Michael Polanyi και G.I.Taylor συνειδητοποίησαν ότι η πλαστική παραμόρφωση μπορεί να συσχετιστεί και να εξηγηθεί μέσω της θεωρίας των ατελειών.

Ένας απλός τρόπος για να περιγράψουμε και κάπως να μπορέσουμε να φανταστούμε τις διαταραχές αυτές, είναι η απότομη διακοπή ενός επιπέδου ατόμων στο εσωτερικό ενός κρυστάλλου. Τα υπόλοιπα επίπεδα γύρω του δεν παραμένουν ευθύγραμμα αλλά καμπυλώνουν (λυγίζουν) γύρω από την άκρη του επιπέδου που έχει διακοπεί έτσι ώστε η κρυσταλλική δομή να είναι τέλεια διατεταγμένη και συμμετρική από τις δυο πλευρές (χαρακτηριστικό το σχήμα που ακολουθεί). Από μαθηματική σκοπιά είναι ένα είδος τοπολογικού ελαττώματος της περιοδικής δομής που καταλαμβάνουν τα άτομα στους τέλειους κρυστάλλους. Μια ιδιότητα τους είναι ότι συμπεριφέρονται σαν ένα εννιαίο σταθερό σωματίδιο και με αυτόν τον τρόπο μπορούν να (μετά)κινούνται διατηρώντας ταυτόχρονα την μορφή τους. Εξίσου σημαντικό είναι ότι δυο αντίθετης κατεύθυνσης διαταραχές όταν συναντηθούν αλληλοεξουδετερώνονται (διαδικασία της εκμηδένισης), ενώ μία μόνη της δεν μπορεί να “εξαφανιστεί”, εκτός αν βρει διέξοδο σε ελεύθερη επιφάνεια ή σε διεπιφάνεια.



Εικόνα 2.1: Μια διαταραχή (γραμμική) μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα. [http://mpdc.mae.cornell.edu/Courses/MAE212/Lecture12.pdf]

Κάθε διαταραχή έχει δύο χαρακτηριστικές ιδιότητες :

- Γραμμή κατεύθυνσης, ξ (*Line direction*), η οποία είναι η γραμμή κατά μήκος της άκρης του επιπέδου που έχει διακοπή
- Το διάνυσμα του Burger, b (*The Burger's vector*), το οποίο περιγράφει το μέγεθος και την κατεύθυνση της παραμόρφωσης/ολίσθησης στο κρυσταλλικό πλέγμα. Το τετράγωνο του μέτρου του b δείχνει την κλίμακα της ελαστικής ενέργειας της διαταραχής.

Σημαντική διαφορά αυτών των δυο είναι ότι, ενώ η γραμμή κατεύθυνσης θα αλλάξει καθώς θα μετακινηθεί η ατέλεια, το διάνυσμα του Burger συνήθως παραμένει σταθερό. Επιπλέον η φορά του ξ μπορεί να επιλεγεί αυθαίρετα, όμως καθορίζει αυτόματα την φορά του b .

Σχετικά με τις θετικές κατευθύνσεις των ξ και b υπάρχει «ο κανόνας του δεξιού χεριού» σύμφωνα με τον οποίο :

- Σε ένα τέλειο κρύσταλλο, αν διαγράψουμε ένα δεξιόστροφο 'μονοπάτι' (γραμμική) αυτό θα πρέπει να κατασκευαστεί έτσι ώστε να κλείνει (ίδιο σημείο αρχής και τέλους). Σύμφωνα με αυτόν τον κανόνα, εάν με τον αντίχειρα του δεξιού χεριού δείχνουμε την κατεύθυνση του ξ , τότε τα υπόλοιπα δάχτυλα θα δείχνουν το 'μονοπάτι'.
- Σε έναν διαταραγμένο κρύσταλλο (που περιέχει ατέλειες) φτιάχνοντας το 'μονοπάτι' (δεξιόστροφο) γύρω από την διαταραγμένη περιοχή παρατηρούμε ότι δεν θα 'κλείνει'. Σε αυτήν την περίπτωση το διάνυσμα του Burger έχει κατεύθυνση από την αρχή προς το τέλος του 'μονοπατιού'.

Ο κανόνας αυτός εναλλακτικά ονομάζεται «κανόνας αρχής – τέλους».



Εικόνα 2.2: Ορισμός διανύσματος του Burger και της γραμμής κατεύθυνσης στον διαταραγμένο κρύσταλλο. [http://en.wikipedia.org/wiki/Dislocation]

Επιπλέον, ισχύει ο κανόνας διατήρησης του διανύσματος b , σύμφωνα με τον οποίο μια διαταραχή πρέπει να τερματίζει μόνο σε κάποια ατέλεια μέσα στον κρύσταλλο

σχηματίζοντας βρόγχους αταξιών και όχι μέσα σε μια “τέλεια” περιοχή. Τέτοιες “ελαττωματικές” περιοχές είναι π.χ. μια ελεύθερη περιοχή, ένας κόμβος όπου διασταυρώνονται δυο ή και περισσότερες διαταραχές κ.α. Ένας βρόγχος αταξίας (dislocation loop) ολισθαίνει και διερύνεται υπό την επίδραση της επιβαλλόμενης διάτμησης του κρυστάλλου (τ) και έτσι επέρχεται η πλαστική παραμόρφωση του υλικού.

Υπάρχουν δύο κύριες κατηγορίες διαταραχών και μία ενδιάμεση αυτών (μικτή), που είναι και η πιο συνηθισμένη. Ο ακριβής τύπος των ατελειών εξαρτάται από την βασική κρυσταλλική δομή των υλικών. Αναλυτικά οι κατηγορίες :

❖ *Γραμμική διαταραχή* (Edge dislocation)

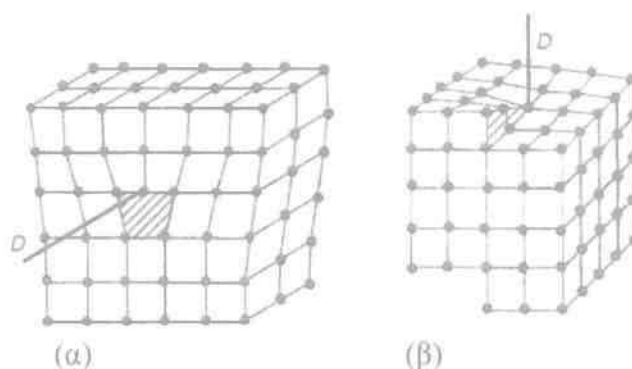
Είναι ο τύπος της διαταραχής όπου ένα επιπλέον επίπεδο ατόμων – μικρότερο από τα άλλα, εισάγεται στο εσωτερικό ενός κρυστάλλου παραμορφώνοντας τα γειτονικά επίπεδα (ατόμων). Σε αυτό το είδος, όταν ασκείται αρκετή δύναμη από την μια πλευρά της κρυσταλλικής δομής, αυτό το επιπλέον επίπεδο περνάει μέσα από άλλα επίπεδα σπάζοντας και ενώνοντας δεσμούς με αυτά μέχρι να φτάσει στην άλλη άκρη (μετακινείται). Τέλος το διάνυσμα του Burger είναι κάθετο με την γραμμή κατεύθυνσης.

❖ *Διαταραχή ελίκωσης* (Screw dislocation)

Ένας σχετικά απλός τρόπος για να περιγραφεί αυτή η κατηγορία είναι να φανταστούμε ότι σε μια κρυσταλλική δομή κόβουμε τον κρύσταλλο παράλληλα με ένα επίπεδο μέχρι κάποιο σημείο – όχι ως το τέλος και χωρίζουμε τα δυο επιμέρους κομμάτια, ολισθαίνοντας το ένα πάνω στο άλλο. Το σύνορο αυτού του “κοψίματος” είναι η διαταραχή ελίκωσης. Σε αυτήν την κατηγορία το διάνυσμα του Burger είναι παράλληλο με την γραμμή κατεύθυνσης. Ένα επιπλέον χαρακτηριστικό τους είναι η σημειακή συμμετρία.

❖ *Μικτή διαταραχή* (Mixed dislocation)

Στην πραγματικότητα, στα περισσότερα υλικά η διαταραχή που παρατηρείται είναι μικτή – κάτι ανάμεσα στις προηγούμενες δύο κατηγορίες, άρα σε αυτήν την πιο κοινή περίπτωση συναντάμε χαρακτηριστικά τόσο από τις διαταραχές τις γραμμικές όσο και από ελίκωσης και άρα το διάνυσμα του Burger δεν είναι ούτε παράλληλο ούτε κάθετο με την γραμμή κατεύθυνσης. Μία μικτή διαταραχή μπορεί πάντα να αναλυθεί σε μία ελίκωση και σε μία γραμμική (διανυσματική ιδιότητα του b). Σε αυτήν την περίπτωση ο βρόγχος που προκύπτει έχει χαρακτηριστικό καμπύλο σχήμα.



Εικόνα 2.3: Σχηματική απεικόνιση σε έναν απλό κυβικό κρύσταλλο (α) γραμμικής και (β) ελικοειδούς διαταραχής, όπου D συμβολίζει την γραμμή κατεύθυνσης. [Hirth J.P. and Lothe J., 1982]

Υπάρχουν τρεις τρόποι δημιουργίας τους – μηχανισμοί που ενεργοποιούνται μέσα στο υλικό :

1) Η δημιουργία από αυθόρμητη συμπύκνωση είναι αποτέλεσμα της ρήξης των ατομικών δεσμών κατά μήκος μιας γραμμής μέσα στο πλέγμα. Τότε ένα επίπεδο του πλέγματος κόβεται και δημιουργούνται δυο αντίθετα, αντιμέτωπα επίπεδα. Για αυτήν την περίπτωση απαιτείται μεγάλο ποσό ενέργειας ώστε να έχουμε ταυτόχρονα το σπάσιμο πολλών δεσμών. Ενδεικτικό παράδειγμα: έχει υπολογιστεί ότι στον χαλκό η τάση που απαιτείται για την αυθόρμητη συμπύκνωση είναι 3,4 GPa (τιμή πολύ κοντινή στην θεωρητική αντοχή του κρυστάλλου). Εξαιτίας της απαίτησης για μεγάλη δύναμη είναι μάλλον ο πιο απίθανος τρόπος σχηματισμού ατελειών.

2) Διαταραχές μπορούν να προκύψουν από ανομοιομορφίες – ανωμαλίες στα όρια των υλικών, που στη συνέχεια διαδίδονται προς το εσωτερικό της δομής.

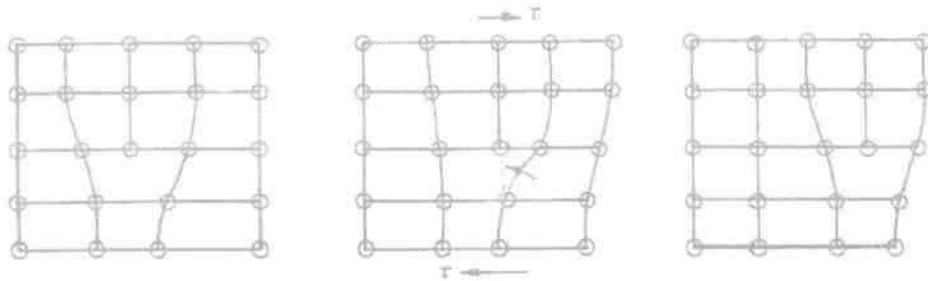
3) Εξαιτίας των μικρών ανωμαλιών – αναβαθμών στην επιφάνεια των περισσοτέρων κρυστάλλων, η τάση σε ορισμένες περιοχές της επιφάνειας είναι πολύ μεγαλύτερη από την συνήθη μέσα στο πλέγμα και έτσι προωθούνται στο εσωτερικό του κρυστάλλου. Το ίδιο ισχύει και για τα σύνορα μεταξύ των κρυστάλλων.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα, όταν ένα μέταλλο αλληλεπιδράσει με ένα οξείδιο τότε αυξάνεται σημαντικά ο αριθμός των διαταραχών που δημιουργούνται, γιατί ουσιαστικά το οξείδιο θέτει την επιφάνεια του μετάλλου υπό πίεση, άρα σύμφωνα με τα παραπάνω αυξάνονται οι διαταραχές στην επιφάνεια.

Γενικά όταν οι διαταραχές δεν βρίσκονται κοντά σε κάποιο σύνορο ή σε κάποια άλλη ατέλεια δεν αντιδρούν. Όταν όμως διαταραχθούν π.χ. αυξηθεί η θερμοκρασία, τότε θα κινηθούν με σκοπό να βρεθούν ξανά σε κατάσταση ισορροπίας. Αυτό μπορεί να οδηγήσει το υλικό σε αστοχία αν υπάρξει μεγάλη συσπείρωση τους και δημιουργηθεί επιφάνειας ολίσθησης.

Δυνατότητα Κίνησης

Οι διαταραχές μπορούν να μετακινηθούν εφόσον τα άτομα ενός από τα γειτονικά επίπεδα σπάσουν τους δεσμούς τους και επανασυνδεθούν με άτομα που βρίσκονται στην άκρη του επιπέδου – μικρότερου επιπέδου. Με αυτόν τον τρόπο το μικρό, εμβόλιμο επίπεδο ατόμων κινείται καθώς μια σειρά από δεσμούς σπάνε και επανενώνονται. Είναι λογικό ότι η ενέργεια που απαιτείται για να σπάσει ένας μόνο δεσμός είναι πολύ μικρότερη από αυτήν που απαιτείται για να σπάσουν όλοι οι δεσμοί του επιπέδου ταυτόχρονα. Πλέον σε πολλά υλικά οι ατέλειες αυτές θεωρούνται ως “φορείς” της πλαστικής παραμόρφωσης (επιβεβαιώνοντας τους προαναφερθέντες ερευνητές), καθώς η απαιτούμενη ενέργεια για την μετακίνηση τους είναι πολύ μικρότερη από την ενέργεια που χρειάζεται για την θραύση του υλικού (κυρίως διατμητική ελαστική ενέργεια). Χάρη σε αυτές τα μέταλλα χαρακτηρίζονται ως εύπλαστα υλικά. Οι διαταραχές αποτελούν το όριο μεταξύ της περιοχής που έχει υποστεί ολίσθηση και αυτής που δεν έχει ολισθήσει μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα του υλικού.



Εικόνα 2.4: Κίνηση μιας γραμμικής διαταραχής μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα, όπου λόγω της εφαρμοζόμενης διατμητικής τάσης τ έσπασε ένας δεσμός και δημιουργήθηκε ένας καινούριος, επιτρέποντας στην διαταραχή να μετακινηθεί. [<http://mpdc.mae.cornell.edu/Courses/MAE212/Lecture12.pdf>]

Η κίνηση των αταξιών μπορεί να χαρακτηριστεί ως συντηρητική όταν το κρυσταλλικό πλέγμα μένει αναλλοίωτο και ως μη συντηρητική στην αντίθετη περίπτωση.

Μπορούν να ολισθήσουν (slip) σε επίπεδα διατηρώντας τα χαρακτηριστικά τους (ξ και b). Για να ολισθήσει μία αταξία πρέπει η διατμητική τάση να εφαρμόζεται πάνω στο επίπεδο ολίσθησης και κατά την διεύθυνση του διανύσματος b (ανεξαρτήτως της διεύθυνσης του ξ). Η τάση αυτή πρέπει να υπερβεί την αντίδραση λόγω των υπολοίπων ατόμων (τάση Peierls τ_c). Στην περίπτωση των γραμμικών διαταραχών όπου το διάνυσμα του Burger είναι κάθετο με την γραμμή κατεύθυνσης, υπάρχει μόνο ένα επίπεδο στο οποίο μπορεί να κινηθεί, ώστε η ολίσθηση να γίνεται παράλληλα με την διατμητική τάση. Ενώ για τις διαταραχές ελίκωσης όπου το διάνυσμα b είναι παράλληλο με την γραμμή κατεύθυνσης, μπορούν να ολισθήσουν σε οποιοδήποτε επίπεδο (παράλληλο με αυτά) και η ολίσθηση γίνεται κάθετα με την διατμητική τάση. Επομένως η κινητικότητα τους είναι πολύ μεγαλύτερη.

Η ολίσθηση τους παράγει πλαστική (μόνιμη) παραμόρφωση. Για την παραμόρφωση αυτή απαιτείται η ενεργοποίηση ενός τουλάχιστον συστήματος ολίσθησης (επίπεδο και διεύθυνσης ολίσθησης). Για την ολίσθηση απαιτείται πολύ μικρότερη τάση από την θεωρητική αντοχή σε διάτμηση (τ_i) του κρυστάλλου, γιατί απαιτείται να διασπαστεί μόνο ένας δεσμός για την μετατόπιση από την μια θέση στην άλλη, όπως έχει ήδη προαναφερθεί.

Μία πολύ σημαντική ιδιότητα/δυνατότητα που έχουν μόνο οι διαταραχές ελίκωσης είναι η αλλαγή επιπέδων ολίσθησης (cross slip). Με αυτόν τον τρόπο μπορούν:

1. Να προσπεράσουν οποιοδήποτε εμπόδιο.
2. Να επιτύχουν ανακατανομή.
3. Να εκμηδενιστούν (δυο αντίθετης κατεύθυνσης) – τρόπος δυναμικής ανάκαμψης (dynamic recovery).

Υπάρχει βέβαια ένας εναλλακτικός μηχανισμός κίνησης που ονομάζεται “dislocation climb” που επιτρέπει στις γραμμικές ατέλειες να κινηθούν κάθετα στο επίπεδο ολίσθησης τους. Αυτός ο μηχανισμός οφείλεται στην κίνηση κενών ή/και ατελειών μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα. Πιο αναλυτικά, εάν ένα τέτοιο κενό μετακινηθεί δίπλα στην άκρη του επιπέδων μη-ολοκληρωμένου επιπέδου (που σχηματίζει η ατέλεια), ένα άτομο αυτού του επιπέδου, το πιο κοντινό στο «κενό» μπορεί να “πηδήξει” καλύπτοντας το. Αυτή η μετακίνηση του ατόμου κινεί το κενό μαζί με το επίπεδο (το επιπέδων) προκαλώντας μια μετακίνηση της διαταραχής που ονομάζεται “positive climb” δηλαδή θετική αναρρίχηση. Υπάρχει και η περίπτωση της αρνητικής αναρρίχησης, όταν ένα κενό “απορροφάται” στο όριο του μισού επιπέδου ατόμων. Ουσιαστικά είναι ένας μηχανισμός αποκατάστασης του υλικού.

Σύγκριση / Διαφορές

Κατά την διάρκεια της θετικής αναρρίχησης, ο κρύσταλλος συρικνώνεται κατά την κάθετη κατεύθυνση στο επιπλέον επίπεδο αφού τα άτομα το “εγκαταλείπουν”. Αντίθετα στην περίπτωση της αρνητικής, ο κρύσταλλος διογκώνεται σε αυτή την διεύθυνση αφού άτομα προστίθενται στο επίπεδο της ατέλειας. Συμπερασματικά, θλιπτική τάση στην κάθετη στο επίπεδο αυτό διεύθυνση θα οδηγήσει σε θετική αναρρίχηση, ενώ εφελκυστική τάση σε αρνητική. Αυτό έρχεται σε αντίθεση με τον μηχανισμό της ολίσθησης, η οποία προκαλείται μόνο από διατμητική τάση. Μια εξίσου βασική διαφοροποίηση μεταξύ ολίσθησης και αναρρίχησης είναι ότι ενώ η ολίσθηση είναι πολύ λίγο εξαρτώμενη από την θερμοκρασία, η αναρρίχηση εξαρτάται άμεσα από αυτήν και μάλιστα όσο αυξάνεται η θερμοκρασία τόσο πιο γρήγορα πραγματοποιείται.

Γενικά οι διαταραχές αποτελούν ένα βασικό τρόπο δημιουργίας και απορρόφησης των κενών. Έτσι σε περίπτωση όπου υπάρχει ένας υπερκορεσμός ή έλλειμμα κενών, οι διαταραχές μπορούν να καταστρέψουν ή να δημιουργήσουν κενά (ανάλογα την περίπτωση), ώστε ο κρύσταλλος να επιστρέψει στην κατάσταση ισορροπίας του.

Λόγω των ασυνεχειών παράγεται τοπικά ένα τασικό πεδίο καθώς και ένα πεδίο παραμορφώσεων. Αναλυτικά, για ένα ισότροπο και ομογενές γραμμικό υλικό με γραμμή κατεύθυνσης στον άξονα z:

➤ Γραμμικές διαταραχές

Οι τάσεις που προκαλούνται σε αυτήν την περίπτωση είναι περίπλοκες λόγω της ασυμμετρίας που χαρακτηρίζουν αυτήν την κατηγορία ατελειών. Σε σύστημα καρτεσιανών συντεταγμένων (όπως στο σχήμα που ακολουθεί), ισχύουν:

$$\sigma_{xx} = \frac{-G b}{2\pi(1-\nu)} \frac{y(3x^2+y^2)}{(x^2+y^2)^2}$$

$$\sigma_{yy} = \frac{G b}{2\pi(1-\nu)} \frac{y(x^2-y^2)}{(x^2+y^2)^2}$$

$$\tau_{xy} = \frac{G b}{2\pi(1-\nu)} \frac{x(x^2-y^2)}{(x^2+y^2)^2}$$

$$\sigma_z = \nu(\sigma_x + \sigma_y)$$

$$\tau_{xz} = \tau_{yz} = 0$$

όπου G : το μέτρο διάτμησης του υλικού

b : το διάνυσμα του Burger (μέτρο θετικό)

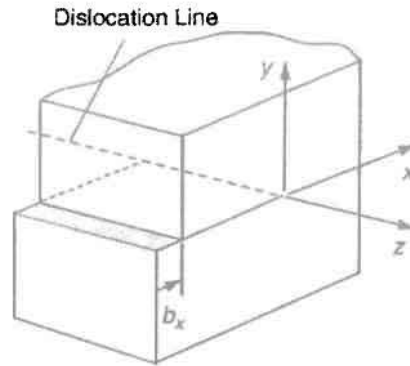
ν : ο λόγος του Poisson

Στο κέντρο των ατελειών οι τάσεις απειρίζονται, για $\sqrt{x^2 + y^2} \rightarrow 0$.

Οι μετακινήσεις:

$$u = \frac{b}{2\pi} \left[\tan^{-1} \frac{y}{x} + \frac{1}{2(1-\nu)} \frac{xy}{x^2+y^2} \right] \quad \text{κατά } x$$

$$v = -\frac{b}{2\pi} \left[\frac{1-2\nu}{1-\nu} \log(x^2 + y^2) + \frac{1}{2(1-\nu)} \frac{y^2}{x^2+y^2} \right] \quad \text{κατά } y$$



Εικόνα 2.5: μοντέλο γραμμικής διαταραχής στην x-διεύθυνση [Hirth and Lothe, 1982]

➤ Διαταραχές ελίκωσης

Οι τάσεις σε αυτήν την περίπτωση περιγράφονται πολύ πιο απλά, λόγω της χαρακτηριστικής συμμετρίας των διαταραχών αυτών, καθώς χρειάζεται μόνο μία ακτινική συντεταγμένη $r = \sqrt{x^2 + y^2}$:

$$\tau_r = \frac{Gb}{2\pi r}$$

Εδώ η εξίσωση αυτή υπονοεί ένα μακρύ κύλινδρο με ακτινωτές τάσεις που απλώνονται γύρω από αυτόν (απομακρύνονται) και μειώνονται με την απόσταση.

Σημείωση: Επειδή αυτό το απλό μοντέλο δίνει για $r = 0$ (στο κέντρο του κυλίνδρου) $\tau_r \rightarrow \infty$, ισχύει για τον προσδιορισμό των τάσεων έξω από το κέντρο της διαταραχής.

Σε καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων, σύμφωνα με το ακόλουθο σχήμα:

$$\tau_{xz} = -\frac{Gb}{2\pi} \frac{y}{x^2 + y^2}$$

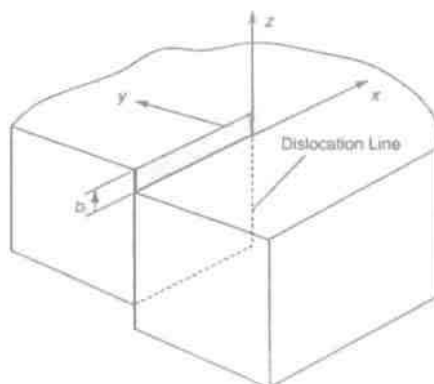
$$\tau_{yz} = \frac{Gb}{2\pi} \frac{x}{x^2 + y^2}$$

$$\text{ενώ } \sigma_x = \sigma_y = \sigma_z = \tau_{xy} = 0$$

Το πεδίο των μετακινήσεων:

$$u = v = 0$$

$$w = \frac{b}{2\pi} \tan^{-1} \frac{y}{x}$$



Εικόνα 2.6: μοντέλο διαταραχής ελίκωσης στην z-διεύθυνση [Hirth J.P. and Lothe J., 1982]

Κάποια σημαντικά μεγέθη για την περιγραφή της κατάστασης και της συμπεριφοράς των διαταραχών μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα:

Ταχύτητα κίνησης

Στα καθαρά υλικά, σε όλα τα είδη ατελειών έχει παρατηρηθεί ότι οι ταχύτητες είναι σχεδόν εξ'ολοκλήρου γραμμικές με τον λόγο εφαρμοζόμενη τάση/θερμοκρασία $\left(\frac{\tau}{T}\right)$, για χαμηλές ταχύτητες, ενώ σε υψηλές ταχύτητες παρατηρείται διαφορετική συμπεριφορά που εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως π.χ. το είδος της ατέλειας, την θερμοκρασία κλπ και τότε η αρχική γραμμικότητα χάνεται. Η κινητικότητα των διαταραχών συνήθως περιγράφεται με την σχέση: $Bv = F$ όπου B : ο συντελεστής αντίστασης/απόσβεσης [B^{-1} : παράγοντας κινητικότητας]

v : η ταχύτητα κίνησης

F : η κινητήρια δύναμη (κυρίως διατμητική)

Η φυσική εξήγηση αυτής της σχέσης είναι η αντίσταση στην κίνηση με την μορφή της δύναμης τριβής. Η σχέση ενεργοποιείται όταν η επιβαλλόμενη διατμητική τάση στο επίπεδο ολίσθησης πάρει μία κρίσιμη τιμή ($\tau = \tau_c$).

Πυκνότητα ατελειών (ρ)

Χρησιμοποιούμε αυτόν τον όρο όταν έχουμε μεγάλο αριθμό διαταραχών μέσα σε ένα κρύσταλλο και ορίζεται ως το μήκος των γραμμών κατευθυνσης [cm] ανά μονάδα όγκου του κρυστάλλου [cm³], με μονάδες [cm⁻²] τελικά. Ο υπολογισμός της γίνεται σύμφωνα με την σχέση: $\rho = \frac{3N}{L^2}$,

όπου N είναι ο αριθμός των διασταυρούμενων διαταραχών σε επιφάνεια L^2 .

Ισχύει ακόμα: $\rho = \rho_{\text{mobile}} + \rho_{\text{forest}}$

με ρ_{mobile} να αναφέρεται σε αυτές που κινούνται και παράγουν παραμόρφωση και ρ_{forest} σε αυτές που αντιστέκονται στην κίνηση και παίζουν τον ρόλο των εμποδίων στις κινούμενες διαταραχές.

Ένας εναλλακτικός ορισμός είναι ο αριθμός των ατόμων που διαπερνούν μία μοναδιαία επιφάνεια. Η πυκνότητα τους σε ένα υλικό μπορεί να αυξηθεί όταν υποστεί πλαστική παραμόρφωση διότι όταν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους ή με άλλα εμπόδια μπορούν να παράξουν νέες ατέλειες. Συνήθεις τιμές πυκνότητας ατελειών στα μεταλλικά υλικά: $10^4 < \rho < 10^8$.

Ως μέση απόσταση μεταξύ των αταξιών ορίζεται: $\frac{1}{\sqrt{\rho}}$

Ενέργεια

Η συνολική ενέργεια μίας αταξίας δίνεται από την σχέση:

$$E = E_s + E_0$$

όπου E_s η ελαστική ενέργεια και E_0 η ενέργεια του πυρήνα.

Συνήθης παραδοχή: έστω ο πυρήνας έχει ακτίνα $r_0 = 2b \div 5b$ (εκεί δεν ισχύει ο νόμος του Hooke), καθώς επίσης οι παραμορφώσεις θα εκτείνονται σε μεγάλες αποστάσεις από τον πυρήνα, έως και $100b$. Η ενέργεια μιας αταξίας είναι ανάλογη του μήκους της.

Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ αταξιών μειώνουν την συνολική ελαστική ενέργεια του κρυστάλλου. Γενικότερα, όπως κάθε αντίδραση στην φύση, ευνοούνται αυτές που θα έχουν αποτέλεσμα την μείωση της ελαστικής ενέργειας. Πάντως η ύπαρξη τους αυξάνει πάντα την ελεύθερη ενέργεια του μετάλλου.

Αναλυτικά, για τις διαταραχές ελίκωσης η ελαστική ενέργεια, για ισότροπα υλικά, σε ένα τμήμα του κρυστάλλου με ακτίνα R είναι: (σε πολικές συντεταγμένες)

$$E_s = \frac{G b^2}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0}$$

Ενώ για τις γραμμικές διαταραχές, η ελαστική ενέργεια είναι ίση με :

$$E_s = \frac{G b^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0}$$

Γενικότερα, η ελαστική ενέργεια (ανά μονάδα μήκους) μίας αταξίας δίνεται από την εξής προσεγγιστική σχέση:

$$E = \frac{G}{2} b^2$$

Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με τον A.H.Cottrell ισχύουν οι παρακάτω σχέσεις για σημαντικά για την μελέτη των ατελειών μεγέθη. Παρουσιάζονται επίσης οι ενδεικτικές τιμές τους για τον κρύσταλλο του χαλκού (Cu), ένα υλικό που έχει χρησιμοποιηθεί κατά κόρον σε έρευνες για την μελέτη της συμπεριφοράς των ατελειών.

❖ Η ενέργεια στο κέντρο μιας διαταραχής (ενέργεια του πυρήνα): $E_0 = \frac{G a b^2}{3}$,

όπου G το μέτρο διάτμησης, $G = \frac{E}{2(1+\nu)}$ ($G \approx 4 \times 10^{11}$ dyne/cm²), b το διάνυσμα του

Burger (περίπου $2,5 \times 10^{-8}$ cm) και $a \sim b\sqrt{2}$ η απόσταση μεταξύ των ατόμων (περίπου 10^{-6} cm). Η ποσότητα αυτή είναι περίπου 1eV, δηλαδή πολύ μικρή και άρα μπορούμε και να αγνοήσουμε.

❖ Ενέργεια ενεργοποίησης, για γραμμική κυρίως διαταραχή:

$U_c = \frac{G b^2 r_c}{4\pi(1-\nu)} \left[\log \frac{r_1}{r_0} - 1 \right]$, είναι η ενέργεια που απαιτείται για να δημιουργηθεί η διαταραχή (χαλκός ~20eV) όπου ν ο λόγος του Poisson ($\nu = 0,34$), r_0 η ακτίνα του πυρήνα της διαταραχής που είναι της τάξης ~2b και δηλώνει την περιοχή στην «καρδιά» της ατέλειας που δεν μπορεί να πλησιάσει κάποια άλλη (η ελάχιστη απόσταση) και r_1 η ακτίνα στην οποία αναφερόμαστε και είναι της τάξης του μεγέθους του κρυστάλλου (~1cm). Η μορφή αυτή μοιάζει με τον τρόπο που ορίστηκε προηγουμένως η ελαστική ενέργεια μιας γραμμικής διαταραχής.

❖ Η κρίσιμη ακτίνα (r_c) και η κρίσιμη διατμητική τάση (τ_c) για να κινήσουν μία διαταραχή:

$$r_c = \frac{G b}{4\pi} \left[\log \frac{r_c}{r_0} + 1 \right] \quad (\text{χαλκός περίπου } 10^{-6} \text{ cm})$$

$$\tau_c = \frac{2G}{(1-\nu)} \exp \left[\frac{-2\pi a}{b(1-\nu)} \right] \quad (\text{περίπου } 3,6 \times 10^{-6} \text{ G})$$

όπου τ: η εφαρμοζόμενη διατμητική τάση ($\tau \sim \frac{G}{120}$)

❖ Ενέργεια ενεργοποίησης – εναλλακτικός τρόπος έκφρασης, με βάση τον στοιχειώδη όγκο: $U_c = \frac{V}{2G} \left(\frac{G}{30} - \tau \right)^2$, όπου V ~ a³ ο στοιχειώδης όγκος (~10⁻¹⁸ cm³)

❖ Η θεωρητική αντοχή σε διάτμηση: $\frac{G}{30}$

❖ Για k η σταθερά του Boltzmann και T η απόλυτη τιμή της θερμοκρασίας:

$\tau k \sim \frac{1}{40}$ eV, για T=300°K, η οποία όμως τιμή είναι πολύ μικρή και άρα η κάθε διαταραχή δεν συμμετέχει στην συνολική εντροπία. Η εντροπία του συστήματος οφείλεται στην διάταξη και την μεταξύ τους αλληλεπίδραση και όχι στην κάθε μία ατέλεια χωριστά.

❖ Ο ρυθμός της διατμητικής παραμόρφωσης: $\dot{\gamma} = b \rho u$, με διαστάσεις [1/s],

όπου ρ : η πυκνότητα των ατελειών [I/m^2] και u : η ταχύτητα των αταλειών [m/s], η οποία είναι πολύ μικρή και επομένως αγνοούμε τις αδρανειακές δυνάμεις (την κινητική ενέργεια).

❖ Ισχύει : $Gb^3 \sim 1eV$

Τέλος, όταν μία αταξία συναντήσει εμπόδια αναγκάζεται να καμπυλωθεί ανάμεσα τους για να τα "προσπεράσει", άρα η πυκνή διασπορά εμποδίων έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της αντίστασης και άρα την αύξηση της κράτυνσης (αντίσταση σε πλαστική παραμόρφωση) του υλικού. Πάντως όλες οι διαταραχές αυτές βρίσκονται εκτός θερμοδυναμικής ισορροπίας.

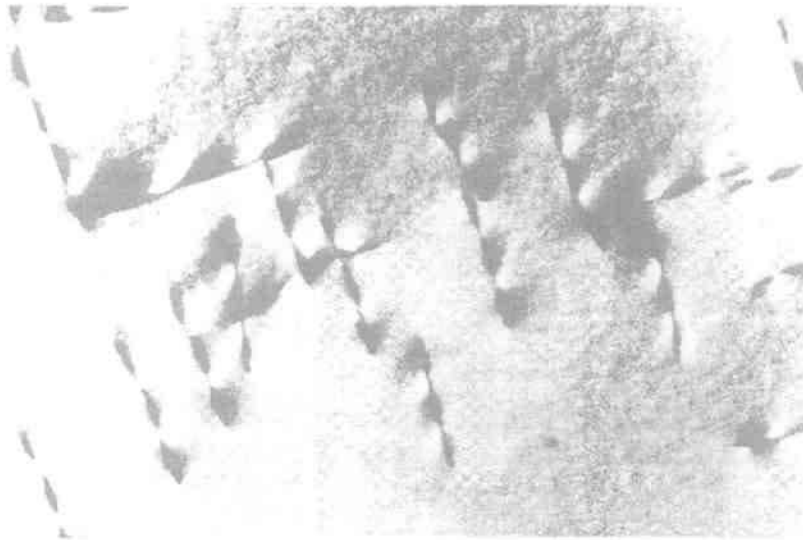
Μπορούμε να παρατηρήσουμε τις διαταραχές χάρις στα ολοένα μεγαλύτερης ακρίβειας μικροσκόπια. Υπάρχουν :

A) Μικροσκόπια εκπομπής ηλεκτρονίων (transmission electron microscopies) , τα οποία μας επιτρέπουν να παρατηρήσουμε τις ατέλειες μέσα στην μικροδομή του υλικού, έχοντας δυνατότητα μεγέθυνσης από 50.000 ως 300.000 φορές – μπορεί και περισσότερο.

B) Μικροσκόπια που επιτρέπουν την επί τόπου θέρμανση , με αποτέλεσμα την απευθείας παρατήρηση της κίνησης και των αλληλεπιδράσεων των ατελειών.

Γ) Μικροσκόπια με ιόντα πεδίου καθώς και τεχνικές ανίχνευσης ατόμων προσφέρουν την δυνατότητα ακόμα μεγαλύτερης μεγέθυνσης – 3 εκατομμύρια φορές και πάνω, επιτρέποντας την παρατήρηση τους σε ατομικό επίπεδο.

Δ) Ατομικά μικροσκόπια (atomic force microscopes) που μπορούν να ανιχνεύουν την διάταξη των διακεκριμένων ατόμων.



Εικόνα 2.7: Από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο των γραμμών κατεύθυνσης σε ένα φύλλο ατσάλι. [<http://mpdc.mae.cornell.edu/Courses/MAE212/Lecture12.pdf>]

Η μελέτη των ατελειών μας ενδιαφέρει γιατί, εφόσον επηρεάζουν σημαντικά την συμπεριφορά των υλικών (όπως αναφέρθηκε και στην αρχή του παραρτήματος), μπορούμε να επέμβουμε κατάλληλα σε αυτές, για να ελένξουμε / διαμορφώσουμε τις τελικές ιδιότητες των κρυσταλλικών υλικών.

Στα περισσότερα υλικά η διαδικασία αύξησης της αντοχής βασίζεται στον περιορισμό της κίνησης των ατελειών. Μία από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους είναι η εν ψυχρώ κατεργασία (work/strain hardening) σύμφωνα με την οποία ένα υλικό όταν παραμορφωθεί πλαστικά, γίνεται πιο σκληρό και δυνατό (σε όρους ολκιμότητας και σκληρότητας). Ο λόγος για αυτήν την συμπεριφορά είναι επειδή όταν ένα υλικό το επεξεργαζόμαστε εν ψυχρώ η πυκνότητα των ατελειών αυξάνεται και το τασικό πεδίο της κάθε μιας ατέλειας περιορίζει την κίνηση των υπόλοιπων. Έτσι όσο μεγαλύτερη είναι η πυκνότητα τους τόσο πιο κοντά βρίσκονται μεταξύ τους και άρα η αντίσταση στην κίνηση των ατελειών κυριαρχεί, δηλαδή τα “ ακινητοποιούμε”.

3. ΚΟΠΩΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Ο πιο απλός τρόπος για να οριστεί το φαινόμενο της κόπωσης είναι ως η σταδιακή και τοπική συσσώρευση βλάβης στην δομή ενός υλικού, όταν αυτό υπόκειται σε εναλλασσόμενη φόρτιση. Εκτός από την στατική/μονοτονική φόρτιση, που η θραύση του υλικού συμβαίνει στην μέγιστη τάση τ_{cr} , που αποτελεί την κρίσιμη τιμή και χαρακτηρίζει την αντοχή (δυσθραυστότητα) του, το υλικό μας μπορεί να υπόκειται σε κυκλική/εναλλασσόμενη φόρτιση. Σε αυτήν την περίπτωση, το υλικό μας μπορεί να αστοχίσει σε τιμές φόρτισης πολύ χαμηλότερες από την τ_{cr} (αστοχία λόγω κόπωσης).

Το πιο χαρακτηριστικό γνώρισμα της κόπωσης είναι ότι προκαλείται συσσώρευση βλάβης τοπικά και προοδευτικά, όπου ως βλάβη θεωρούμε την πλαστική παραμόρφωση η οποία στο τέλος συνοδεύεται από την δημιουργία εκτός από μιας κύριας ρωγμής, το μήκος της οποίας διευρύνεται σταδιακά και από τον σχηματισμό πολλών μικρορωγμών στην ευρύτερη περιοχή. Η συσσώρευση της βλάβης χαρακτηρίζεται συνήθως από την αύξηση του μήκους της κύριας ρωγμής (μεγέθη ανάλογα) και όταν αυτή φτάσει σε ένα κρίσιμο μήκος, τότε το υλικό θραύεται με γρήγορους ρυθμούς (κρίσιμη συνθήκη θραύσεως στην περίπτωση της κόπωσης).

Ακολουθεί ο συγκεντρωτικός συγκριτικός πίνακας:

	Θραύση	Κόπωση
Φόρτιση	Στατική	Κυκλική
Τάση αστοχίας τ_a	$\tau_a = \tau_{cr}$	$\tau_a < \tau_{cr}$
Κρίσιμη συνθήκη αστοχίας	Με αύξηση της τάσης	Με αύξηση του μήκους της ρωγμής
Χρονικά η αστοχία	Ακαριαία / πολύ περιορισμένος χρόνος	Απαιτείται χρόνος (διάρκεια ζωής)

Πίνακας 3.1: Σύγκριση θραύσης – κόπωσης

Με τον όρο «διάρκεια ζωής» (fatigue life) εννοούμε το χρόνο που απαιτείται ώστε η κύρια ρωγμή να δημιουργηθεί και να αποκτήσει το κρίσιμο μήκος της. Ο χρόνος αυτός μετράται σε κύκλους φόρτισης (N_f) και ορίζεται σύμφωνα με την σχέση:

$$N_f = N_i + N_p,$$

όπου N_i η πρώτη φάση που εκφράζει τους κύκλους φόρτισης που απαιτούνται για τον σχηματισμό της κύριας ρωγμής, ενώ N_p είναι η δεύτερη φάση, μέχρι να φτάσει η ρωγμή στο κρίσιμο μέγεθος της.

Υπάρχουν δυο κύριες μεθοδολογίες για την ανάλυση έναντι κόπωσης:

A) ανοχή στη βλάβη (damage/defect tolerance), σύμφωνα με την οποία δεχόμαστε ότι ήδη προϋπάρχουν μικρορωγμές και άρα τότε ισχύει $N_i = 0$ και $N_f = N_p$. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται συνήθως σε μεγάλες και σύνθετες κατασκευές όπου η μηχανική συμπεριφορά είναι βασικά ελαστική.

B) δεν προϋπάρχουν ρωγμές (damage/defect free) και συνήθως σε αυτήν την περίπτωση η πρώτη φάση της διάρκειας ζωής είναι ένα μεγάλο ποσοστό του συνολικού χρόνου (N_f). Ενδεικτικά σε πολύ λεία δοκίμια έχει καταγραφεί να φτάνει έως και το 80% του N_f . Με την μέθοδο αυτή εξετάζονται κυρίως μικρά ή γεωμετρικά τέλεια κατασκευαστικά στοιχεία και όπου η μηχανική συμπεριφορά είναι ελαστοπλαστική.

Από τις δύο αυτές μεθόδους, μας ενδιαφέρει στην παρούσα φάση μόνο η δεύτερη, η οποία θα αναλυθεί παρακάτω. Προηγούμενος όμως κρίνεται απαραίτητο να γίνει μια γενικότερη αναφορά στην κυκλική φόρτιση.

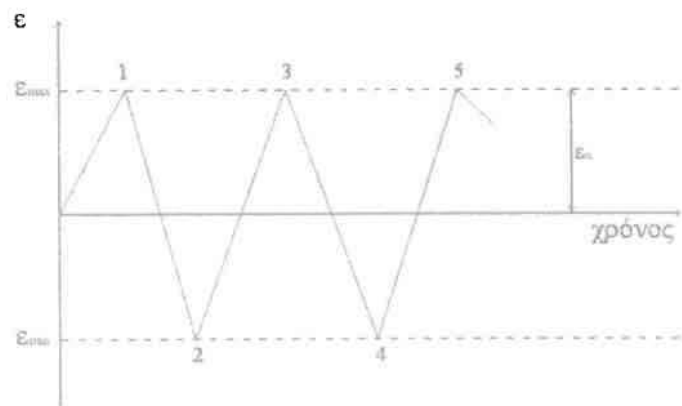
Έστω ότι το υλικό μας υποβάλλεται σε κυκλική παραμόρφωση με πλάτος ϵ_a και η απόκριση του σε αυτήν την περίπτωση είναι η διακύμανση της τιμής της τάσης (διάγραμμα 3.2). Εναλλακτικά, αν υποβάλλαμε το υλικό μας σε ανακυκλική τάση με πλάτος σ_w , η απόκριση του θα ήταν η διακύμανση της παραμόρφωσης. Τοποθετώντας τις τιμές αυτές τάσης-παραμόρφωσης σε ένα διάγραμμα προκύπτει η «κυκλική συμπεριφορά» (σ-ε) του υλικού υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες.

Σε αυτό το σημείο, κατηγοριοποιούμε τα υλικά με βάση την συμπεριφορά τους:

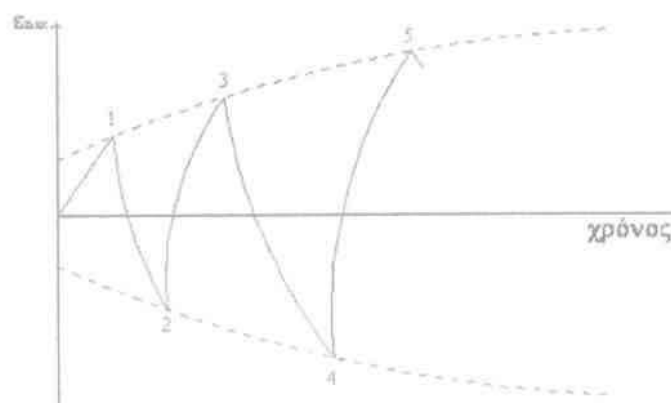
- ⬇ Υφίστανται κυκλική σκλήρυνση (cyclic hardening), όπου η τάση σε κάθε κύκλο φόρτισης αυξάνεται (με σταθερό το πλάτος της παραμόρφωσης).
- ⬇ Υφίστανται κυκλική εξασθένηση (cyclic softening), όπου η τάση σε κάθε κύκλο φόρτισης μειώνεται (με σταθερό το πλάτος της παραμόρφωσης).

Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν ανοπτημένα καθαρά μέταλλα, πολλά κράματα αλουμινίου και χάλυβες μετά από βαφή (μεταλλικά υλικά που αρχικά είναι μαλακά), ενώ στην δεύτερη κατηγορία συμπεριλαμβάνονται ψυξηλατημένα καθαρά μέταλλα καθώς και γενικότερα χάλυβες όταν υπόκεινται σε μικρά πλάτη παραμόρφωσης (υλικά με μεγάλη αρχική σκληρότητα).

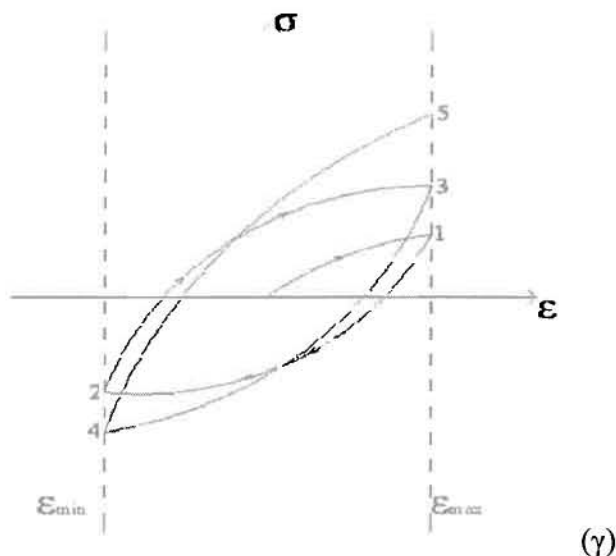
Αυτή η συμπεριφορά σχετίζεται με την υπάρχουσα κατάσταση των ατελειών μέσα στην κρυσταλλική δομή, καθώς στην πρώτη περίπτωση η πυκνότητα των διαταραχών είναι μικρή και άρα με την φόρτιση αυξάνεται πολύ γρήγορα, ενώ μετά από κάποιους κύκλους η νέα τους διάταξη σταθεροποιείται. Στην δεύτερη κατηγορία, η αρχική πυκνότητα των ατελειών είναι ήδη αρκετά μεγάλη και κατά την φόρτιση υφίστανται αναδιάταξη, οδηγούμενες σε μία δομή με μικρότερη αντίσταση. Αυτές οι δυο συμπεριφορές είναι μεταβατικές και μετά από κάποιον αριθμό κύκλων φόρτισης (20-40% του N_f) το πλάτος της τάσης και ο βρόχος υστέρησης σταθεροποιούνται.



(α)



(β)



Διάγραμμα 3.2: (α) Κυκλική φόρτιση με πλάτος ε_a (μεταξύ των ακραίων τιμών ε_{\max} και ε_{\min}), (β) Απόκριση του υλικού με την διακύμανση της τάσης στην περίπτωση της σκλήρυνσης, (γ) Βρόχος κυκλικής συμπεριφοράς τάσεων-παραμορφώσεων για κυκλική σκλήρυνση.

Από τους σταθεροποιημένους βρόχους υστέρησης (για διαφορετικές φορτίσεις), μπορούμε να κατασκευάσουμε την καμπύλη κυκλικής συμπεριφοράς τάσεων-παραμορφώσεων, η οποία είναι ιδιαίτερα χρήσιμη καθώς συγκρίνοντας την με την μονοτονική καμπύλη εντοπίζονται οι διαφορές στην συμπεριφορά του υλικού.

Επιστρέφουμε στην κατηγορία της κόπωσης που στο υλικό μας δεν προϋπάρχουν ρωγμές. Η αντίθετη περίπτωση ξεφεύγει από το αντικείμενο της εργασίας αυτής και αποτελεί θέμα της θραυστομηχανικής.

Στην υπό εξέταση περίπτωση λοιπόν, η κόπωση υποδιαιρείται σε:

- Πολυκυκλική, που χαρακτηρίζεται από μεγάλη διάρκεια ζωής (πάνω από 10^3 - 10^4 κύκλους) και άρα σχετικά χαμηλές τιμές φόρτισης, καθώς και κυρίως ελαστικές παραμορφώσεις.
- Ολιγοκυκλική, στην οποία η διάρκεια ζωής δεν ξεπερνά τους 10^3 - 10^4 κύκλους και οι τιμές των καταπονήσεων είναι σχετικά υψηλές. Εδώ κυριαρχούν οι πλαστικές παραμορφώσεις.

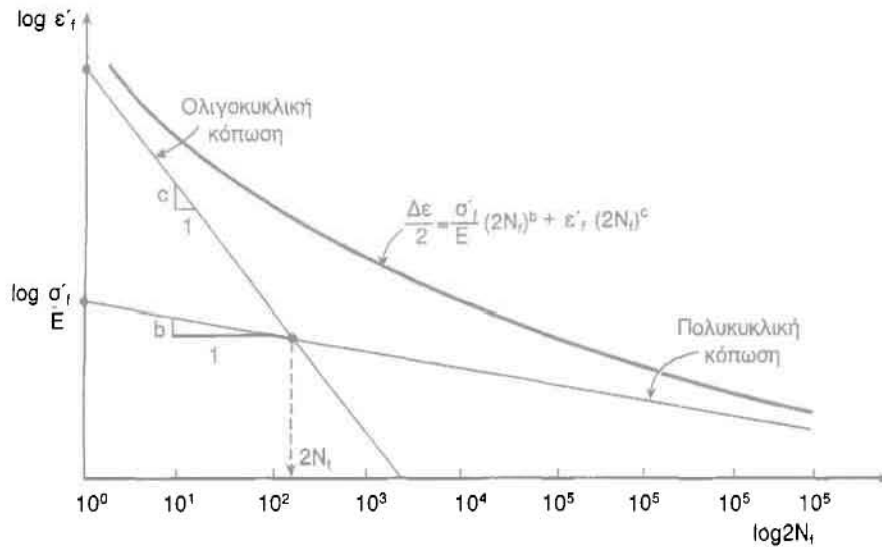
Είναι φανερό ότι η διάρκεια ζωής του υλικού εξαρτάται από την επιβαλλόμενη τάση και μάλιστα όσο αυξάνεται η τιμή της φόρτισης τόσο μειώνονται οι κύκλοι ζωής. Τα διαγράμματα που αναπαριστούν αυτή την συσχέτιση ονομάζονται διάγραμμα S-N ή καμπύλες Wohler. Σε πολλά υλικά όπως π.χ. ο χάλυβας, το τιτάνιο κλπ, έχει παρατηρηθεί ένα θεωρητικό όριο, κάτω από το οποίο είμαστε ασφαλείς έναντι κόπωσης. Αυτό ονομάζεται «όριο διαρκούς αντοχής» σ_e (endurance limit) και αντιστοιχεί στο πλάτος τάσης κάτω από την οποία το υλικό έχει ουσιαστικά άπειρη διάρκεια ζωής. Αν το όριο αυτό δεν είναι διακριτό, ορίζεται το συμβατικό όριο διαρκούς αντοχής (π.χ. για 10^7 κύκλους).

Η συμπεριφορά των μετάλλων σε κόπωση χωρίς προϋπάρχουσες ρωγμές δίνεται από την σχέση:

$$\varepsilon_a = \frac{\sigma_f}{E} (2N_f)^b + \varepsilon_f (2N_f)^c$$

όπου ε_a το πλάτος της ταλάντωσης, σ_f ο συντελεστής αντοχής σε κόπωση, b ο εκθέτης αντοχή σε κόπωση (εκθέτης Basquin), ε_f ο συντελεστής ολκιμότητας σε

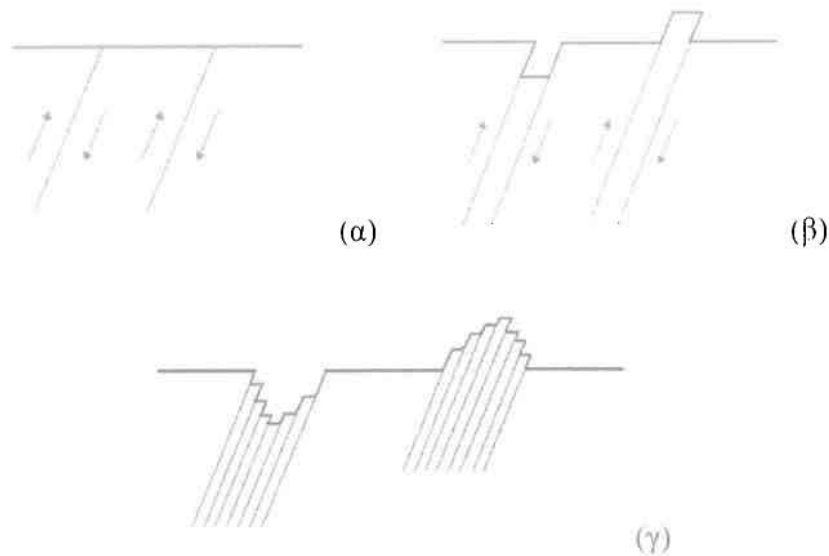
κόπωση και c ο εκθέτης ολκιμότητας. Σε αυτήν την σχέση συμπεριλαμβάνεται τόσο η πολυκυκλική (πρώτος όρος) όσο και η ολιγοκυκλική (δευτερος όρος) κόπωση. Στο διάγραμμα 3.3 είναι η γραφική απεικόνιση της σχέσης αυτής.



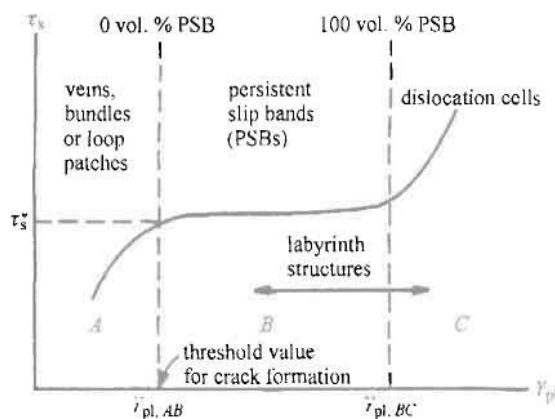
Διάγραμμα 3.3: Πλάτος παραμόρφωσης – κύκλοι φόρτισης μέχρι την αστοχία. Για μεγάλη διάρκεια ζωής έχουμε την περιοχή που αντιστοιχεί στην πολυκυκλική κόπωση, ενώ για μικρή διάρκεια, την περιοχή της ολιγοκυκλικής κόπωσης. Ενδιάμεσα υπάρχει η μεταβατική περιοχή (N_i). [Χαϊδεμενόπουλος, 2007]

Στην πραγματικότητα οι φορτίσεις που δέχονται τα υλικά μας δεν έχουν σταθερό πλάτος κατά την διάρκεια ζωής τους, αλλά μεταβαλλόμενο, ξεφεύγοντας από την μέχρι τώρα απλή θεώρηση και έτσι περιπλέκεται η εκτίμηση των κύκλων φόρτισης μέχρι την τελική αστοχία, καθώς το φαινόμενο χαρακτηρίζεται από συσσώρευση της βλάβης. Λεπτομερέστερη ανάλυση των μεθόδων αυτών όμως δεν κρίνεται απαραίτητη στην παρούσα εργασία.

Υπάρχουν περιοχές στην επιφάνεια ακόμα και των πιο λείων μετάλλων, που ονομάζονται «επίμονες ζώνες ολίσθησης» (persistent slip bands – PSB) και είναι ζώνες πλαστικής παραμόρφωσης οι οποίες «επιμένουν» και επανεμφανίζονται στο ίδιο σημείο ακόμα και μετά από επεξεργασία λείανσης της επιφάνειας του υλικού. Στις ζώνες αυτές οι διαταραχές μπορούν και ολισθαίνουν πολύ πιο εύκολα από ότι στον υπόλοιπο κρύσταλλο με αποτέλεσμα να δημιουργούνται «βαθμίδες ολίσθησης» στην επιφάνεια. Μια PSB αποτελείται από ένα μεγάλο αριθμό επιπέδων ολίσθησης (slip planes) π.χ. στον κρύσταλλο του χαλκού στους 20°C υπάρχουν περίπου 5000, τα οποία σχηματίζουν μια επίπεδη πλακοειδή δομή και προκαλούν διάνοιξη εγκάρσιας τομής μέσα στον κρύσταλλο. Στην περίπτωση ανακυκλικής φόρτισης (κόπωση) προκύπτουν οι χαρακτηριστικές μορφές ενδοολισθήσεων και εξολισθήσεων στην επιφάνεια (σχήμα 3.4), όπου εκεί τελικά σχηματίζονται πολλές από τις ρωγμές της επιφάνειας. Άρα η διάρκεια ζωής του υλικού εξαρτάται άμεσα από το πόσο εύκολα μπορούν να σχηματίζονται αυτές οι επιμένουσες ζώνες ολίσθησης.



Σχήμα 3.4: Συσσωρευμένη πλαστική παραμόρφωση, με την μορφή: (α) επιμενουσών ζωνών ολίσθησης (PBS), (β) βαθμίδων ολίσθησης και (γ) ενδοολισθήσεων και εξολισθήσεων. Η σειρά με την οποία παρουσιάζονται είναι και η χρονική σειρά με την οποία εμφανίζονται στο υλικό.



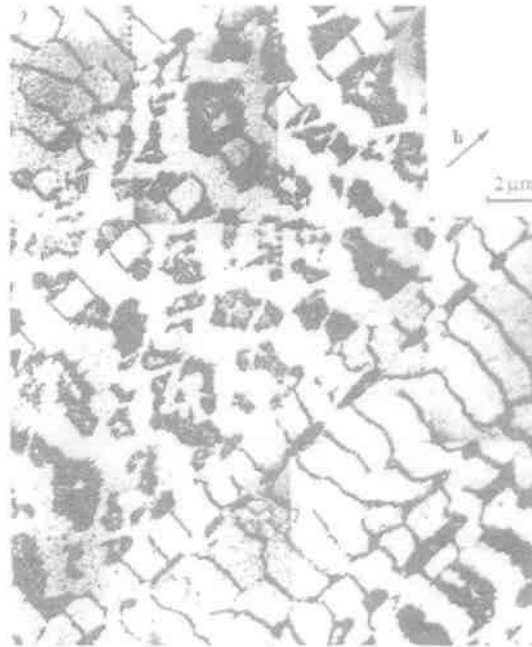
Διάγραμμα 3.5: Καμπύλη κυκλικής τάσης-παραμόρφωσης, που δείχνει την τάση κορεσμού ως συνάρτηση του επιβαλλόμενου πλάτους πλαστικής παραμόρφωσης και χωρίζεται σε τρεις περιοχές (A, B και C). Για πολύ μικρό καθώς και για πολύ μεγάλο πλάτος, η τάση κορεσμού αυξάνει καθώς αυξάνει το πλάτος, ενώ για ένα σχετικά μεγάλο εύρος ενδιάμεσων τιμών, η τάση είναι ανεξάρτητη του πλάτους. Επίσης, όπως φαίνεται και πάνω στο διάγραμμα, στην περιοχή A εμφανίζονται μορφές δεσμίδων και βρόχων, στην περιοχή B εμφανίζονται οι PBS και τέλος στην C επικρατεί η κυψελοειδή δομή των ατελειών. [Suresh, 1998]

Γενικά το φαινόμενο της κόπωσης παρουσιάζει μεγάλη διασπορά ακόμα και σε ελεγχόμενο περιβάλλον, καθώς είναι πολλοί οι παράγοντες που επηρεάζουν την συμπεριφορά του υλικού, όπως π.χ. θερμοκρασία, επεξεργασία, μικροδομή, χημικά συστατικά, απομένουσα αντοχή κ.α.

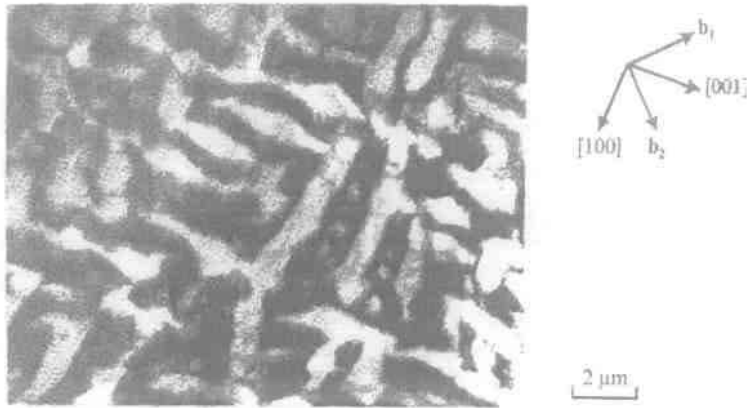
Για την καθυστέρηση του σχηματισμού ρωγμών κατά την κόπωση, είναι σημαντικό να ικανοποιούνται οι παρακάτω απλοί και γενικοί κανόνες κατά το δυνατόν:

- ✓ Λεία επιφάνεια.
- ✓ Περιορισμός διάβρωσης.
- ✓ Καλή κατεργασία.
- ✓ Αύξηση του ορίου διαρροής (άρα καθυστερεί η έναρξη της πλαστικής παραμόρφωσης και ο σχηματισμός των PBS).
- ✓ Επιφανειακές κατεργασίες.
- ✓ Χρήση καθαρότερων κραμάτων.

Ακολουθούν κάποιες χαρακτηριστικές εικόνες, που είναι αποτελέσματα πειραμάτων κυκλικής παραμόρφωσης σε όγκιμους κρυστάλλους, με την χρήση μικροσκοπίων εκπομπής ηλεκτρονίων (transmission electron microscopies – TEM). Προέρχονται από το βιβλίο του S. Suresh, “Fatigue of Materials” (1998).

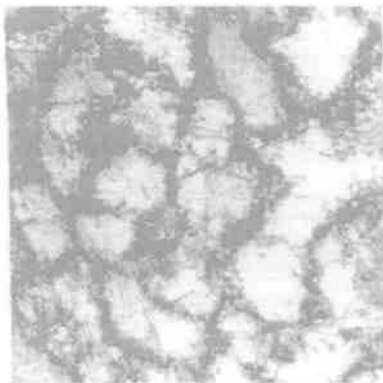


Εικόνα 3.6: Παρουσιάζει την διάταξη των ατελειών σε έναν κρύσταλλο χαλκού (Cu) που υπόκειται ομοιόμορφα σε πλήρως αντιστρέψιμη πλαστική παραμόρφωση με τιμή $\gamma_{pl}=4 \times 10^{-4}$. Η εξέλιξη των PSB σε μία τοιχωματική δομή (wall structure) σε μια περιοχή με λίγες ατέλειες, του δικτύου φλεβών (matrix veins). (Holzwarth & Essmann, 1993, Copyright Springer Verlag).

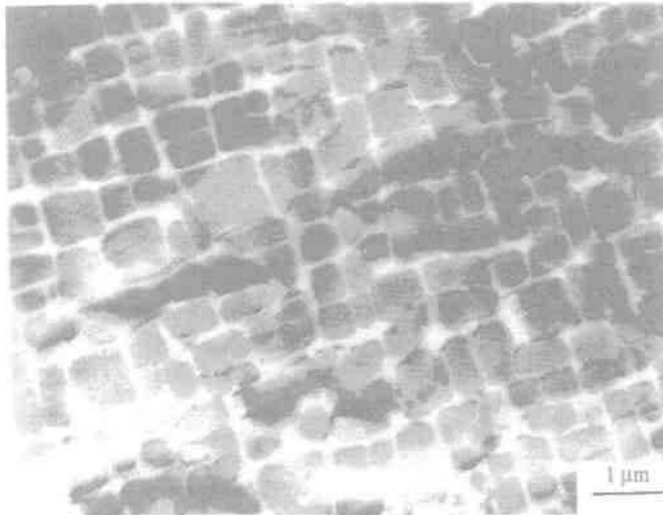


Εικόνα 3.7: Εικόνα από TEM, μιας τομής (010) (δηλαδή στο επίπεδο [001]-[100]) σε κρύσταλλο χαλκού που είχε οδηγηθεί σε κόπωση υπό $\gamma_{pl}=5 \times 10^{-3}$. Σχηματίζεται μια δομή λαβυρίνθου με τα τοιχώματα προσανατολισμένα παράλληλα στην διεύθυνση [100], με μέσο άνοιγμα περίπου $0,75 \mu\text{m}$. Ο λαβύρινθος αποτελείται από δύο ομάδες διανυσμάτων Burger (b_1, b_2), που δημιουργούν ένα ορθογώνιο σύστημα και δηλώνουν τον πρωτεύων και τον δευτερεύων άξονα αντίστοιχα των διανυσμάτων. (Ackermann et al., 1984, Copyright Pergamon Press ple.)

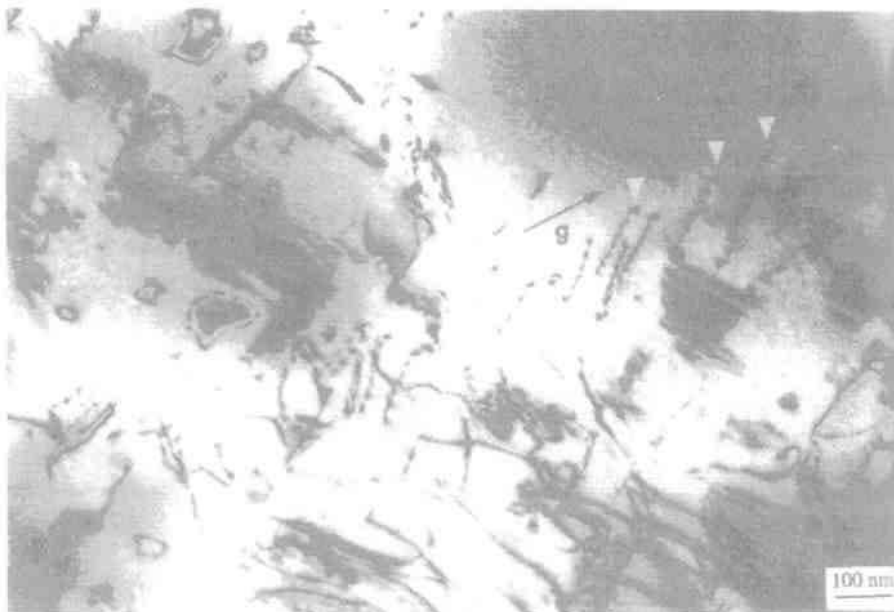
Σημείωση: Οι συμβολισμοί των αξόνων και των επιπέδων βασίζονται στο κρυσταλλογραφικό σύστημα συντεταγμένων (μεταλλουργία). Σκοπός της παρούσας εργασίας δεν είναι να παρουσιαστούν αυτές οι λεπτομέρειες της κρυσταλλικής δομής, αλλά το γεγονός ότι υπάρχει αυτή η διάταξη.



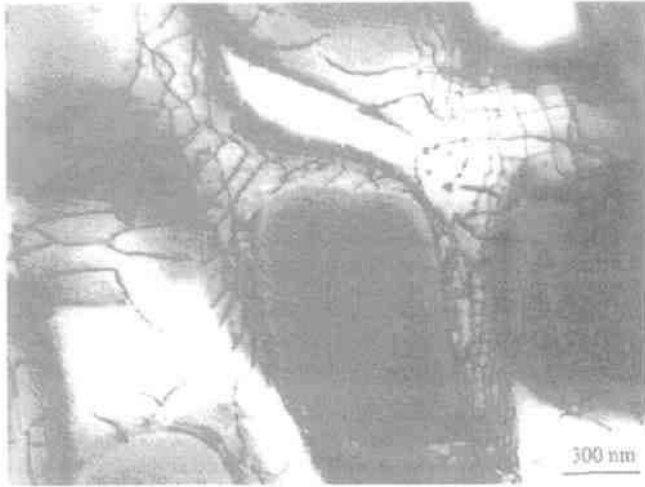
Εικόνα 3.8: Τομή σε κρύσταλλο χαλκού που οδηγήθηκε σε κορεσμό ύστερα από εναλλασόμενες φορτίσεις σε $\gamma_{pl}=1,45 \times 10^{-2}$, αποκαλύπτοντας μια κυψελοειδή δομή που σχηματίστηκε από πολλαπλή ολίσθηση. (H. Mughrabi)



Εικόνα 3.9: Κράμα γνωστό με εμπορική ονομασία "PW" (Pratt & Whitney)1480. Η εικόνα παρουσιάζει την δομή που προκύπτει από τις συσσωρεύσεις διαφορετικών ατόμων (precipitate structure) του κράματος αυτού πριν από τα μηχανικά τεστ. Το παράδειγμα αυτό δίνει έμφαση στην εξέλιξη των δικτύων των ατελειών και στην συσσώρευση των σφαλμάτων ως αποτέλεσμα μονοαξονικής κυκλικής φόρτισης και των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ατελειών σε διάφορες θερμοκρασίες. (Milligan & Antolovich, 1987, Copyright Metallurgical Transactions)

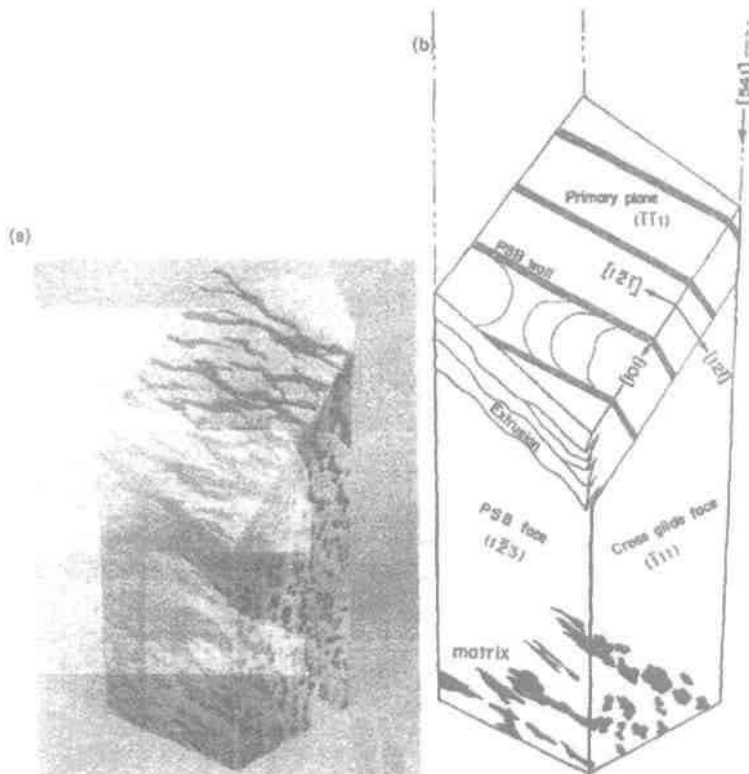


Εικόνα 3.10: το ίδιο υλικό (PW1480) με την εικόνα 8. όπου παρουσιάζει μια τυπική δομή των διαταραχών, μετά από 6 κύκλους πλήρως αντιστρέψιμης ελεγχόμενης παραμόρφωσης κόπωση, σε θερμοκρασία 20°C, με $\dot{\gamma}_{pl}=1,1 \times 10^{15}$ και $\dot{\gamma}_{pl}=8.7 \times 10^3 s^{-1}$. (Milligan & Antolovich, 1991, Copyright Metallurgical Transactions)

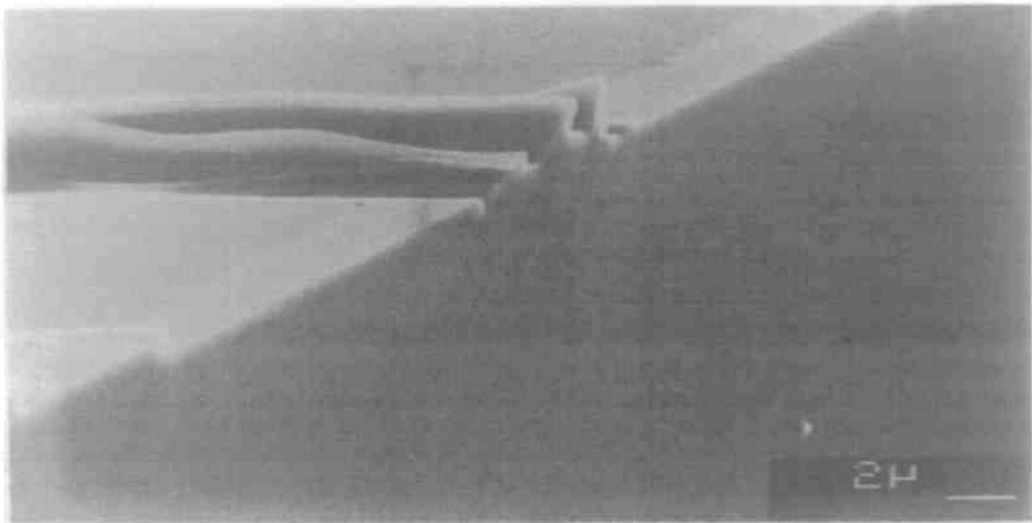


Εικόνα 3.11: Ατέλειες που προσπερνάνε τις συσσωρεύσεις διαφορετικών ατόμων, μετά από 765 κύκλους κόπωσης με $\gamma_{pl}=2,3 \times 10^{-3}$ και $\rho_l=8.7 \times 10^3 s^{-1}$ στους $1093^\circ C$. (W.W. Milligan)

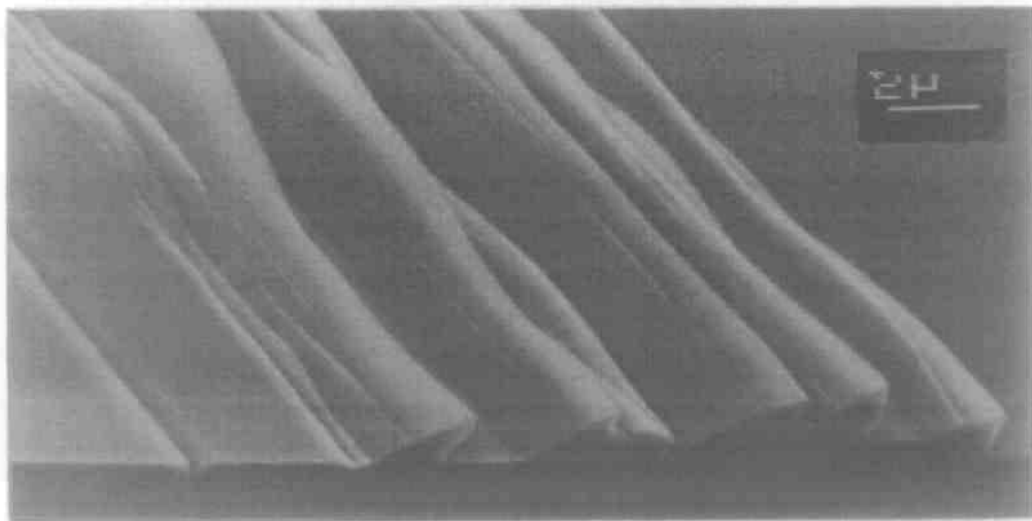
Οι επόμενες εικόνες προέρχονται από άρθρα επιστημονικών περιοδικών:



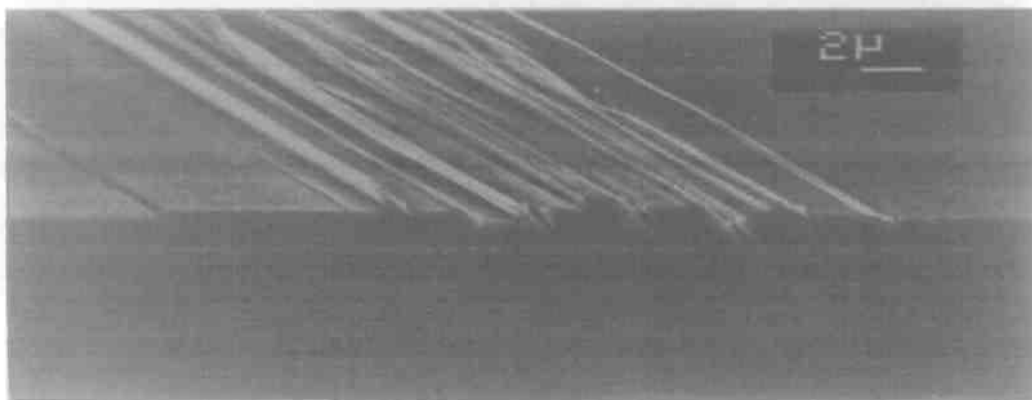
Εικόνα 3.12: (a) τρισδιάστατη παρουσίαση της δομής των ατελειών στη μήτρα, όπου εμφανίζονται το αρχικό επίπεδο (πάνω μέρος), διαταυρούμενα επίπεδα ολίσθησης (δεξιά) και επίμονες ζώνες ολίσθησης (PSB) (αριστερά). (b) διαγραμματική απεικόνιση της κόπωσης του κρυστάλλου. [Basinski Z.S. and Basinski S.J., 1992]



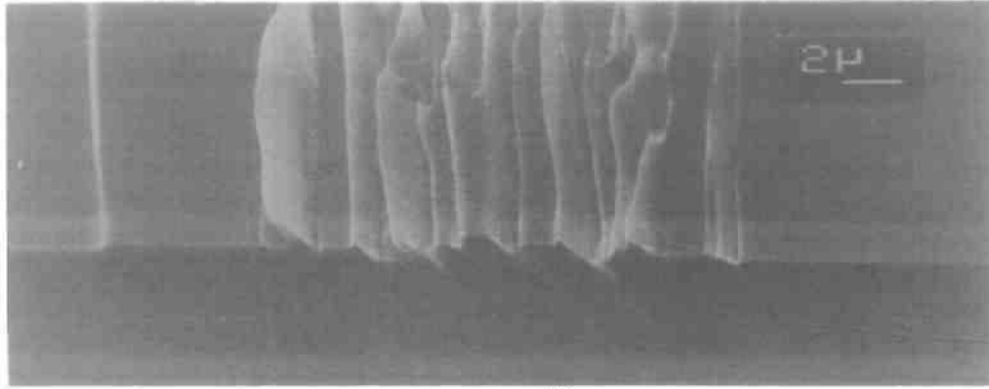
(a)



(b)



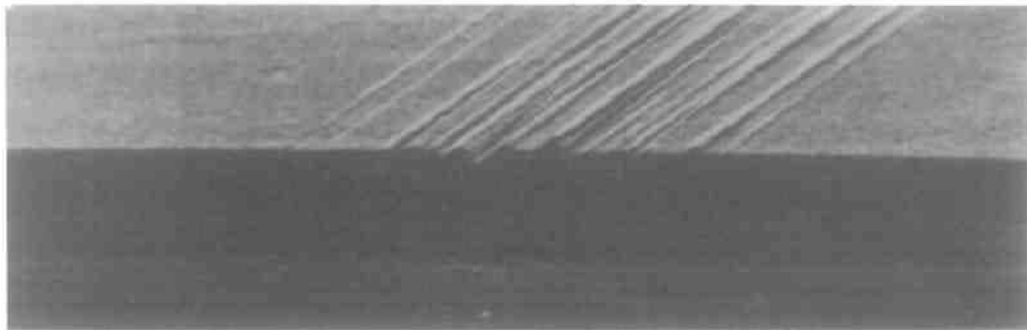
(c)



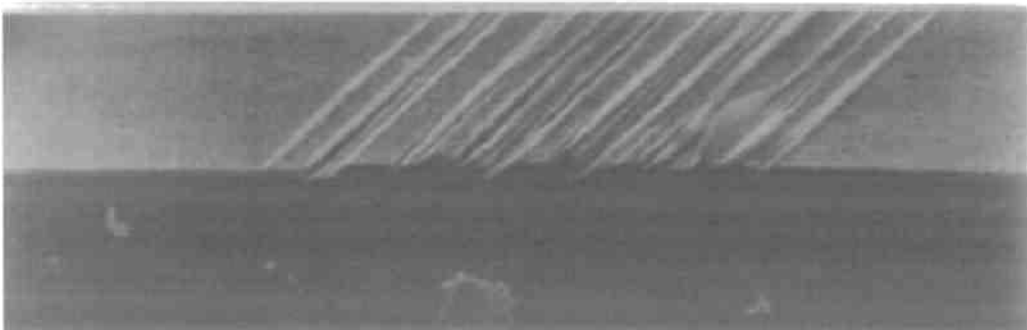
(d)

Εικόνα 3.13: Αιχμηρή γωνία κρυστάλλου που λειάνθηκε και υποφλήθει σε κόπωση σε θερμοκρασία δωματίου με $\gamma = 1,2 \times 10^{-3}$ σε 5000 κύκλους φόρτισης μετά την έναρξη του κορεσμού. (a και b) γωνία κρυστάλλου όπου τα ίχνη των PSB συναντούν μια οξεία γωνία. Στο σχήμα b φαίνεται καθαρά μια μεμονωμένη διείδυση. (c και d) γωνία όπου τα ίχνη των PSB συναντούν μια αμβλεία γωνία.

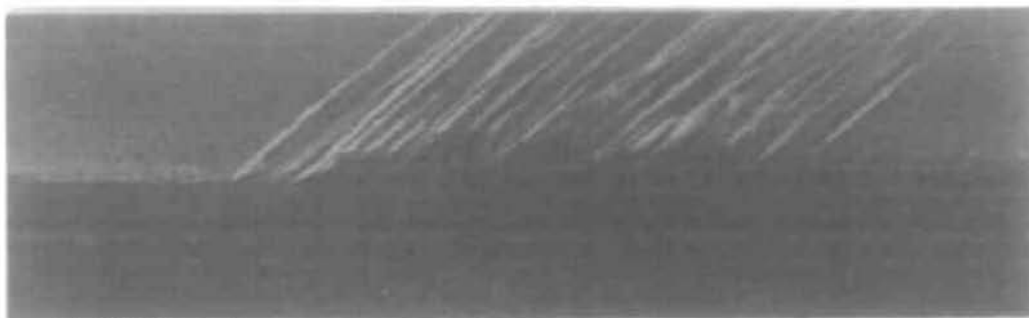
[Basinski Z.S. and Basinski S.J., 1992]



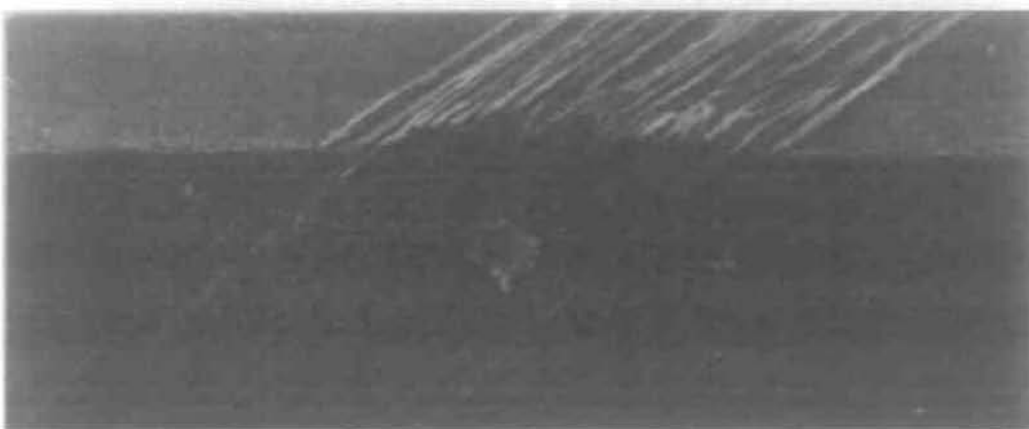
(a) 5000 κύκλοι



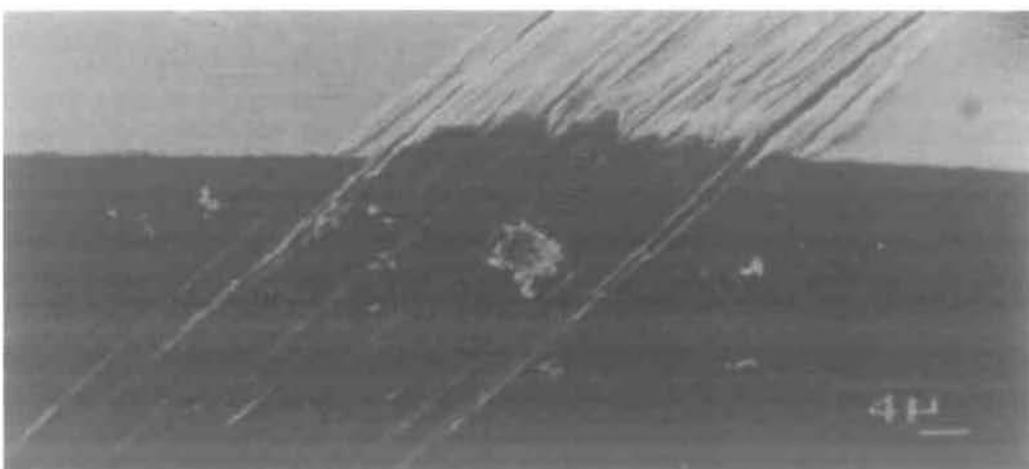
(b) 8000 κύκλοι



(c) 19000 κύκλοι

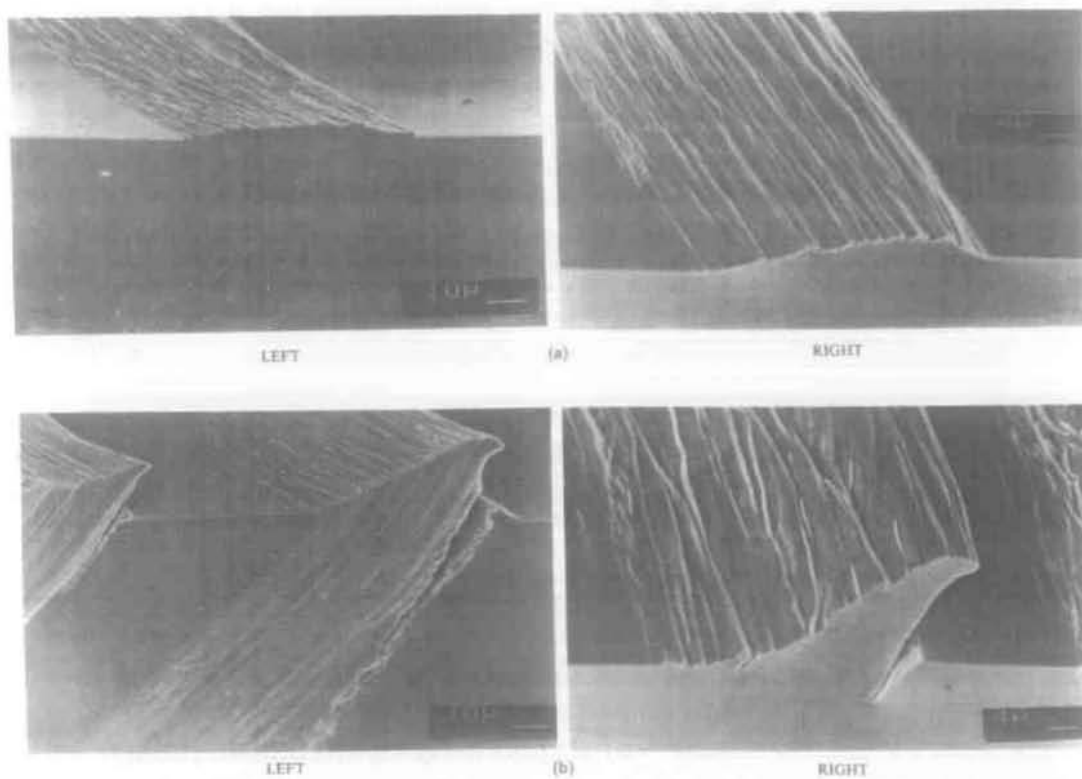


(d) 84000 κύκλοι



(e) 144000 κύκλοι

Εικόνα 3.14: Κρύσταλλος χαλκού που υπόκειται σε κόπωση με $\gamma = 1,2 \times 10^{-3}$. Η ίδια περιοχή σταδιακά, μετά από 5, 8, 19, 84 και 144 χιλιοκύκλους αντίστοιχα. [Basinski Z.S. and Basinski S.J., 1992]



Εικόνα 3.15: Τύποι I και I των PBS. Σε όλες τις περιπτώσεις στην αριστερή εικόνα είναι ο κρύσταλλος καθώς υπόκειται σε κόπωση, ενώ δεξιά λειάνθηκαν αμέσως μετά την κόπωση. [Basinski Z.S. and Basinski S.J., 1992]

4. ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Σύστημα είναι μία συλλογή συστατικών με καλά ορισμένες τις εξής παραμέτρους:

1. τον τύπο και την περιοχή τιμών της ποσότητας κάθε συστατικού
2. τον τύπο και την περιοχή τιμών των παραμέτρων που χαρακτηρίζουν πλήρως τις εξωτερικές δυνάμεις που ασκούνται στο σύστημα
3. τις εσωτερικές δυνάμεις μεταξύ των συστατικών
4. τους εσωτερικούς περιορισμούς που χαρακτηρίζουν τις διασυνδέσεις μεταξύ των χωριστών μερών

Η κατάσταση ενός συστήματος μπορεί να περιγραφεί πλήρως γνωρίζοντας τις τιμές των ποσοτήτων όλων των συστατικών του, τις τιμές των παραμέτρων και τις τιμές των ιδιοτήτων που το χαρακτηρίζουν. Αν όλες αυτές οι τιμές μιας κατάστασης συμπίπτουν με τις αντίστοιχες κάποιας άλλης, τότε αυτές χαρακτηρίζονται ταυτόσημες.

Αντιστρεπτή διεργασία είναι η διεργασία που μετά την ολοκλήρωση της τόσο το σύστημα όσο και το περιβάλλον μπορούν να αποκατασταθούν στις αντίστοιχες αρχικές τους καταστάσεις. Σε αντίθετη περίπτωση η διεργασία χαρακτηρίζεται ως αναντιστρεπτή.

Θερμοδυναμική ισορροπία είναι η κατάσταση στην οποία το σύστημα βρίσκεται σε μηχανική, θερμική και χημική ισορροπία ταυτόχρονα. Σε αυτή την κατάσταση οι ιδιότητες του συστήματος δεν μεταβάλλονται με τον χρόνο. Πιο αναλυτικά:

Ισορροπία μηχανική: η κατάσταση ηρεμίας όπου η συνισταμένη δυναμική ενέργεια του συστήματος αποκτά την ελάχιστη τιμή της ($dU=0$).

Ισορροπία θερμική: η κατάσταση κατά την οποία δεν υπάρχουν θερμοκρασιακές κλίσεις μέσα στο σύστημα.

Ισορροπία χημική: όταν τα αντιδρώντα δεν αντιδρούν πλέον ή η ταχύτητα μιας αντίδρασης ισούται με αυτήν της αντιστροφής της.

Ιδανικός μονωτής χαρακτηρίζεται το υλικό που δεν επιτρέπει καμία απολύτως αλληλεπίδραση μεταξύ δυο συστημάτων αλλά αντίθετα τα εμποδίζει να φτάσουν σε θερμική ισορροπία, αν δεν βρίσκονταν από την αρχή. Ενώ θερμικός αγωγός είναι το υλικό που επιτρέπει να γίνονται θερμικές αλληλεπιδράσεις μέσω αυτού.

Η μεταφορά ενέργειας που πραγματοποιείται λόγω διαφοράς θερμοκρασίας ονομάζεται ροή ή διάδοση ενέργειας, η δε ενέργεια που μεταφέρεται με αυτόν τον τρόπο ονομάζεται θερμότητα. Ισχύει η βασική σχέση: $Q = mc\Delta T$, όπου το Q είναι η ποσότητα της θερμότητας που απαιτείται για την αύξηση της θερμοκρασίας (T) μιας συγκεκριμένης μάζας (m) κατά ΔT και εξαρτάται από την φύση του υλικού (όπου c η ειδική θερμότητα, που θα αναπτυχθεί παρακάτω). Ρυθμός ροής θερμότητας ή θερμικό ρεύμα ορίζεται ο λόγος: $H = \frac{dQ}{dt}$. Ως θερμίδα (cal) ορίζεται το ποσό της θερμότητας που απαιτείται για αύξηση της θερμοκρασίας ενός γραμμαρίου νερού από τους $14,5^\circ\text{C}$ στους $15,5^\circ\text{C}$ και ισχύει: $1\text{cal} = 4186\text{ J}$.

Θερμοδυναμικό σύστημα χαρακτηρίζεται το σύστημα που μπορεί να αλληλεπιδρά (και να ανταλλάζει ενέργεια) με το περιβάλλον του κατά τουλάχιστον δυο τρόπους, εκ των οποίων ο ένας είναι η διάδοση θερμότητας.

Εσωτερική ενέργεια (E) είναι το σύνολο της δυναμικής (U) και κινητικής (K) ενέργειας όλων των ατόμων από τα οποία αποτελείται το σύστημα. Η δυναμική οφείλεται στους χημικούς δεσμούς των ατόμων, ενώ η κινητική στις ταλαντώσεις, περιστροφές και μετακινήσεις τους. Όπως προκύπτει λογικά, σε ένα κλειστό σύστημα (χωρίς επικοινωνία με το περιβάλλον) η εσωτερική ενέργεια του δεν μεταβάλλεται.

Η αρχή διατήρησης της ενέργειας, ότι δηλαδή η ενέργεια σαν συνάρτηση του χρόνου παραμένει αμετάβλητη, γίνεται εμφανής μέσα από την εξίσωση ισοζυγίου της ενέργειας: $E^{A\leftarrow} = E_2 - E_1$. Σύμφωνα με την οποία η αλλαγή της ενέργειας του συστήματος από την κατάσταση 1 στην 2 είναι ίση με την καθαρή ποσότητα ενέργειας ($E^{A\leftarrow}$) που μεταβιβάστηκε στο σύστημα. Ομοίως ισχύει η εξίσωση ισοζυγίου μάζας: $m^{A\leftarrow} = m_2 - m_1$.

Ενθαλπία (H) είναι μια θερμοδυναμική ιδιότητα που ορίζεται ως εξής :

$$H = E + PV$$

και είναι καταστατικό μέγεθος.

Ο όρος PV αφορά ρευστά (πίεση επί όγκος) και αντικαθίσταται από άλλους όρους στην περίπτωση στερεών (π.χ. ελαστικό δυναμικό, ηλεκτρικό δυναμικό, μαγνητικό δυναμικό...).

Ειδική θερμότητα μιας ουσίας είναι το ποσό θερμότητας που απαιτείται για την ανύψωση της θερμοκρασίας του συστήματος μας κατά ένα βαθμό.

- Υπό σταθερό όγκο : $C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$
- Υπό σταθερή πίεση : $C_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$

Εντροπία (S) είναι η καταστατική προσθετική ιδιότητα που μπορεί να οριστεί σύμφωνα με τους εξής εναλλακτικούς ορισμούς:

- Ως μια θερμοδυναμική ιδιότητα του συστήματος.
- Ως ο αριθμός των συνδυασμών με τους οποίους συντάσσονται τα άτομα, από τα οποία αποτελείται το σύστημα.

Είναι ίσως η πιο θεμελιώδης θερμοδυναμική ποσότητα της στατιστικής φυσικής, η οποία ορίζεται για κάθε μακροσκοπικό και μικροσκοπικό σύστημα. Χρησιμοποιείται και ως μέτρο της πιθανότητας μιας δεδομένης κατανομής ατόμων στο σύστημα. Η πιο πιθανή κατανομή είναι αυτή που επιτυγχάνεται με τους περισσότερους συνδυασμούς και έχει την μεγαλύτερη εντροπία.

- Ο ορισμός της σύμφωνα με τον Boltzmann: $S = k_B \ln p$ (εξίσωση Boltzmann), όπου k_B είναι η σταθερά του Boltzmann ($k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K) και p είναι ο αριθμός των δυνατών συνδυασμών για κάθε κατανομή. Μέσω της εξίσωσης αυτής συνδέεται η θερμοδυναμική (εντροπία) με την στατιστική φυσική (αριθμός δυνατών διατάξεων). Τόσο η εντροπία όσο και το k_B έχουν διαστάσεις ενέργειας προς θερμοκρασία [Nm/K].

Κατά μια άποψη, η εντροπία είναι ένα ποσοτικό μέτρο της τυχαιότητας και της αταξίας ενός συστήματος. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία τόσο αυξάνεται και η τυχαιότητα στην κίνηση. Έτσι παραδείγματος χάριν, ο σχηματισμός ενός διαλύματος με την ανάμειξη ατόμων A και B εισάγει τυχαιότητα και αταξία στο σύστημα και άρα αυξάνει την εντροπία του. Ενώ διεργασίες που εισάγουν «τάξη» σε ένα σύστημα μειώνουν την εντροπία του. Πάντως η εντροπία ως φυσική ιδιότητα υπάρχει χωρίς αναγκαστικά να αναφερόμαστε σε θερμοδυναμική ισορροπία (δηλαδή σε θερμοκρασία).

➤ Ο θερμοδυναμικός ορισμός της είναι: $dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$ (στην περίπτωση θερμοδυναμικής ισορροπίας), όπου dQ_{rev} είναι το ποσό της θερμότητας που ανταλλάσσει το σύστημα κατά μια αντιστρεπτή μεταβολή και επομένως ορίζεται η θερμοκρασία T .

Σύμφωνα με την αρχή του αμειώτου της εντροπίας, η εντροπία συναρτήσει του χρόνου μπορεί να παράγεται (δηλ. να αυξάνεται) μόνο στην περίπτωση που η διεργασία είναι αναντιστρεπτή. Ενώ σε περίπτωση αντιστρεπτής διεργασίας παραμένει σταθερή, αλλά ποτέ δεν καταστρέφεται.

Το ισοζύγιο της εντροπίας δίνεται από την σχέση: $S_2 - S_1 = S^{A-} + S_{irr}$, όπου S_{irr} είναι το θετικό ποσό εντροπίας που παράγεται από αναντιστρεπτότητα μέσα στο σύστημα A και S^{A-} το καθαρό ποσό εντροπίας που μεταβιβάζεται στο A (καθώς περνάμε από την κατάσταση 1 στην 2). Το ποσό αυτό είναι πάντα θετικό όταν η εντροπία μεταβιβάζεται προς το σύστημα.

Τέλος, η εντροπία είναι ανεξάρτητη της διαδρομής που ακολουθεί το σύστημα αλλά εξαρτάται μόνο από την αρχική και τελική του κατάσταση.

Η εσωτερική ενέργεια (U), η ενθαλπία (H), η ελεύθερη ενέργεια Gibbs (G) και η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz (F) χαρακτηρίζονται ως «θερμοδυναμικά δυναμικά» (thermodynamic potentials) και αποτελούν τέσσερα θεμελιώδη θερμοδυναμικά μεγέθη. Πιο συγκεκριμένα, η ελεύθερη ενέργεια Gibbs ορίζεται από την σχέση:

$$G = U - TS + PV = H - TS$$

Όπου η ποσότητα TS είναι η ενέργεια που παίρνει το σύστημα από το περιβάλλον του και PV είναι το έργο που απαιτείται ώστε το σύστημα να φτάσει σε όγκο V υπό σταθερή πίεση P . Η διαφορά στην ενέργεια αυτή (ΔG) είναι μια πολύ σημαντική παράμετρος καθώς μας δείχνει την μέγιστη ποσότητα του έργου που “αποκτήθηκε” σε μια αντίδραση.

Η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz ορίζεται σύμφωνα με την σχέση: $F = U - TS$ Και αποτελεί μέτρο της ποσότητας της ενέργειας που πρέπει να προσφερθεί για την δημιουργία ενός συστήματος. Ιδιαίτερα χρήσιμη είναι η σχέση που συνδέει την ενέργεια αυτήν με την συνάρτηση επιμερισμού (Z) ως εξής: $F = -k_B T \ln Z$, όπου k_B η σταθερά του Boltzmann.

Οι δύο αυτές ενέργειες συνδέονται ως εξής: $G = F + PV$. Επιπλέον, η θερμοδυναμική ισορροπία μπορεί να εκφραστεί ως συνθήκη ελαχιστοποίησης των ελεύθερων ενεργειών:

- ❖ Gibbs, υπό σταθερή πίεση: $dG_{T,P}=0$
- ❖ Helmholtz, υπό σταθερό όγκο: $dF_{T,V}=0$

(και στις δυο περιπτώσεις η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή).

Η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz $F(T,V)$ είναι κοίλη συνάρτηση της θερμοκρασίας και κυρτή συνάρτηση του όγκου. Αντιθέτως η ελεύθερη ενέργεια Gibbs $G(T,P)$ είναι κοίλη συνάρτηση τόσο της θερμοκρασίας, όσο και της πίεσης. Πιο αναλυτικά, ισχύουν τα εξής (με την αντίστοιχη σειρά):

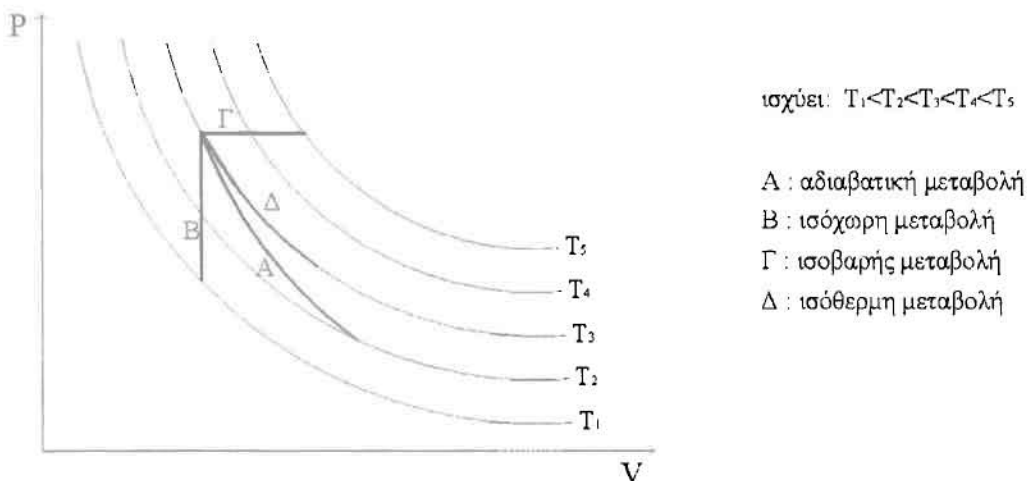
- $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V = -\frac{C_V}{T} \leq 0$
- $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = \frac{1}{Vk_B} \geq 0$
- $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\frac{C_P}{T} \leq 0$
- $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = -Vk_B \leq 0$

1^ο θερμοδυναμικό αξίωμα: $Q = \Delta U + W$

Όταν προσφέρεται θερμότητα Q σε ένα σύστημα, μέρος της περαμένει στο σύστημα αυξάνοντας την εσωτερική του ενέργεια κατά ένα ποσο ΔU και το υπόλοιπο εγκαταλείπει το σύστημα ξανά καθώς αυτό παράγει έργο W προς το περιβάλλον του. Το έργο που παράγεται δεν εξαρτάται μόνο από την αρχική και τελική κατάσταση, αλλά και από τις ενδιάμεσες καταστάσεις. Το ίδιο και η θερμότητα. Αντιθέτως, η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας είναι ανεξάρτητη της διαδρομής.

Κάποιες χαρακτηριστικές περιπτώσεις (βασισμένες στο παραπάνω αξίωμα) με παράδειγμα τα τέλεια αέρια δίνονται στο διάγραμμα 1:

- ✦ Απομονωμένο σύστημα: δεν παράγει έργο προς το περιβάλλον και δεν ρέει θερμότητα προς αυτό, με αποτέλεσμα η εσωτερική του ενέργεια να διατηρείται σταθερή ($W=Q=0, \Delta U=0$).
- ✦ Αδιαβατική μεταβολή: δεν παρατηρείται διάδοση θερμότητας προς ή από το σύστημα ($W = -\Delta U, Q=0$). Αυτό συμβαίνει όταν το σύστημα είναι καλά μονωμένο ή η μεταβολή συμβαίνει πολύ γρήγορα.
- ✦ Ισόχωρη μεταβολή: όταν ο όγκος διατηρείται σταθερός ($W=0, Q=\Delta U$).
- ✦ Ισοβαρής μεταβολή: όταν η πίεση διατηρείται σταθερή ($W=P\Delta V$).
- ✦ Ισόθερμη μεταβολή: όταν η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή.



Διάγραμμα 4.1: Τυπικό διάγραμμα πίεσης – όγκου τελείων αερίων, στο οποίο παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές μεταβολές (αδιαβατική, ισόχωρη, ισοβαρής και ισόθερμη).

Για δεδομένη μεταβολή της θερμοκρασίας, το ποσό της προσφερόμενης θερμότητας σε μια μεταβολή υπό σταθερή πίεση πρέπει να είναι μεγαλύτερο από εκείνο για την υπό σταθερό όγκο μεταβολή, επειδή πρέπει να προσφερθεί επί πλέον ενέργεια για να ισοσταθμιστεί το έργο που παράγεται κατά την εκτόνωση, άρα προκύπτει ότι $C_p > C_v$. Στα ρευστά και στα στερεά ισχύει ότι $C_p \approx C_v$.

Θερμική μηχανή χαρακτηρίζεται οποιαδήποτε διάταξη μετατρέπει μέρος της θερμότητας σε μηχανική ενέργεια. Οι θερμικές μηχανές απορροφούν θερμότητα από μια πηγή σε υψηλή σχετικά θερμοκρασία (Q_H), παράγουν μηχανικό έργο (W) και αποβάλλουν θερμότητα σε χώρο με χαμηλότερη θερμοκρασία (Q_C). Η απόδοση μιας τέτοιας μηχανής ορίζεται ως: $e = \frac{W}{Q_H}$ (εφόσον υφίσταται θερμοδυναμική ισορροπία).

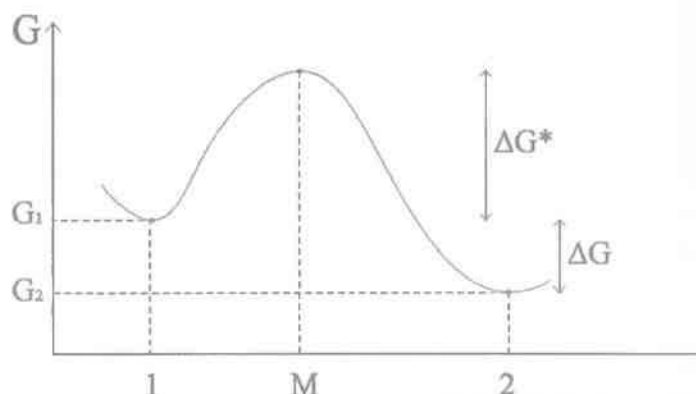
2^ο θερμοδυναμικό αξίωμα: Δεν υπάρχει σύστημα που υφίσταται μια μεταβολή κατά την οποία απορροφά θερμότητα από μια δεξαμενή με συγκεκριμένη θερμοκρασία, την μετατρέπει εξ ολοκλήρου σε μηχανικό έργο και καταλήγει στην ίδια αρχική κατάσταση. Δηλαδή δεν υπάρχει μηχανή που να μετατρέπει εξ'ολοκλήρου θερμότητα σε μηχανική ενέργεια. Είναι αδύνατον οποιαδήποτε μεταβολή να έχει σαν αποκλειστικό αποτέλεσμα την μεταφορά θερμότητας από ένα ψυχρότερο σε ένα θερμότερο. Σύμφωνα με το αξίωμα αυτό, μια θερμική μηχανή δεν μπορεί να έχει συντελεστή απόδοσης 100%.

Ο κύκλος του Carnot είναι μια υποθετική και εξιδανικευμένη θερμική μηχανή η οποία έχει τον μέγιστο δυνατό συντελεστή απόδοσης. Καμία μηχανή δεν μπορεί να είναι περισσότερο αποδοτική από μια μηχανή Carnot που λειτουργεί μεταξύ των ίδιων θερμοκρασιών. Για την μεγιστοποίηση της απόδοσης μιας μηχανής πρέπει η θερμοκρασία εισόδου (T_H) να είναι όσο το δυνατόν υψηλότερη και η θερμοκρασία εξόδου (T_C) όσο το δυνατόν χαμηλότερη.

Μια άλλη έκφραση του 2^{ου} θερμοδυναμικού αξιώματος είναι: $dQ \leq dQ_{rev}$.

Χρησιμοποιώντας τα δύο θερμοδυναμικά αξιώματα αποδεικνύεται ότι για θερμοκρασία και πίεση σταθερή ισχύει: $(dG)_{T,P} \leq 0$. Το οποίο σημαίνει ότι η ελεύθερη ενέργεια G υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία είναι η ελάχιστη δυνατή στην ισορροπία ($dG=0$). Ομοίως προκύπτει $(dF)_{T,V} \leq 0$.

Η Κινητική της δομής



Διάγραμμα 4.2: Στο οποίο απεικονίζεται ένας μετασχηματισμός και οι καταστάσεις από τις οποίες διέρχεται το σύστημα, όπου 1: η αρχική, 2: η τελική και M: η μεταβατική ή ενεργοποιημένη κατάσταση.

Με αρχική ενεργειακή κατάσταση την G_1 και τελική την G_2 ($G_1 > G_2$), η κινούσα δύναμη για τον μετασχηματισμό αυτό είναι: $\Delta G = G_2 - G_1 < 0$, (άρα είναι εφικτός). Ενδιάμεσά τους υπάρχει η κρίσιμη τιμή της μεταβατικής κατάστασης και σύμφωνα με αυτήν ορίζεται το ενεργειακό φράγμα της διεργασίας ΔG^* . Η πιθανότητα για ένα άτομο να φτάσει την ενεργειακή κατάσταση είναι $\exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right)$ και η ταχύτητα (r) της διεργασίας εξαρτάται από την συχνότητα με την οποία τα άτομα φτάνουν σε αυτήν, σύμφωνα με την σχέση: $r = r_0 \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right)$.

Κατάσταση ευσταθούς ισορροπίας είναι η κατάσταση εκείνη που μπορεί να μεταβεί σε άλλη συμβιβαστή μόνο με αλληλεπιδράσεις που αφήνουν καθαρές επιπτώσεις στο

περιβάλλον. Σύμφωνα με την αρχή της κατάστασης ευσταθούς ισορροπίας η τιμή κάθε ιδιότητας του συστήματος σε αυτήν την περίπτωση προσδιορίζεται κατά μοναδικό τρόπο.

Τα επόμενα μεγέθη αφορούν καταστάσεις θερμοδυναμικής ισορροπίας:

$$\text{Ολικό δυναμικό του συστατικού } i: \mu_i = \left(\frac{\partial E}{\partial n}\right)_{S,n,\beta} - T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{E,n,\beta},$$

όπου n_i ο αριθμός των mol του i συστατικού και β οι παράμετροι για την περιγραφή των εξωτερικών συνθηκών/δυνάμεων. Στην περίπτωση που ο όγκος είναι η μόνη παράμετρος το μέγεθος αυτό χαρακτηρίζεται ως χημικό δυναμικό και εκφράζει την μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας με την προσθήκη ή την αφαίρεση συστατικού i .

Για να βρίσκονται δύο συστήματα σε αμοιβαία ευσταθή ισορροπία πρέπει να υπάρχει εκτός από ισότητα θερμοκρασιών και ισότητα των δυναμικών για κάθε συστατικό ($\mu_i^A = \mu_i^B$).

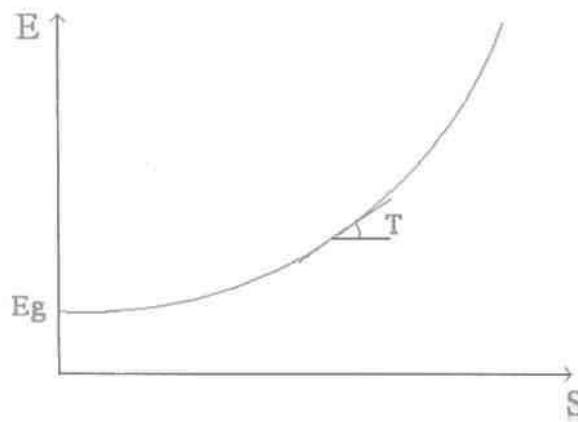
$$\text{Απόλυτη θερμοκρασία: } T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{n,\beta} = 1 / \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{n,\beta},$$

όπου β οι εξωτερικές δυνάμεις και n οι ποσότητες των συστατικών.

$$\text{Πίεση: } P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{n,\beta,S} = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{n,\beta,E}$$

Αλληλεπίδραση έργου είναι η αλληλεπίδραση ανάμεσα σε δύο συστήματα που συνεπάγεται μεταβίβαση ενέργειας χωρίς μεταβίβαση εντροπίας και συστατικών. Η ποσότητα ενέργειας που ανταλλάσσεται σε μια τέτοια διεργασία ονομάζεται έργο. Αντίθετα, στην άεργη αλληλεπίδραση έχουμε εκτός από ανταλλαγή ενέργειας και ανταλλαγή τουλάχιστον μιας ακόμα ιδιότητας, π.χ. της εντροπίας.

Διάγραμμα Ενέργειας – Εντροπίας



Διάγραμμα 4.3: Τυπικό διάγραμμα ενέργειας-εντροπίας όπου η κλίση της καμπύλης είναι η θερμοκρασία (T) του συστήματος. Το μέρος πάνω από την καμπύλη είναι η περιοχή δυνατών καταστάσεων.

Ο κατακόρυφος άξονας αποτελεί την γραμμή των καταστάσεων μηδενικής εντροπίας και στην καμπύλη ανήκουν όλα τα σημεία που βρίσκονται σε ευσταθή ισορροπία (με σταθερά n, V). Η μικρότερη ενέργεια του συστήματος E_g (ενέργεια εδαφικής κατάστασης) αντιστοιχεί σε μία και μόνο κατάσταση ευσταθούς ισορροπίας με μηδενική εντροπία και θερμοκρασία. Είναι η μικρότερη ενέργεια στην οποία το

σύστημα μπορεί να υπάρχει με τους δεδομένους τύπους και ποσότητες συστατικών για την δεδομένη τιμή του όγκου.

Αρχή της μικρότερης ενέργειας:

Κάθε κατάσταση ευσταθούς ισορροπίας είναι η κατάσταση της μικρότερης ενέργειας από όλες τις καταστάσεις που έχουν τις ίδιες τιμές των S, n, V .

Αρχή της μεγαλύτερης εντροπίας:

Κάθε κατάσταση ευσταθούς ισορροπίας είναι η κατάσταση της μεγαλύτερης εντροπίας ανάμεσα σε όλες τις καταστάσεις με τις ίδιες τιμές των E, n, V (κριτήριο ευστάθειας κατά Gibbs).

Αυτές οι δύο αρχές ουσιαστικά περιγράφουν το παραπάνω διάγραμμα.

Χαρακτηριστική συνάρτηση ονομάζεται μια συνάρτηση από την οποία μπορούν να προκύψουν με παραγωγή και αλγεβρικές πράξεις όλες οι ιδιότητες της κατάστασης ευσταθούς ισορροπίας π.χ. η εσωτερική ενέργεια.

Ακολουθούν κάποιες σχέσεις που συνδέουν θερμοδυναμικά μεγέθη:

- Το 1^ο θερμοδυναμικό αξίωμα μπορεί να γραφτεί και ως εξής:

$$TdS_{(E,V,n)} = dE + PdV - \mu dn$$

- Σχέσεις Maxwell:

- $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{n,S} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{n,P}$

- $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{n,T} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{n,V}$

- $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{n,T} = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{n,P}$

- $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right) = -\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)$

- $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)$

- $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{n,S} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{n,V}$

Σχέση Gibbs: $dU = TdS - PdV + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_r dn_r$

Το dU δίνει την διαφορά της εσωτερικής ενέργειας μεταξύ δυο γειτονικών καταστάσεων ευσταθούς ισορροπίας.

Σχέση του Euler: $U = TS - PV + \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \dots + \mu_r n_r$

Προκύπτει από ολοκλήρωση της σχέσης Gibbs, θεωρώντας ότι για δεδομένες τιμές των T, P, μ το απλό σύστημα είναι το αποτέλεσμα διαδοχικών προσθέσεων των απειροστών μέτρων.

- Σχέση Gibbs-Duhem: $SdT - VdP + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + \dots + n_r d\mu_r = 0$

Οι ιδιότητες μιας κατάστασης ευσταθούς ισορροπίας ενός συστήματος με τιμές S, V, n είναι ταυτόσημες με εκείνες ενός σύνθετου συστήματος που απαρτίζεται από k υποσυστήματα, καθένα από τα οποία είναι παρομοιότυπα με το πρώτο, με τις τιμές των S, V, n μειωμένες κατά τον συντελεστή k .

Για ένα απλό σύστημα σε κατάσταση ευσταθούς ισορροπίας και για οποιονδήποτε αριθμό k ισχύουν τα εξής:

- $T(S, V, n_1 \dots n_r) = T(S/k, V/k, n_1/k \dots n_r/k)$
- $P(S, V, n_1 \dots n_r) = P(S/k, V/k, n_1/k \dots n_r/k)$
- $\mu_i(S, V, n_1 \dots n_r) = \mu_i(S/k, V/k, n_1/k \dots n_r/k)$

δηλαδή οι τιμές των μεγεθών αυτών παραμένουν αμετάβλητες, ενώ άλλες ιδιότητες αλλάζουν κατά παράγοντα k , όπως π.χ. η εσωτερική ενέργεια:

- $U(S, V, n) = kU(S/k, V/k, n/k)$

Βασιζόμενοι σε αυτήν την παρατήρηση, οδηγούμαστε στην κατηγοριοποίηση των μεγεθών:

- Εκτατική ιδιότητα είναι οποιαδήποτε ιδιότητα μιας κατάστασης ευσταθούς ισορροπίας η οποία αλλάζει με συντελεστή k όταν κάθε μία από τις προσθετικές ιδιότητες (S, V, n) αλλάζει με τον ίδιο συντελεστή (όπως η εσωτερική ενέργεια).
- Εντατική ιδιότητα είναι οποιαδήποτε ιδιότητα μιας κατάστασης ευσταθούς ισορροπίας που παραμένει αμετάβλητη ακόμα και αν κάθε μια από τις προσθετικές ιδιότητες αλλάζει (T, P, μ) .

Οποιαδήποτε μερική παράγωγος μιας εκτατικής ιδιότητας ως προς μια άλλη (εκτατική) είναι εντατική ιδιότητα. Επιπλέον στις εντατικές ιδιότητες ανήκουν όλοι οι λόγοι δυο οποιοδήποτε εκτατικών μεγεθών ή οποιοδήποτε γραμμικού συνδυασμού τους.

Μπορούμε να εκφράσουμε μια οποιαδήποτε εκτατική μεταβλητή ή ιδιότητα $Z=Z(T, P, n)$ ως εξής: $z_i = \frac{\partial Z}{\partial n_i}$ και ονομάζεται γραμμομοριακή μερική ή μερική Z ,

π.χ. μερική εντροπία $s_i = \frac{\partial S}{\partial n_i}$. Οι μερικές ιδιότητες παριστάνουν την συνεισφορά ανά μονάδα ποσότητας κάθε συστατικού στην αντίστοιχη εκτατική ιδιότητα του πολυσυστατικού συστήματος. Οι εκτατικές ιδιότητες και μεταβλητές μπορούν να εκφραστούν συναρτήσει των μερικών ιδιοτήτων, δηλαδή:

$$S(T, P, n_1 \dots n_r) = \sum n_i s_i(T, P, y_1 \dots y_r) \quad \text{με } y_i = n_i/n.$$

Ιδανική συμπεριφορά θεωρείται όταν σε συγκεκριμένες περιοχές θερμοκρασίας και πίεσης η καταστατική εξίσωση (δηλ η σχέση των T - P - n) οποιασδήποτε ουσίας προσεγγίζεται επαρκώς με μια απλή και ρητή μαθηματική μορφή και έχει εύκολα κατανοητές σχέσεις μεταξύ των ιδιοτήτων. Μια τέτοια ουσία χαρακτηρίζεται ιδανική. Μια τέτοια χαρακτηριστική περίπτωση είναι αυτή του ιδανικού αερίου που σε υψηλή θερμοκρασία και χαμηλή πίεση η καταστατική του εξίσωση είναι $PV = nRT$, όπου R η γενική σταθερά των αερίων. Η τιμή του R εξαρτάται από τις μονάδες στις οποίες εκφράζεται. Ενδεικτικά, $R=8,3144\text{J/molK}$ ή $R=1,986\text{kcal/kmolK}$.

Είναι αρκετά ικανοποιητική παραδοχή η χρήση του μοντέλου του ιδανικού αερίου στην περίπτωση μέτριας πίεσης και υψηλής θερμοκρασίας.

Σύμφωνα με το μοντέλο του τέλειου αερίου, μέσα σε περιορισμένες περιοχές θερμοκρασίας κάθε ειδική θερμότητα είναι μια ασθενής συνάρτηση της θερμοκρασίας και θεωρείται προσεγγιστικά σταθερή. Η τιμή αυτής της σταθεράς εξαρτάται από την θερμοκρασιακή περιοχή καθώς και η εσωτερική ενέργεια του εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία του. Ενώ στα μη ιδανικά αέρια η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας εξαρτάται από την πίεση και την θερμοκρασία.

Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι καθώς η θερμοκρασία τείνει στο μηδέν, δεν ισχύουν οι σχέσεις του ιδανικού αερίου, γιατί σε τέτοιες θερμοκρασίες καμία ουσία δεν συμπεριφέρεται ως ιδανική. Μια ακόμα ιδιαιτερότητα του είναι ότι κανένα μόριο δεν ασκεί ελκτικές δυνάμεις στα υπόλοιπα, άρα δεν έχει δυναμική ενέργεια.

Ισχύουν επίσης τα εξής:

- ✓ $C_p = C_v + R$
- ✓ η τιμή $TV^{\gamma-1}$ είναι σταθερή
- ✓ ορίζεται ο λόγος $\gamma = \frac{C_p}{C_v} > 1$

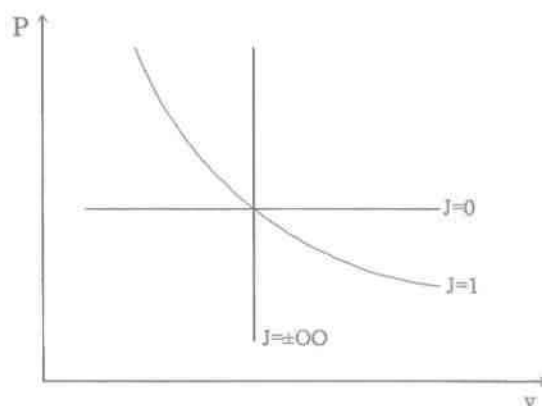
Ορίζονται οι εξής συντελεστές:

Ισοθερμοκρασιακής συμπεστότητας: $K_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{P}$,

όπου με v παριστάνεται ο ειδικός όγκος με διαστάσεις $[m^3/kmol]$.

Ισοβαρούς διαστολής: $\alpha_p = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{T}$

Πολυτροπικές πορείες είναι οι ειδικές πορείες που ακολουθούν οι αλλαγές κατάστασης ευσταθούς ισορροπίας ενός τέλει αερίου και για τις οποίες ισχύει ότι οι ποσότητες $TP^{-(\gamma-1)/\gamma}$, $TV^{\gamma-1}$ και Pv^γ είναι σταθερές.



Διάγραμμα 4.4: Τυπικό διάγραμμα πίεσης – ειδικού όγκου. Η καμπύλη για $J=1$ αντιστοιχεί στην ισοθερμική μεταβολή, η $J=0$ στην ισοβαρή και η $J=\pm\infty$ στην ισόχωρη.

Οι βαθμοί ελευθερίας ενός μορίου συνδέονται με την κινηματική του κατάσταση και αναφέρονται στις διακυμάνσεις που είναι δυνατόν να γίνουν στις συντεταγμένες του, δηλαδή ορίζουν τη διαμόρφωση του στο χώρο. Εναλλακτικός ορισμός του βαθμού ελευθερίας είναι ο αριθμός των συνιστωσών ταχύτητας που απαιτούνται για να περιγράψουν πλήρως την κίνηση του μορίου. Συνοπτικά:

- ✦ **Μεταφορικός:** σχετίζεται με την ικανότητα του κέντρου μάζας να κινείται στον τρισδιάστατο χώρο.
- ✦ **Περιστροφικός:** σχετίζεται με την ικανότητα να περιστρέφεται σαν στερεό σώμα.
- ✦ **Ταλαντωτικός:** σχετίζεται με την ικανότητα ενός πυρήνα σε ένα μόριο να ταλαντεύεται γύρω από μια θέση ως προς τους άλλους πυρήνες.
- ✦ **Ηλεκτρονικός:** σχετίζεται με την ικανότητα κάθε ηλεκτρονίου να διαμορφώνεται κατά ποικίλους τρόπους γύρω από το μόριο.

Γενικά όλοι αυτοί οι τύποι βαθμών ελευθερίας συνυπάρχουν κάτω από όλες τις συνθήκες και καθένας περιέχει ένα μέρος από την συνολική ενέργεια του μορίου.

Αξίωμα της ισοκατανομής της ενέργειας: η κινητική ενέργεια ανά μόριο που αντιστοιχεί σε κάθε συνιστώσα της ταχύτητας είναι $\frac{1}{2} kT$ (ανά βαθμό ελευθερίας).

Τέλος ορίζονται τα μεγέθη:

Φυγιμότητα: $\pi(T,P) = \pi(T,P_0) \exp\left\{ \frac{\mu(T,P) - \mu(T,P_0)}{RT} \right\}$, έχει διαστάσεις πίεσης.

Στο όριο συμπεριφοράς ιδανικού αερίου ισχύει η συνθήκη : $\pi(T,P) = P$

Συντελεστής φυγικότητας είναι ο δείκτης της απομάκρυνσης από την συμπεριφορά ιδανικού αερίου και είναι αδιάστατο μέγεθος: $\phi = \frac{\pi}{P}$.

Ενεργότητα είναι το αδιάστατο μέγεθος που εκφράζει την απόκλιση του χημικού δυναμικού μεταξύ των καταστάσεων (T,P) και (T,P_0) :

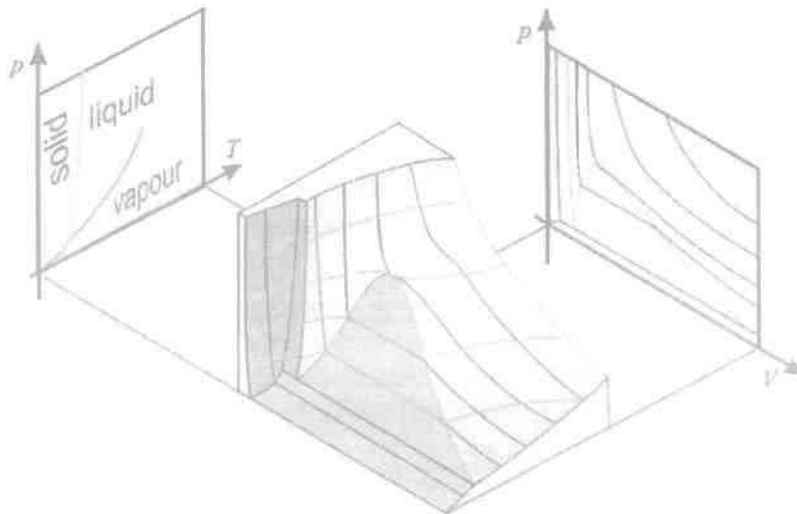
$$a(T,P,P_0) = \exp\{(\mu(T,P) - \mu(T,P_0))/RT\} = \pi(T,P) / \pi(T,P_0)$$

5. ΑΛΛΑΓΗ ΦΑΣΗΣ

Όταν τα άτομα μέσα στην δομή ενός υλικού αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, είναι πιθανόν να προκύψουν διαφορετικές φάσεις του, όπου φάση είναι η «περιοχή» του συστήματος στην οποία όλες οι φυσικές ιδιότητες (πυκνότητα, χημική σύνθεση κλπ) του υλικού παραμένουν ουσιαστικά ομοιόμορφες και σταθερές. Ο όρος αυτός χρησιμοποιείται συχνά ως συνώνυμο της κατάστασης της ύλης. Τα πιο χαρακτηριστικά παραδείγματα:

- ✓ Στερεά φάση: η χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση στην οποία τα άτομα είναι αυστηρώς διατεταγμένα.
 - ✓ Υγρή φάση: κατάσταση «αταξίας» με υψηλή πυκνότητα, που τοπικά μπορεί να εμφανίσουν «τάξη».
 - ✓ Αέρια φάση: σε χαμηλή πυκνότητα όπου δεν υπάρχει κάποια στοιχειώδης δομή.
- Στην πραγματικότητα τα υλικά παρουσιάζουν συνύπαρξη φάσεων.

Ιδιαίτερα χρήσιμο για την μελέτη και περιγραφή της κατάστασης ενός υλικού είναι το διάγραμμα πίεσης-όγκου-θερμοκρασίας (P-V-T) που έχει τη μορφή επιφάνειας. Συνήθως χρησιμοποιούνται τα διαγράμματα δύο αξόνων, πίεσης – θερμοκρασίας (P-T), πίεσης – όγκου (P-V) και όγκου – θερμοκρασίας (V-T), καθώς είναι πολύ πιο εύχρηστα.



Διάγραμμα 5.1: Πίεσης – Όγκου – Θερμοκρασίας, καθώς και τα διδιάστατα διαγράμματα πίεσης – θερμοκρασίας και πίεσης – όγκου που προκύπτουν.

Για την κατανόηση του πως αλληλεπιδρούν τα άτομα και πως αλλάζει η μορφή της δομής, ας θεωρήσουμε το απλοποιητικό παράδειγμα ενός υλικού που το πλέγμα του αποτελείται από δυο είδη ατόμων, A και B, με αριθμό N_A και N_B αντίστοιχα. Η πιθανότητα ένα άτομο A να βρίσκεται σε μια θέση του πλέγματος είναι X, όπου

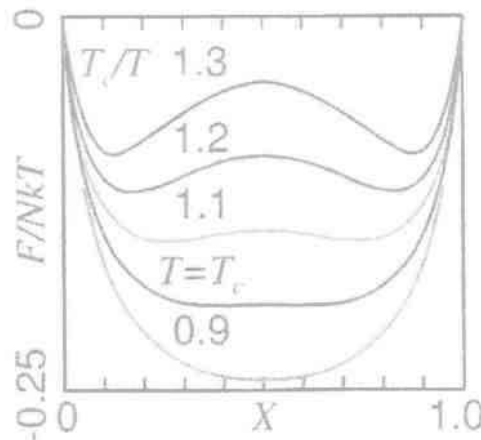
$$X = \frac{N_A}{N_A + N_B} = \frac{N_A}{N}$$
 Η αντίστοιχη πιθανότητα για ένα άτομο B είναι (X-1). Για λόγους απλοποίησης μόνο η ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ των ατόμων A και B (ϵ_{AB}) είναι διάφορη του μηδενός, ενώ οι ενέργειες μεταξύ όμοιων ατόμων θεωρούνται μηδενικές ($\epsilon_{AA}=0$ και $\epsilon_{BB}=0$). Στην περίπτωση που τα μόρια απωθούνται μεταξύ τους, η ενέργεια αυτή είναι θετική. Η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz δίνεται από την σχέση: $F = U - TS$, όπου U η εσωτερική ενέργεια $U = \epsilon_{AB}NzX(1-X)$, με z τον

αριθμό των αλληλεπιδράσεων και S η εντροπία $S = -kN[X \ln X + (1-X) \ln(1-X)]$, με k την σταθερά Boltzmann και T τη θερμοκρασία. άρα:

$$F = \varepsilon_{AB} N z X(1-X) + kN[X \ln X + (1-X) \ln(1-X)]$$

Η κρίσιμη θερμοκρασία ορίζεται ως $T_C = \frac{z\varepsilon_{AB}}{2k}$

$$\rightarrow \frac{F}{NkT} = \frac{2T_C}{T} X(1-X) + X \ln X + (1-X) \ln(1-X)$$



Διάγραμμα 5.2: Για διάφορες τιμές του λόγου T/T_C προκύπτει το διάγραμμα αυτό, σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz.

Παρατηρούμε ότι για $T > T_C$ το διάγραμμα παρουσιάζει μια ελάχιστη τιμή, ενώ για $T < T_C$ παρουσιάζει δυο ελάχιστες τιμές και μια μέγιστη. Το συμπέρασμα είναι ότι στην περίπτωση $T < T_C$ μπορούμε να μειώσουμε την μέγιστη ενέργεια F , χωρίζοντας την σε δυο φάσεις, όπου η μια θα παρουσιάσει μια «ενισχυμένη» συγκέντρωση των ατόμων A και η άλλη των B . Ισχύει βέβαια ο περιορισμός ότι η μέση πιθανότητα X για τις δυο αυτές φάσεις πρέπει να ισούται με την αρχική.

Έχει αποδειχτεί τόσο με πειραματικές όσο και με αναλυτικές μεθόδους σε διάφορες περιπτώσεις ότι για $T > T_C$ το σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση πλήρους αταξίας ενώ για $T < T_C$ επικρατεί τάξη.

Συνήθης αλλαγή είναι αυτή της κατάστασης «τάξης-αταξίας» (order-disorder transition). Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η μετάβαση από παραμαγνητική μορφή (όπου είναι τυχαία προσανατολισμένα τα σπινς των ηλεκτρονίων- αταξία) σε φερρομαγνητική (διατηρούν σταθερό προσανατολισμό), που όταν δεν υπάρχει εξωτερικό πεδίο χαρακτηρίζεται ως αυθόρμητη πόλωση. Όταν μια ουσία υποβάλλεται σε αλλαγή φάσης, απορροφά ή απελευθερώνει ενέργεια, ανάλογα την περίπτωση.

Η ανάλυση του φαινομένου της αλλαγής των φάσεων θα γίνει με την χρήση της προσεγγιστικής θεωρίας του μέσου πεδίου (mean-field theory), σύμφωνα με την οποία, αγνοούμε αποκλίσεις και χωρικές διακυμάνσεις καθώς μόνο μια παράμετρος είναι αρκετή για την περιγραφή της κατάστασης του συστήματος. Αυτή είναι η παράμετρος τάξης που ορίζεται ως εξής:

- $m=0$ κατάσταση μηδενικής τάξης (πλήρης αταξία)
- $m=1$ κατάσταση πλήρους τάξης

Είναι γενικά μια αρκετά απλή θεώρηση, που όμως συχνά στην πράξη αποτυγχάνει να λειτουργήσει, ιδίως όταν επικρατούν αλληλεπιδράσεις με μικρή ακτίνα «δράσης» καθώς και έντονες διακυμάνσεις κοντά στην κρίσιμη θερμοκρασία. Υπάρχουν όμως

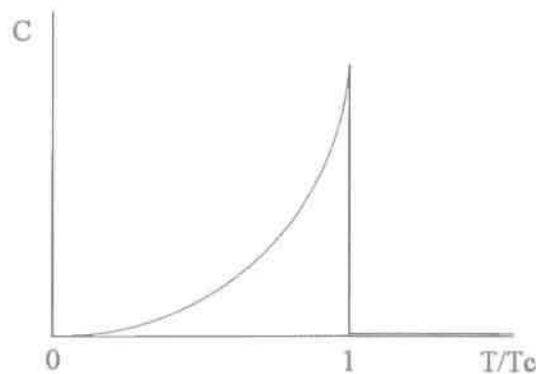
περιπτώσεις που περιγράφουν με μεγάλη ακρίβεια φαινόμενα, όπως οι αλλαγές φάσεων στους υπεραγωγούς πρώτου τύπου.

Μια πολύ χρήσιμη ιδιότητα είναι η θερμοχωρητικότητα (thermal/ heat capacity) που ορίζεται ως $C = \frac{\partial U}{\partial T}$. Η μερική αυτή παράγωγος μπορεί να θεωρηθεί:

(α) για σταθερή πίεση P (C_p)

(β) για σταθερό όγκο V (C_v)

Επομένως $C = C_p$ και $C = C_v$ αντίστοιχα, ενώ στα στερεά σώματα ισχύει προσεγγιστικά $C_p \approx C_v$. Οποιαδήποτε ανωμαλία/ασυνέχεια της υποδηλώνει την ύπαρξη αλλαγής φάσης, για τον εντοπισμό της οποίας συχνά χρησιμοποιούνται μετρήσεις θερμοδομετρίας.



Διάγραμμα 5.3: Ειδική θερμότητα – θερμοκρασία, όπου η θερμοκρασία στην οποία παρουσιάζεται ανωμαλία στην μορφή της C χαρακτηρίζεται ως κρίσιμη καθώς εκεί γίνεται η αλλαγή φάσης. Στην συγκεκριμένη περίπτωση για $T/T_c = 1$.

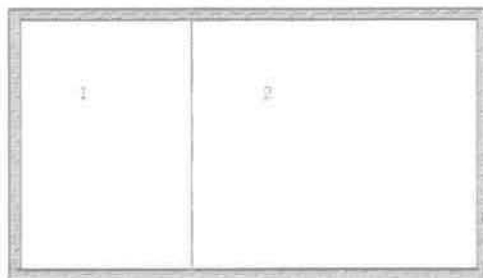
Απαραίτητο για την κατανόηση της αλλαγής φάσης είναι η αναφορά στην κατάσταση ισορροπίας. Ένα σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση ευσταθούς ισορροπίας όταν η ενέργεια του είναι η ελάχιστη δυνατή. Εναλλακτικά, η κατάσταση ισορροπίας ενός συστήματος με δεδομένη ενέργεια, όγκο και αριθμό ατόμων, επιτυγχάνεται όταν η εντροπία του πάρει την μέγιστη τιμή ($dS=0$).

Στην κατάσταση αυτή ισχύουν: $\left(\frac{\partial F}{\partial m}\right)_T = 0$ και $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial m^2}\right)_T > 0$

Στην πιο απλή περίπτωση, θεωρώ ένα απομονωμένο σύστημα, όπως αυτό στο σχήμα που ακολουθεί, που αποτελείται από ένα είδος ατόμων και στην κατάσταση ισορροπίας του συνυπάρχουν δυο φάσεις (π.χ. στερεά-πάγος και υγρή-νερό). Ισχύουν οι εξής περιορισμοί:

- $E_1 + E_2 = E$
- $V_1 + V_2 = V$
- $N_1 + N_2 = N$
- $S_1 + S_2 = S$

όπου με τον δείκτη 1 αναφερόμαστε στην μια φάση και με το 2 στην άλλη (E:ενέργεια, V:όγκος, N:αριθμός ατόμων, S:εντροπία)



Εικόνα 5.4: Ενδεικτική αναπαράσταση ενός απομονωμένου συστήματος από το περιβάλλον του, το οποίο αποτελείται από δυο φάσεις (περιοχές 1 και 2).

Οι συνθήκες ισορροπίας των δυο αυτών φάσεων:

- Θερμική: $\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right)_{V_1, N_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)_{V_2, N_2}$
- Μηχανική: $\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{E_1, N_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)_{E_2, N_2}$
- Χημική: $\left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1}\right)_{V_1, E_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right)_{V_2, E_2}$

Η τελευταία συνθήκη οδηγεί στην ισότητα των χημικών δυναμικών, καθώς εξ'ορισμού ισχύει η σχέση: $\mu = -T\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E, V}$ και άρα προκύπτει $\mu_1 = \mu_2$. Γενικά, το χημικό δυναμικό υποδηλώνει την «ροή» των ατόμων μεταξύ συστημάτων ή και μέσα στο ίδιο σύστημα, καθώς αυτά κινούνται από περιοχές με υψηλότερο δυναμικό προς περιοχές με χαμηλότερο (είναι δηλαδή ισοδύναμο με την δυναμική ενέργεια). Όταν η διαφορά στην ροή είναι μηδενική, τότε τα συστήματα βρίσκονται σε ισορροπία διάδοσης. Ένας τρόπος για να ορισουμε την ελεύθερη ενέργεια Gibbs είναι $G = \mu N$, σύμφωνα με τον οποίο, για δυο συστήματα που βρίσκονται σε ισορροπία διάδοσης ($\mu_1 = \mu_2$) ισχύει: $\frac{G_1}{N_1} = \frac{G_2}{N_2}$.

Επιστρέφοντας στην περίπτωση αλλαγής φάσης, υπάρχουν δύο μεγάλες κατηγορίες:

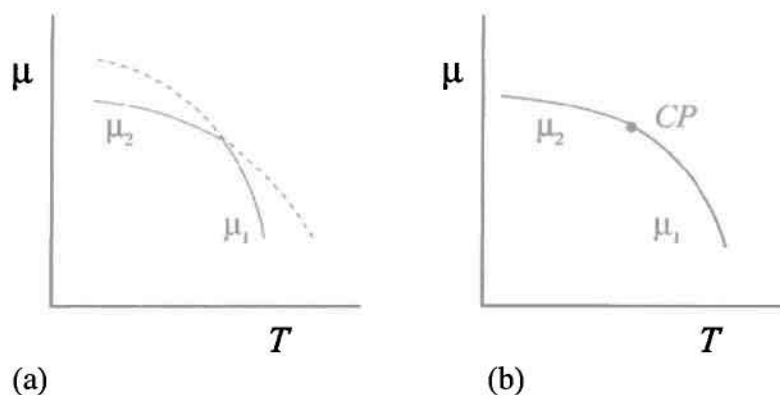
- Η *συνεχής αλλαγή φάσης* (continuous phase transition), είναι η ειδική περίπτωση στην οποία το ελάχιστο του δυναμικού εξελίσσεται ομαλά σε δυο ελάχιστα, ίσα μεταξύ τους. Αυτό για παράδειγμα το συναντάμε στη γραμμή συνύπαρξης της υγρής και της αέριας φάσης καθώς απομακρυνόμαστε από το κρίσιμο σημείο και πλησιάζουμε το τριπλό σημείο - κατά μήκος της γραμμής (σε σχήμα που θα ακολουθήσει). Οι απαραίτητες συνθήκες είναι:

$$\begin{aligned} \downarrow \quad & \mu_1 = \mu_2 \\ \downarrow \quad & \frac{\partial \Delta \mu}{\partial T} = 0 \quad \text{και} \quad \frac{\partial \Delta \mu}{\partial P} = 0 \end{aligned}$$

- Η περίπτωση αλλαγής φάσης από την μια κατάσταση στην άλλη τέμνοντας την γραμμή συνύπαρξης, είναι εντελώς διαφορετική και ονομάζεται «*πρώτης τάξεως*» (first order), όπου υπάρχουν δυο ελάχιστες τιμές δυναμικού τόσο πριν όσο και μετά την αλλαγή. Οι απαραίτητες συνθήκες σε αυτήν την περίπτωση:

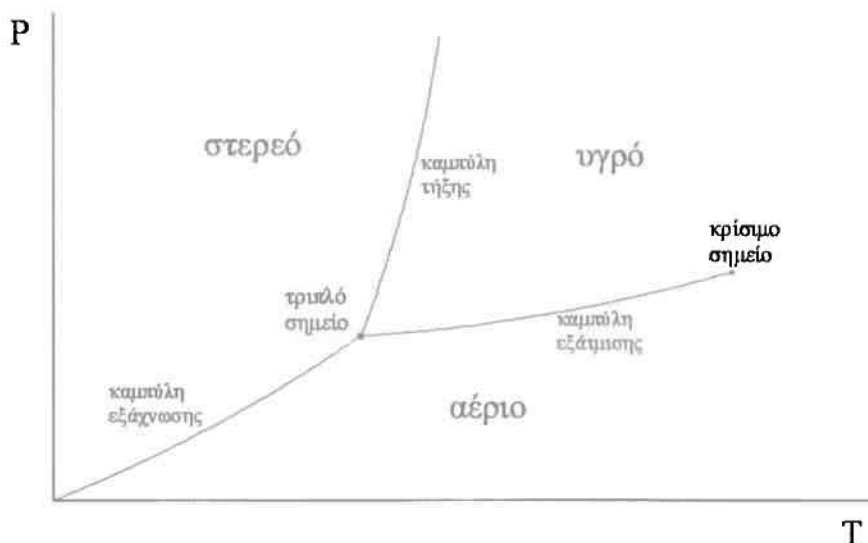
$$\begin{aligned} \downarrow \quad & \mu_1 = \mu_2 \\ \downarrow \quad & \frac{\partial \Delta \mu}{\partial T} \neq 0 \quad \text{και} \quad \frac{\partial \Delta \mu}{\partial P} \neq 0 \end{aligned}$$

Σε αυτήν την κατηγορία, η φάση με το μικρότερο χημικό δυναμικό χαρακτηρίζεται ως σταθερή, ενώ η άλλη ως μετασταθής.



Σχήμα 5.5: Στα διαγράμματα παρουσιάζονται τα χημικά δυναμικά δυο φάσεων (μ_1 , μ_2) που βρίσκονται σε επαφή. Όταν $\mu_1 = \mu_2$, οι δυο φάσεις συνυπάρχουν. Το διάγραμμα (a) αντιστοιχεί σε αλλαγή «πρώτης τάξεως» ενώ το (b) σε «συνεχή αλλαγή». Όπου “CP” είναι το κρίσιμο σημείο. [Vilfan, 2002]

Στο διάγραμμα πίεσης – θερμοκρασίας (P-T), το σημείο στο οποίο τέμνονται οι τρεις καμπύλες (εξάχνωσης, τήξης και εξάτμισης) ονομάζεται τριπλό σημείο. Στο σημείο αυτό, οι τρεις φάσεις μπορούν να συνυπάρξουν. Ενώ κρίσιμο ορίζεται το σημείο εκείνο στο οποίο ισχύει: $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$ και $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$, θεωρώντας το σύστημα ως απείρως συμπεστό. Το σημείο αυτό αντιστοιχεί στην κρίσιμη θερμοκρασία, όπου σταματάει η καμπύλη συνύπαρξης των φάσεων (ισορροπίας). Εκεί η αλλαγή φάσης είναι συνεχής, η διάκριση αερίου και υγρού είναι δύσκολη καθώς οι ιδιότητες τους έχουν σχεδόν εξομοιωθεί, ενώ για μεγαλύτερες τιμές της θερμοκρασίας δεν πραγματοποιείται καμία αλλαγή καθώς οι δύο φάσεις έχουν εκφυλιστεί σε μία – στο «υπερκρίσιμο ρευστό».



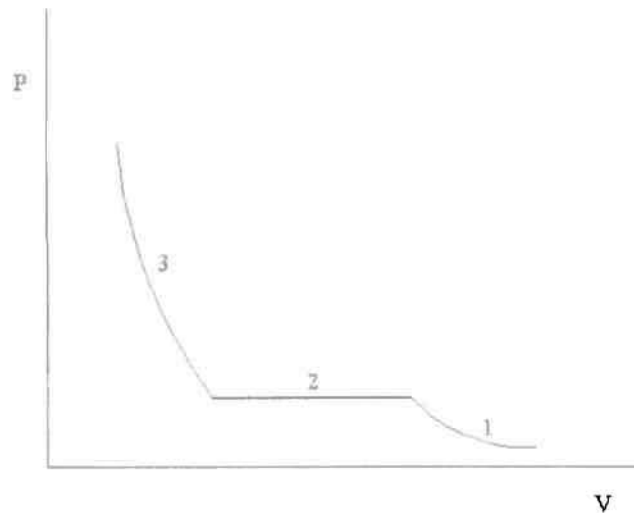
Διάγραμμα 5.6: Τυπικό διάγραμμα πίεσης – θερμοκρασίας στο οποίο σημειώνονται οι καμπύλες, οι τρεις καταστάσεις της ύλης καθώς και το κρίσιμο και το τριπλό σημείο, σύμφωνα με όσα περιγράφηκαν παραπάνω.

Ας κοιτάξουμε πιο αναλυτικά την μετάβαση από την αέρια φάση στην υγρή, σε διάγραμμα πίεσης - όγκου (ως ένα ενδεικτικό παράδειγμα από το οποίο θα

προκύβουν χρήσιμα συμπεράσματα). Αυτή ανήκει στην κατηγορία αλλαγής πρώτης τάξης και χαρακτηρίζεται από:

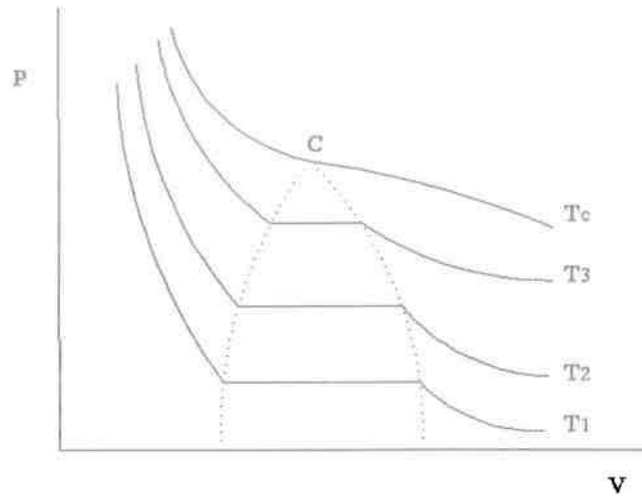
- Μη συνεχείς αλλαγές
- Αλλαγή στην συμμετρία
- Αλλαγή στην εντροπία/ θερμότητα
- Η υγρή γίνεται η σταθερή φάση

Ξεκινάμε με αρχική την αέρια κατάσταση (περιοχή 1 στο διάγραμμα που ακολουθεί). Αυξάνεται η πίεση σταδιακά και συμπιέζεται το αέριο μέχρι που ο όγκος του φτάνει στην τιμή V_g (χαρακτηριστική τιμή που οριοθετεί τις περιοχές 1 και 2 του παρακάτω διαγράμματος), όπου αρχίζει να συμπυκνώνεται σε υγρό. Στο οριζόντιο τμήμα (2) έχουμε την συνύπαρξη των δυο φάσεων (μίγμα), όπου η κάθε μια διατηρεί τα δικά της χαρακτηριστικά ($V=V_l + V_g$ και $N = N_l + N_g$). Περαιτέρω συμπίεση υπό σταθερή πίεση, μέχρι που φτάνουμε στην τιμή V_l (χαρακτηριστική τιμή που οριοθετεί τις περιοχές 2 και 3 του διαγράμματος) και όλο το αέριο μετατρέπεται σε υγρό. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται ισόθερμη συμπίκνωση.



Διάγραμμα 5.7: Πίεσης – Όγκου, στο οποίο παρουσιάζεται η διαδικασία της ισόθερμης συμπίκνωσης, όπου 1: η υγρή κατάσταση, 2: η περιοχή συνύπαρξης των φάσεων και 3: η αέρια κατάσταση.

Εξετάζοντας την ίδια περίπτωση για διαφορετικές τιμές της θερμοκρασίας, οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι καθώς αυξάνει η θερμοκρασία η μετάβαση από την μια φάση στην άλλη γίνεται πιο γρήγορα, δηλαδή είναι πιο μικρό το κομμάτι της συνύπαρξης των φάσεων. Φτάνοντας στην κρίσιμη θερμοκρασία το οριζόντιο αυτό κομμάτι «εκφυλίζεται» σε ένα σημείο.



Διάγραμμα 5.8: Πίεσης-Όγκου, όπου παρουσιάζονται ισόθεμες καμπύλες συμπίκνωσης για διάφορες τιμές θερμοκρασίας ($T_c > T_3 > T_2 > T_1$), μέχρι το κρίσιμο σημείο C.

Μια από τις πιο βασικές σχέσεις της θερμοδυναμικής είναι: $\Delta Q = T(S_2 - S_1)$, που δηλώνει ότι η διαφορά της εντροπίας των δυο φάσεων είναι ανάλογη της θερμότητας που πρέπει να προστεθεί στο σύστημα ώστε ένα μόριο να μεταφερθεί αντιστρεπτά από την φάση 1 στην 2. Η διαφορά της εντροπίας είναι θετική ($S_2 - S_1 > 0 \rightarrow S_2 > S_1$) όταν το σύστημα οδηγείται από μια κατάσταση μεγαλύτερης τάξης σε μια με μικρότερη, όπως π.χ. στην περίπτωση της τήξης.

Ως θερμότητα εξάτμησης ή τήξης ή εξάχνωσης (ανάλογα με την περίπτωση) ορίζεται το ποσό της θερμότητας που απαιτείται για την εξάτμηση/τήξη/εξάχνωση αντίστοιχα ενός mol, υπό σταθερή θερμοκρασία, σύμφωνα με την σχέση: $L_{12} = T(S_2 - S_1)$, η οποία μετράται με χρήση θερμιδομετρίας.

Βασισμένη στους παραπάνω ορισμούς είναι η εξίσωση «Clausius-Clapeyron»:

$\frac{dP}{dT} = \frac{L_{12}}{T\Delta V}$ (η απόδειξη της οποίας δεν κρίνεται απαραίτητο να παρουσιαστεί). Ο λόγος $\frac{L_{12}}{T\Delta V}$ είναι μια εντατική ιδιότητα του εκάστοτε συστήματος, καθώς τα επιμέρους μεγέθη είναι εκτατικά, άρα ανεξάρτητος από την ποσότητα του υλικού.

6. ΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ISING

Το μοντέλο αυτό αναπτύχθηκε από τον φυσικό Ernst Ising, το όνομα του οποίου φέρει. Είναι ένα από τα πιο διαδεδομένα, βασικά μαθηματικά μοντέλα της στατιστικής μηχανικής και αποτελεί πρότυπο κυρίως για τις αλλαγές φάσεων με την ύπαρξη μαγνητικού πεδίου.

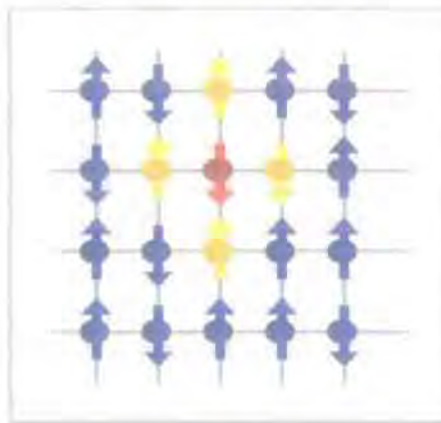
Το μοντέλο αυτό αποτελείται από μια ομάδα όμοιων μονάδων που τα θεωρούμε ως σπινς καθώς μπορούν να αλλάξουν προσανατολισμό μόνο κατά την κατακόρυφη διεύθυνση και μπορεί να είναι άτομα, μόρια ή άλλες διατάξεις, ανάλογα με την περίπτωση.

Στο μοντέλο αυτό, ο τελεστής ιδιοπεριστροφής S εκφράζει την z συνιστώσα του σπιν (ιδιοπεριστροφή) ως εξής: $S = \pm 1$ (“πάνω” ή “κάτω”), ανάλογα πως είναι τοποθετημένο (προσανατολισμένο) μέσα στο χώρο. Η παράμετρος τάξης (order parameter) ενός τέτοιου συστήματος, που σύμφωνα με την θεωρία μέσου πεδίου (mean-field theory) είναι αρκετή για την περιγραφή της κατάστασης του, ορίζεται στο συγκεκριμένο μοντέλο ως: $m = \langle S \rangle$. Συνεπώς είναι ένα μονοδιάστατο (αναφέρεται μόνο στην κατακόρυφη διεύθυνση) και βαθμωτό μέγεθος με δυο στοιχεία.

Υπενθύμιση: με τον συμβολισμό $\langle \dots \rangle$ παριστάνουμε την μέση χρονική τιμή (time average) της εκάστοτε ποσότητας, καθώς: $\langle \dots \rangle = \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \frac{1}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} \dots dt$.

Η Χαμιλτονιανή ενέργεια του, δίνεται από την σχέση: $\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum J_{ij} S_i S_j - \sum S_i H$, όπου J_{ij} είναι η ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ των σπινς i και j και ο όρος H εκφράζει το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο σε μονάδες ενέργειας.

Συνήθως, θεωρούμε ότι αλληλεπιδρούν μεταξύ τους μόνο τα άμεσα γειτονικά ζεύγη (nearest neighbouring pairs), οπότε χάρην ευκολίας $J_{ij}=J$. Μάλιστα όταν $J > 0$ επικρατεί το φαινόμενο του φερρομαγνητισμού, ενώ για $J < 0$ έχουμε την περίπτωση του αντιφερρομαγνητισμού. Προφανώς για όλα τα υπόλοιπα σπιν που δεν αλληλεπιδρούν ισχύει $J = 0$. Το κάθε ζευγάρι πρέπει να προσμετράται μόνο μια φορά (εξού και το $\frac{1}{2}$ στην παραπάνω σχέση). Το γινόμενο των τελεστών $S_i S_j$ ισούται είτε με $+1$ εάν τα σπινς είναι ομόρροπα, είτε με -1 στην αντίθετη περίπτωση.



Εικόνα 6.1: Απλή σχηματική απεικόνιση του μοντέλου Ising, όπου τα σπινς συμβολίζονται με βελάκια και είναι τοποθετημένα στους κόμβους ενός καννάβου (δυο διαστάσεων). Έχει επικρατήσει η απλουστευτική παραδοχή ότι υπάρχει αλληλεπίδραση μόνο μεταξύ των γειτονικών σπινς και άρα το κόκκινο αλληλεπιδρά μόνο με τα κίτρινα.

Η πιθανότητα της κάθε διάταξης των σπινς είναι μια κατανομή Boltzmann. Αναφορικά με τα σπινς και την διάταξη τους ισχύουν κάποιοι βασικοί κανόνες:

- ❖ Μαγνητικές αλληλεπιδράσεις τείνουν να κάνουν τα σπινς ομόρροπα μεταξύ τους.
- ❖ Ενώ το πως θα διαταχθούν είναι ένα τυχαίο γεγονός, όταν η θερμική ενέργεια τους υπερβεί την ισχύ των μεταξύ τους αλληλεπιδράσεων.
- ❖ Μια φερρομαγνητική αλληλεπίδραση τείνει να κάνει τα σπινς ομόρροπα, αντίθετα με μια αντιφερρομαγνητική.
- ❖ Η ύπαρξη ενός μαγνητικού πεδίου σπάει την συμμετρία τους, δηλαδή την τυχειότητα στην κατανομή τους και τα προσανατολίζει.

Επιπλέον, όταν η θερμοκρασία του συστήματος είναι χαμηλή καταργείται η όποια συμμετρία. Τα σπινς βρίσκονται διατεταγμένα σε καθορισμένες θέσεις (ordered) και άρα η παράμετρος τάξης τους είναι διάφορη του μηδενός. Αντιθέτως, στην περίπτωση υψηλής θερμοκρασίας, υπάρχει συμμετρία, τα σπινς βρίσκονται σε αταξία και η παράμετρος τάξης είναι μηδενική. Για αυτή του την ιδιαιτερότητα, το μοντέλο αυτό είναι χαρακτηριστικό παράδειγμα των αλλαγών κατάστασης «τάξης»-«αταξίας».

Το μοντέλο αυτό πρωτοπαρουσιάστηκε το 1925, στην διδακτορική διατριβή του Ising, ο οποίος ασχολήθηκε με την περίπτωση της μιας διάστασης, όπου και απέδειξε ότι δεν υφίσταται κάποια αλλαγή φάσης. Βασιζόμενος σε αυτό, οδηγήθηκε στη λανθασμένη γενίκευση ότι δεν παρουσιάζει αλλαγή φάσης σε καμία διάσταση. Στα χρόνια που ακολούθησαν, πολλοί επιστήμονες ασχολήθηκαν με το μοντέλο αυτό, μελετώντας το κυρίως σε περισσότερες διαστάσεις. Το μοντέλο Ising σε ένα τετράγωνο πλέγμα (διδιάστατο μοντέλο) χωρίς μαγνητικό πεδίο, λύθηκε αναλυτικά από τον Lars Onsager το 1944. Επίσης έχει αποδειχθεί ότι υφίσταται αλλαγή φάσης μεταξύ των καταστάσεων «τάξης» και «αταξίας» από τις δυο διαστάσεις και πάνω.

Στην συνέχεια θα παρουσιαστεί αναλυτικά η περίπτωση της μιας μόνο διάστασης, καθώς είναι το μοντέλο πάνω στο οποίο θα βασιστώ στην εργασία αυτή, κάνοντας την αντιστοιχία των σπινς με τις κρυσταλλικές διαταραχές.

Το μοντέλο Ising σε μια διάσταση (d=1), χωρίς μαγνητικό πεδίο (H=0)



Εικόνα 6.2: Το μοντέλο Ising σε μία διάσταση.

Είναι η περίπτωση μιας γραμμικής «αλυσίδας» που αποτελείται από N αριθμό σπινς, με την παραδοχή ότι αναπτύσσονται αλληλεπιδράσεις μόνο μεταξύ των άμεσα γειτονικών ατόμων και δεν υπάρχει εξωτερικό μαγνητικό πεδίο.

Η εξίσωση της χαμιλτονιανής ενέργειας παίρνει την μορφή: $\mathcal{H}_{1d} = -J \sum_i S_i S_{i+1}$.

Η συνάρτηση επιμερισμού (partition function), η οποία είναι μια σταθερά κανονικοποίησης που εξαρτάται από την θερμοκρασία, τον όγκο και τον αριθμό των ατόμων του συστήματος, δίνεται εξ'ορισμού από την σχέση:

$$Z(T, V, N) = \int \rho(E) e^{-\beta E} dE$$

όπου $\rho(E)$ είναι η πυκνότητα των καταστάσεων του συστήματος (αριθμός πιθανών καταστάσεων ανά μονάδα ενέργειας). Στην περίπτωση συστημάτων με διακριτά

επίπεδα ενέργειας, όπως το δικό μας, μπορεί να γραφτεί ως: $Z(T,V,N) = \sum_i e^{-\beta E}$, όπου $\beta = \frac{1}{k_B T}$ και k_B η σταθερά του Boltzmann, ενώ E είναι η ενέργεια.

Άρα: $Z = \sum_{\{S_i\}} e^{-\beta \mathcal{H}} = \sum_{\{S_i\}} e^{\beta J \sum_i S_i S_{i+1}} = \sum_{\{S_i\}} \prod_{i=1}^N e^{\beta J S_i S_{i+1}}$

Σημείωση: με τον όρο $\sum_{\{S_i\}}$ συμβολίζουμε το άθροισμα ως προς όλες τις πιθανές διατάξεις των σπινς (spin configurations) - στην συγκεκριμένη περίπτωση υπάρχουν 2^N συνδυασμοί (σε κάθε μία από τις N θέσεις μπορεί να έχω $S = +1$ ή -1). Ενώ ο όρος \sum_i είναι το άθροισμα ως προς όλες τις θέσεις τους - υπάρχουν N θέσεις.

Όμως: $e^{\beta J S_i S_{i+1}} = \cosh(\beta J S_i S_{i+1}) + \sinh(\beta J S_i S_{i+1})$
 $= \cosh(\beta J) + S_i S_{i+1} \sinh(\beta J)$

άρα $Z = \sum_{\{S_i\}} \prod_{i=1}^N [\cosh(\beta J) + S_i S_{i+1} \sinh(\beta J)] = (\cosh \beta J)^N \sum_{\{S_i\}} \prod_{i=1}^N (1 + K S_i S_{i+1})$, όπου $K = \tanh(\beta J)$.

Αναλύοντας την σχέση αυτή:

$$Z = (\cosh \beta J)^N \sum_{\{S_i\}} (1 + K S_1 S_2)(1 + K S_2 S_3) \dots (1 + K S_N S_1)$$

$$= (\cosh \beta J)^N \sum_{\{S_i\}} [1 + K(S_1 S_2 + S_2 S_3 + \dots + S_N S_1) + K^2(S_1 S_2 S_2 S_3 + \dots) + \dots + K^N(S_1 S_2 S_2 S_3 \dots S_N S_N S_1)]$$

Έχοντας υπόψιν ότι:

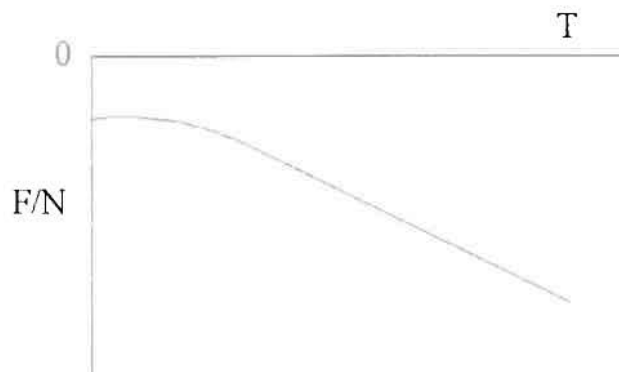
- i. $\sum_{\{S_i\}} S_i S_{i+1} = 0$, γιατί υπάρχουν δυο διατάξεις που τα σπινς θα είναι ομόρροπα μεταξύ τους ($S_i S_{i+1} = +1$) και δυο που δεν θα είναι ($S_i S_{i+1} = -1$).
- ii. $\sum_{\{S_i\}} S_i^2 = 1^2 + 1^2 = 2$

Η παραπάνω σχέση παίρνει την μορφή: $Z = (2 \cosh \beta J)^N [1 + K^N]$

Στο θερμοδυναμικό όριο όπου $N \rightarrow \infty$ και άρα $K^N \rightarrow 0$, η συνάρτηση επιμερισμού παίρνει την τελική της μορφή:

$Z = (2 \cosh \beta J)^N$

Η ελεύθερη ενέργεια του συστήματος σε αυτήν την περίπτωση δίνεται από την σχέση: $F = -k_B T \ln(Z) \rightarrow F = -N k_B T \ln(2 \cosh \beta J)$.



Εικόνα 6.3: Διάγραμμα της ελεύθερης ενέργειας του μοντέλου Ising με την θερμοκρασία, για μια διάσταση.

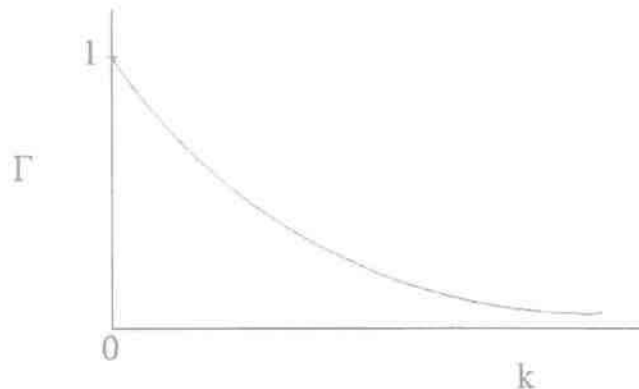
Παρατηρώντας το διάγραμμα της εικόνας 6.3, επειδή η μορφή της ενέργειας είναι ομαλή σε κάθε πεπερασμένη θερμοκρασία ($T > 0$), οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι στην μια διάσταση το μοντέλο αυτό δεν παρουσιάζει αλλαγή φάσης. Αυτό θα συμβεί όπως θα αποδειχθεί παρακάτω μόνο εάν έχει διαστάσεις περισσότερες από μια ($d > 1$).

Στην περίπτωση όπου $T=0$

Για να ελέγξουμε την πιθανότητα να παρουσιάσει το μοντέλο Ising αλλαγή φάσης όταν η θερμοκρασία του συστήματος είναι ίση με το μηδέν πρέπει να υπολογιστεί η συνάρτηση συσχέτισης (correlation function) καθώς και το μήκος συσχέτισης (cor. length). Όπου η συνάρτηση συσχέτισης περιγράφει τις συσχετίσεις στο χώρο των διακυμάνσεων των σπιν γύρω από την μέση τιμή τους. Χαρακτηριστικό της ποσότητας αυτής, όπως φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα, είναι ότι οι διακυμάνσεις των σπινς έχουν όλο και μικρότερη συσχέτιση καθώς αυξάνεται η μεταξύ τους απόσταση.

Η συνάρτηση συσχέτισης (Γ) μεταξύ δύο διπλανών σπινς i και $i+1$ δίνεται από την σχέση: $\Gamma_{(i, i+1)} = \langle S_i S_{i+1} \rangle$. Η οποία καταλήγει τελικά στην σχέση: $\Gamma = \tanh(\beta J_i)$.

Στην γενικότερη περίπτωση που τα δυο εξεταζόμενα σπινς απέχουν μεταξύ τους τυχαία απόσταση k μέσα στον κρύσταλλο, προκύπτει: $\Gamma_{(i, i+k)} = [\tanh(\beta J_i)]^k$, το οποίο είναι ουσιαστικά ο συνδυασμός των συναρτήσεων συσχέτισης όλων των άμεσα γειτονικών ατόμων που βρίσκονται μεταξύ της θέσης i και $i+k$. Παρατηρούμε ότι στην περίπτωση που οι ενέργειες αλληλεπίδρασης είναι οι ίδιες για κάθε ζεύγος ($J_i=J$) η συνάρτηση συσχέτισης $\Gamma_{(i, i+k)}$ είναι ανεξάρτητη της θέσης i .



Εικόνα 6.4: Διάγραμμα της συνάρτησης συσχέτισης με την απόσταση k , όπου απεικονίζεται η εκθετική απομείωση της συνάρτησης Γ καθώς αυξάνεται η απόσταση.

Το μήκος συσχέτισης συμβολίζεται με ξ και ορίζεται σύμφωνα με την σχέση:

$$\xi = \frac{-1}{\alpha \ln(\tanh \beta J)}$$

όπου α είναι η απόσταση μεταξύ των άμεσα γειτονικών σπινς που χαρακτηρίζεται επίσης ως «σταθερά του πλέγματος». Είναι μια ποσότητα άμεσα συσχετιζόμενη και εξαρτούμενη από την θερμοκρασία, που έχει την ιδιαιτερότητα να αποκλίνει από την αρχική της μορφή καθώς πλησιάζουμε σε μία συνεχή αλλαγή φάσης (βλ. Παράρτημα αλλαγής φάσης). Καθώς πλησιάζουμε σε τιμή θερμοκρασίας ίσης με το μηδέν (στο όριο $T \rightarrow 0$) οδηγούμαστε στην μορφή: $\xi = 0,5e^{2\beta J}$.

Από την συνάρτηση και κυρίως από το μήκος συσχέτισης προκύπτει το συμπέρασμα πως δεν υπάρχει «τάξη» σε μεγάλο εύρος σε πεπερασμένη θερμοκρασία και ότι η θερμοκρασία $T=0$ είναι η κρίσιμη στο μονοδιάστατο αυτό μοντέλο. Αυτή θεωρείται άλλωστε τυπική συμπεριφορά για τα συστήματα που βρίσκονται στην χαμηλότερη κρίσιμη διάσταση τους και για τα οποία ισχύει:

$$\downarrow \text{Av } d > d_c \rightarrow T_c \neq 0$$

$$\downarrow \text{Av } d \leq d_c \rightarrow T_c = 0$$

όπου d_c, T_c είναι η κρίσιμη διάσταση και θερμοκρασία αντίστοιχα.

Έτσι καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η διάσταση $d_c=1$ αποτελεί την χαμηλότερη κρίσιμη διάσταση του μοντέλου του Ising.

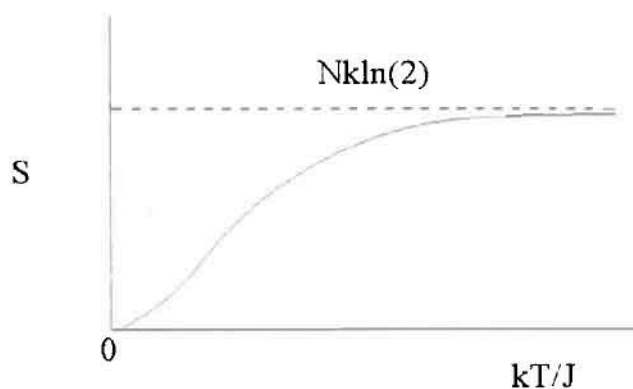
Κάποια επιπλέον θερμοδυναμικά μεγέθη που περιγράφουν το σύστημα μας στη μορφή αυτή:

$$\triangleright \text{ Η εσωτερική ενέργεια ορίζεται ως: } \bar{E} = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \rightarrow E = -JN \tanh(\beta J).$$

Αξίζει να σημειωθεί η ομοιότητα μεταξύ της εσωτερικής ενέργειας και της εξίσωσης συσχέτισης δυο άμεσα γειτονικών σπινς.

$$\triangleright \text{ Η εντροπία: } S = E - TS \rightarrow S = Nk_B \ln(2 \cosh \beta J) - \frac{NJ}{T} \tanh(\beta J).$$

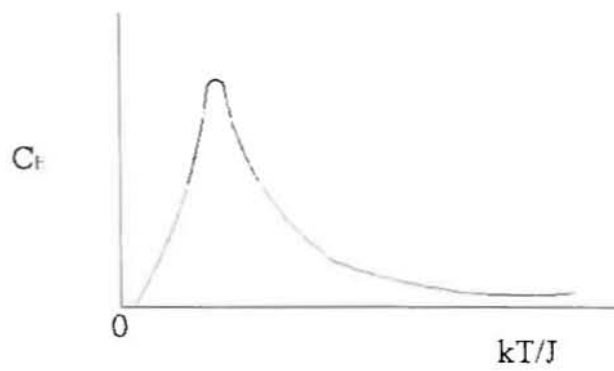
Οριακά καθώς $T \rightarrow 0$ ισχύει ότι $S \rightarrow 0$, όπως επίσης για $T \rightarrow \infty$ τότε $S \rightarrow Nk_B \ln 2$.



Εικόνα 6.5: Διάγραμμα εντροπίας με την θερμοκρασία, όπου φαίνεται η “εξάρτηση” των δύο αυτών μεγεθών. Επίσης καθώς $T \rightarrow \infty$ η καμπύλη της εντροπίας φτάνει ασυμπτωτικά στην τιμή $Nk_B \ln 2$.

\triangleright Η θερμοχωρητικότητα που ορίζεται ως $C_H = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H$ τώρα παίρνει την εξής μορφή :

$$C_H = Nk_B \left(\frac{\beta J}{\cosh \beta J} \right)^2$$



Εικόνα 6.6: Διάγραμμα θερμοχωρητικότητας με την θερμοκρασία, στο οποίο παρατηρούμε ότι η θερμική ικανότητα είναι πεπερασμένη σε όλες τις θερμοκρασίες και δεν παρουσιάζει κάποια ιδιομορφία για $T = 0$.

7. ΜΕΛΕΤΗ ΜΙΑΣ ΟΙΚΟΓΕΝΕΙΑΣ ΔΙΑΤΑΡΑΧΩΝ ΣΕ ΜΙΑ ΔΙΑΣΤΑΣΗ.

Έστω N ο αριθμός των διαταραχών (dislocations), είτε γραμμικών είτε ελίκωσης, ανά μονάδα όγκου, οι οποίες είναι τοποθετημένες σε μια γραμμή (εξετάζουμε την περίπτωση της μίας διάστασης), όπως στο σχήμα που ακολουθεί. Είναι ουσιαστικά το μοντέλο του Ising για μια διάσταση, χωρίς εξωτερικό πεδίο (συνδιάζοντας δηλαδή την περίπτωση της κόπωσης), όπου την θέση των σπιν καταλαμβάνουν διαταραχές. Η αναλογία του μοντέλου μας με αυτό του Ising περιγράφηκε αναλυτικά στο εισαγωγικό κεφάλαιο, αλλά κρίνεται απαραίτητη η παράθεση του πίνακα που παρουσιάζονται οι αναλογίες (πίνακας 7.2).



Εικόνα 7.1: Παραστατική περιγραφή του υπό εξέταση μοντέλου με (a) διαταραχές ελίκωσης και (b) γραμμικές διαταραχές.

	Μοντέλο Ising	Παρών μοντέλο
Μονάδα	σπιν	διαταραχή
Τελεστής ιδιοπεριστροφής	z συνιστώσα του σπιν	Διάνυσμα Burger
Εξωτερικές επιβαλλόμενες συνθήκες	Μαγνητικό πεδίο	Διατμητική εναλλασσόμενη φόρτιση
Κρίσιμο σημείο για:	Αλλαγή φάσης	Αλλαγή επιπέδου ολίσθησης

Πίνακας 7.2: Οι αντιστοιχίες μεταξύ του μοντέλου του Ising και του μοντέλου που αναπτύσσεται στην παρούσα εργασία.

Διακρίνουμε δυο καταστάσεις, με βάση την διαφορετική κατεύθυνση του διανύσματος του Burger (\mathbf{b}), όπου για την μια ορίζουμε συντελεστή ιδιοπεριστροφής $S=1$ και για την αντίθετη $S=-1$.

Σημείωση: Συνήθως τα μαγνητικά δίπολα συμβολίζονται με $S = \pm 1$, για να υπάρχει η διατήρηση της συνολικής μαγνήτισης. Όμως στην συγκεκριμένη περίπτωση, χάρη στην απλότητα χρησιμοποιείται η τιμή ± 1 , καθώς μας ενδιαφέρει κυρίως η εναλλαγή της κατεύθυνσης τους.

Η ενεργός διατμητική τάση που ασκείται σε αυτήν την «αλυσίδα» δίνεται από την σχέση: $\tau^{\text{eff}} = \tau^{\text{ext}} - \tau^{\text{int}}$, $[\text{N/m}^2]$ όπου τ^{ext} η τάση που προέρχεται από την εξωτερική φόρτιση και τ^{int} η τάση που αναπτύσσεται στο υλικό λόγω της εξωτερικής επιβαλλόμενης τάσης – αλληλεπίδραση των διαταραχών.

Η χαμιλτονιανή ενέργεια σε αυτήν την περίπτωση δίνεται από την σχέση:

$$\mathcal{H} =$$

Όπου $m_i = (-1, 1)$ ο τελεστής ιδιοπεριστροφής και $\bar{\mu}$ είναι μια παράμετρος (σύνθεση επιμέρους παραμέτρων) με διαστάσεις $[m']$ η οποία, πιο αναλυτικά, προκύπτει ως το γινόμενο των διανυσμάτων Burger δυο διπλανών διαταραχών επί την μεταξύ τους απόσταση (ξ) δηλαδή $\bar{\mu} \sim b^2 \xi$.

Χρησιμοποιώντας την προηγούμενη σχέση αποδεικνύεται γιατί είναι πιο ευνοϊκή η περίπτωση που οι διαταραχές είναι παραταγμένες αντιπαράλληλα μεταξύ τους – καθώς τότε έχουν μικρότερη ενέργεια και άρα βρίσκονται σε πιο ευσταθή κατάσταση. Έστω ότι το σύστημα αποτελείται από δυο διαταραχές:

- Παράλληλες μεταξύ τους και έστω $S_{1,2} = +1$, τότε:
 $\mathcal{H}_\pi = \bar{\mu} (\tau^{\text{eff}} + \tau^{\text{eff}}) \geq 0$
- Αντιπαράλληλες, άρα έστω $S_1 = +1$ και $S_2 = -1$, τότε:
 $\mathcal{H}_\alpha = \bar{\mu} (-\tau^{\text{eff}} + \tau^{\text{eff}}) = 0$

7.1. Υπολογισμοί σημαντικών μεγεθών του συστήματος.

✦ Η συνάρτηση επιμερισμού:

Ορίζεται ως εξής: $Z = \sum_{\{S\}} e^{\beta H}$ και είναι ένα καθαρό μέγεθος, όπου με τον όρο $\sum_{\{S\}}$ συμβολίζουμε το άθροισμα ως προς όλες τις πιθανές διατάξεις των διανυσμάτων Burger και $\beta = \frac{1}{k_B T}$, όπου k_B η σταθερά του Boltzmann ($k_B = 1,38065 \times 10^{-23}$ J/K).

$$\begin{aligned} \text{Άρα } Z &= \sum_{m_1} \dots \sum_{m_N} \exp \left[\frac{1}{k_B T} \bar{\mu} \sum_{i=1}^N m_i \tau^{\text{eff}} \right] \\ &= \sum_{m_1} \dots \sum_{m_N} \exp \left[\frac{\bar{\mu} \tau^{\text{eff}}}{k_B T} \bar{\mu} \sum_{i=1}^N m_i \right] \\ &= \sum_{\{m_i\}} \prod_{i=1}^N \exp \left(\frac{\bar{\mu} \tau^{\text{eff}}}{k_B T} m_i \right) \end{aligned}$$

Όμως ισχύει: $e^a = \cosh a + \sinh a$

$$\begin{aligned} \text{Άρα: } Z &= \sum_{\{m_i\}} \prod_{i=1}^N \left[\cosh \left(\frac{\bar{\mu} \tau^{\text{eff}}}{k_B T} m_i \right) + \sinh \left(\frac{\bar{\mu} \tau^{\text{eff}}}{k_B T} m_i \right) \right] \\ &= \sum_{\{m_i\}} \prod_{i=1}^N \left[\cosh \left(\frac{\bar{\mu} \tau^{\text{eff}}}{k_B T} \frac{1}{2} \right) + 2m_i \sinh \left(\frac{\bar{\mu} \tau^{\text{eff}}}{k_B T} \frac{1}{2} \right) \right] \\ &= \sum_{\{m_i\}} \prod_{i=1}^N \left[\cosh \left(\frac{\bar{\mu} \tau^{\text{eff}}}{k_B T} \frac{1}{2} \right) \left[1 + 2m_i \tanh \left(\frac{\bar{\mu} \tau^{\text{eff}}}{k_B T} \frac{1}{2} \right) \right] \right] \end{aligned}$$

$$\text{Έστω } A = \tanh \left(\frac{\bar{\mu} \tau^{\text{eff}}}{k_B T} \frac{1}{2} \right)$$

$$\text{Άρα: } Z = \cosh^N \left(\frac{\bar{\mu} \tau^{\text{eff}}}{k_B T} \frac{1}{2} \right) \sum_{\{m_i\}} \prod_{i=1}^N [1 + 2m_i A]$$

$$\begin{aligned} \text{Όπου πιο αναλυτικά: } \sum_{\{m_i\}} \prod_{i=1}^N [1 + 2m_i A] &= \\ &= \sum_{\{m_i\}} [(1 + 2m_1 A)(1 + 2m_2 A) \dots (1 + 2m_N A)] \\ &= \sum_{\{m_i\}} [1 + A(2m_1 + 2m_2 + \dots + 2m_N) + A^2(2m_1 2m_2 + 2m_2 2m_3 + \dots) + \dots + \\ &\quad A^N(2m_1 2m_2 \dots)] \\ &= \sum_{\{m_i\}} (1 + A^N) = 2^N (1 + A^N) \end{aligned}$$

Όμως στο θερμοδυναμικό όριο όπου $N \rightarrow \infty$, το $A \rightarrow 0$
 Άρα τελικά καταλήγουμε:

$$Z = 2^N \cosh^N \left(\frac{\bar{\mu}\tau^{eff}}{k_B T} \right)$$

Ο όρος $\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{eff}}{2k_B T} \right)$ είναι ένα καθαρό μέγεθος, κανονικοποιημένο, καθώς οι διαστάσεις των επιμέρους μεγεθών απλοποιούνται: $\left[\frac{m^3 \frac{N}{m^3}}{\frac{Nm}{K}} \right] = [1]$

✦ Η ελεύθερη ενέργεια του Gibbs:

Ορίζεται ως εξής: $G(T, \tau^{eff}) = -k_B T \ln Z$

$$\begin{aligned} \text{Άρα: } G &= -k_B T \ln \left[2^N \cosh^N \left(\frac{\bar{\mu}\tau^{eff}}{2k_B T} \right) \right] \\ &= -N k_B T \ln \left[2 \cosh \left(\frac{\bar{\mu}\tau^{eff}}{2k_B T} \right) \right] \end{aligned}$$

Ισχύει: $\sinh 2x = 2 \sinh x \cosh x \rightarrow \cosh x = \frac{\sinh 2x}{2 \sinh x}$

$$\text{Άρα: } G = -N k_B T \ln \left[\frac{2 \sinh \left(\frac{\bar{\mu}\tau^{eff}}{2k_B T} \right)}{2 \sinh \left(\frac{\bar{\mu}\tau^{eff}}{2k_B T} \right)} \right] \rightarrow$$

$$G = -N k_B T \ln \left[\frac{\sinh \left(\frac{\bar{\mu}\tau^{eff}}{k_B T} \right)}{\sinh \left(\frac{\bar{\mu}\tau^{eff}}{2k_B T} \right)} \right]$$

Όπου έχει διαστάσεις ενέργειας [Nm].

Σημείωση: Εκτός από την ελεύθερη ενέργεια του Gibbs, όπως αναφέρεται αναλυτικά στο κεφάλαιο 4, υπάρχει ακόμα μια παρόμοια ποσότητα που ανήκει στα «θερμοδυναμικά δυναμικά» (thermodynamic potentials) και είναι η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz (F). Οι δύο αυτές ενέργειες είναι στην ουσία σχεδόν ίσες και μπορούν να ορισθούν με τον ίδιο τρόπο – τον παραπάνω.

✦ Η πλαστική παραμόρφωση λόγω διάτμησης:

Ορίζεται ως: $\gamma = -\frac{\partial G}{\partial \tau^{eff}}$ (είναι ένα ανηγμένο μέγεθος παραμόρφωσης)

$$\begin{aligned} \text{Άρα: } \gamma &= k_B T \frac{\partial (\ln Z)}{\partial \tau^{eff}} \\ &= k_B T N \frac{\partial}{\partial \tau^{eff}} \left[\ln \left(\sinh \left(\frac{\bar{\mu}\tau^{eff}}{k_B T} \right) \right) - \ln \left(\sinh \left(\frac{\bar{\mu}\tau^{eff}}{2k_B T} \right) \right) \right] \end{aligned}$$

$$= k_B T N \left\{ \frac{1}{\sinh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{k_B T}\right)} \cosh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{k_B T}\right) \frac{\bar{\mu}}{k_B T} - \frac{1}{\sinh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{2k_B T}\right)} \cosh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{2k_B T}\right) \frac{\mu}{2k_B T} \right\}$$

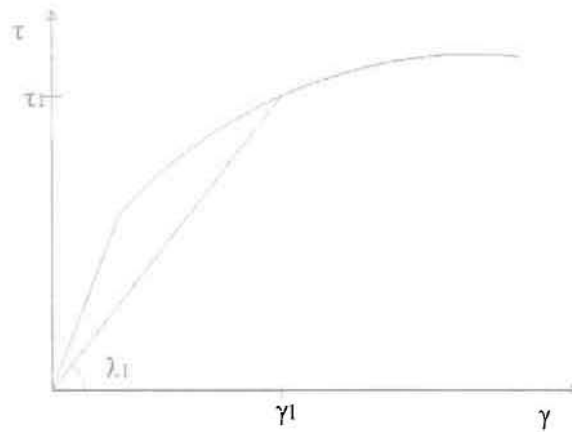
Ισχύει: $\cosh 2x = 2\sinh^2 x + 1$
 $\cosh^2 x - \sinh^2 x = 1$

$$\begin{aligned} \text{άρα: } \gamma &= k_B T N \frac{\bar{\mu}}{T k_B} \left\{ \frac{\cosh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{k_B T}\right)}{\sinh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{k_B T}\right)} - \frac{1}{2} \frac{\cosh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{2k_B T}\right)}{\sinh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{2k_B T}\right)} \right\} \\ &= N \bar{\mu} \left\{ \frac{2\sinh^2\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{2k_B T}\right) + 1}{2\sinh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{2k_B T}\right) \cosh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{2k_B T}\right)} - \frac{1}{2} \frac{\cosh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{2k_B T}\right)}{\sinh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{2k_B T}\right)} \right\} \\ &= N \bar{\mu} \left\{ \frac{2\sinh^2\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{2k_B T}\right) + 1 - \cosh^2\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{2k_B T}\right)}{2\sinh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{2k_B T}\right) \cosh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{2k_B T}\right)} \right\} \\ &= N \bar{\mu} \left\{ \frac{\sinh^2\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{2k_B T}\right)}{2\sinh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{2k_B T}\right) \cosh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{2k_B T}\right)} \right\} \\ &= \frac{N \bar{\mu}}{2} \tanh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{2k_B T}\right) \end{aligned}$$

Καταλήγουμε δηλαδή στη σχέση:

$$\gamma = \frac{N \bar{\mu}}{2} \tanh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{2k_B T}\right)$$

Πιο συγκεκριμένα, ας υποθέσουμε ότι η εξωτερική τάση (τ^{ext}) είναι μηδενική, όπως συμβαίνει στην περίπτωση της κόπωσης, όπου η μέση τάση ισούται με το μηδέν (βλ. Παράρτημα κόπωσης) και η εσωτερική τάση δίνεται από την σχέση: $\tau^{\text{int}} = -\lambda\gamma$, όπου λ είναι μια παράμετρος πεδίου των διαταραχών με μονάδες $[N/m^2]$, η οποία είναι θετική. Πιο συγκεκριμένα, είναι το τέμνον μέτρο, που είναι άμεσα συνδεδεμένο με την φόρτιση, ορίζεται ως ο λόγος τάσης προς παραμόρφωση ($\lambda = \frac{\tau}{\gamma}$) και παρουσιάζεται γραφικά στο διάγραμμα που ακολουθεί.



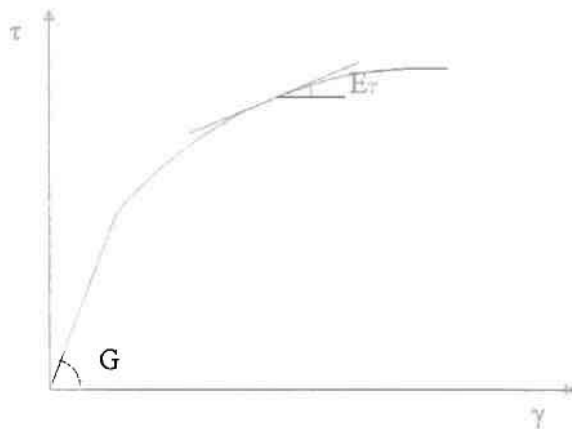
Διάγραμμα 7.1.1: Τυπικό διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης στο οποίο παρουσιάζεται το τέμνον μέτρο λ_1 για τιμή τάσης τ_1 και παραμόρφωσης γ_1 .

Αυτό σημαίνει ότι η ενεργός τάση απλοποιείται ως εξής: $\tau^{eff} = \tau^{ext} - \tau^{int} = 0 + \lambda\gamma = \lambda\gamma$
 Άρα η παραμόρφωση γ παίρνει την μορφή:

$$\gamma = \frac{N\bar{\mu}}{2} \tanh\left(\frac{\bar{\mu}\lambda\gamma}{2k_B T}\right)$$

↓ Εφαπτομενικός συντελεστής:

Ορίζεται ως: $E_T = \frac{\partial \tau^{eff}}{\partial \gamma}$, με μονάδες $[N/m^2]$ και εκφράζει την “ευαισθησία” παραμόρφωσης (strain sensitivity). Είναι δηλαδή η κλίση της καμπύλης σε διάγραμμα τ-γ. Στα πλαίσια της θεωρίας της γραμμικής ελαστικότητας το E_T θα μπορούσε να είναι το μέτρο διάτμησης G , ενώ σε περίπτωση μη γραμμικής συμπεριφοράς του υλικού, το E_T θα μπορούσε να είναι το εφαπτομενικό μέτρο διάτμησης (βλ. σχήμα).



Διάγραμμα 7.1.2: Τυπικό διάγραμμα τάσης παραμόρφωσης όπου στην γραμμική περιοχή το μέτρο E_T ταυτίζεται με το μέτρο διάτμησης G , ενώ στην μη-γραμμική περιοχή ως E_T ορίζεται το εφαπτομενικό μέτρο διάτμησης σε κάθε σημείο.

Το αντίστροφο του μέτρου αυτού είναι: $E_T^{-1} = \frac{\partial \gamma}{\partial \tau^{\text{eff}}}$,

Όπου $\gamma = \frac{N\mu}{2} \tanh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{2k_B T}\right)$, καθώς επίσης ισχύει: $\frac{d(\tanh x)}{dx} = 1 - \tanh^2 x$

Άρα: $E_T^{-1} = \frac{N\mu}{2} \left[1 - \tanh^2\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{2k_B T}\right)\right] \frac{\bar{\mu}}{2k_B T} \rightarrow$

$$E_T^{-1} = \frac{N\bar{\mu}^2}{4k_B T} \left[1 - \tanh^2\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{2k_B T}\right)\right]$$

Με διαστάσεις $[m^2/N]$.

Στη συνέχεια θα παραγωγίσουμε την ενέργεια του Gibb ως προς την θερμοκρασία για να προκύψουν σημαντικά θερμοδυναμικά μεγέθη για την συμπεριφορά των τελικά οργανωμένων διατάξεων των διαταραχών σε θερμοδυναμική ισορροπία:

Υπενθύμιση: $G = -Nk_B T \ln \left[\frac{\sinh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{k_B T}\right)}{\sinh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{2k_B T}\right)} \right]$

✦ Εντροπία:

Η εντροπία του συστήματος ορίζεται ως $S := - \frac{\partial G}{\partial T} \Big|_{\tau}$

Άρα: $\frac{\partial G}{\partial T} = -Nk_B \ln \left[\frac{\sinh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{k_B T}\right)}{\sinh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{2k_B T}\right)} \right] \frac{\partial T}{\partial T} - Nk_B T \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \ln \left[\frac{\sinh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{k_B T}\right)}{\sinh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{2k_B T}\right)} \right] \right\}$

Πιο αναλυτικά ο δεύτερος όρος:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} \ln \left[\frac{\sinh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{k_B T}\right)}{\sinh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{2k_B T}\right)} \right] &= \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \ln \left(\sinh \left(\frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{k_B T} \right) \right) - \ln \left(\sinh \left(\frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{2k_B T} \right) \right) \right\} \\ &= - \frac{1}{\sinh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{k_B T}\right)} \cosh \left(\frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{k_B T} \right) \frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{k_B T^2} + \frac{1}{\sinh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{2k_B T}\right)} \cosh \left(\frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{2k_B T} \right) \frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{2k_B T^2} \\ &= \frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{k_B T^2} \left\{ - \frac{2\sinh^2\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{2k_B T}\right) + 1}{2\sinh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{2k_B T}\right)\cosh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{2k_B T}\right)} + \frac{1}{2} \frac{\cosh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{2k_B T}\right)}{\sinh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{2k_B T}\right)} \right\} \\ &= \frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{k_B T^2} \left\{ \frac{-2\sinh^2\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{2k_B T}\right) - 1 + \cosh^2\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{2k_B T}\right)}{2\sinh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{2k_B T}\right)\cosh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{2k_B T}\right)} \right\} \end{aligned}$$

$$= \frac{\bar{\mu}\tau^{eff}}{k_B T} \left\{ \frac{-\sinh^2\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{eff}}{2k_B T}\right)}{2\sinh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{eff}}{2k_B T}\right)\cosh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{eff}}{2k_B T}\right)} \right\}$$

$$= -\frac{\bar{\mu}\tau^{eff}}{2k_B T} \tanh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{eff}}{2k_B T}\right)$$

$$\text{Άρα: } \frac{\partial G}{\partial T} = -Nk_B \ln \left[\frac{\sinh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{eff}}{k_B T}\right)}{\sinh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{eff}}{2k_B T}\right)} \right] + \frac{N\bar{\mu}\tau^{eff}}{2T} \tanh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{eff}}{2k_B T}\right)$$

Δηλαδή η εντροπία δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$S = +Nk_B \ln \left[\frac{\sinh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{eff}}{k_B T}\right)}{\sinh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{eff}}{2k_B T}\right)} \right] - \frac{N\bar{\mu}\tau^{eff}}{2T} \tanh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{eff}}{2k_B T}\right)$$

Οι μονάδες της εντροπίας είναι ενέργεια προς θερμοκρασία [Nm/K] και ικανοποιούνται από την σχέση αυτή.

± Ειδική θερμότητα

Η ειδική θερμότητα σε σταθερή διαμητική τάση ορίζεται από την εξής σχέση:

$$C_\tau = -T \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \Big|_\tau = T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_\tau \geq 0$$

$$\text{Άρα: } \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ Nk_B \ln \left[\frac{\sinh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{eff}}{k_B T}\right)}{\sinh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{eff}}{2k_B T}\right)} \right] \right\} - \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{N\bar{\mu}\tau^{eff}}{2T} \tanh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{eff}}{2k_B T}\right) \right\}$$

Όπου αναλυτικά οι παραπάνω όροι:

$$\bullet \frac{\partial}{\partial T} \left\{ Nk_B \ln \left[\frac{\sinh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{eff}}{k_B T}\right)}{\sinh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{eff}}{2k_B T}\right)} \right] \right\} = \frac{N\bar{\mu}\tau^{eff}}{2T^2} \tanh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{eff}}{2k_B T}\right)$$

(υπολογίστηκε αναλυτικά προηγουμένως)

$$\bullet \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{N\bar{\mu}\tau^{eff}}{2T} \tanh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{eff}}{2k_B T}\right) \right\} = \tanh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{eff}}{2k_B T}\right) \frac{N\bar{\mu}\tau^{eff}}{2} \frac{\partial(T^{-1})}{\partial T} + \frac{N\bar{\mu}\tau^{eff}}{2T} \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \tanh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{eff}}{2k_B T}\right) \right\}$$

$$= -\frac{N\bar{\mu}\tau^{eff}}{2T^2} \tanh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{eff}}{2k_B T}\right) - \frac{N(\bar{\mu}\tau^{eff})^2}{4k_B T^3} \frac{1}{\cosh^2\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{eff}}{2k_B T}\right)}$$

$$\text{ισχύει: } \frac{d \tanh x}{dx} = 1 - \tanh^2 x = \frac{1}{\cosh^2 x}$$

$$\text{Άρα } \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{N\bar{\mu}\tau^{eff}}{2T^2} \tanh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{eff}}{2k_B T}\right) - \frac{N\bar{\mu}\tau^{eff}}{2T^2} \tanh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{eff}}{2k_B T}\right) + \frac{N(\bar{\mu}\tau^{eff})^2}{4k_B T^3} \frac{1}{\cosh^2\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{eff}}{2k_B T}\right)} =$$

$$= \frac{N\bar{\mu}_\tau^{\text{eff}}}{T^2} \tanh\left(\frac{\bar{\mu}_\tau^{\text{eff}}}{2k_B T}\right) + \frac{N(\bar{\mu}_\tau^{\text{eff}})^2}{4k_B T^3} \frac{1}{\cosh^2\left(\frac{\bar{\mu}_\tau^{\text{eff}}}{2k_B T}\right)}$$

$$\begin{aligned} \text{Δηλαδή: } C_\tau &= T \left\{ \frac{N\bar{\mu}_\tau^{\text{eff}}}{T^2} \tanh\left(\frac{\bar{\mu}_\tau^{\text{eff}}}{2k_B T}\right) + \frac{N(\bar{\mu}_\tau^{\text{eff}})^2}{4k_B T^3} \frac{1}{\cosh^2\left(\frac{\bar{\mu}_\tau^{\text{eff}}}{2k_B T}\right)} \right\} = \\ &= \frac{N\bar{\mu}_\tau^{\text{eff}}}{T} \left\{ \tanh\left(\frac{\bar{\mu}_\tau^{\text{eff}}}{2k_B T}\right) + \frac{\bar{\mu}_\tau^{\text{eff}}}{4k_B T} \frac{1}{\cosh^2\left(\frac{\bar{\mu}_\tau^{\text{eff}}}{2k_B T}\right)} \right\} \end{aligned}$$

άρα προκύπτει τελικά:

$$C_\tau = \frac{N\bar{\mu}_\tau^{\text{eff}}}{T} \left\{ \tanh\left(\frac{\bar{\mu}_\tau^{\text{eff}}}{2k_B T}\right) + \frac{\bar{\mu}_\tau^{\text{eff}}}{4k_B T} \frac{1}{\cosh^2\left(\frac{\bar{\mu}_\tau^{\text{eff}}}{2k_B T}\right)} \right\}$$

Παρατηρούμε καταρχήν ότι ισχύει $C_\tau \geq 0$, κάτι το οποίο αναμενόταν, καθώς και ότι οι διαστάσεις της ειδικής θερμότητας είναι ενέργεια προς βαθμό θερμοκρασίας [Nm/K] που ικανοποιούνται.

7.2. Κανονικοποιημένα διαγράμματα των μεγεθών.

Για τα μεγέθη των οποίων υπολογίστηκε η αναλυτική έκφραση στο προηγούμενο υποκεφάλαιο, θα κατασκευαστούν στην παρούσα ενότητα τα διαγράμματα τους. Επειδή το μοντέλο μας είναι γενικό και το πεδίο τιμών είναι ευρύ για όλα τα εμπλεκόμενα μεγέθη, αποφασίστηκε η κατασκευή των «κύριων καμπυλών» (master curve) των υπό εξέταση μεγεθών. Αυτό σημαίνει ότι θα μετασχηματιστούν οι εξισώσεις των μεγεθών σε τέτοια μορφή που θα απαλαχθούμε από τις μονάδες τους, δηλαδή θα κανονικοποιήσουμε τα μεγέθη. Έτσι θα είναι πιο εύκολο να καταλήξουμε σε συμπεράσματα γενικά. Ξεπερνώντας την έλλειψη συγκεκριμένων συνθηκών οριακών και περιβάλλοντος. Για να υπάρχει ομοιομορφία και συνέπεια στα διαγράμματα όλων των μεγεθών, ο μετασχηματισμός θα γίνει με τέτοιο τρόπο ώστε να έχουν την ίδια ποσότητα (x) στον οριζόντιο άξονα και ανάλογα την περίπτωση να διαμορφώνεται ο κατακόρυφος άξονας (y) που θα εμπεριέχει το υπό εξέταση μέγεθος.

Ελεύθερη ενέργεια του Gibbs:
$$G = - Nk_B T \ln \left[\frac{\sinh\left(\frac{\bar{\mu}_T^{eff}}{k_B T}\right)}{\sinh\left(\frac{\bar{\mu}_T^{eff}}{2k_B T}\right)} \right]$$

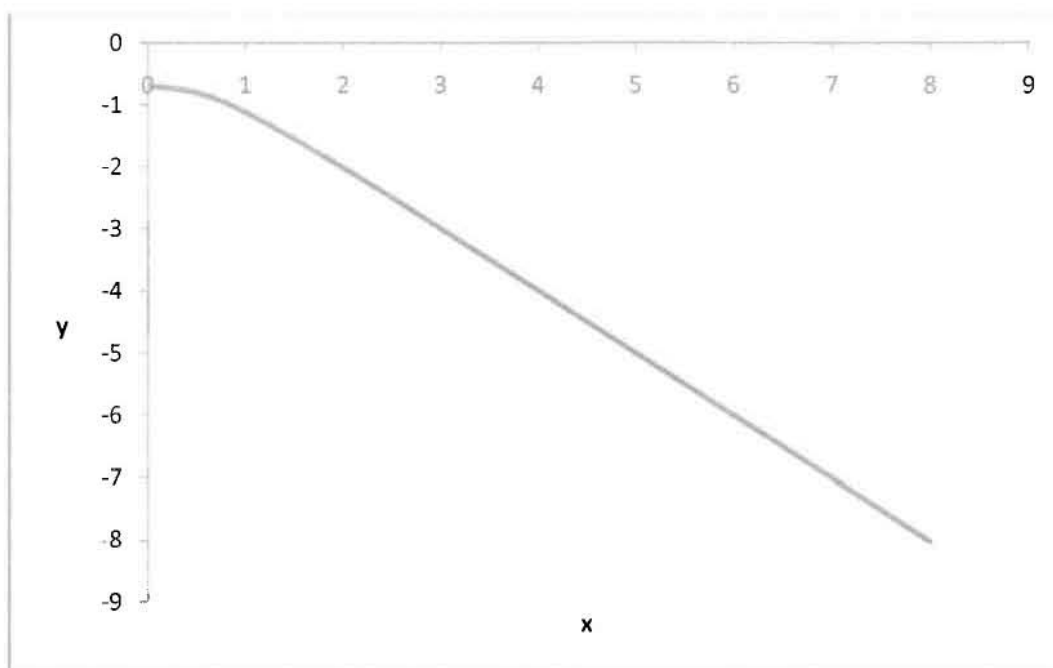
Θεωρώντας $x = \frac{\bar{\mu}_T \gamma}{2k_B T}$ την μεταβλητή στον οριζόντιο άξονα και $y = \frac{G}{Nk_B T}$ στον κατακόρυφο, οδηγούμαστε σε κανονικοποιημένα αδιάστατα μεγέθη.

Διαστάσεις x : $\left[\frac{m^2 \frac{N}{m^2}}{\frac{Nm}{K} \frac{m^2}{K}} \right] = [1]$, y : $\left[\frac{Nm}{\frac{Nm}{K}} \right] = [1]$ για $\left(\frac{\text{αριθ.ατόμων}}{\text{ογκο}} \right)$

Άρα:
$$y = \frac{G}{Nk_B T} = - \ln \left[\frac{\sinh\left(\frac{\bar{\mu}_T^{eff}}{k_B T}\right)}{\sinh\left(\frac{\bar{\mu}_T^{eff}}{2k_B T}\right)} \right] \rightarrow$$

$$y = - \ln \left[\frac{\sinh(2x)}{\sinh(x)} \right]$$

Επειδή ισχύει $\lambda > 0$ και $\bar{\mu} \geq 0$ εξ' ορισμού, καθώς επίσης επιλέγω συνθήκες τέτοιες ώστε $\gamma \geq 0$ και $T \geq 0$ (επιλέγω το πεδίο τιμών), προκύπτει ότι $x \geq 0$. Δίνοντας τιμές στην μεταβλητή x : $\{x \rightarrow 0, x \rightarrow \infty\}$ κατασκευάζω το παρακάτω διάγραμμα.



Διάγραμμα 7.2.1: Κανονικοποιημένη ενέργεια του Gibbs.

Μια πρώτη γενική παρατήρηση είναι πως όσο μεγαλώνει η τιμή της μεταβλητής x τόσο μεγαλώνει η τιμή της y . Μάλιστα από κάποιο σημείο και μετά οι απόλυτες τιμές των x και y ταυτίζονται, κάτι το οποίο ήδη φαίνεται π.χ. για $x=4$, όπου $y(x=4) = 4,000335$, άρα καθώς $x \rightarrow \infty$ και η τιμή $|y| \rightarrow \infty$ (αλλιώς $y \rightarrow -\infty$). Έτσι σταματάω το πεδίο τιμών για $x=8$, όπως έκανα και στα υπόλοιπα θερμοδυναμικά μεγέθη και δεν παρουσιάζεται κάποια διαφοροποίηση για μεγαλύτερες τιμές. Όμως για $x \rightarrow 0$ παίρνουμε τιμή του y σταθερή και ίση με $y = -0,693$ (άνω όριο, πεπερασμένο).

Η αύξηση της τιμής x μπορεί να οφείλεται είτε στην μείωση της θερμοκρασίας, είτε στην αύξηση της ανηγμένης παραμόρφωσης γ , είτε στην αύξηση της παραμέτρου $\bar{\mu}$, ή τέλος στην αύξηση του τέμνον μέτρου λ του πεδίου, καθώς η τιμή του k_B είναι σταθερή (σταθερά Boltzmann). Τα μεγέθη αυτά τα αντιμετωπίζω ως ανεξάρτητα μεταξύ τους και όταν ελέγχω τις μεταβολές του ενός (π.χ. της θερμοκρασίας) θεωρώ ότι οι υπόλοιπες παράμετροι (στην συγκεκριμένη περίπτωση λ , γ και $\bar{\mu}$) είναι σταθερές. Το ίδιο ισχύει και για τα μεγέθη που απαρτίζουν το y (G , N και T).

Εξετάζοντας την κάθε παράμετρο ξεχωριστά, οδηγούμαστε στα παρακάτω συμπεράσματα:

- Αύξηση της τιμής της θερμοκρασίας προκαλεί μείωση της τιμής x και άρα και της απόλυτης τιμής του y , το οποίο είναι αναμενόμενο καθώς τα μεγέθη y και T είναι αντιστρόφως ανάλογα. Έτσι επιβεβαιώνεται η ορθότητα της παραπάνω σχέσης.
- Εφόσον η θερμοκρασία υπάρχει σαν παράγοντας και στην διαμόρφωση της τιμής y , τα άλλα δύο μεταβλητά μεγέθη του (G, N) θεωρούνται σε αυτήν την περίπτωση σταθερά, σύμφωνα με την αρχική μας παραδοχή.
- Αύξηση της ανηγμένης παραμόρφωσης γ οδηγεί σε αύξηση των τιμών της μεταβλητής x και άρα και του $|y|$, που μπορεί να οφείλεται σε αύξηση της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs. Δηλαδή η παραμόρφωση (που οφείλεται σε επιβολή εξωτερικής τάσης) έχει ως αποτέλεσμα να αυξηθεί η ελεύθερη ενέργεια του συστήματος (είναι και αυτή μια έκφραση της ενέργειας, που σχετίζεται με την εσωτερική).

- Εναλλακτικά αυτή η αύξηση της τιμής $|y|$, λόγω της παραμόρφωσης, μπορεί να οφείλεται σε μείωση του αριθμού των ατόμων στην μονάδα του όγκου (N), για σταθερή ενέργεια Gibbs και θερμοκρασία.
- Αύξηση του τέμνοντος μέτρου λ του πεδίου προκαλεί αύξηση της απόλυτης τιμής του y , που μπορεί καταρχήν, να ερμηνευτεί ως αύξηση της τιμής της ελεύθερης ενέργειας του Gibb (με σταθερά τα N και T). Αυτή η περίπτωση είναι όμοια με το τρίτη περίπτωση (παραπάνω) καθώς το τέμον μέτρο ουσιαστικά εκφράζει την φόρτιση ($\tau=\lambda\gamma$). Άρα καθώς αυξάνεται η επιβαλλόμενη φόρτιση είναι λογικό να αυξηθεί η εσωτερική ενέργεια του συστήματος.
- Αυτή η αύξηση της τιμής $|y|$, αν θεωρήσω σταθερή την τιμή της ελεύθερης ενέργειας G και της θερμοκρασίας, οφείλεται στην μείωση του αριθμού των ατόμων στην μονάδα του όγκου (N).
- Ένας ακόμα τρόπος για να προκληθεί αύξηση της απόλυτης τιμής του y είναι η αύξηση της μεταβλητής x λόγω της παραμέτρου μ , που θα συμβεί είτε με αύξηση του μέτρου του διάνυσματος Burger (b) είτε/και με αύξηση της μεταξύ των ατελειών απόστασης (ξ), καθώς $\mu \sim b^2\xi$. Το αποτέλεσμα και στις δύο αυτές περιπτώσεις, είναι να αυξηθεί η τιμή της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs. Αυτό δικαιολογείται από τις σχέσεις που παραθέτονται στο παράρτημα των κρυσταλλικών ατελειών, όπου τόσο η ελαστική όσο και η ενέργεια του πυρήνα εξαρτώνται γραμμικά από το μέγεθος των διαταραχών και την μεταξύ τους απόσταση, άρα αύξηση στα μεγέθη αυτά σημαίνει αυτόματα αύξηση της εσωτερικής ενέργειας του κρυστάλλου.
- Αυτή η αύξηση της παραμέτρου μ θα μπορούσε διαφορετικά να προκαλέσει μείωση των ατόμων στην μονάδα του όγκου (δηλαδή μείωση της τιμής $|y|$), καθώς στην περίπτωση που αυξηθεί η μεταξύ των ατελειών απόσταση ξ είτε/και αυξηθεί το μέγεθος τους (διάνυσμα Burger), οδηγούμαστε σε μια αύξηση του συνολικού μεγέθους της δομής αυτής και άρα δεν θα χωράνε στον ίδιο όγκο ο ίδιος αριθμός ατόμων.
- Τέλος, υπενθυμίζω ότι δεν μπορώ να συσχετίσω την αλλαγή στην τιμή του y λόγω αλλαγών στις τιμές της παραμόρφωσης, του μέτρου λ και της παραμέτρου μ με οποιαδήποτε αυξομείωση της τιμής της θερμοκρασίας, γιατί έχει υποθεθεί αρχικά ως παραδοχή ότι είναι σταθερά και ανεξάρτητα μεταξύ τους.

Αύξηση x , λόγω:	$\downarrow T$	$\uparrow \gamma$	$\uparrow \lambda$	$\uparrow \bar{\mu}$
Αύξηση $ y (G) $	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow

Πίνακας 7.2.2: Συγκετρωτικός πίνακας της συμπεριφοράς της τιμής y λόγω της μεταβλητής x .

Η πλαστική παραμόρφωση λόγω διάτνωσης: $\gamma = \frac{N\bar{\mu}}{2} \tanh\left(\frac{\mu\lambda\gamma}{2k_B T}\right)$

Θεωρώντας $x = \frac{\mu\lambda\gamma}{2k_B T}$ την μεταβλητή στον οριζόντιο άξονα, η παραπάνω εξίσωση παίρνει την εξής μορφή: $\frac{\mu\lambda}{2k_B T} \gamma = \left(\frac{N\bar{\mu}^2\lambda}{4k_B T}\right) \tanh\left(\frac{\mu\lambda\gamma}{2k_B T}\right) \rightarrow x = \left(\frac{N\bar{\mu}^2\lambda}{4k_B T}\right) \tanh(x)$, άρα θα θεωρήσω $y = \tanh(x)$ τον κατακόρυφο άξονα. Επιπλέον, θέτοντας $A = \frac{N\bar{\mu}^2\lambda}{4k_B T}$, που είναι μια θετική μη-μηδενική παράμετρος καθώς όλα τα μεγέθη που την απαρτίζουν είναι θετικά μη μηδενικά ($\lambda > 0$, $\bar{\mu} \geq 0$ εξ' ορισμού, καθώς επίσης $\gamma \geq 0$ και $T \geq 0$ λόγω του πεδίου τιμών που έχω θεωρήσει).

Όλα αυτά τα μεγέθη είναι αδιάστατα και κανονικοποιημένα:

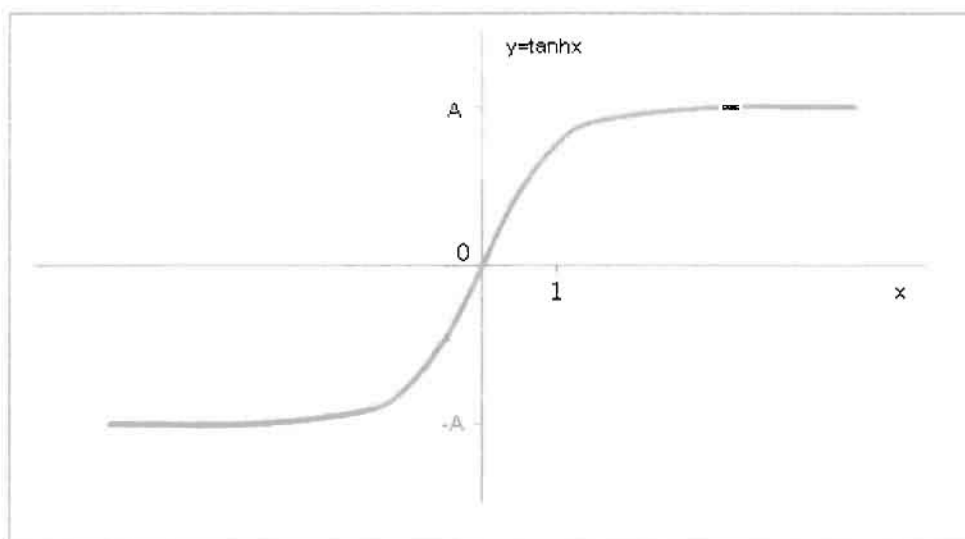
$$\text{Διαστάσεις } x: \left[\frac{\text{m}^3 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}}{\frac{\text{N}}{\text{m}} \frac{\text{N}}{\text{K}}} \right] = [1], \quad A: \left[\frac{\text{αριθμός} (\text{m}^3)^2 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}}{\frac{\text{m}^3}{\text{m}} \frac{\text{N}}{\text{K}}} \right] = [1] \text{ για αριθμό ατόμων και } y: [1]$$

Τελικά δηλαδή καταλήγω στην εξίσωση:

$$y = \frac{x}{A}$$

Της οποίας η γραφική απεικόνιση παρουσιάζεται στο διάγραμμα που ακολουθεί, δίνοντας τιμές στην μεταβλητή x : $\{x \rightarrow -\infty, x \rightarrow \infty\}$ κατασκευάζω το παρακάτω διάγραμμα.

Σημείωση: Ξεκινάω το πεδίο τιμών από το πλήν άπειρο να να φανεί καλύτερα η μορφή της καμπύλης, παρόλο που όπως προανέφερα θα με αποσχολήσει μόνο η περιοχή $\{x \rightarrow 0, x \rightarrow +\infty\}$.



Διάγραμμα 7.2.3: Η κανονικοποιημένη διατμητική παραμόρφωση.

Παρατηρώ ότι ακολουθεί την αναμενόμενη μορφή της υπερβολικής εφαπτομένης, με ασύμπτωτες τις οριζόντιες γραμμές με εξισώσεις $y = A$ (καθώς $x \rightarrow +\infty$) και $y = -A$ (καθώς $x \rightarrow -\infty$).

Όσο η τιμή της παραμέτρου A μεγαλώνει, τόσο μειώνεται η τιμή του y και το σημείο αλλαγής της κλίσης μετατοπίζεται προς την αρχή των αξόνων, διατηρώντας πάντα την μορφή της. Μια τέτοια αύξηση της A , μπορεί να οφείλεται είτε σε αύξηση του αριθμού των ατόμων ανά μονάδα του όγκου, είτε σε αύξηση της τιμής του εφαπτομενικού μέτρου λ , είτε σε αύξηση της παραμέτρου μ , είτε τέλος σε μείωση της τιμής της θερμοκρασίας του συστήματος. Ιδιαίτερα σημαντική είναι η επίδραση της παραμέτρου $\bar{\mu}$, η οποία προκαλείται από αύξηση του μέτρου του διανύσματος Burger (b) ή/και από αύξηση της μεταξύ των ατελειών απόστασης (ξ), επειδή είναι υψωμένη στο τετράγωνο, ενώ τα άλλα μεγέθη όχι.

Εξετάζοντας πιο προσεκτικά το παραπάνω διάγραμμα και μάλιστα μόνο για $x \geq 0$, διακρίνω δύο τμήματα με διαφορετική συμπεριφορά:

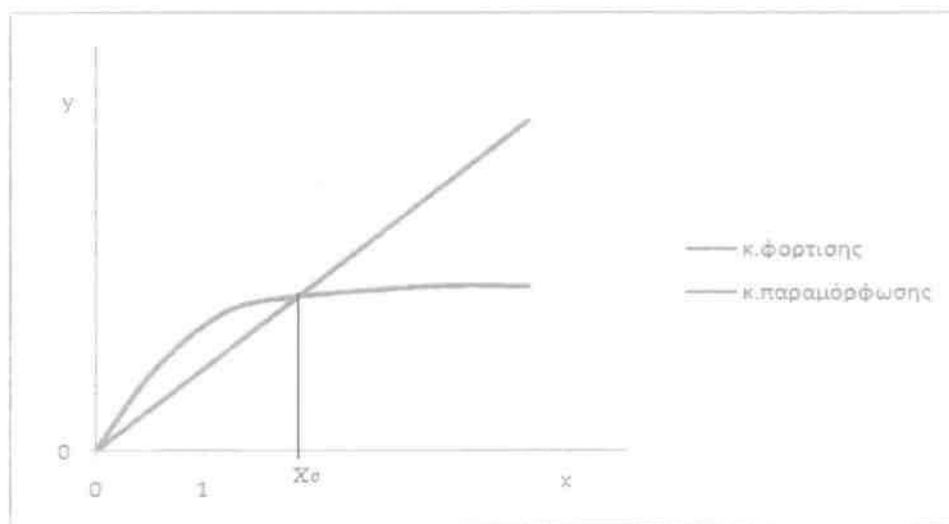
Το πρώτο τμήμα στο οποίο $x \rightarrow 0$

Έχει μια σχεδόν σταθερή κλίση, έστω ϕ και όσο μεγαλώνει η τιμή της μεταβλητής x τόσο αυξάνεται και η τιμή του y . Αυτό είναι λογικό και αναμενόμενο καθώς η υπερβολική εφαπτομένη είναι μια ζυγή συνάρτηση. Έτσι για αύξηση του x είτε λόγω μείωσης της θερμοκρασίας, είτε λόγω αύξησης της ανηγμένης παραμόρφωσης, είτε λόγω αύξησης του εφαπτομενικού μέτρου λ , είτε τέλος λόγω της αύξησης της παραμέτρου μ , αυξάνεται η τιμή y . Επιπλέον στην ιδιαίτερη περίπτωση που $A=1$, η καμπύλη αυτή έχει κλίση περίπου 45° , δηλαδή ισχύει $x=y$ (διχοτόμος).

Το δεύτερο τμήμα όπου $x \rightarrow \infty$

Σε αυτό το τμήμα, η τιμή του y έχει φτάσει ασυμπτωτικά να είναι περίπου ίση με την παράμετρο A . Άρα $y = A = \frac{N\mu^2\lambda}{4k_B T}$, ανεξάρτητα της τιμής που έχει η μεταβλητή x .

Στην περίπτωση που έχουμε μια καμπύλη φόρτισης (τυχαίο και ενδεικτικό το σχήμα που ακολουθεί), υπάρχουν δύο σημεία τομής με την καμπύλη της παραμόρφωσης, τα οποία είναι τα κρίσιμα σημεία, στα οποία γίνεται η ολίσθηση των διαταραχών.



Διάγραμμα 7.2.4: Τυχαία καμπύλη φόρτισης και καμπύλη παραμόρφωσης, μαζί με τα κρίσιμα σημεία (σημεία τομής τους).

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα, τα κρίσιμα σημεία είναι:

- Για $x = 0$,
που σημαίνει ότι $\gamma_c = 0$ για κάθε θερμοκρασία $T > 0$.
- Για $x_c \geq 0$,
που σημαίνει ότι βρίσκομαι στην κρίσιμη θερμοκρασία T_c με την κρίσιμη παραμόρφωση γ_c .

Εντροπία:
$$S = + Nk_B \ln \left[\frac{\sinh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{eff}}{k_B T}\right)}{\sinh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{eff}}{2k_B T}\right)} \right] - \frac{N\bar{\mu}\tau^{eff}}{2T} \tanh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{eff}}{2k_B T}\right)$$

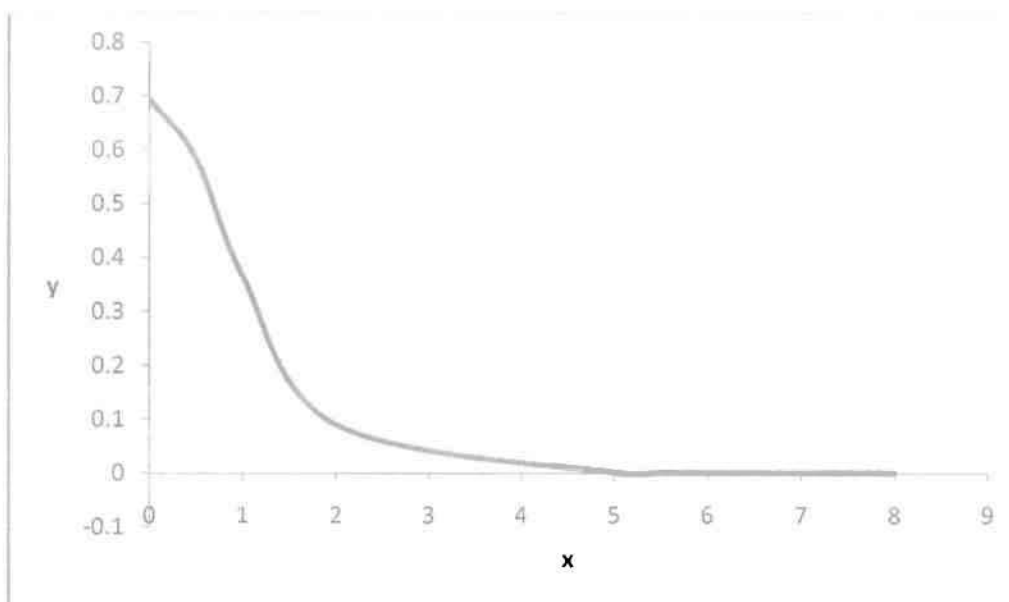
Θεωρώντας $x = \frac{\mu\gamma}{2k_B T}$ την μεταβλητή στον οριζόντιο άξονα και $y = \frac{S}{Nk_B}$ στον κατακόρυφο, οδηγούμαστε σε κανονικοποιημένα αδιάστατα μεγέθη.

Διαστάσεις x : $\left[\frac{m^3 \frac{N}{m^2}}{\frac{Nm}{K}} \right] = [1]$, y : $\left[\frac{\frac{Nm}{K}}{\frac{Nm}{K}} \right] = [1]$ για $\left(\frac{\text{αριθ.ατόμων}}{\text{ογκο}} \right)$

Άρα:
$$y = \frac{S}{Nk_B} = \ln \left[\frac{\sinh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{eff}}{k_B T}\right)}{\sinh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{eff}}{2k_B T}\right)} \right] - \frac{N\bar{\mu}\tau^{eff}}{2TNk_B} \tanh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{eff}}{2k_B T}\right) \rightarrow$$

$$y = \ln \left[\frac{\sinh(2x)}{\sinh(x)} \right] - x \tanh(x)$$

Επειδή ισχύει $\lambda > 0$ και $\bar{\mu} \geq 0$ εξ'ορισμού, καθώς επίσης επιλέγω συνθήκες τέτοιες ώστε $\gamma \geq 0$ και $T \geq 0$ (επιλέγω το πεδίο τιμών), προκύπτει ότι $x \geq 0$. Δίνοντας τιμές στην μεταβλητή x : $\{x \rightarrow 0, x \rightarrow \infty\}$ κατασκευάζω το παρακάτω διάγραμμα. Συγκεκριμένα παρατηρώντας τις τιμές του y , από την τιμή $x=5$ ήδη το y είναι της τάξης 10^{-4} μέχρι που γύρω στο $x=18$ είναι της τάξης 10^{-15} και έπειτα μηδενίζεται, για αυτό το λόγο στο διάγραμμα παρουσιάζεται η καμπύλη μέχρι την τιμή $x=8$ καθώς δεν εμφανίζεται διαφοροποίηση για μεγαλύτερες τιμές [π.χ. $y(x=8) = 1.9131 \times 10^{-6}$]. Για $x \rightarrow 0$ παίρνουμε τιμή του y σταθερή και ίση με $y = 0,693$ (άνω όριο, πεπερασμένο).



Διάγραμμα 7.2.5: Η κανονικοποιημένη συνάρτηση εντροπίας.

Η πρώτη γενική παρατήρηση είναι ότι όσο αυξάνεται η τιμή της μεταβλητής x τόσο μειώνεται η τιμή του y .

Η αύξηση της τιμής x μπορεί να οφείλεται είτε στην μείωση της θερμοκρασίας, είτε στην αύξηση της παραμέτρου $\bar{\mu}$, καθώς η τάση σύμφωνα με τον ορισμό της εντροπίας θεωρείται σταθερή, δηλαδή η παραμέτρου λ και η ανηγμένη παραμόρφωση γ , καθώς η τιμή του k_B είναι σταθερές. Τα μεγέθη αυτά τα αντιμετωπίζω ως ανεξάρτητα μεταξύ τους και όταν ελέγχω τις μεταβολές του ενός (π.χ. της θερμοκρασίας) θεωρώ ότι οι υπόλοιπες παράμετροι είναι σταθερές. Το ίδιο ισχύει και για τα μεγέθη που απαρτίζουν το y (εντροπία και αριθμός ατόμων).

Εξετάζοντας κάθε μία από τις παραμέτρους ξεχωριστά, οδηγούμαστε στα παρακάτω συμπεράσματα:

- Αύξηση της θερμοκρασίας (που προκαλεί μείωση της μεταβλητητής x) οδηγεί σε αύξηση της τιμής του y , που σημαίνει αύξηση της εντροπίας για σταθερό αριθμό ατόμων ανά μονάδα όγκου. Επιβεβαιώνοντας έτσι την θεμελιώδη αρχή σύμφωνα με την οποία αύξηση της θερμοκρασίας διαταράσσει την υπάρχουσα κατάσταση της δομής προκαλώντας την κίνηση των ατελειών μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα με στόχο να βρεθούν σε νέα κατάσταση ισορροπίας και άρα οδηγούμαστε σε μεγαλύτερη τιμή της εντροπίας (μεγαλύτερη αταξία). Γενικότερα, τα μεγέθη θερμοκρασίας και εντροπίας συνδέονται άμεσα μεταξύ τους, αποτελώντας την πιο βασική και προφανή συσχέτιση καθώς αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση της εσωτερικής ενέργειας των ατόμων (είτε υπάρχουν ατέλειες είτε όχι) και αύξηση της κινητικότητάς τους, καταστάσεις που δημιουργούν μεγαλύτερη αταξία στο σύστημα.
- Αυτή η αύξηση της τιμής του y θα μπορούσε να οφείλεται στην μείωση του αριθμού των ατόμων ανά μονάδα όγκου, εφόσον υπάρχει αυτή η δυνατότητα, κρατώντας σταθερή την εντροπία του συστήματος. Όμως σταθερή εντροπία συνεπάγεται σταθερή θερμοκρασία και αντίστροφα (σύμφωνα με την άμεση συσχέτιση που περιγράφηκε παραπάνω), άρα στην συγκεκριμένη περίπτωση η αρχική υπόθεση είναι άτοπη.
- Η αύξηση της παραμέτρου $\bar{\mu}$, που οδηγεί σε μικρότερες τιμές του y , οφείλεται στην αύξηση της μεταξύ των ατελειών απόστασης (ξ), ή/και στην αύξηση του

μεγέθους των ατελειών (διάνυσμα Burger b), καθώς ορίζεται ως το γινόμενο των διανυσμάτων Burger δυο διπλανών διαταραχών επί την μεταξύ τους απόσταση ($\sim b^2\xi$). Στην πρώτη περίπτωση, καθώς απομακρύνονται οι ατέλειες ή μια από την άλλη, μειώνεται η δυναμική ενέργεια του συστήματος και άρα σύμφωνα με το θερμοδυναμικό ορισμό της εντροπίας ($dE=TdS$, για σταθερή θερμοκρασία), οδηγούμαστε σε μείωση της, που έρχεται σε πλήρη συμφωνία με την μείωση της τιμής του y για σταθερό αριθμό ατελειών.

- Η δεύτερη περίπτωση στην οποία μεγαλώνει το μέγεθος της διαταραχής (b) έχει κάπως πιο ισχυρή επίδραση στην παράμετρο $\bar{\mu}$ καθώς είναι δευτέρας τάξης, σε σχέση με την απόσταση η οποία είναι πρώτης. Σχετίζεται ουσιαστικά με την αύξηση της παραμόρφωσης του κρυσταλλικού πλέγματος, που αναλύθηκε στην προηγούμενη περίπτωση.
- Σύμφωνα με τον μαθηματικό ορισμό της εντροπίας, όπως δώθηκε στην σελίδα 57, η τάση θεωρείται σταθερή και άρα δεν εξετάζουμε τις επιπτώσεις στην τιμή y λόγω αυξομείωσης είτε της της ανηγμένης παραμόρφωσης γ , είτε του τέμνοντος μέτρου λ , που θεωρούνται σταθερά καθώς ισχύει η σχέση: $\tau=\lambda\gamma$.

Παρατηρούμε τέλος ότι ισχύει $y \geq 0$ για κάθε τιμή του x , το οποίο μπορεί να σημαίνει είτε ότι $N \rightarrow \infty$ (το οποίο είναι σύμφωνο με το μοντέλο μας) που αποτελεί το θερμοδυναμικό όριο, είτε ότι η εντροπία είναι μηδενική. Ισχύει δηλαδή ότι η εντροπία είναι πάντα μια θετική ποσότητα ($S \geq 0$), το οποίο μας επιβεβαιώνει την ορθότητα της μαθηματικής σχέσης.

Αύξηση x , λόγω:	$\downarrow T$	γ σταθερό	λ σταθερό	$\uparrow \bar{\mu}$
Μείωση y (S)	\downarrow	—	—	\downarrow

Πίνακας 7.2.6: Συγκεντρωτικός πίνακας της συμπεριφοράς της τιμής y λόγω της μεταβλητής x .

Το αντίστροφο του εφαπτομενικού μέτρου: $E_T^{-1} = \frac{N\mu^2}{4k_B T} \left[1 - \tanh^2 \left(\frac{\bar{\mu} \tau^{eff}}{2k_B T} \right) \right]$

Θεωρώντας $x = \frac{\bar{\mu} \lambda \gamma}{2k_B T}$ την μεταβλητή στον οριζόντιο άξονα και $y = \frac{E_T^{-1}}{N\mu^2} = \frac{E_T^{-1} 4k_B T}{N\mu^2}$

στον κατακόρυφο, οδηγούμαστε σε κανονικοποιημένα αδιάστατα μεγέθη.

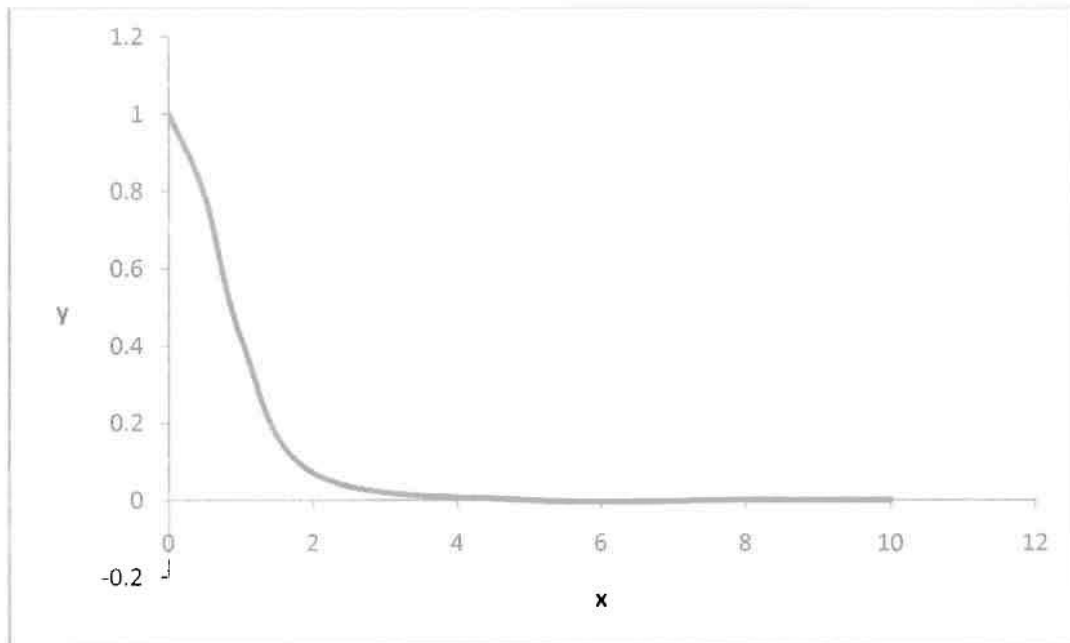
$$\text{Διαστάσεις } x: \left[\frac{\frac{m^3 N}{m^2}}{\frac{Nm}{K}} \right] = [1], \quad y: \left[\frac{\frac{\frac{m^2 Nm}{N K}}{m^3}}{\frac{Nm}{K}} \right] = \left[\frac{1}{\text{αριθ.ατόμων}} \right] = [1]$$

Άρα,

$$y = 1 - \tanh^2(x)$$

Επειδή ισχύει $\lambda > 0$ και $\mu \geq 0$ εξ' ορισμού, καθώς επίσης έχω συνθήκες τέτοιες ώστε $\gamma > 0$ και $\Gamma > 0$ (επιλέγω το πεδίο τιμών), προκύπτει ότι $x > 0$. Δίνοντας τιμές στην μεταβλητή x : $\{x \rightarrow 0, x \rightarrow \infty\}$ κατασκευάζω το παρακάτω διάγραμμα.

Συγκεκριμένα παρατηρώντας τις τιμές του y , από την τιμή $x=5$ ήδη το y είναι της τάξης 10^{-4} μέχρι που γύρω στο $x=17$ είναι της τάξης 10^{-13} και έπειτα μηδενίζεται, για αυτό το λόγο στο διάγραμμα παρουσιάζεται η καμπύλη μέχρι την τιμή $x=8$ καθώς δεν εμφανίζεται διαφοροποίηση για μεγαλύτερες τιμές [π.χ. $y(x=8) = 4,50141 \times 10^{-7}$]. Για $x \rightarrow 0$ παίρνουμε τιμή του y σταθερή και ίση με $y \sim 1$ (άνω όριο, πεπερασμένο) καθώς $\tanh(0) = 0$.



Διάγραμμα 7.2.7: Κανονικοποιημένο διάγραμμα του εφαπτομενικού μέτρου.

Η βασική παρατήρηση που προκύπτει από το παραπάνω διάγραμμα είναι πως όσο αυξάνεται η τιμή της μεταβλητής x , τόσο μειώνεται η τιμή της y .

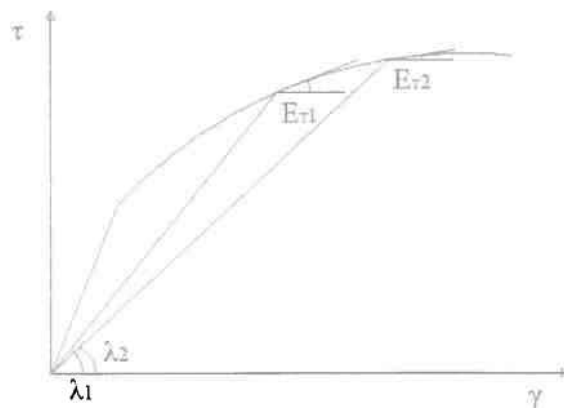
Η αύξηση της τιμής x μπορεί να οφείλεται είτε στην μείωση της θερμοκρασίας, είτε στην αύξηση της ανηγμένης παραμόρφωσης, είτε στην αύξηση της παραμέτρου $\bar{\mu}$, ή τέλος στην αύξηση του μέτρου λ (τέμνον μέτρο), καθώς η τιμή του k_B είναι σταθερή. Τα μεγέθη αυτά τα αντιμετωπίζω ως ανεξάρτητα μεταξύ τους και όταν ελέγχω τις μεταβολές του ενός (π.χ. της θερμοκρασίας) θεωρώ ότι οι υπόλοιπες παράμετροι (στην συγκεκριμένη περίπτωση λ , γ και $\bar{\mu}$) είναι σταθερές. Το ίδιο ισχύει και για τα μεγέθη που απαρτίζουν το y (θερμοκρασία, αριθμός ατελειών, παράμετρος $\bar{\mu}$ και το αντίστροφο του εφαπτομενικού μέτρου, που είναι το μέγεθος που κυρίως μας ενδιαφέρει).

Εξετάζοντας κάθε μία από τις παραμέτρους ξεχωριστά, οδηγούμαστε στα παρακάτω συμπεράσματα:

- Αύξηση της τιμής της θερμοκρασίας (T) προκαλεί μείωση της τιμής του x και άρα αύξηση του y . Η αύξηση αυτή της τιμής y εξηγείται λόγω αύξηση της θερμοκρασίας καθώς είναι μεγέθη ανάλογα, εφόσον οι υπόλοιπες παράμετροι του y θεωρούνται σταθερές (ο όρος T βρίσκεται και στο x και στο y), αποτελώντας ουσιαστικά μια επιβεβαίωση για την ορθότητα της μαθηματικής σχέσης.
- Εφόσον έχω κάνει την παραδοχή ότι τα μεγέθη που απαρτίζουν την μεταβλητή y θα τα αντιμετωπίζω ως ανεξάρτητα μεταξύ τους και κάθε φορά που εξετάζω την

συμπεριφορά του ενός, τα υπόλοιπα θα θεωρούνται σταθερά, δεν μπορώ στην συγκεκριμένη περίπτωση να συσχετίσω την αύξηση της τιμής του y λόγω της θερμοκρασίας (στο x) με τα μεγέθη N , $\bar{\mu}$ και E_T^{-1} , καθώς τα έχω θέσει ως ανεξάρτητα της θερμοκρασίας (στο y).

- Όσο αυξάνεται η ανηγμένη παραμόρφωση γ τόσο μειώνεται η τιμή του y , το οποίο μπορεί να ερμηνευτεί ως μείωση του αντιστρόφου του εφαπτομενικού μέτρου, δηλαδή ως αύξηση του εφαπτομενικού μέτρου E_T . Αυτό συνήθως δεν παρατηρείται, αλλά η τυπική συμπεριφορά είναι η αύξηση της παραμόρφωσης να συνοδεύεται με μείωση του εφαπτομενικού μέτρου και άρα με αύξηση του αντιστρόφου του.
- Αυτή η μείωση του y μπορεί εναλλακτικά να σημαίνει την αύξηση του αριθμού των ατελειών στην μονάδα του όγκου (N). Αυτό είναι λογικό και αναμενόμενο καθώς ισχύει η σχέση $\gamma = \frac{N\bar{\mu}}{2} \tanh\left(\frac{\bar{\mu}^{eff}}{2k_B T}\right)$ (έχει αποδειχθεί αναλυτικά), που δείχνει ότι οι ποσότητες γ και N είναι ανάλογες. Επιπλέον στο ίδιο συμπέρασμα είχαμε καταλήξει και στην περίπτωση της εντροπίας.
- Και στην περίπτωση αυτή, που έχουμε θεωρήσει αλλαγή στην παραμόρφωση γ , σύμφωνα με τις αρχικές παραδοχές μας δεν μπορούμε να εξηγήσουμε την συμπεριφορά του y με βάση την θερμοκρασία και την παράμετρο $\bar{\mu}$, καθώς βρίσκονται και στις δυο μεταβλητές x , y και άρα τις έχω ήδη θεωρήσει σταθερές στον όρο x .
- Η αύξηση του τέμνοντος μέτρου λ που ουσιαστικά σημαίνει αύξηση της διατμητικής φόρτισης ($\tau = \lambda\gamma$) καθώς η παραμόρφωση γ θεωρείται σταθερή σε αυτήν την περίπτωση, έχει ως αποτέλεσμα να μειωθεί η τιμή του y . Ένας τρόπος για να ερμηνευτεί αυτή η πτώση είναι η μείωση του μέτρου E_T^{-1} , δηλαδή η αύξηση του εφαπτομενικού μέτρου E_T . Στην περίπτωση που το υλικό μας βρίσκεται στην περιοχή γραμμικής ελαστικότητας το τέμνον μέτρο (λ) ταυτίζεται πλήρως με το εφαπτομενικό (E_T) και άρα ισχύει απόλυτα το παραπάνω συμπέρασμα. Ακόμα όμως και στην περίπτωση που βρισκόμαστε στην μη γραμμική περιοχή ισχύει πως όσο μεγαλώνει η τιμή του μέτρου λ τόσο αυξάνεται η τιμή του εφαπτομενικού μέτρου E_T , κάτι το οποίο δικαιολογείται γραφικά στο διάγραμμα 2 που ακολουθεί και είναι τυπικό για πολλά μέταλλα και μεταλλικά κράματα.



Διάγραμμα 7.2.8: Τυπικό διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης, στο οποίο $\lambda_1 > \lambda_2$ και $E_{T1} > E_{T2}$.

- Διαφορετική εξήγηση για την μείωση της τιμής y καθώς αυξάνει το τέμνον μέτρο είναι ότι αυξάνεται ο αριθμός N των ατελειών στον όγκο. Γενικότερα, το N

εκφράζει ουσιαστικά κάτι σαν την πυκνότητα των διαταραχών (ρ). Άλλωστε είναι γνωστό το ότι με την επιβολή διατμητικής τάσης/φόρτισης ($\tau=\lambda\gamma$), είναι δυνατόν να αυξηθεί ο αριθμός των ατελειών σε ένα κρυσταλλικό υλικό, γεγονός στο οποίο βασίζονται πολλές μέθοδοι κατεργασίας μετάλλων.

- Όπως έχει ήδη αναφέρει και στην περίπτωση της θερμοκρασίας και της παραμόρφωσης, δεν μπορούμε να συσχετίσουμε τα μεγέθη T και $\bar{\mu}$ με το τέμνον μέτρο λ καθώς ανήκουν και στην μεταβλητή x , άρα θεωρούνται σταθερά στην παρούσα φάση.
- Η αύξηση της παραμέτρου μ , που οδηγεί σε μικρότερες τιμές του y , οφείλεται στην αύξηση της μεταξύ των ατελειών απόστασης (ξ), ή/και στην αύξηση του μεγέθους των ατελειών (διάνυσμα Burger b), καθώς ορίζεται ως το γινόμενο των διανυσμάτων Burger δυο διπλανών διαταραχών επί την μεταξύ τους απόσταση ($\sim b^2\xi$). Πάντως σε όποιον λόγο και αν οφείλεται η αύξηση της τιμής της $\bar{\mu}$, η μείωση του y είναι αναπόφευκτη, καθώς τα δυο αυτά μεγέθη είναι αντιστρόφως ανάλογα. Αυτό αποτελεί μια ακόμα επιβεβαίωση για την μαθηματική έκφραση του αντιστρόφου του εφαπτομενικού μέτρου.
- Τόσο στην περίπτωση που εξετάζουμε τώρα για την παράμετρο $\bar{\mu}$, όσο και στην περίπτωση που εξετάσαμε την θερμοκρασία, δεν μπορώ να συσχετίσω την μεταβολή του $\bar{\mu}$ (με όποιον τρόπο και αν γίνει) με τα υπόλοιπα μεγέθη που αποτελούν το y καθώς θα ήταν άτοπο να θεωρήσω σταθερή την παράμετρο μ για να ελέγξω την συμπεριφορά των υπολοίπων.

Τέλος παρατηρούμε ότι ισχύει $y \geq 0$ για κάθε τιμή του x , το οποίο μας επιβεβαιώνει ότι $E_T > 0$, καθώς όλες οι άλλες ποσότητες είναι θετικές. Η περίπτωση στην οποία $y=0$, μπορεί να σημαίνει είτε ότι $N \rightarrow \infty$ (το οποίο είναι σύμφωνο με το μοντέλο μας) που αποτελεί το θερμοδυναμικό όριο, είτε ότι η παράμετρος $\bar{\mu} \rightarrow \infty$ ($\xi \rightarrow \infty$ ή $b^2 \rightarrow \infty$), είτε ακόμα ότι $T \rightarrow 0$.

Αύξηση x , λόγω:	$\downarrow T$	$\uparrow \gamma$	$\uparrow \lambda$	$\uparrow \bar{\mu}$
Μείωση y (E_T^{-1})	\downarrow	\downarrow	\downarrow	\downarrow

Πίνακας 7.2.9: Συγκετρωτικός πίνακας της συμπεριφοράς της τιμής y λόγω της μεταβλητής x .

Ειδική θεωμότητα:
$$C_T = \frac{N\mu\tau^{\text{eff}}}{T} \left\{ \tanh\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{2k_B T}\right) + \frac{\mu\tau^{\text{eff}}}{4k_B T} \frac{1}{\cosh^2\left(\frac{\bar{\mu}\tau^{\text{eff}}}{2k_B T}\right)} \right\}$$

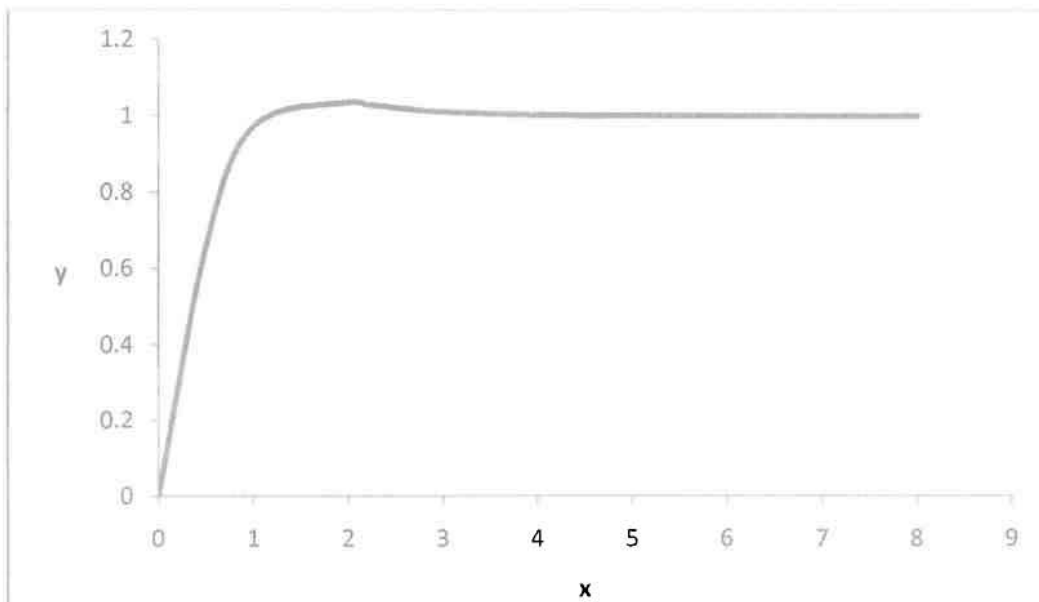
Θεωρώντας $x = \frac{\bar{\mu}\gamma}{2k_B T}$ την μεταβλητή στον οριζόντιο άξονα και $y = \frac{C_T T}{N\mu\gamma}$ στον κατακόρυφο, οδηγούμαι σε κανονικοποιημένα αδιάστατα μεγέθη.

Διαστάσεις x : $\left[\frac{m^2 \frac{N}{m^3}}{\frac{Nm}{K} \frac{1}{K}} \right] = [1]$, y : $\left[\frac{\frac{Nm}{K} K}{m^3 \frac{N}{m^3}} \right] = [1]$ για N $\left(\frac{\text{αριθ.ατόμων}}{\text{όγκο}} \right)$

$$\text{Άρα: } y = \frac{c_{\tau}T}{N\mu\lambda\gamma} = \tanh\left(\frac{\mu\tau^{\text{eff}}}{2k_B T}\right) + \frac{\mu\tau^{\text{eff}}}{4k_B T} \frac{1}{\cosh^2\left(\frac{\mu\tau^{\text{eff}}}{2k_B T}\right)} \rightarrow$$

$$y = \tanh(x) + \frac{x}{2} \frac{1}{\cosh^2(x)}$$

Επειδή ισχύει $\lambda > 0$ και $\mu \geq 0$ εξ' ορισμού, καθώς επίσης επιλέγω συνθήκες τέτοιες ώστε $\gamma \geq 0$ και $T \geq 0$ (επιλέγω το πεδίο τιμών), προκύπτει ότι $x \geq 0$. Δίνοντας τιμές στην μεταβλητή x : $\{x \rightarrow 0, x \rightarrow \infty\}$ κατασκευάζω το παρακάτω διάγραμμα. Οι τιμές της μεταβλητής y κειμένονται από 0 έως περίπου 1 και μάλιστα από κάποιο σημείο και μετά σταθεροποιείται για κάθε τιμή x , $y=1$ ακριβώς, για αυτό το λόγο σταματάω στην τιμή $x=8$ μιας και συνεχίζεται επ' άπειρον η οριζόντια γραμμή (συμφωνία στο πεδίο τιμών της x με τα άλλα θερμοδυναμικά μεγέθη).



Διάγραμμα 7.2.10: Κανονικοποιημένο διάγραμμα της ειδικής θερμότητας.

Καταρχήν παρατηρώ ότι το διάγραμμα αυτό ουσιαστικά αποτελείται από δύο τμήματα, ένα με μία σταθερή μη μηδενική κλίση και ένα οριζόντιο (με μηδενική κλίση). Πιο αναλυτικά:

Το πρώτο τμήμα στο οποίο $x \rightarrow 0$

Έστω ότι η κλίση της καμπύλης είναι α (μια επιπλέον παράμετρος), σχεδόν σταθερή σε όλο το εύρος η οποία $\alpha > 0$, άρα ισχύει: $y = \alpha x$. Αντικαθιστώντας τα μεγέθη x και y προκύπτει η εξίσωση:

$$\frac{c_{\tau}T}{N\mu\lambda\gamma} = \alpha \frac{\mu\lambda\gamma}{2k_B T} \rightarrow$$

$$c_{\tau} = \alpha \frac{\bar{\mu}^2 \lambda^2 \gamma^2 N}{2k_B T^2}$$

Από αυτήν την σχέση μπορώ να καταλήξω σε κάποια συμπεράσματα για την ειδική θερμότητα, ένα πολύ σημαντικό θερμοδυναμικό μέγεθος, που εκφράζει το ποσό της

θερμότητας που απαιτείται για την ανύψωση της θερμοκρασίας του συστήματος κατά ένα βαθμό.

- Αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί μείωση της ειδικής θερμότητας καθώς τα μεγέθη αυτά είναι αντιστρόφως ανάλογα. Αυτό είναι λογικό καθώς όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία του συστήματος τόσο πιο εύκολα αυξάνεται επιπλέον η θερμοκρασία κατά ένα βαθμό και άρα απαιτείται λιγότερη ενέργεια για την αλλαγή αυτή.
- Με την αύξηση του αριθμού των ατόμων ανά μονάδα όγκου προκαλείται αύξηση της τιμής της ειδικής θερμότητας, το οποίο είναι αναμενόμενο καθώς όσο περισσότερα άτομα υπάρχουν τόσο περισσότερη ενέργεια απαιτείται να καταναλωθεί για την αύξηση της θερμοκρασίας.
- Ένας ακόμα τρόπος αύξησης της ειδικής θερμότητας είναι η αύξηση της τιμής της παραμέτρου μ , που οφείλεται σε αύξηση του μέτρου του διανύσματος Burger (b) που δηλώνει το μέγεθος της διαταραχής, ή/και σε αύξηση της μεταξύ των ατόμων απόσταση (ξ).
- Σύμφωνα με τον ορισμό της ειδικής θερμότητας: $C_T = -T \left. \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right|_{\tau} = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{\tau}$, η τάση θεωρείται σταθερή και άρα στην συγκεκριμένη σχέση θεωρώ ότι $\tau = \lambda\gamma$ είναι μια σταθερή ποσότητα.

Μια γενικότερη παρατήρηση είναι ότι σε αυτήν την περίπτωση η θερμοκρασία και η παράμετρος $\bar{\mu}$ είναι υψωμένες στο τετράγωνο και άρα η επιρροή τους στην διαμόρφωση της ειδικής θερμότητας είναι σημαντική, ενώ ο αριθμός των ατόμων στον όγκο όχι.

Το δεύτερο τμήμα όπου $x \rightarrow \infty$

Στο κομμάτι αυτό η τιμή της y έχει σταθεροποιηθεί στην τιμή 1. Αυτό σημαίνει ότι ισχύει $C_T = \frac{N\bar{\mu}\tau^{eff}}{T}$, για κάθε τιμή της μεταβλητής x . Παρατηρώ ότι σε αυτήν την σχέση επιβεβαιώνονται τα παραπάνω συμπεράσματα, ότι αύξηση στην ειδική θερμότητα θα οφείλεται σε:

- Μείωση της θερμοκρασίας
- Αύξηση του αριθμού των ατόμων ανά μονάδα όγκου
- Αύξηση της παραμέτρου μ (αύξηση του b ή/και του ξ)

Για σταθερή τάση ($\tau = \lambda\gamma$). Με την διαφορά πως τώρα όλα τα μεγέθη είναι πρώτης τάξης.

Τέλος υπενθυμίζω ότι η ειδική θερμότητα είναι μια ποσότητα αυστηρά μη αρνητική, κάτι το οποίο ισχύει και στην συγκεκριμένη περίπτωση καθώς $y \geq 0$ και άρα $C_T \geq 0$, που μας επιβεβαιώνει την ορθότητα της μαθηματικής μας σχέσης.

Αύξηση x , λόγω:	$\downarrow T$	γ σταθερό	λ σταθερό	$\uparrow \bar{\mu}$
Αύξηση y (C_T)	\uparrow	—	—	\uparrow

Πίνακας 7.2.11: Συγκετρωτικός πίνακας της συμπεριφοράς της τιμής y λόγω της μεταβλητής x .

Συνολικά λοιπόν, για κάθε μέγεθος, με βάση το κανονικοποιημένο διάγραμμα του βγήκαν κάποια συμπεράσματα για το πως επηρεάζεται και διαμορφώνεται βάσει των υπολοίπων μεγεθών που αποτελούν την μεταβλητή x . Παρατηρείται η συμφωνία των γνωστών θερμοδυναμικών κανόνων του μακρόκοσμου με τα αποτελέσματα αυτά του μικροκόσμου. Δηλαδή επιβεβαιώνεται η εννιαία συμπεριφορά της ύλης και είναι πολύ σημαντικό το γεγονός ότι δεν παραβιάζονται βασικές αρχές π.χ. εντροπία πάντα μη-μηδενικό μέγεθος.

7.3. Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων

y	x	Αύξηση T	Αύξηση τ^{eff}		Αύξηση μ	
			Αύξηση γ	Αύξηση λ	Αύξηση ξ	Αύξηση b
$y_1 = \frac{s}{kN}$	S	↑	—	—	↓	↓
	N	—	—	—	↑	↑
$y_2 = \frac{E_T^{-1} 4kT}{N\mu^2}$	E_T^{-1}	—	↓	↓	—	—
	T	↑	—	—	—	—
	N	—	↑	↑	—	—
	$\bar{\mu}$	—	—	—	↑	↑
$y_3 = \frac{C_\tau T}{N\mu\lambda\gamma}$	C_τ	↓	—	—	↑	↑
$ y_4 = \left \frac{G}{NkT} \right $	G	—	↑	↑	↑	↑
	N	—	↓	↓	↓	↓
	T	↑	—	—	—	—

8. ΔΙΑΤΑΡΑΧΕΣ ΕΛΙΚΩΣΗΣ ΜΕ ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΑ ΚΙΝΗΣΗΣ

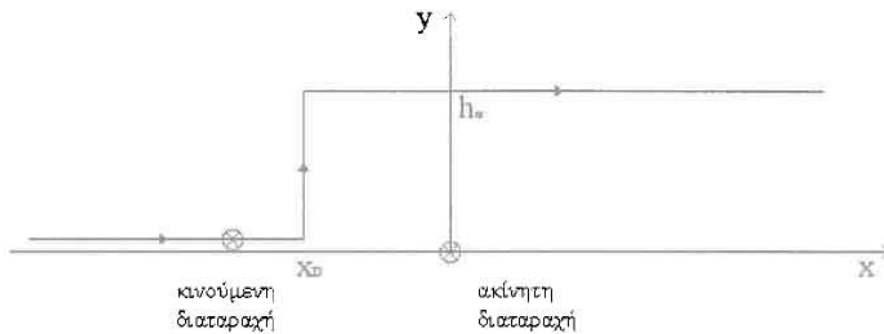
Η πιο βασική και θεμελιώδης αρχή πάνω στην οποία βασιζόμαστε είναι ότι όλη η εφαρμοζόμενη μηχανική ενέργεια καταναλώνεται πλήρως μέσα στο σύστημα (αρχή διατήρησης της ενέργειας).

Η ενεργός τάση είναι αυτή που προκαλεί την κίνηση μιας διαταραχής και δίνεται από την σχέση: $\tau^{eff} = \tau^{ext} - \tau^{int}$, όπου τ^{ext} : η εξωτερική τάση που εφαρμόζεται, την οποία θεωρούμε σταθερή για την κλίμακα του χρόνου μας ενδιαφέρει και άρα δεν παρουσιάζει χρονική διακύμανση ($\delta\tau^{ext} = 0$). Στην περίπτωση της κόπωσης, η μέση εξωτερική τάση είναι ίση με μηδέν και τ^{int} : η εσωτερική τάση / αντίδραση, λόγω των ατελειών, η οποία έχει χρονική διασπορά $\delta\tau^{int}$.

Άρα προκύπτει ότι η διακύμανση (fluctuations) της ενεργούς τάσης ισούται με:
 $\delta\tau^{eff} = \delta\tau^{ext} - \delta\tau^{int} \rightarrow \delta\tau^{eff} = -\delta\tau^{int}$

Επιπλέον, είναι μια εκτατική μεταβλητή του προβλήματος μας, δηλαδή εξαρτάται από το μέγεθος του συστήματος και άρα αλλάζει ανάλογα με τις συνοριακές συνθήκες.

Η πλαστική παραμόρφωση λόγω διάτμησης συμβολίζεται με γ και ο ρυθμός της με $\dot{\gamma}$.



Εικόνα 8.1: Αλλαγή επιπέδου ολίσθησης μιας κινούμενης διαταραχής τύπου ελίκωσης.

Όπως έχει αναφερθεί αναλυτικά στο παράρτημα των κρυσταλλικών ατελειών, οι διαταραχές ελίκωσης έχουν την δυνατότητα καθώς κινούνται να αλλάζουν επίπεδα ολίσθησης (cross slip) κυρίως όταν συναντήσουν ένα εμπόδιο. Έτσι στην εικόνα 1, παρουσιάζεται μια κινούμενη διαταραχή η οποία όταν φτάσει στη θέση $x=x_D$, (κρίσιμη απόσταση από την ακίνητη διαταραχή που έχει το ρόλο εμποδίου στην αρχική τροχιά) αλλάζει επίπεδο ολίσθησης από $y=0$ στο παράλληλο $y=h_{cs}$, προσπερνώντας την ακίνητη διαταραχή ίδιου τύπου.

Το μέσο έργο λόγω της εσωτερικής τάσης δίνεται από την σχέση:

$$\langle \dot{\gamma}^{int} \rangle = b\rho_m v_{cs} I_{cs},$$

όπου b το μέτρο του διανύσματος Burger, που δηλώνει το μήκος της διαταραχής, ρ_m η πυκνότητα των κινούμενων ατελειών, v_{cs} οι συχνότητες για αλλαγή επιπέδου ολίσθησης και I_{cs} το μέσο ειδικό έργο που καταναλώνεται κατά την διάρκεια αλλαγής επιπέδου.

Επίσης ισχύουν οι σχέσεις:

- $\tau^{int}(x,y) = \frac{-Gt}{2\pi} \frac{x}{x^2+y^2}$ για την εσωτερική τάση, με G το μέτρο διάτμησης και x,y τις συντεταγμένες της θέσης της εν λόγω διαταραχής, για διαταραχές ελίκωσης.
- $I_{cs} = \int_{-\infty}^{-x_D} \tau^{int}(x,0) dx + \int_{-x_D}^{+x} \tau^{int}(x,h_{cs}) dx$, για το μέσο ειδικό έργο.

Αναλυτικά οι πράξεις για να καταλήξω στην τελική μορφή της ποσότητας I_{cs} :

$$I_{cs} = \int_{-\infty}^{-x_D} \tau^{int}(x,0) dx + \int_{-x_D}^{+x} \tau^{int}(x,h_{cs}) dx$$

$$= -\frac{Gt}{2\pi} \left(\int_{-\infty}^{-x_D} \frac{x}{x^2+y^2} dx + \int_{-x_D}^{+x} \frac{x}{x^2+y^2} dx \right)$$

$$= -\frac{Gb}{2\pi} \left(\lim_{A \rightarrow -\infty} \int_A^{-x_D} \frac{x}{x^2+y^2} dx + \lim_{B \rightarrow +\infty} \int_{-x_D}^B \frac{x}{x^2+y^2} dx \right)$$

Μέθοδος αλλαγής μεταβλητής: $u = x^2 + y^2 \rightarrow du = 2x dx$

Τα όρια ολοκλήρωσης λόγω της νέας μεταβλητής μετασχηματίζονται ως εξής:

$$x = -x_D \rightarrow u = x_D^2$$

$$x = A \rightarrow u = A^2$$

$$x = B \rightarrow u = B^2 + h_{cs}^2$$

$$x = -x_D \rightarrow u = x_D^2 + h_{cs}^2$$

$$\text{άρα: } I_{cs} = -\frac{Gb}{4\pi} \left(\int_{A^2}^{x_D^2} \frac{1}{u} du + \int_{x_D^2+h_{cs}^2}^{B^2+h_{cs}^2} \frac{1}{u} du \right)$$

$$= -\frac{Gb}{4\pi} \left([\ln u]_{A^2}^{x_D^2} + [\ln u]_{x_D^2+h_{cs}^2}^{B^2+h_{cs}^2} \right)$$

$$= -\frac{Gb}{4\pi} (\ln x_D^2 - \ln[x_D^2 + h_{cs}^2])$$

$$= \frac{Gb}{4\pi} (-\ln x_D^2 + \ln[x_D^2 + h_{cs}^2])$$

$$= \frac{Gb}{4\pi} \ln \left(\frac{x_D^2 + h_{cs}^2}{x_D^2} \right)$$

Τελικά προκύπτει:

$$I_{cs} = \frac{Gb}{4\pi} \ln \left(1 + \frac{h_{cs}^2}{x_D^2} \right)$$

Κάποιοι επιπλέον χρήσιμοι ορισμοί:

$\langle \dots \rangle = \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \frac{1}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} \dots dt$, η μέση χρονική τιμή (time average)

$[\dots] = \lim_{\Delta x \rightarrow \infty} \frac{1}{\Delta x} \int_0^{\Delta x} \dots dx$, η μέση χωρική τιμή (space average)

$$\dot{\gamma} = \langle \dot{\gamma} \rangle + \delta \dot{\gamma}$$

$$\tau^{int} = \langle \tau^{int} \rangle + \delta \tau^{int}$$

(δηλαδή η τιμή ενός μεγέθους αποτελείται από την μέση τιμή και από την χρονική διακύμανση του γύρω από την μέσα αυτή τιμή)

Για τη μέση τιμή της εσωτερικής τάσης έχουν προταθεί διάφορες εκφράσεις, ανάλογα την περίπτωση. Οι επικρατέστερες είναι:

- $\langle \tau^{int} \rangle = \alpha G b \sqrt{\rho}$, στην περίπτωση πυκνής δομής ατελειών στον κρύσταλλο που κάποια αντιστέκονται στην κίνηση των άλλων έχοντας τον ρόλο εμποδίου (forest dislocation)
 - $\langle \tau^{int} \rangle = \alpha G b \gamma \sqrt{\rho}$, στην περίπτωση που σχηματίζουν δίπολα δυο διαταραχές που έχουν ίσα με μέτρο αλλά αντίθετης κατεύθυνσης διανύσματα Burger b (dipole dislocation)
- Όπου G είναι το μέτρο διάτμησης, ρ η πυκνότητα των διαταραχών, α ο αριθμός τους και γ το μέσο πλάτος διπόλου.

Κάνοντας αναλυτικά τις πράξεις στην ποσότητα: $\langle \delta \gamma \delta \tau^{eff} \rangle$:

$$\begin{aligned} \langle \delta \gamma \delta \tau^{eff} \rangle &= \langle -\delta \gamma \delta \tau^{int} \rangle \\ &= \langle -(\gamma - \dot{\gamma})(\tau^{int} - \langle \tau^{int} \rangle) \rangle \\ &= -\langle \gamma \tau^{int} - \gamma \langle \tau^{int} \rangle - \dot{\gamma} \tau^{int} + \dot{\gamma} \langle \tau^{int} \rangle \rangle \\ &= \langle -\gamma \tau^{int} + \gamma \langle \tau^{int} \rangle + \dot{\gamma} \tau^{int} - \dot{\gamma} \langle \tau^{int} \rangle \rangle \\ &= -\langle \gamma \tau^{int} \rangle + \langle \gamma \langle \tau^{int} \rangle \rangle + \langle \dot{\gamma} \tau^{int} \rangle - \langle \dot{\gamma} \langle \tau^{int} \rangle \rangle \\ &= -\langle \dot{\gamma} \tau^{int} \rangle + \frac{1}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} \dot{\gamma} \left\{ \frac{1}{\Delta t^*} \int_0^{\Delta t^*} \tau^{int} dt^* \right\} dt + \frac{1}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} \left\{ \frac{1}{\Delta t^*} \int_0^{\Delta t^*} \gamma dt^* \right\} \tau^{int} dt - \\ &\quad - \frac{1}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} \left\{ \frac{1}{\Delta t^*} \int_0^{\Delta t^*} \dot{\gamma} dt^* \right\} \left\{ \frac{1}{\Delta t^*} \int_0^{\Delta t^*} \tau^{int} dt^* \right\} dt \end{aligned}$$

Όπου $\frac{1}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} \left\{ \frac{1}{\Delta t^*} \int_0^{\Delta t^*} \gamma dt^* \right\} \left\{ \frac{1}{\Delta t^*} \int_0^{\Delta t^*} \tau^{int} dt^* \right\} dt \rightarrow 0$, καθώς είναι ολοκλήρωμα τρίτης τάξης, δηλαδή πολύ μικρή ποσότητα και άρα την αγνοούμε.

Έστω η ποσότητα:

A) $\frac{1}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} \tau^{int} dt$, σταθερή με το χρόνο.

Κάτι το οποίο ισχύει στην περίπτωση της κόπωσης, επειδή $\tau^{ext} = 0$ και άρα ισχύει.

Δηλαδή $\frac{1}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} \tau^{int} dt = \langle \tau^{int} \rangle$, με αποτέλεσμα:

ο δεύτερος όρος: $\langle \dot{\gamma} \langle \tau^{int} \rangle \rangle$

ο τρίτος όρος: $\frac{1}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} \left\{ \frac{1}{\Delta t^*} \int_0^{\Delta t^*} \dot{\gamma} dt^* \right\} \tau^{int} dt \approx 0$, γιατί είναι δευτέρας τάξης

B) $\frac{1}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} \gamma dt$, σταθερή με το χρόνο, το οποίο είναι άτοπο γιατί $\dot{\gamma}$ σημαίνει ο ρυθμός της παραμόρφωσης με το χρόνο

Άρα σύμφωνα με την πρώτη μας υπόθεση ισχύει τελικά:

$$\langle \delta \gamma \delta \tau^{eff} \rangle = -\langle \dot{\gamma} \tau^{int} \rangle + \langle \dot{\gamma} \rangle \langle \tau^{int} \rangle$$

Η καταστατική εξίσωση του Clausius: $\tau^{eff} \dot{\gamma} = \langle \delta \gamma \delta \tau^{eff} \rangle$

Άρα αναλυτικά: $\tau^{ext} \dot{\gamma} = \langle \delta \gamma \delta \tau^{eff} \rangle \rightarrow$

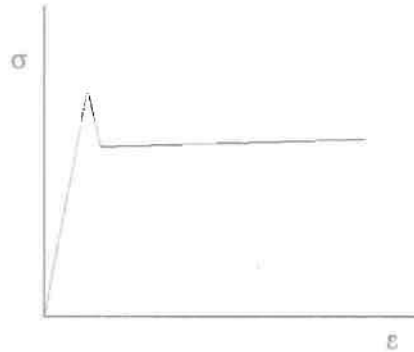
$$(\tau^{ext} - \tau^{int})(\dot{\gamma} + \delta \dot{\gamma}) = \langle \dot{\gamma} \rangle \langle \tau^{int} \rangle - \langle \dot{\gamma} \tau^{int} \rangle \quad (A)$$

Ισχύει όμως η συνάρτηση απόκρισης (stochastic dislocation dynamics):

$$\langle \delta \dot{\gamma}^2 \rangle \approx \langle \dot{\gamma} \rangle^2 \frac{\langle \tau^{int} \rangle}{s} \quad (I)$$

Όπου $S = - \frac{\partial \langle \tau^{ext} \rangle}{\partial \langle \dot{\gamma} \rangle} \frac{1}{\langle \dot{\gamma} \rangle}$, μια ποσότητα που εκφράζει την ευαισθησία του ρυθμού απόκρισης και την οποία θα θεωρώ γνωστή, διότι μπορεί να μετρηθεί πειραματικά ($S \sim 1-10 \text{MPa}$).

Συνήθως υπό φυσιολογικές συνθήκες είναι μια θετική μη-μηδενική ποσότητα ($S > 0$). Μπορεί όμως να είναι αρνητική (μη-μηδενική) όταν κυριαρχούν φαινόμενα αστάθειας τύπου Portevin-Le Chatelier, χαρακτηριστικό παράδειγμα των οποίων είναι σε μερικούς χάλυβες το φαινόμενο «blue-brittleness», όπου εμφανίζουν άνω και κάτω όριο διαρροής και στην περιοχή αυτή αποκτούν ένα χαρακτηριστικό μπλε χρώμα.



Εικόνα 8.2: Ενδεικτικό διάγραμμα τάσης - παραμόρφωσης χάλυβων όπου παρουσιάζονται τα δύο όρια διαρροής (άνω και κάτω).

$$\text{Η σχέση (I) εναλλακτικά μπορεί να γραφτεί ως: } \langle \tau^{int} \rangle = \frac{\langle \delta \dot{\gamma}^2 \rangle S}{\langle \dot{\gamma} \rangle^2} \quad (\text{II})$$

Από τις σχέσεις (A) και (II) προκύπτει:

$$\begin{aligned} [\tau^{ext} - (\langle \tau^{int} \rangle + \delta \tau^{int})](\langle \gamma \rangle + \delta \gamma) &= \langle \gamma \rangle \langle \tau^{int} \rangle - \langle \gamma \tau^{int} \rangle \rightarrow \\ \tau^{ext} (\langle \gamma \rangle + \delta \gamma) - \frac{\langle \delta \dot{\gamma}^2 \rangle S}{\langle \dot{\gamma} \rangle^2} (\langle \dot{\gamma} \rangle + \delta \dot{\gamma}) - \delta \tau^{int} (\langle \gamma \rangle + \delta \gamma) &= \frac{\langle \delta \dot{\gamma}^2 \rangle S}{\langle \dot{\gamma} \rangle^2} \langle \gamma \rangle - \langle \gamma \tau^{int} \rangle \rightarrow \\ \tau^{ext} (\langle \gamma \rangle + \delta \gamma) - \frac{\langle \delta \dot{\gamma}^2 \rangle S}{\langle \dot{\gamma} \rangle^2} (2\langle \gamma \rangle + \delta \gamma) + \delta \tau^{int} (\langle \gamma \rangle + \delta \gamma) &- \langle \gamma \tau^{int} \rangle \rightarrow \\ \tau^{ext} (\langle \gamma \rangle + \delta \gamma) &= 2 \frac{\langle \delta \dot{\gamma}^2 \rangle S}{\langle \dot{\gamma} \rangle^2} + \frac{\langle \delta \dot{\gamma}^2 \rangle S \delta \gamma}{\langle \dot{\gamma} \rangle^2} + \delta \tau^{int} (\langle \dot{\gamma} \rangle + \delta \dot{\gamma}) - \langle \dot{\gamma} \tau^{int} \rangle \end{aligned} \quad (\text{B})$$

Κάποιες πράξεις απλοποιούνται, βάσει της σχέσης (I):

$$\begin{aligned} 2 \frac{\langle \delta \dot{\gamma}^2 \rangle S}{\langle \dot{\gamma} \rangle^2} &= 2 \langle \dot{\gamma} \rangle \langle \tau^{int} \rangle \\ \frac{\langle \delta \dot{\gamma}^2 \rangle S \delta \gamma}{\langle \dot{\gamma} \rangle^2} &= \langle \tau^{int} \rangle \delta \gamma \end{aligned}$$

Στο κρίσιμο σημείο αλλαγής του επιπέδου ολίσθησης ισχύει: $\left. \frac{\partial \tau^{ext}}{\partial \langle \dot{\gamma} \rangle} \right|_c = 0$

Αρα θα παραγωγίσω την σχέση (B) ως προς $\langle \dot{\gamma} \rangle$, για να βρω μια εξίσωση για το κρίσιμο σημείο:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tau^{ext}}{\partial \langle \dot{\gamma} \rangle} (\langle \dot{\gamma} \rangle + \delta \dot{\gamma}) + \tau^{ext} \left(\frac{\partial \langle \gamma \rangle}{\partial \langle \dot{\gamma} \rangle} + \frac{\partial \delta \gamma}{\partial \langle \dot{\gamma} \rangle} \right) &= \frac{\partial}{\partial \langle \dot{\gamma} \rangle} (2 \langle \dot{\gamma} \rangle \langle \tau^{int} \rangle) + \frac{\partial}{\partial \langle \dot{\gamma} \rangle} (\langle \tau^{int} \rangle \delta \gamma) + \frac{\partial \delta \tau^{int}}{\partial \langle \dot{\gamma} \rangle} (\langle \gamma \rangle + \\ \delta \gamma) + \delta \tau^{int} \left(\frac{\partial \langle \gamma \rangle}{\partial \langle \dot{\gamma} \rangle} + \frac{\partial \delta \gamma}{\partial \langle \dot{\gamma} \rangle} \right) &- \frac{\partial \langle \gamma \tau^{int} \rangle}{\partial \langle \dot{\gamma} \rangle} \end{aligned} \quad (\text{Γ})$$

Όμως:

- $\frac{\partial \tau^{ext}}{\partial \langle \gamma \rangle} \Big|_c = 0$ (εξ' ορισμού)
- $\frac{\partial \delta \gamma}{\partial \langle \gamma \rangle} = 0$, γιατί δέχομαι ότι δεν υπάρχει κάποια σχέση που να τα συνδέει αυτά τα δύο μεγέθη και έτσι είναι ανεξάρτητα (η σχέση $\gamma = \langle \gamma \rangle + \delta \gamma$, δεν οφείλει γιατί απλά θα μου ανακυκλώσει την σχέση- χωρίς αποτέλεσμα).
- $\frac{\partial \langle \tau^{int} \rangle}{\partial \langle \gamma \rangle} = 0$, γιατί ο τρόπος που έχω ορίσει παραπάνω την ποσότητα $\langle \tau^{int} \rangle$ είναι ανεξάρτητος του $\langle \gamma \rangle$
- $\frac{\partial \langle \gamma \tau^{int} \rangle}{\partial \langle \gamma \rangle} = 0$. ομοίως

Άρα η σχέση (Γ) παίρνει την μορφή: $\tau_c^{ext} = 2\langle \tau^{int} \rangle_c + \delta \tau^{int}_c$

Για το κρίσιμο σημείο, επιστρέφοντας στην εξίσωση (B):

$$2\langle \tau^{int} \rangle_c + \delta \tau^{int}_c = \frac{2\langle \delta \gamma^2 \rangle_c S}{\langle \gamma \rangle_c (\langle \gamma \rangle_c + \delta \gamma_c)} + \frac{\langle \delta \gamma^2 \rangle_c S \delta \gamma_c}{\langle \gamma \rangle_c^2 (\langle \gamma \rangle_c + \delta \gamma_c)}; \quad \langle \tau^{int} \rangle_c - \frac{\langle \gamma \tau^{int} \rangle_c}{(\langle \gamma \rangle_c + \delta \gamma_c)} \rightarrow$$

$$2\langle \tau^{int} \rangle_c \langle \gamma \rangle_c^2 (\langle \gamma \rangle_c + \delta \gamma_c) = 2\langle \delta \gamma^2 \rangle_c S \langle \gamma \rangle_c + \langle \delta \gamma^2 \rangle_c S \delta \gamma_c - \langle \gamma \rangle_c^2 \langle \dot{\gamma} \tau^{int} \rangle_c \rightarrow$$

$$\langle \gamma \rangle_c^3 2\langle \tau^{int} \rangle_c + \langle \gamma \rangle_c^2 2\langle \tau^{int} \rangle_c \delta \gamma_c = \langle \gamma \rangle_c 2\langle \delta \gamma^2 \rangle_c S - \langle \gamma \rangle_c^2 \langle \dot{\gamma} \tau^{int} \rangle_c + \langle \delta \gamma^2 \rangle_c S \delta \gamma_c \rightarrow$$

$$\langle \gamma \rangle_c^3 (2\langle \tau^{int} \rangle_c) + \langle \gamma \rangle_c^2 (2\langle \tau^{int} \rangle_c \delta \gamma_c + \langle \dot{\gamma} \tau^{int} \rangle_c) + \langle \gamma \rangle_c (-2\langle \delta \gamma^2 \rangle_c S) + (-\langle \delta \gamma^2 \rangle_c S \delta \gamma_c) = 0$$

Παρατηρώ πως κατέληξα σε μία εξίσωση τρίτου βαθμού με άγνωστη την ποσότητα $\langle \gamma \rangle_c$, δηλαδή είναι της μορφής: $ax^3 + bx^2 + cx + d = 0$, με πραγματικούς συντελεστές. Όπου:

$$\begin{aligned} a &= 2\langle \tau^{int} \rangle_c \\ b &= 2\langle \tau^{int} \rangle_c \delta \gamma_c + \langle \dot{\gamma} \tau^{int} \rangle_c \\ c &= -2\langle \delta \gamma^2 \rangle_c S \\ d &= -\langle \delta \gamma^2 \rangle_c S \delta \gamma_c \end{aligned}$$

Επίλυση κυβικής αλγεβρικής εξίσωσης: $ax^3 + bx^2 + cx + d = 0$

Βοηθητικά μεγέθη p και q, ως εξής:

$$3p = \frac{3ac - b^2}{3a^2} \rightarrow p = \frac{3ac - b^2}{9a^2}$$

$$\text{Άρα: } p = \frac{3(2\langle \tau^{int} \rangle_c)(-2\langle \delta \gamma^2 \rangle_c S) - (2\langle \tau^{int} \rangle_c \delta \gamma_c + \langle \dot{\gamma} \tau^{int} \rangle_c)^2}{9(2\langle \tau^{int} \rangle_c)^2} \rightarrow$$

$$p = \frac{-12\langle \tau^{int} \rangle_c \langle \delta \gamma^2 \rangle_c S - (2\langle \tau^{int} \rangle_c \delta \gamma_c + \langle \dot{\gamma} \tau^{int} \rangle_c)^2}{36\langle \tau^{int} \rangle_c^2}$$

(Δ)

Στη συνέχεια η ποσότητα q:

$$2q = \frac{2b^3}{27a^3} - \frac{bc}{3a^2} + \frac{d}{a} \rightarrow q = \frac{b^3}{27a^3} - \frac{bc}{6a^2} + \frac{d}{2a}$$

$$q = \frac{(2\langle\tau^{int}\rangle_c \delta\gamma_c + \langle\gamma\tau^{int}\rangle_c)^3}{27(2\langle\tau^{int}\rangle_c)^3} - \frac{(2\langle\tau^{int}\rangle_c \delta\gamma_c + \langle\gamma\tau^{int}\rangle_c)(-2\langle\delta\dot{\gamma}^2\rangle_c S)}{6(2\langle\tau^{int}\rangle_c)^2} + \frac{-\langle\delta\dot{\gamma}^2\rangle_c S \delta\gamma_c}{2(2\langle\tau^{int}\rangle_c)}$$

έστω η ποσότητα $A = 2\langle\tau^{int}\rangle_c \delta\gamma_c + \langle\gamma\tau^{int}\rangle_c$

άρα: $q = \left(\frac{A}{3(2\langle\tau^{int}\rangle_c)}\right)^3 + \frac{A(2\langle\delta\dot{\gamma}^2\rangle_c S)}{6(2\langle\tau^{int}\rangle_c)^2} - \frac{\langle\delta\dot{\gamma}^2\rangle_c S \delta\gamma_c}{4\langle\tau^{int}\rangle_c} \rightarrow$

$$q = \left(\frac{A}{6\langle\tau^{int}\rangle_c}\right)^3 + \frac{A\langle\delta\dot{\gamma}^2\rangle_c S}{12\langle\tau^{int}\rangle_c^2} - \frac{\langle\delta\dot{\gamma}^2\rangle_c S \delta\gamma_c}{4\langle\tau^{int}\rangle_c}$$

(E)

Τέλος με βάση το πρόσημο της ποσότητας D θα βρω τις ρίζες της εξίσωσης, όπου $D = q^2 + p^3$.

$$D = \left(\left(\frac{A}{6\langle\tau^{int}\rangle_c}\right)^3 + \frac{A\langle\delta\dot{\gamma}^2\rangle_c S}{12\langle\tau^{int}\rangle_c^2} - \frac{\langle\delta\dot{\gamma}^2\rangle_c S \delta\gamma_c}{4\langle\tau^{int}\rangle_c}\right)^2 + \left(\frac{-12\langle\tau^{int}\rangle_c \langle\delta\dot{\gamma}^2\rangle_c S - (2\langle\tau^{int}\rangle_c \delta\gamma_c + \langle\gamma\tau^{int}\rangle_c)^2}{36\langle\tau^{int}\rangle_c^2}\right)^3$$

Ισχύει: $(a+b+c)^2 = a^2 + b^2 + c^2 + 2ab + 2ac + 2bc$

και $(a+b)^3 = a^3 + 3a^2b + 3ab^2 + b^3$, άρα:

$$D = \left(\frac{A}{6\langle\tau^{int}\rangle_c}\right)^6 + \left(\frac{A\langle\delta\dot{\gamma}^2\rangle_c S}{12\langle\tau^{int}\rangle_c^2}\right)^2 + \left(\frac{\langle\delta\dot{\gamma}^2\rangle_c S \delta\gamma_c}{4\langle\tau^{int}\rangle_c}\right)^2 + 2 \left(\frac{A}{6\langle\tau^{int}\rangle_c}\right)^3 \left(\frac{A\langle\delta\dot{\gamma}^2\rangle_c S}{12\langle\tau^{int}\rangle_c^2}\right) + 2 \left(\frac{A}{6\langle\tau^{int}\rangle_c}\right)^3 \left(\frac{\langle\delta\dot{\gamma}^2\rangle_c S \delta\gamma_c}{4\langle\tau^{int}\rangle_c}\right) + 2 \left(\frac{A\langle\delta\dot{\gamma}^2\rangle_c S}{12\langle\tau^{int}\rangle_c^2}\right) \left(\frac{\langle\delta\dot{\gamma}^2\rangle_c S \delta\gamma_c}{4\langle\tau^{int}\rangle_c}\right) - \frac{(12\langle\tau^{int}\rangle_c \langle\delta\dot{\gamma}^2\rangle_c S)^3 + 3(12\langle\tau^{int}\rangle_c \langle\delta\dot{\gamma}^2\rangle_c S) A^2 + 3(12\langle\tau^{int}\rangle_c \langle\delta\dot{\gamma}^2\rangle_c S) A^4 + A^6}{36\langle\tau^{int}\rangle_c^6} \rightarrow$$

$$D = \left(\frac{A}{6\langle\tau^{int}\rangle_c}\right)^6 + \left(\frac{A\langle\delta\dot{\gamma}^2\rangle_c S}{12\langle\tau^{int}\rangle_c^2}\right)^2 + \left(\frac{\langle\delta\dot{\gamma}^2\rangle_c S \delta\gamma_c}{4\langle\tau^{int}\rangle_c}\right)^2 + \frac{A^4 \langle\delta\dot{\gamma}^2\rangle_c S}{6^4 \langle\tau^{int}\rangle_c^5} + \frac{A^3 \langle\delta\dot{\gamma}^2\rangle_c S \delta\gamma_c}{6^3 2 \langle\tau^{int}\rangle_c^4} + \frac{A 6^2 \langle\delta\dot{\gamma}^2\rangle_c^2 \delta\gamma_c}{24 \langle\tau^{int}\rangle_c^3} - \frac{S^3 \langle\delta\dot{\gamma}^2\rangle_c^3}{3^3 \langle\tau^{int}\rangle_c^3} - \frac{12S^2 A^2 \langle\delta\dot{\gamma}^2\rangle_c^2}{36^2 \langle\tau^{int}\rangle_c^4} - \frac{A^4 \langle\delta\dot{\gamma}^2\rangle_c S}{36^2 \langle\tau^{int}\rangle_c^5} - \left(\frac{A}{6\langle\tau^{int}\rangle_c}\right)^6 \rightarrow$$

$$D = \left(\frac{A\langle\delta\dot{\gamma}^2\rangle_c S}{12\langle\tau^{int}\rangle_c^2}\right)^2 + \left(\frac{\langle\delta\dot{\gamma}^2\rangle_c S \delta\gamma_c}{4\langle\tau^{int}\rangle_c}\right)^2 + \frac{A^3 \langle\delta\dot{\gamma}^2\rangle_c S \delta\gamma_c}{6^3 2 \langle\tau^{int}\rangle_c^4} + \frac{A 6^2 \langle\delta\dot{\gamma}^2\rangle_c^2 \delta\gamma_c}{24 \langle\tau^{int}\rangle_c^3} - \frac{S^3 \langle\delta\dot{\gamma}^2\rangle_c^3}{3^3 \langle\tau^{int}\rangle_c^3} - \frac{12S^2 A^2 \langle\delta\dot{\gamma}^2\rangle_c^2}{36^2 \langle\tau^{int}\rangle_c^4}$$

Τελικά προκύπτει:

$$D = \left(\frac{A\langle\delta\dot{\gamma}^2\rangle_c S}{12\langle\tau^{int}\rangle_c^2}\right)^2 + \left(\frac{\langle\delta\dot{\gamma}^2\rangle_c S \delta\gamma_c}{4\langle\tau^{int}\rangle_c}\right)^2 + \frac{A^3 \langle\delta\dot{\gamma}^2\rangle_c S \delta\gamma_c}{6^3 2 \langle\tau^{int}\rangle_c^4} + \frac{A S^2 \langle\delta\dot{\gamma}^2\rangle_c^2 \delta\gamma_c}{24 \langle\tau^{int}\rangle_c^3} - \frac{S^3 \langle\delta\dot{\gamma}^2\rangle_c^3}{3^3 \langle\tau^{int}\rangle_c^3} - \frac{12S^2 A^2 \langle\delta\dot{\gamma}^2\rangle_c^2}{36^2 \langle\tau^{int}\rangle_c^4}$$

(Z)

Ακολουθεί ο έλεγχος των προσήμων των ποσοτήτων p και D για τον καθορισμό των λύσεων:

Καταρχήν υπάρχει ο περιορισμός ότι τα μεγέθη S και τάσης θα είναι ομόσημα λόγω της σχέσης $\langle \delta\gamma^2 \rangle \sim \langle \gamma \rangle^2 \frac{\langle \tau^{int} \rangle}{S}$, αφού οι άλλες δυο ποσότητες είναι υποχρεωτικά θετικές, άρα: $S \langle \tau^{int} \rangle > 0$. Επιπλέον η παραμόρφωση πρέπει να είναι ομόσημη με την τάση. Πιο συγκεκριμένα. συνήθως η καταστατική ποσότητα S όπως έχω ήδη αναφέρει είναι θετική μη-αρνητική ($S > 0$), όμως υπάρχει περίπτωση (πιο σπάνια) να ισχύει $S < 0$, όταν έχω φαινόμενα αστάθειας Portevin – Le Chatelier. Άρα διακρίνω δύο περιπτώσεις:

A) όχι φαινόμενα αστάθειας – συνήθεις συνθήκες ($S > 0$)

Δηλαδή $\langle \tau^{int} \rangle > 0$, $\delta\gamma > 0$ και η ποσότητα $A = 2 \langle \tau^{int} \rangle_c \delta\dot{\gamma}_c + \langle \dot{\gamma} \tau^{int} \rangle_c > 0$ καθώς το εσωτερικό έργο θεωρείται πάντα ως μια θετική ποσότητα.

Άρα σύμφωνα με την σχέση (Δ) η ποσότητα p είναι αρνητική ($p < 0$). Η σχέση (Ζ) που δίνει την ποσότητα D είναι πιο περίπλοκη, καθώς μόνο οι δυο τελευταίοι όροι είναι αρνητικοί ενώ οι υπόλοιποι είναι θετικοί και άρα προκύπτει το ερώτημα αν οι θετικοί όροι είναι μεγαλύτεροι από τους αρνητικούς ώστε $D > 0$ ή το αντίθετο, ώστε $D < 0$.

Είναι πολύ δύσκολο να απαντηθεί αυτό το ερώτημα και ενδεικτικά παραθέτω έναν από τους πολλούς προβληματισμούς που προέκυψαν κατά την προσπάθεια περαιτέρω επεξεργασίας της σχέσης (Ζ):

Για τους δύο παρόμοιους όρους με παρονομαστή που περιέχει την ποσότητα $\langle \tau^{int} \rangle_c^3$ και άρα “διευκολύνονται” οι πράξεις:

$$\frac{AS^2 \langle \delta\gamma^2 \rangle_c^2 \delta\dot{\gamma}_c}{24 \langle \tau^{int} \rangle_c^3} - \frac{S^3 \langle \delta\dot{\gamma}^2 \rangle_c^3}{3^3 \langle \tau^{int} \rangle_c^3} - \frac{S^2 \langle \delta\gamma^2 \rangle_c^2}{\langle \tau^{int} \rangle_c^3} \left[\frac{A \delta\dot{\gamma}_c}{24} - \frac{S \langle \delta\dot{\gamma}^2 \rangle_c}{27} \right]$$

Ο κοινός όρος είναι θετικός στην περίπτωση μας αλλά για τον δεύτερο η απάντηση δεν είναι εύκολη. Δηλαδή καταλήγω στην εξής σχέση:

$$27(2 \langle \tau^{int} \rangle_c \delta\dot{\gamma}_c + \langle \dot{\gamma} \tau^{int} \rangle_c) \delta\dot{\gamma}_c - 24 \langle \dot{\gamma} \rangle_c^2 \langle \tau^{int} \rangle_c$$

Και δεν μπορώ να αποφασίσω αν είναι θετικός ή όχι.

Εδώ αναγκαστικά σταματάει η επίλυση της γενικής αυτής περίπτωσης, καθώς για να συνεχίσω και να καταλήξω σε λύσεις πρέπει να έχω ένα πρόβλημα με συγκεκριμένα δεδομένα π.χ. φόρτισης, μέτρων ελαστικότητας κ.α. ώστε οι ποσότητες αυτές να μπορούν να συγκριθούν μεταξύ τους.

B) φαινόμενα αστάθειας Portevin – Le Chatelier ($S < 0$)

Άρα σε αυτήν την περίπτωση $\langle \tau^{int} \rangle < 0$, $\delta\gamma < 0$ και η ποσότητα A είναι μεγαλύτερη από το μηδέν.

Άρα σύμφωνα με την σχέση (Δ) η ποσότητα p είναι αρνητική ($p < 0$) και στην κατάσταση αυτή. Όπως επίσης στο ίδιο αδιέξοδο οδηγούμαι και για την ποσότητα D (εξίσωση (Ζ)). Άρα πάλι δεν μπορώ να καταλήξω σε κάποια τελική απάντηση χωρίς να έχω συγκεκριμένα δεδομένα κάποιου προβλήματος.

Χάριν πληρότητας του προβλήματος παρουσιάζω τις λύσεις είτε η ποσότητα D είναι θετική είτε είναι αρνητική:

Η αρχική κυβική εξίσωση $ax^3 + bx^2 + cx + d = 0$, μετασχηματίζεται ως:

$$y^3 + 3py + 2q = 0, \text{ όπου } y = x + \frac{b}{3a}. \quad (H)$$

➤ Για $p < 0$ και $D \leq 0$, οι ρίζες της βοηθητικής εξίσωσης είναι οι εξής:

$$\begin{aligned} \downarrow y_1 &= -2r \cos \frac{\varphi}{3} \\ \downarrow y_2 &= +2r \cos \left(\frac{\pi}{3} - \frac{\varphi}{3} \right) \\ \downarrow y_3 &= -2r \cos \left(\frac{\pi}{3} + \frac{\varphi}{3} \right) \end{aligned}$$

όπου η ποσότητα r δίνεται από την σχέση: $r = +\sqrt{|p|}$ αν $q > 0$ ή $r = -\sqrt{|p|}$ αν $q < 0$ και $\cos \varphi = \frac{q}{r^3}$.

Όμως και πάλι αντιμετωπίζω το πρόβλημα που δεν μπορώ να καταλήξω στο τελικό πρόσημο της ποσότητας q αν δεν γνωρίζω επακριβώς τις συνθήκες του εκάστοτε προβλήματος. Σύμφωνα με την σχέση (E) όπως αποδείχθηκε παραπάνω:

$$q = \left(\frac{A}{6\langle \tau^{\text{int}} \rangle_c} \right)^3 + \frac{A(\delta\gamma^2)_c S}{12\langle \tau^{\text{int}} \rangle_c^2} - \frac{(\delta\gamma^2)_c S \delta\gamma_c}{4\langle \tau^{\text{int}} \rangle_c}$$

εάν $S > 0$, έχουμε δύο θετικούς όρους και έναν αρνητικό και εάν $S < 0$, έχουμε δύο αρνητικούς όρους και έναν θετικό.

Ο όρος r λίγο πιο αναλυτικά, βασιζόμενοι στην σχέση (Δ):

$$|p| = \frac{12\langle \tau^{\text{int}} \rangle_c (\delta\gamma^2)_c S + (2\langle \tau^{\text{int}} \rangle_c \delta\gamma_c + \langle \gamma \tau^{\text{int}} \rangle_c)^2}{36\langle \tau^{\text{int}} \rangle_c^2} \rightarrow$$

$$\sqrt{|p|} = \frac{\sqrt{12\langle \tau^{\text{int}} \rangle_c (\delta\gamma^2)_c S + (2\langle \tau^{\text{int}} \rangle_c \delta\gamma_c + \langle \gamma \tau^{\text{int}} \rangle_c)^2}}{6\langle \tau^{\text{int}} \rangle_c}$$

Λόγω του μετασχηματισμού (H), οι τελικές λύσεις του προβλήματος στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι της μορφής: $x_i = y_i - \frac{b}{3a}$, άρα:

$x_1 = -2r \cos \frac{\varphi}{3} - \frac{2\langle \tau^{\text{int}} \rangle_c \delta\gamma_c + \langle \gamma \tau^{\text{int}} \rangle_c}{6\langle \tau^{\text{int}} \rangle_c}$
$x_2 = +2r \cos \left(\frac{\pi}{3} - \frac{\varphi}{3} \right) - \frac{2\langle \tau^{\text{int}} \rangle_c \delta\gamma_c + \langle \gamma \tau^{\text{int}} \rangle_c}{6\langle \tau^{\text{int}} \rangle_c}$
$x_3 = -2r \cos \left(\frac{\pi}{3} + \frac{\varphi}{3} \right) - \frac{2\langle \tau^{\text{int}} \rangle_c \delta\gamma_c + \langle \gamma \tau^{\text{int}} \rangle_c}{6\langle \tau^{\text{int}} \rangle_c}$

Αυτές οι λύσεις είναι όλες πραγματικοί αριθμοί.

➤ Για $p < 0$ και $D > 0$, οι ρίζες της βοηθητικής εξίσωσης είναι οι εξής:

$$\begin{aligned} \downarrow y_1 &= -2r \cosh \frac{\varphi}{3} \\ \downarrow y_2 &= r \cosh \left(\frac{\varphi}{3} \right) + i\sqrt{3} r \sinh \left(\frac{\varphi}{3} \right) \\ \downarrow y_3 &= r \cosh \left(\frac{\varphi}{3} \right) - i\sqrt{3} r \sinh \left(\frac{\varphi}{3} \right) \end{aligned}$$

όπου η ποσότητα r δίνεται από την σχέση: $r = +\sqrt{|p|}$ αν $q > 0$ ή $r = -\sqrt{|p|}$ αν $q < 0$ και $\cosh \varphi = \frac{q}{r^3}$ και $i = \sqrt{-1}$.

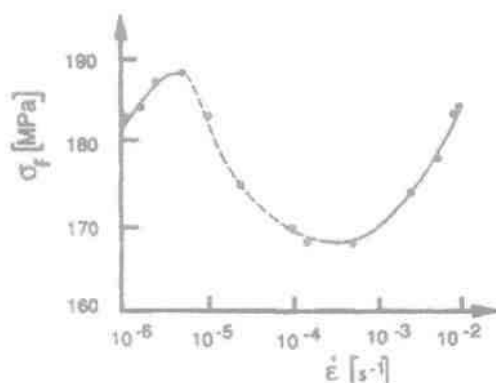
Ομοίως δεν μπορώ να συνεχίσω τις πράξεις παρά μόνο να γραφτούν οι λύσεις στην τελική μορφή τους:

$x_1 = -2r \cosh \frac{\varphi}{3} - \frac{2\langle \tau^{int} \rangle_c \delta \dot{\gamma}_c + \langle \dot{\gamma} \tau^{int} \rangle_c}{6\langle \tau^{int} \rangle_c}$
$x_2 = r \cosh \left(\frac{\varphi}{3} \right) - \frac{2\langle \tau^{int} \rangle_c \delta \dot{\gamma}_c + \langle \dot{\gamma} \tau^{int} \rangle_c}{6\langle \tau^{int} \rangle_c} + i\sqrt{3} r \sinh \left(\frac{\varphi}{3} \right)$
$x_3 = r \cosh \left(\frac{\varphi}{3} \right) - \frac{2\langle \tau^{int} \rangle_c \delta \dot{\gamma}_c + \langle \dot{\gamma} \tau^{int} \rangle_c}{6\langle \tau^{int} \rangle_c} - i\sqrt{3} r \sinh \left(\frac{\varphi}{3} \right)$

Στην συγκεκριμένη περίπτωση οι ρίζες της εξίσωσης αποτελούνται από δύο μιγαδικές συζυγείς και μια πραγματική. Δηλαδή η μία λύση ανήκει στο σύνολο των πραγματικών αριθμών ενώ οι άλλες δύο ανήκουν στο μεγαλύτερο σύνολο των μιγαδικών αριθμών (που εμπεριέχει και τους πραγματικούς αριθμούς). Οι δύο μιγαδικές ρίζες είναι συζυγείς, έχουν άρα το ίδιο πραγματικό μέρος $\left(r \cosh \left(\frac{\varphi}{3} \right) - \frac{2\langle \tau^{int} \rangle_c \delta \dot{\gamma}_c + \langle \dot{\gamma} \tau^{int} \rangle_c}{6\langle \tau^{int} \rangle_c} \right)$ αλλά αντίθετο πρόσημο στο φανταστικό μέρος $\left(i\sqrt{3} r \sinh \left(\frac{\varphi}{3} \right) \right)$.

Καταλήγω λοιπόν σε κάποιες εκφράσεις που περιγράφουν τη μέση τιμή του ρυθμού της πλαστικής παραμόρφωσης λόγω διάτμησης ($\langle \dot{\gamma} \rangle$) για το κρίσιμο σημείο, στο οποίο γίνεται η αλλαγή του επιπέδου ολίσθησης των διαταραχών ελίκωσης στην περίπτωση της κόπωσης όπου η μέση εξωτερική τάση θεωρείται ίση με το μηδέν.

Σε κάθε περίπτωση πάντως η εξίσωση μπορεί να παρουσιάσει από μια έως τρεις ρίζες. Αυτό το αποτέλεσμα έρχεται σε απόλυτη συμφωνία με πειραματικά αποτελέσματα, που έχουν δημοσιευτεί στο άρθρο του P.Hahner με τίτλο «Modelling the spatiotemporal aspects of the Portevin – Le Chatelier effect» το 1993. Στην εργασία αυτή παρουσιάζεται το διάγραμμα τάσης – ρυθμού παραμόρφωσης όπως προέκυψε από πειράματα στο υλικό Al-5%Mg σε θερμοκρασία δωματίου.

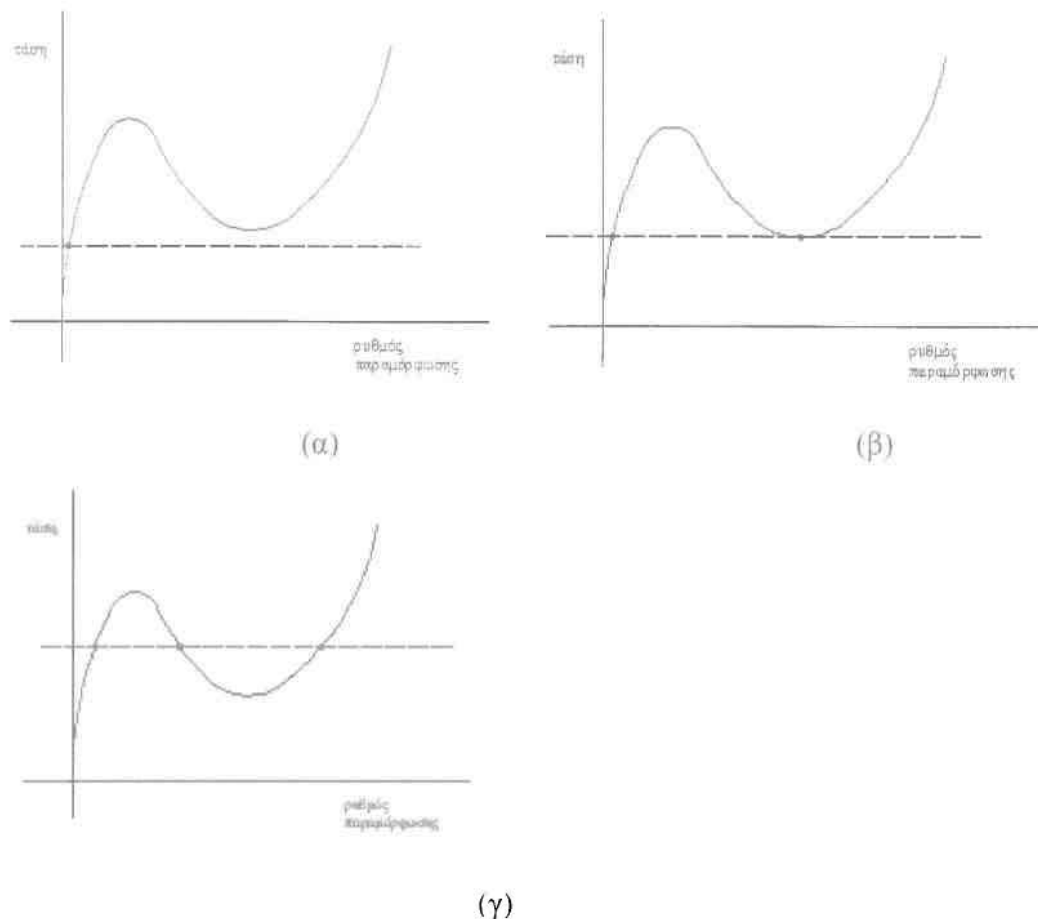


Εικόνα 8.3: Διάγραμμα τάσης - ρυθμούς παραμόρφωσης του κράμματος Al-5%Mg σε θερμοκρασία δωματίου. [P.Hahner, 1993]

Η ευαισθησία του ρυθμού παραμόρφωσης (S) σύμφωνα με τον συγγραφέα ορίζεται ως: $S = \frac{\partial \sigma_f}{\partial \ln \dot{\epsilon}}$, δηλαδή και πάλι ως η κλίση της καμπύλης στο διάγραμμα. Άρα στους ανιόντες κλάδους είναι θετική η ποσότητα αυτή, ενώ στον κατιόντα κλάδο είναι αρνητική και εκεί συναντάμε τα φαινόμενα αστάθειας με το χαρακτηριστικό μπλε χρώμα (blue-brittleness). Σύμφωνα με το άρθρο, το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην «δυναμική γείρανση της παραμόρφωσης» (dynamic strain ageing), όπου η κίνηση

των διαταραχών που ολισθαίνουν καθυστερείται/διακόπτεται προσωρινά από εμπόδια μέσα στον κρύσταλλο, όπως για παράδειγμα λόγω ακίνητων διαταραχών (forest dislocations). Δηλαδή οι κινούμενες ατέλειες συγκρατούνται από τις ακίνητες.

Γενικότερα, ανάλογα με τους παράγοντες π.χ. το ίδιο το υλικό, τη θερμοκρασία, τη φόρτιση κ.α. που συμμετέχουν στην διαμόρφωση του διαγράμματος τάσης-παραμόρφωσης, μπορεί να έχουμε μία, δύο ή το μέγιστο τρεις λύσεις (εικόνα 8.4α, 8.4β και 8.4γ αντίστοιχα). Λύση αποτελεί το σημείο τομής της καμπύλης φόρτισης με την καμπύλη απόκρισης.



Εικόνα 8.4: Τυπικό διάγραμμα τάσης – ρυθμού παραμόρφωσης και καμπύλη φόρτισης (διακεκομμένη γραμμή).

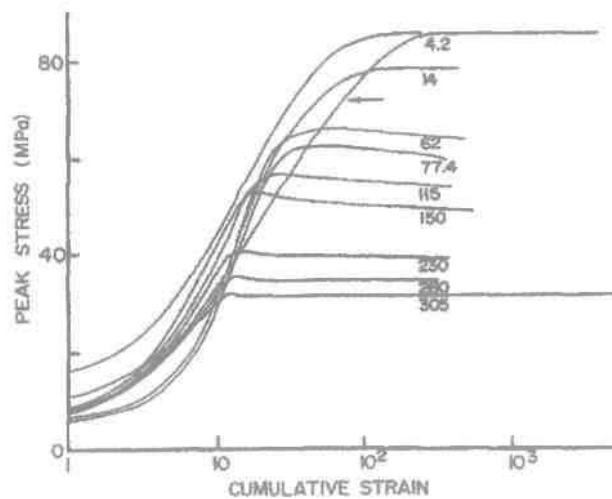
(α) ένα σημείο τομής και άρα μία λύση, (β) δύο σημεία τομής – δύο λύσεις και (γ) τρία σημεία τομής – τρεις λύσεις.

Από πειράματα έχει αποδειχθεί ότι στην πράξη ότι όταν η ευαισθησία του ρυθμού παραμόρφωσης (S) είναι θετική συνήθως παρουσιάζεται μόνο μία λύση, ενώ όταν είναι αρνητική έχουμε τρεις λύσεις.

9. ΕΠΙΒΕΒΑΙΩΣΗ ΜΕΣΩ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΟΔΙΚΩΝ

Η ενότητα αυτή έχει ως στόχο την παρουσίαση πληροφοριών και διαγραμμάτων που έχουν δημοσιευτεί σε επιστημονικές εργασίες και μελέτες και επιβεβαιώνουν την ορθότητα αποτελεσμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Η πηγή των διαγραμμάτων που ακολουθούν είναι το άρθρο με τίτλο «Fundamental aspects of low amplitude cyclic deformation in face-centred cubic crystals» των Basinski Z.S. και Basinski S.J. (1992), που εκδόθηκε στο επιστημονικό περιοδικό «Progress in materials science», τεύχος 36 (σελίδες 89-148). Οι συγγραφείς του πραγματοποίησαν μια μελέτη για την κόπωση με μικρό πλάτος παραμόρφωσης σε κρυστάλλους χαλκού με συγκεκριμένο προσανατολισμό ([321] σε κρυσταλλογραφικούς άξονες) για θερμοκρασίες από 4,2 μέχρι 350 K, σε αδρανές περιβάλλον (μη αλληλεπίδραση με άλλους παράγοντες του περιβάλλοντος).

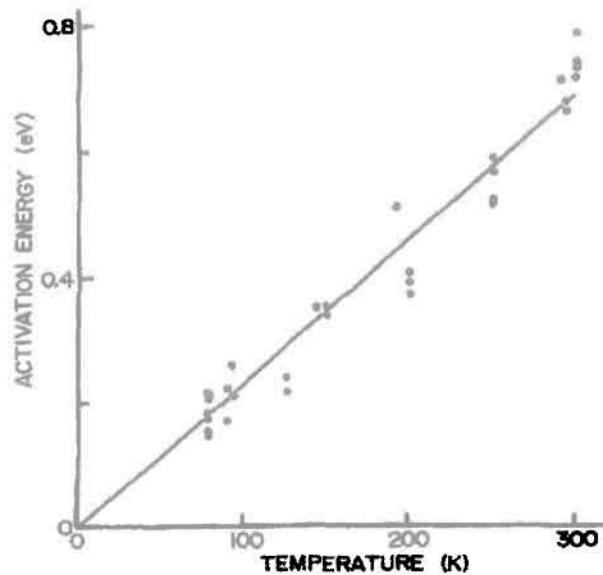


Διάγραμμα 9.1: Μια οικογένεια καμπυλών σκλήρυνσης σε διάφορες θερμοκρασίες (όπως σημειώνονται σε κάθε καμπύλη), για $\gamma = 2 \times 10^{-3}$, εκτός αυτής που είναι σημειωμένη με βελάκι (για θερμοκρασία 4,2K) όπου $\gamma = 10^{-3}$. [σελίδα 131, εικόνα 15]

Σύμφωνα με το άρθρο: «από το διάγραμμα προκύπτει ότι για ένα δεδομένο πλάτος παραμόρφωσης η είσοδος μας στην κατάσταση κορεσμού συμβαίνει σε μεγαλύτερες τιμές αθροιστικής παραμόρφωσης όσο χαμηλότερη είναι η θερμοκρασία.»

Είναι μια τυπική απεικόνιση της περίπτωσης που οδηγούμαστε σε σκλήρυνση μέσω της διαδικασίας της κόπωσης και είναι σε συμφωνία με την θεωρία της κόπωσης, όπως αυτή παρουσιάζεται στο αντίστοιχο κεφάλαιο.

Για μια σταθερή τιμή της τάσης (οριζόντια γραμμή στο διάγραμμα) παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται η ανηγμένη παραμόρφωση, τόσο μεγαλώνει η κλίση της καμπύλης στον ανιόντα κλάδο (πριν την σταθεροποίηση της). Αυτό το συμπέρασμα έρχεται σε πλήρη συμφωνία με το κανονικοποιημένο διάγραμμα του αντιστρόφου του εφαπτομενικού μέτρου (σελ. 69), από όπου συμπεράναμε ότι η τιμή του εφαπτομενικού μέτρου (F_T) αυξάνεται, καθώς αυξάνεται η παραμόρφωση (γ).



Διάγραμμα 9.2: Ενέργεια ενεργοποίησης για την διαδικασία της κόπωσης, εκφράζοντας την τάση κορεσμού ως μια συνάρτηση της θερμοκρασίας. [σελίδα 133, εικόνα 18]

Οι συγγραφείς εξέφρασαν την ενέργεια ενεργοποίησης ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, όπου παίρνει τιμές από 0,175 eV για θερμοκρασία 77,4K, μέχρι 0,7 eV για 295K. «Η γραμμική συσχέτιση των δύο αυτών μεγεθών υπονοεί ότι για το εύρος των τιμών θερμοκρασίας που χρησιμοποιήθηκε, η διαδικασία ενεργοποίησης πρέπει να είναι η ίδια».

Η ενέργεια αυτή μπορεί να συσχετιστεί με την ελεύθερη ενέργεια του συστήματος, της οποίας η σχέση αποδείχθηκε αναλυτικά στο κεφ 7 (σελ. 54):

$$G = - Nk_B T \ln \left[\frac{\sinh\left(\frac{\bar{\mu} r^{eff}}{k_B T}\right)}{\sinh\left(\frac{\bar{\mu} r^{eff}}{2k_B T}\right)} \right]$$

Στην οποία επιβεβαιώνεται η γραμμική συσχέτιση της ενέργειας και της θερμοκρασίας.

Σημείωση: οι δυο αυτές ενέργειες σχετίζονται με την εσωτερική ενέργεια του συστήματος (αναλυτικά στα αντίστοιχα κεφάλαια), για αυτό και τις συσχετίζουμε μεταξύ τους.

10. Η ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΩΝ

Στην μικρή αυτή ενότητα στόχος είναι η παρουσίαση σε εισαγωγικό επίπεδο του μικροσκοπίου εκπομπής ηλεκτρονίων (transmission electron microscope – TEM) που χρησιμοποιούμε για να μπορέσουμε να παρατηρήσουμε τις διαταραχές μέσα στη δομή του υλικού. Έχουν παρατεθεί άλλωστε αρκετές εικόνες στην εργασία αυτή από πραγματικά πειράματα με την χρήση της συσκευής αυτής, της οποίας η συμβολή στην έρευνα και μελέτη των διαταραχών είναι ανυπολόγιστη.

Η λειτουργία της βασίζεται στο ότι μια δέσμη ηλεκτρονίων εκπέμπεται πάνω σε ένα πολύ λεπτό μεταλλικό φύλλο με το οποίο ουσιαστικά αλληλεπιδρά και κάποια ηλεκτόνια απορροφούνται από το υλικό, ενώ κάποια άλλα το διαπερνούν. Χάριν σε αυτή τη διαφοροποίηση δημιουργείται η εικόνα που μας δίνει το μικροσκόπιο. Η χρήση του είναι ιδιαίτερα πολύπλοκη και απαιτεί την γνώση ειδικών για την σωστή λειτουργία του. Το πιο σημαντικό στην μέθοδο αυτή είναι ότι πρέπει να γνωρίζουμε εξ'αρχής τι θέλουμε να «δούμε» ώστε να κάνουμε τις ανάλογες ρυθμίσεις για να το καταφέρουμε. Δηλαδή η χρήση του γίνεται στοχευμένα σε κάθε περίπτωση, σταθμίζοντας την ένταση και τις συχνότητες των ηλεκτρονίων. Αν η ρύθμιση δεν αντιστοιχεί στην «κατάσταση» του δείγματος μας, τότε δεν θα μπορέσουμε να δούμε τίποτα.

Η ένταση των σκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, όπως την αντιλαμβάνεται το ίδιο το μηχάνημα, δίνεται από την σχέση: $I(\mathbf{q}) = \langle |\sum_{j=1}^N \mathbf{a}_j(\mathbf{q})|^2 \rangle$, (Οιονεί ελαστικότητα) όπου \mathbf{q} είναι το διάνυσμα μεταφοράς ορμής (momentum transfer vector) και \mathbf{a}_j είναι η διανυσματική ποσότητα: $\mathbf{a}_j(\mathbf{q}) = \mathbf{q}_j(\rho) e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_1)}$, με ρ την πυκνότητα των ατελειών στο σημείο \mathbf{r} μέσα στον κρύσταλλο.

Θεωρώντας απλοποιητικά ότι δεν υπάρχουν συσχετίσεις μεταξύ των ατελειών, η παραπάνω σχέση παίρνει την μορφή: $I^0(\mathbf{q}) = N|\mathbf{a}_1(\mathbf{q})|^2$

Διαίρωντας την ένταση των σκεδαζόμενων ηλεκτρονίων με αυτήν στην περίπτωση μη συσχέτισης, προκύπτει ο λόγος:

$$\frac{I(\mathbf{q})}{I^0(\mathbf{q})} = \frac{1}{\rho} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{g}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} + V\rho\delta(\mathbf{q}) \quad (I)$$

όπου ο πρώτος όρος είναι ουσιαστικά ο μετασχηματισμός Fourier της ποσότητας $\mathbf{g}(\mathbf{r})$ και ονομάζεται παράγοντας της δομής, ενώ ο δεύτερος όρος θεωρείται πολύ μικρός και μπορεί να παραληφθεί. Δηλαδή χρησιμοποιούμε τον μετασχηματισμό Fourier για να «φιλτράρουμε» κατά κάποιο τρόπο τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται ώστε να τους δώσουμε τα κατάλληλα χαρακτηριστικά για να είναι «συμβατά» με την δομή που μας ενδιαφέρει, για να μας δώσουν το επιθυμητό αποτέλεσμα – να μπορέσουμε να δούμε δηλαδή την εν λόγω δομή.

Η σχέση (I) δηλαδή παίρνει την μορφή: $\frac{I(\mathbf{q})}{I^0(\mathbf{q})} = \frac{1}{\rho} \int \mathbf{g}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}$

Για μεγάλη απόσταση \mathbf{r} , η ποσότητα $\mathbf{g}(\mathbf{r})$ δίνεται από την εξής σχέση:

$$\mathbf{g}(\mathbf{r}) \approx \frac{1}{\rho c_2(\rho, T)} \frac{e^{-r/\xi}}{r}$$

με ξ το μήκος συσχέτισης (correlation length) που είναι μια θετική ποσότητα και c_2 μια θετική παράμετρος που εξαρτάται από την πυκνότητα των διαταραχών στην δομή και από την θερμοκρασία του συστήματος.

Ο λόγος των εντάσεων, με βάση αυτά, απλοποιείται ως: $\frac{I(\mathbf{q})}{I^0(\mathbf{q})} = \frac{1}{\rho c_2} \frac{1}{\xi^{-2} + \mathbf{q}^2}$

Εκτίμηση Fisher για τον παράγοντα της δομής $g(\mathbf{r})$:

➤ Όταν $T > T_c$, $r \rightarrow \infty$ και σταθερό το ξ

Τότε παίρνει την μορφή:

$$g(\mathbf{r}) \approx \frac{e^{-r/\xi}}{r^{(d-1)/2}} \left[1 + O\left(\frac{d-3}{r/\xi}\right) \right]$$

με $d=1,2,3$ η διάσταση που έχει ο μετασχηματισμός Fourier

➤ Όταν $T \rightarrow T_c^+$, $\xi \rightarrow \infty$ και σταθερό το r

Γίνεται ο διαχωρισμός:

- Για $d=2$: $g(\mathbf{r}) \approx \ln r e^{-r/\xi} \left[1 + O\left(\frac{1}{\ln(r/\xi)}\right) \right]$
- Για $d=3$: $g(\mathbf{r}) \approx e^{-r/\xi}/r$
- Για $d>3$: $g(\mathbf{r}) \approx \frac{e^{-r/\xi}}{r^{(d-2)}} \left[1 + O\left(\frac{r}{\xi}\right) \right]$

Ενώ στο όριο $r \rightarrow \infty$, ισχύουν:

- Για $d=2$: $g(\mathbf{r}) \approx \ln r$
- Για $d>3$: $g(\mathbf{r}) \approx r^{-(d-2)}$

Οπότε, ανάλογα την περίπτωση, γίνονται οι απαραίτητες ρυθμίσεις στο μηχάνημα.

11. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΟ ΜΕΛΛΟΝ

Η εργασία αυτή έχει ως κεντρικό θέμα τις κρυσταλλικές διαταραχές και την συμπεριφορά τους υπό συνθήκες κόπωσης. Η μελέτη των ατελειών μας ενδιαφέρει πολύ γιατί εφόσον επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την τελική συμπεριφορά των υλικών, πρέπει να ξέρουμε πως συμπεριφέρονται ώστε να μπορούμε να επέμβουμε κατάλληλα, για να ελένξουμε και να διαμορφώσουμε τις τελικές ιδιότητες των κρυσταλλικών υλικών. Ενδεικτικά, όπως αναφέρθηκε αναλυτικά στο αντίστοιχο κεφάλαιο, επαναλαμβάνουμε ότι στα περισσότερα υλικά η διαδικασία αύξησης της αντοχής βασίζεται στον περιορισμό της κίνησης των ατελειών (βλ. εν ψυχρώ κατεργασία μετάλλων). Μέσα από τις εικόνες που παρουσιάζονται, που προέρχονται από πραγματικά πειράματα κόπωσης, επιβεβαιώνεται η ύπαρξη της εν λόγω διάταξης, καθώς επίσης και ο δυναμικός χαρακτήρας τους.

Κατασκευάστηκε η αναλογία του μοντέλου του Ising με ένα μοντέλο που αποτελείται από διαταραχές, είτε ελίκωσης είτε γραμμικές και μελετήθηκαν κάποια σημαντικά μεγέθη που καθορίζουν την συμπεριφορά του, π.χ. η εντροπία και κατασκευάστηκαν τα κανονικοποιημένα διαγράμματα τους. Με βάση αυτά βγήκαν κάποια συμπεράσματα για το πως επηρεάζεται και διαμορφώνεται το κάθε ένα μέγεθος βάσει των υπολοίπων μεγεθών που εμπλέκονται. Παρατηρείται η συμφωνία των γνωστών θερμοδυναμικών κανόνων του μακρόκοσμου με τα αποτελέσματα αυτά του μικροκόσμου. Δηλαδή επιβεβαιώνεται η εννιαία συμπεριφορά της ύλης και είναι πολύ σημαντικό το γεγονός ότι δεν παραβιάζονται βασικές αρχές της π.χ. εντροπία πάντα μη-μηδενικό μέγεθος. Η επιτυχία της αντιστοίχισης του μοντέλου μας με αυτό του Ising φαίνεται στο ότι υπάρχει απόλυτη συμφωνία των μεγεθών, με χαρακτηριστικότερο όλων την ομοιότητα της μορφής της ελεύθερης ενέργειας για κάθε πεπερασμένη θερμοκρασία ($T > 0$), που λόγω της ομαλότητας της οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι στην μια διάσταση το μοντέλο αυτό δεν παρουσιάζει αλλαγή φάσης (σελ. 48 το Ising και σελ. 61 του υπό εξέταση μοντέλου).

Στη συνέχεια, εξετάστηκε η αλλαγή επιπέδου ολίσθησης (cross slip), μια δυνατότητα κίνησης που έχουν μόνο οι διαταραχές ελίκωσης. Καταλήξαμε σε κάποιες εκφράσεις που περιγράφουν τη μέση τιμή του ρυθμού της πλαστικής παραμόρφωσης λόγω διάτμησης ($\dot{\gamma}$) για το κρίσιμο σημείο, στο οποίο γίνεται η αλλαγή αυτή, στην περίπτωση της κόπωσης όπου η μέση εξωτερική τάση θεωρείται ίση με το μηδέν. Οι εκφράσεις αυτές είναι αρκετά γενικές και αναγκαστικά εκεί σταμάτησε η επίλυση της γενικευμένης αυτής περίπτωσης, καθώς για να συνεχίσουμε και να καταλήξουμε σε λύσεις πρέπει να έχουμε ένα συγκεκριμένο πρόβλημα με δεδομένα π.χ. φόρτισης, μέτρων ελαστικότητας κ.α. Γενικά, ανάλογα με τους παράγοντες αυτούς μπορεί να έχουμε μία, δύο ή το μέγιστο τρεις λύσεις, κάτι το οποίο έρχεται σε απόλυτη συμφωνία με πειραματικά αποτελέσματα που έχουν δημοσιευτεί και παρουσιάζονται αναλυτικά μέσα στο αντίστοιχο κεφάλαιο.

Μέσα από την παρούσα εργασία, εμφανίζονται αρκετές ιδέες για μελλοντική ανάπτυξη και μελέτη. Μια από αυτές είναι η χρήση του διδιάστατου μοντέλου του Ising με τον ίδιο τρόπο, δηλαδή να δημιουργηθεί αντιστοιχία με μοντέλο από διαταραχές σε δυο διαστάσεις. Μια ακόμα ιδέα προς περαιτέρω ανάπτυξη είναι η χρήση της τριτοβάθμιας εξίσωσης ως προς τον ρυθμό της παραμόρφωσης (κεφάλαιο 8), με εφαρμογή συγκεκριμένων συνθηκών οριακών και περιβάλλοντος, ώστε να βρεθούν οι ακριβείς λύσεις στην πλήρη μορφή τους, κάτι σαν παράδειγμα για τις κινούμενες διαταραχές ελίκωσης. Θέτοντας συγκεκριμένες συνθήκες οι λύσεις που θα προκύψουν θα μπορούν να αναλυθούν και να εξηγηθούν σε βάθος βασιζόμενοι

στα χαρακτηριστικά του προβλήματος της αλλαγής επιπέδου ολίσθησης. Τέλος, μια πιο σύνθετη περίπτωση είναι όταν το πλάτος της εξωτερικής τάσης της εναλλασσόμενης φόρτισης είτε δεν είναι σταθερό, είτε δεν είναι ίσο με το μηδέν. Αυτή η θεώρηση θα επηρεάσει τόσο τα θερμοδυναμικά μεγέθη στα οποία στην παρούσα εργασία η τάση θεωρήθηκε σταθερή, όσο και την μελέτη των κινούμενων διαταραχών ελίκωσης.

12. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Γ.Ν. Χαϊδεμενόπουλος (2007)
Φυσική Μεταλλουργία, εκδόσεις Τζιόλα
- Basinski Z.S. and Basinski S.J. (1992)
Fundamental aspects of low amplitude cyclic deformation in face- centred cubic crystals,
Progress in materials science, 36, 89-148
- A.H. Cottrell (1958)
Dislocations and Plastic Flow, Oxford Clarendon Press
- Elias P. Gyftopoulos and Gian Paolo Beretta (2007)
Θερμοδυναμική, θεμελιώδεις αρχές και εφαρμογές, εκδόσεις Τζιόλα
- P. Hahner (1993)
Modelling the spatiotemporal aspects of the Portevin-Le Chfitelier Effect,
Materials science and engineering, A164, 23-34
- Hirth J.P. and Lothe J. (1982)
Theory of Dislocations, 2nd edition, John Wiley and sons, New York
- S. Suresh (1998)
Fatigue of Materials , 2nd edition, Cambridge University Press
- Igor Vilfan (2002)
Lecture Notes in Statistical Mechanics, The Abdus Salam ICTP, Trieste Italy and
The J. Stefan Institute, Ljubljana Slovenia
- E. Kroner (1961)
Zur plastischen verformung des vielkristalls, Acta Metallurgica. 9, 155-161