Szilárdoldatok: helyettesítéses, intersticiális

pl.:

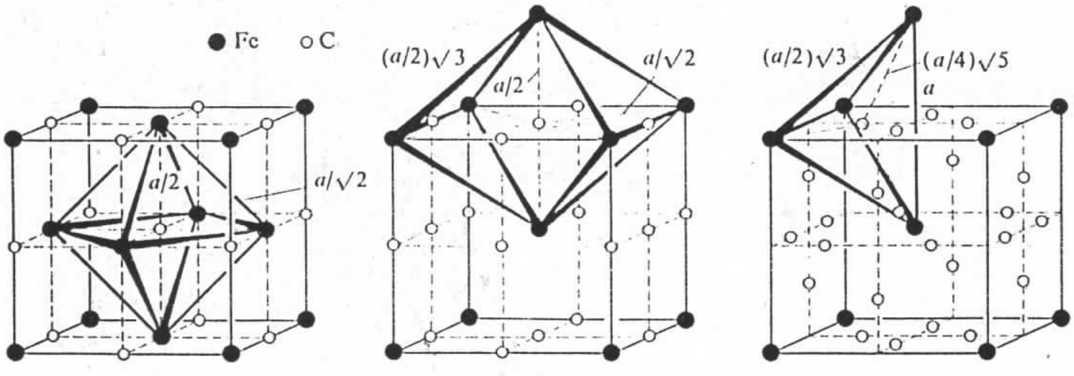


Fig. 6.7. Interstitial lattice sites for carbon in iron. (*a*) octahedral interstices in γ-(fcc) iron; (*b*) octahedral (*c*) tetrahedral interstices in α-(bcc) iron.

I.S: alkotók közötti méretkülönbség nagy.

Lényeges a szilárdoldhatóság tartománya:

pl.: Al - Fe $\leq$ 0.03 at%

Cu - Zn 39%

Cu - Ni: teljes oldhatóság - ez nagyon ritka!

Lehetnek rendezett v. rendezetlen oldatok.

↳ rövidtávú rend

hosszútávú rend → szuperrács

Elsődleges szilárdoldatok: tiszta elemekben oldódik valamely más elem v. elemek - fázisdiagram szélén elhelyezkedő oldatok.

Szilárdoldhatóságot meghatározó tényezők
(Hume-Rothery szabályok elsődleges sz.o.-kra)

0.) Fizikai magyarázat tisztán ab-initio szerkezetre: elektronelméleti problémája – még egyszerű fémekre sem minden esetben megoldott.

Ok: E_b kötési en. nem érzékeny az atomi elrendeződésre.

Pl.: Na bcc – hcp szerk. átalakulás 36K-en, ennek átalakuláshője $E_b/1000$.

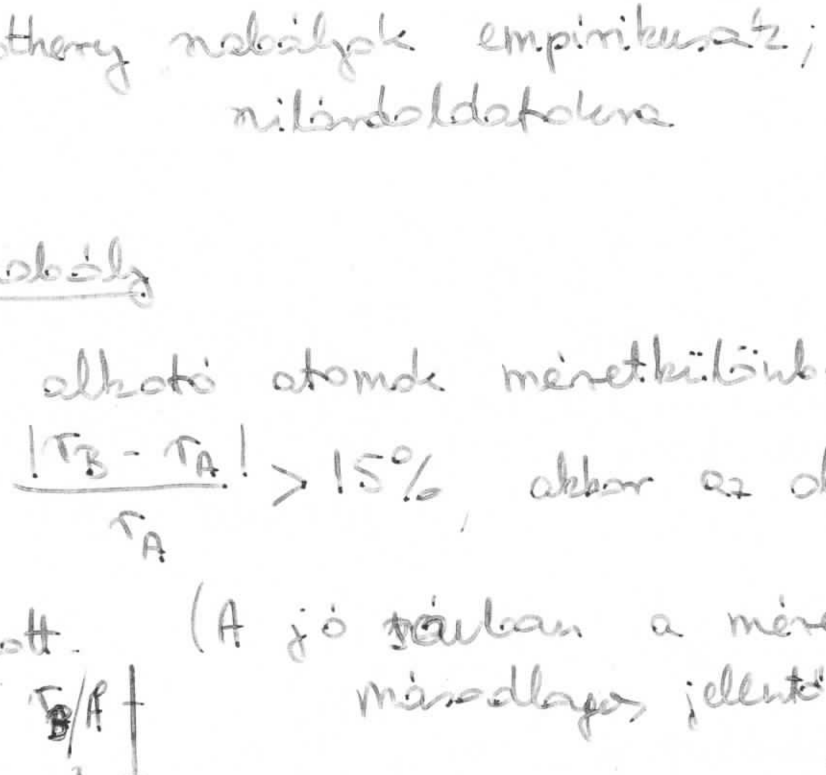
Hume-Rothery szabályok empirikusak; elsődleges szilárdoldatokra

1.) Méretszabály

Ha az alkotó atomok méretkülönbsége,

$$\delta = \frac{|r_B - r_A|}{r_A} > 15\%,$$

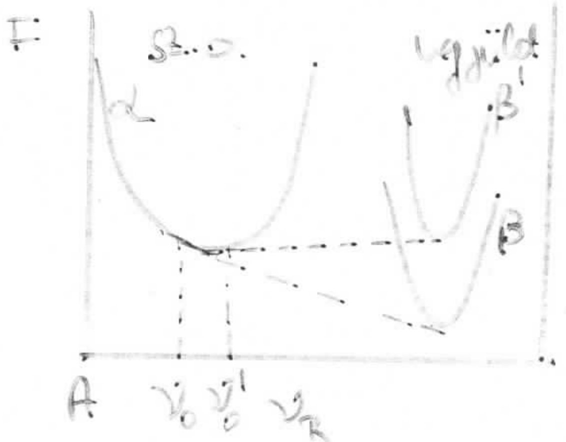
akkor az oldhatóság korlátozott. (A jó ~~?~~ esetben a méretfaktor csak másodlagos jelentőségű és további tényezők szabják meg az oldhatóságot.)



Nagy méretkülönbségnél vegyületképződés energetikailag kedvező lehet.

2.) Elektronegativitás szerepe

Stabil különböző fázisok képződése korlátozza az elsődleges sz.o.-hatóságot.
Ha pl. B elektronegativitása nagyobb A-nál, akkor várható A_xB_y vegyület keletkezése.



A és B összekapcsolódásával $E_{FA} = E_{FB}$

E_{FA} az A elektronegativitásával kapcsolatos:

$$\varepsilon \sim -\left(E_{NA} - E_{NB}\right)^2$$

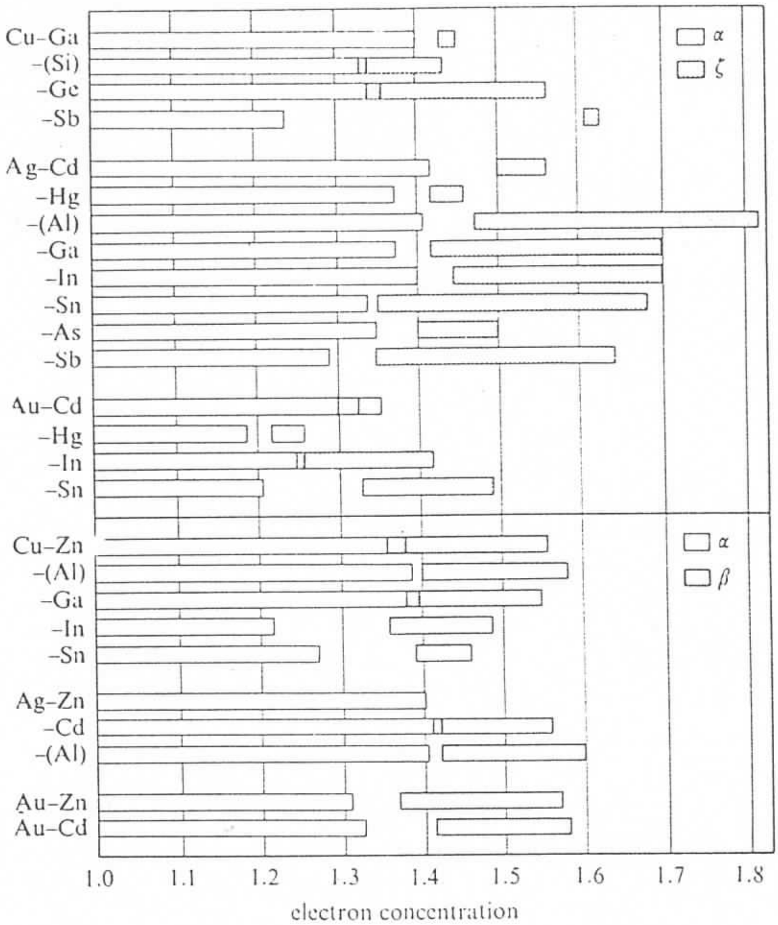
képződéshő

3.) Elektronkoncentráció szerepe

Kísérletek megmutatták: az egyik legfontosabb tényező a sz.o.-hatóság szempontjából az el. konc: vegyértékelektronok száma/atom: e/a

$$e/a = Z_A\left(1 - \nu_B\right) + Z_B \nu_B$$

Különösen jó IB fémek szilárdoldataira



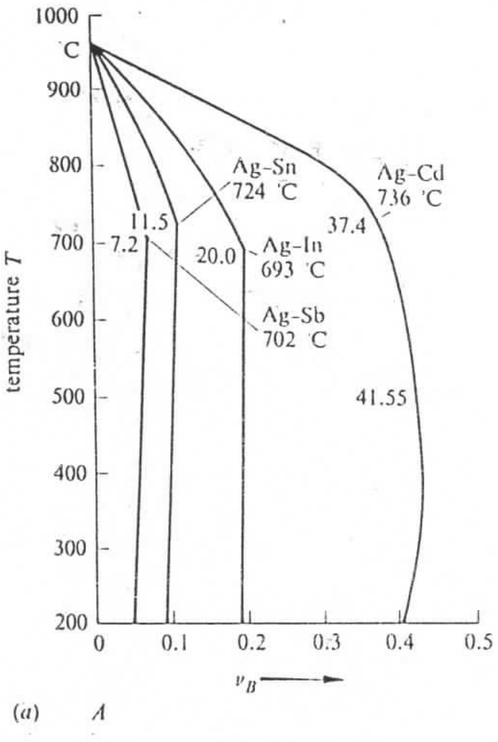
ζ: hcp fázis

β: bcc fázis

Fig. 6.19. Extent of the phases α (primary solubility), ζ and β for solid solutions of Cu, Ag and Au with B-metals. After [2.1].

- Cu-Sn és Cu-In kivételével a bcc-vel követett oldatok magasabb e/a-t érnek el, mint a hcp-vel.

- Ag- és Cu- alapúaknál 1.4 közelében ér véget az elsődleges s.o. (Cu-nál a másik nagyobb!)
  Au-alapúaknál 1.2 - 1.3.



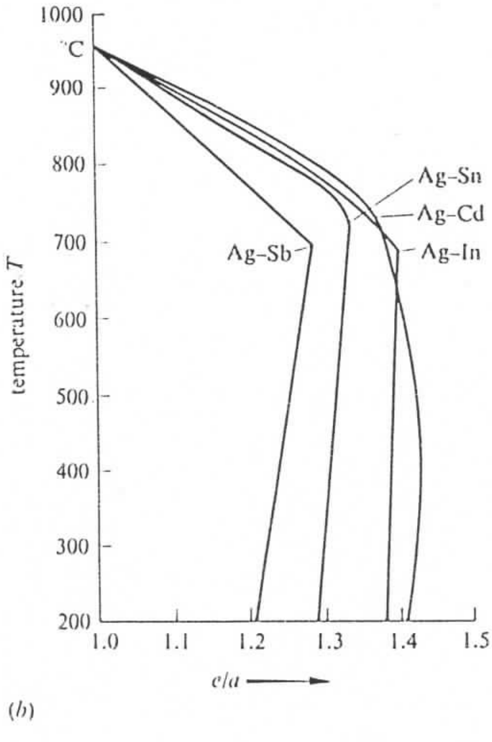


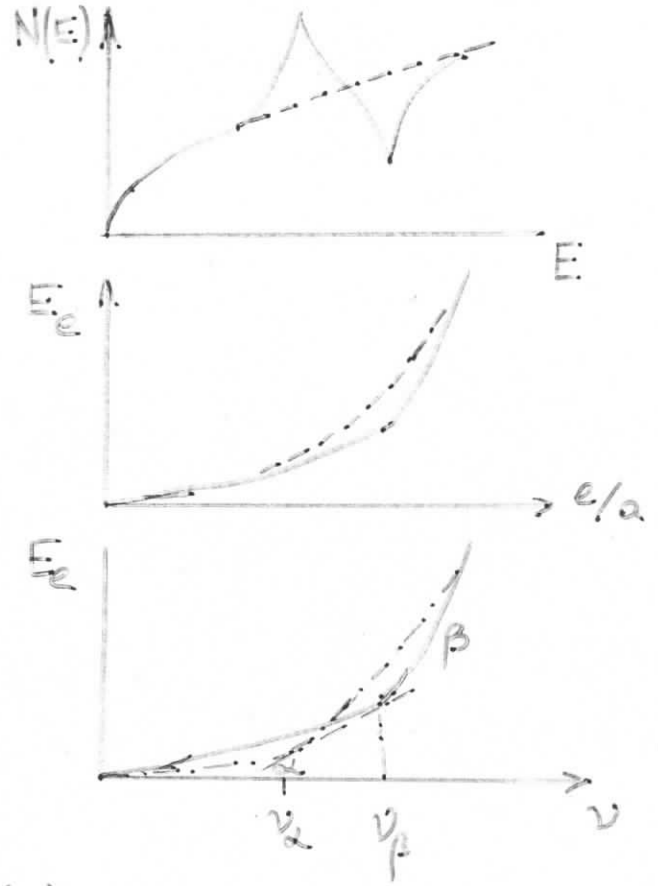
Fig. 6.18. Extent of the α-phase in silver solid solutions (a) plotted against mole fraction; (b) plotted against electron concentration.

$$e/a = Z_A(1-\nu_B) + Z_B \nu_B$$

H. Jones (1937)

1.) Merevsáv közelítésben: Brillouin-zóna az oldással nem változik, N(E) állapotsűrűség az oldó atomé sem változik, az egyetlen változás a vezetési el.-k számában van.

2.) A kvázisabad el. kép átvihető tiszta fémről ötvözetekre.



$$E_e = \int_0^{E_F} E \cdot N(E)\, dE$$

N(E)-ben csúcs, ahol a Fermi fel. érinti a Br.-zóna határát:

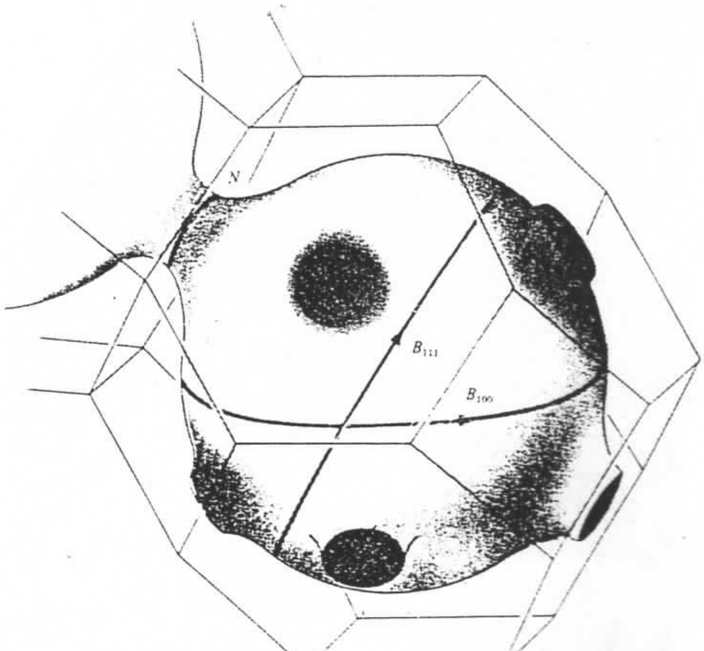


Fig. 6.22. Fermi body of copper in the first Brillouin zone with 'necks' N and 'bellies' of different circumference (B_{111} and B_{100}) [1.1] after Pippard

Problémák:

1.) Rendezetlen ötvözetek → nem periodikus rcs.
Alkalmazható-e a kvant. fémek elektronelmélete?

Bragg-refl., Br.-zónák, tiltott sávok vannak.

2.) Merevsáv: a tiltott sávok a Br.-zónahatáron nem függetlenek az összetételtől.

Z vegyértékű atom 1 vegyértékű mátrixban nem Z elektront ad a hom. el.-gázhoz; sokkal inkább (Z-1) el. árnyékolja az iont. Ezzel a kötött állapotok a sáv alatt vannak, a sáv tetejéről hiányoznak állapotok, így az E_F en. (Fermi-~~pont~~ felület) közeledik a sáv felső széléhez a konc. növelésével.
A közeledés erősebb, mint a merevsáv-képben.

Atomméret szilárdoldatokban

A 15%-os szabályban a tiszta elem rácsának elsőszomszéd távolságát használta Hume-Rothery.

<u>Seitz-sugár</u>: $r_s = \left(\frac{3\Omega}{4\pi}\right)^{1/3}$ (Ω: atomtérfogat)

<u>Misfit-paraméter</u>:

$$\delta = \frac{\Delta d_i}{d}$$

Rugalmas energia egy atom oldásánál: $E_s = 6 G_A \Omega \delta^2$
(G_A: alap rugalmas nyírási modulus)

Ha az E_s-t vesszük E^M-nek a reguláris oldat-modellben, akkor a T_c kritikus hőmérséklet:

$$2kT_c = E_s;$$

ha $T_c > T_{mA}$ (a tiszta A o.p.-ja), akkor korlátozott az oldhatóság $\rightarrow$ $\delta \geq \sqrt{\frac{kT_{mA}}{3G_A\Omega}}$

$$G_A\Omega \approx 30kT_{mA} \rightarrow \underline{\underline{\delta \simeq 10\%}}$$

<u>Problémák</u>:

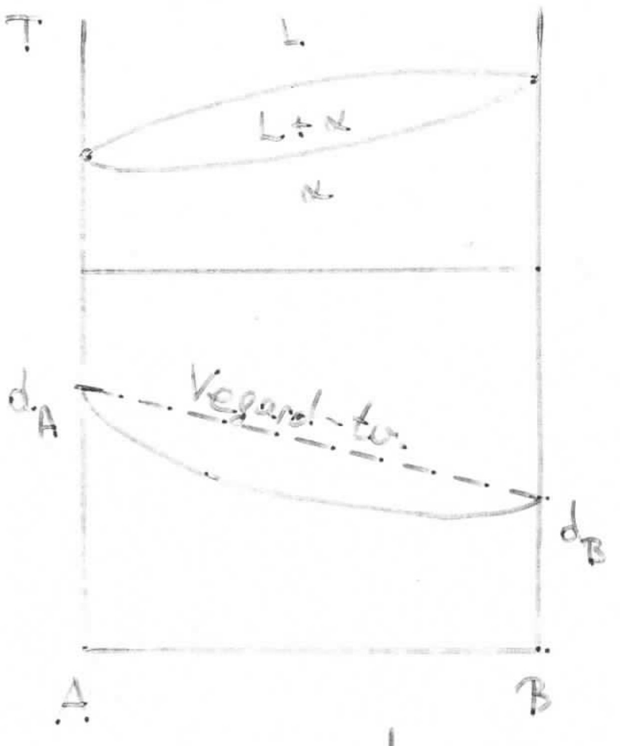
- A és B atomokat keverve egy br. rácsban: elektron eloszlás → El.-ok változnak. Atomtávolság függ attól, hogy AA; AB vagy BB pár, sőt az iránytól is.
- Elemi cella torzulhat, nem egyezik a kapcsolat az egyes atomok méretével.

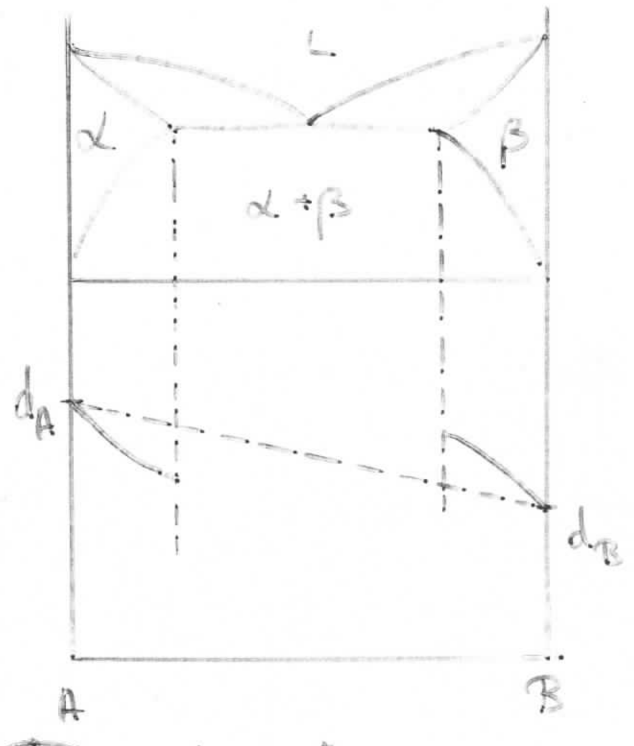
<u>Méretfaktor</u>: mi legyen a d_i!

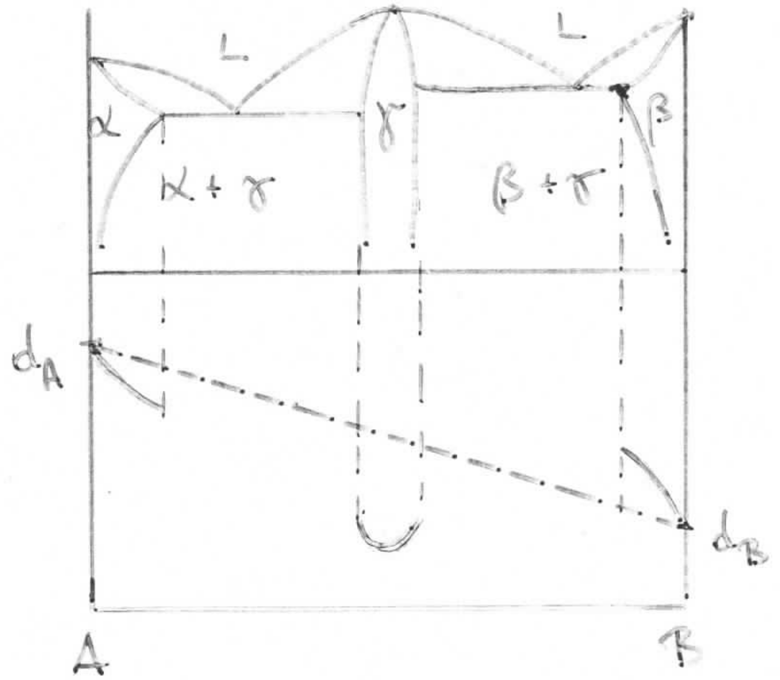
Pl: Zn – hcp nagy c/a; normáll. cellában $d_1 = 0.26649$ nm; $d_2 = 0.29129$ nm;

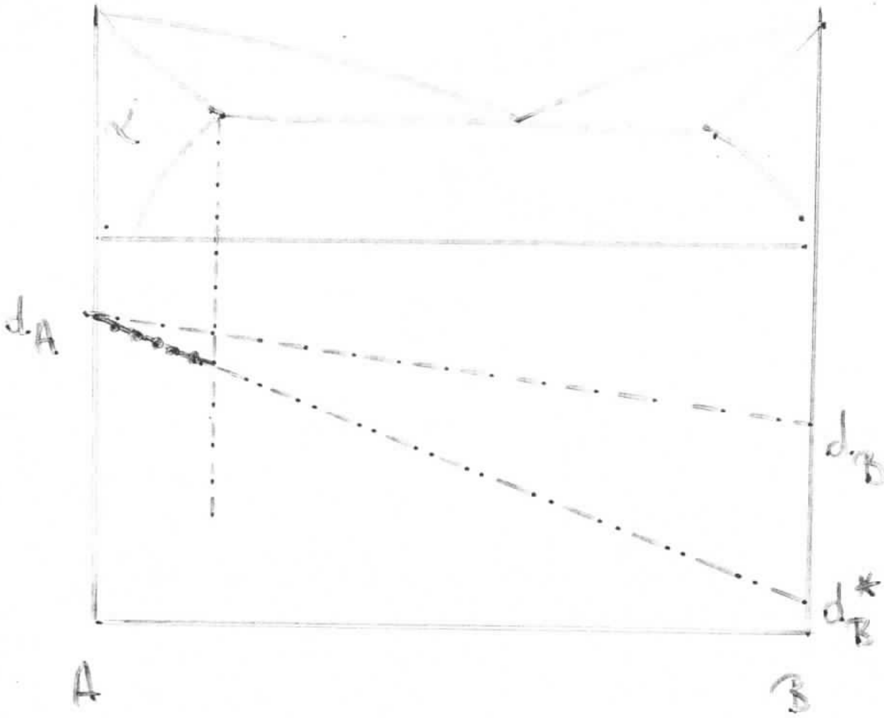
térfogatból $d_3 = 0.30762$ nm.

<u>Vegard-törvény</u>: (ionsók keverékeire jó!)









[H. W. King, J. Mater. Sci. 1 (1966) 79-90]

$$\delta = \frac{1}{d}\left(\frac{\partial d}{\partial c}\right)$$ lineáris méretfaktor

$$\frac{1}{\Omega}\left(\frac{\partial \Omega}{\partial c}\right)$$ térfogati — " —

Szilárdoldatot alkotó elemek atom-méretével kapcsolatos

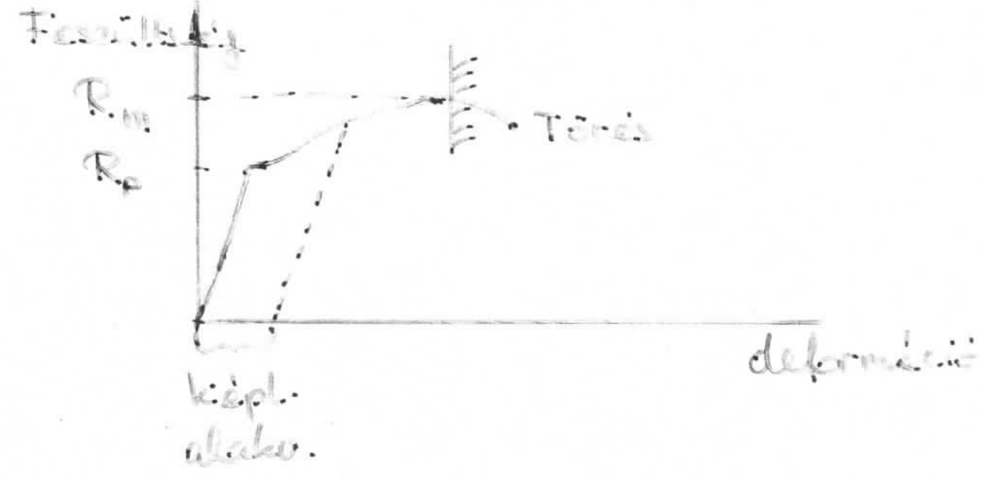
$$\eta = \frac{1}{G}\left(\frac{\partial G}{\partial c}\right)$$ modulusfaktor

kötéserősségtől függ, alapvetően elektronszerkezeti tul.

Sok szilárdoldat tulajdonságot ezek határoznak meg alapvetően.

DISZLOKÁCIÓK

Képlékeny (maradó) alakváltozás:



Tények: szilárd ag.-ok k. av.-kor nincs:

- kristályszerkezet - változás
- térfogatváltozás

Van viszont: - szilárdságnövekedés
- szemcseszerkezet-változás

Csúszósíkok, csúszási sávok -vonalak
(Slip planes, slip bands, -lines)

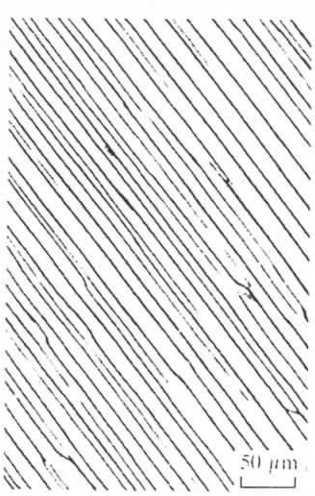


Fig. 4.12. Slip lines on an aluminium crystal (by kind permission of G. Wyon).

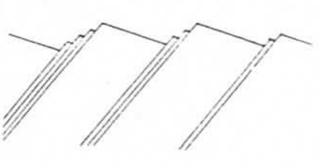


Fig. 4.13. Diagrammatic representation of slip bands resolved into groups of closely spaced slip lines.

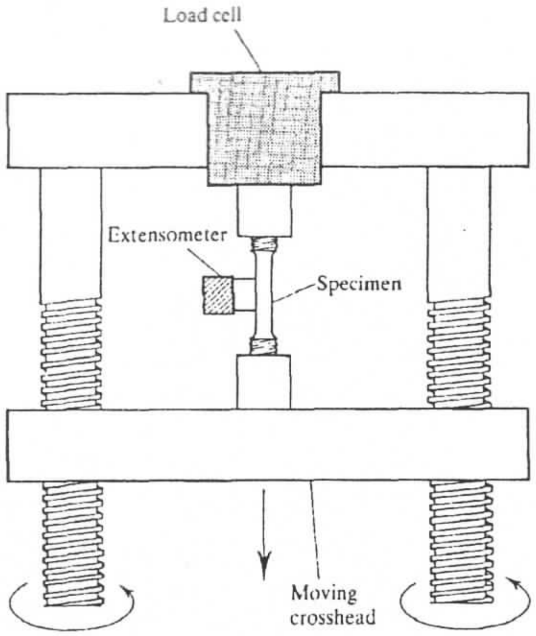


Figure 1.5
A schematic of a tension test. The sample is elongated at a specified rate, and the force required to produce a given elongation is measured via the load cell. Elongation is measured by an extensometer or similar device. Knowing sample dimensions, the stress and strain can be calculated by measurement of F and δl.

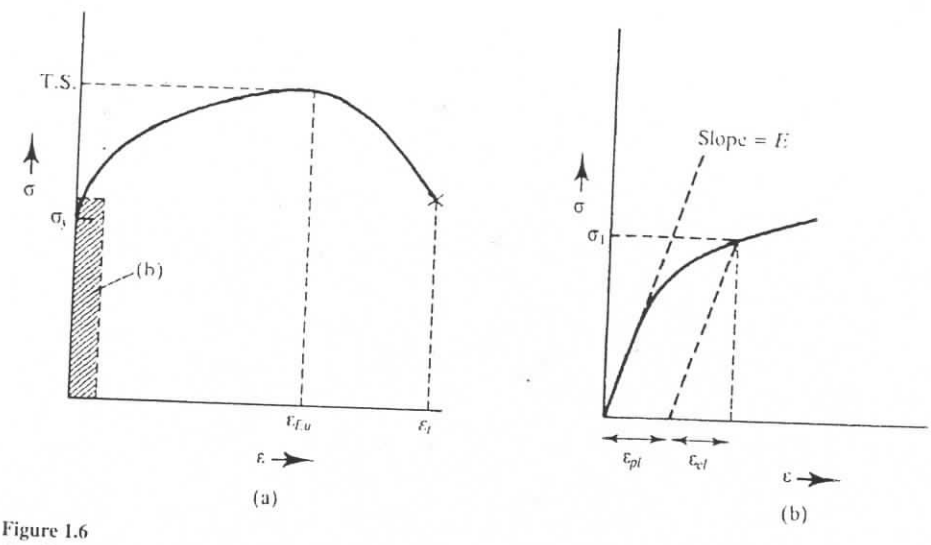
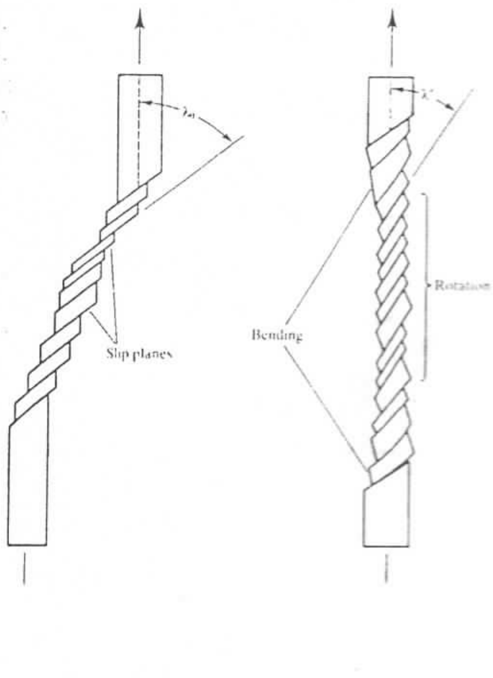


Figure 1.6
A schematic tensile stress-strain curve. (a) Following linear elastic deformation, plastic flow commences at a stress approximately equal to the yield strength, σ_y. Following yielding, the material work hardens; the stress required to continue deformation increases with increasing strain. The maximum engineering stress a material can withstand in a tensile test is the tensile strength, T.S. The strain at T.S. ($= \varepsilon_{Eu}$) represents the maximum strain for which plastic deformation is uniform along the sample length. For strains greater than this, stress decreases; the phenomenon is associated with nonuniform material deformation (necking). Fracture, denoted by X, takes place at the engineering strain, ε_f. (b) An expanded view of the low-strain (shaded) region of (a). Plastic flow initiates at a stress less than σ_1. At σ_1, the total strain is the sum of the elastic (ε_{el}) and plastic (ε_{pl}) components; ε_{el} is given by σ_1/E. It can be found graphically by subtracting from the total strain the strain not recovered; the latter is obtained by drawing a line of slope E downward from σ_1. The plastic, or permanent strain is represented by the intersection of the unloading line with the strain axis. The 0.2% yield strength can be obtained by offsetting a strain of 0.002 on the strain axis, and drawing a line parallel to the initial loading line. The intersection of this line with the stress-strain curve defines the stress required to cause a permanent strain of 0.002.



Egykristályok alakítási vizsgálatából:

hcp (001) síkon 

átlók irányában.

fcc (111) síkon ⟨110⟩ irányban.

Kritikus csúsztató feszültség

Critical resolved shear stress) (CRSS $= 10^{-5} - 10^{-2}\, G$

<u>Atomi modell</u>

Plastic deformation

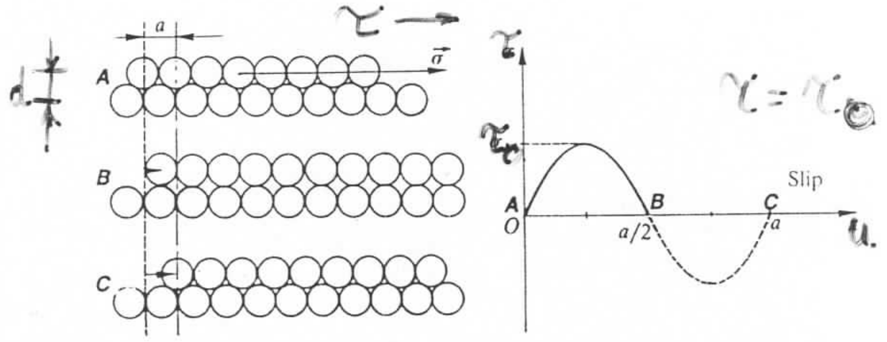


Fig. 4.15. Calculation of the theoretical elastic limit in a perfect crystal.

$$\tau = \tau_0 \sin \frac{2\pi u}{a}$$

$$\gamma = \frac{u}{d}$$

Kis rugalmas nyírásra $\tau = G\gamma = G\frac{u}{d}$

$$\tau = \tau_0 \sin\frac{2\pi u}{a} \approx \tau_0 \frac{2\pi u}{a} \approx G\frac{u}{d}$$

$$\tau_0 = \frac{G}{2\pi} \rightarrow \tau_{kr} = \tau_0$$

$\tau_{kr} \approx \frac{G}{6}$ ($\frac{G}{30}$ -ig lehet finomítani.)

Diszlokáció :

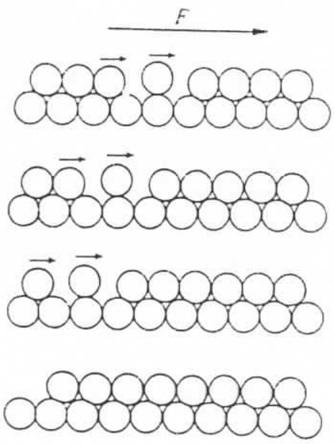
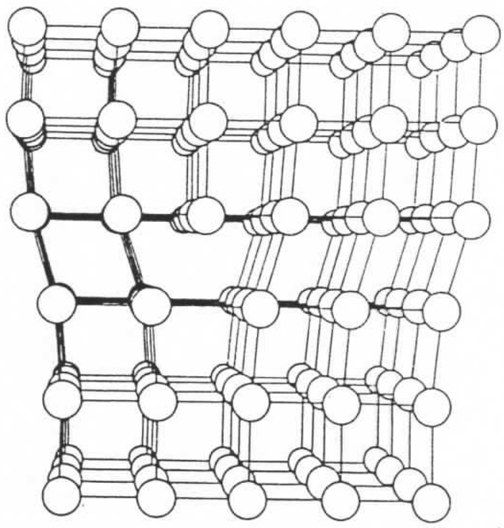


Fig. 4.18. The glide of a dislocation represented by a missing atom. Under the action of an external stress, the atoms around the dislocation slip to the right. The dislocation moves to the left and eventually disappears, leaving a surface step with a depth equal to one interatomic spacing.



Alapvető folyamat képl. alakv.-nál :

- nyírás egy meghatározott kristálysíkban (csúszósík)
- egy meghatározott elemi transzlációs vektorral : b Burgers-vektor
- meghat. irányokban (csúszási irány)

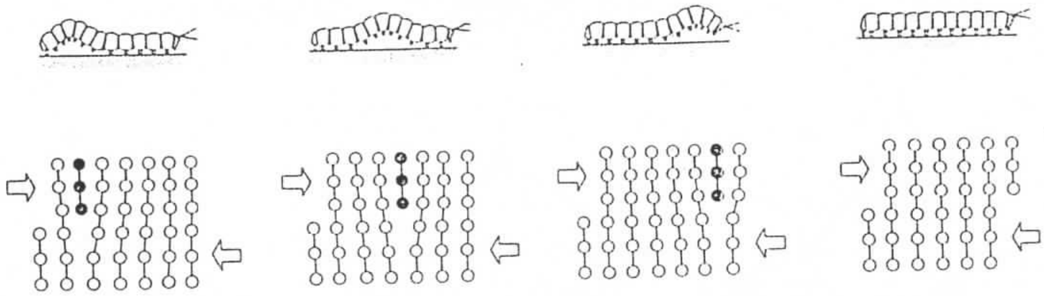


Figure 7.3 Representation of the analogy between caterpillar and dislocation motion.

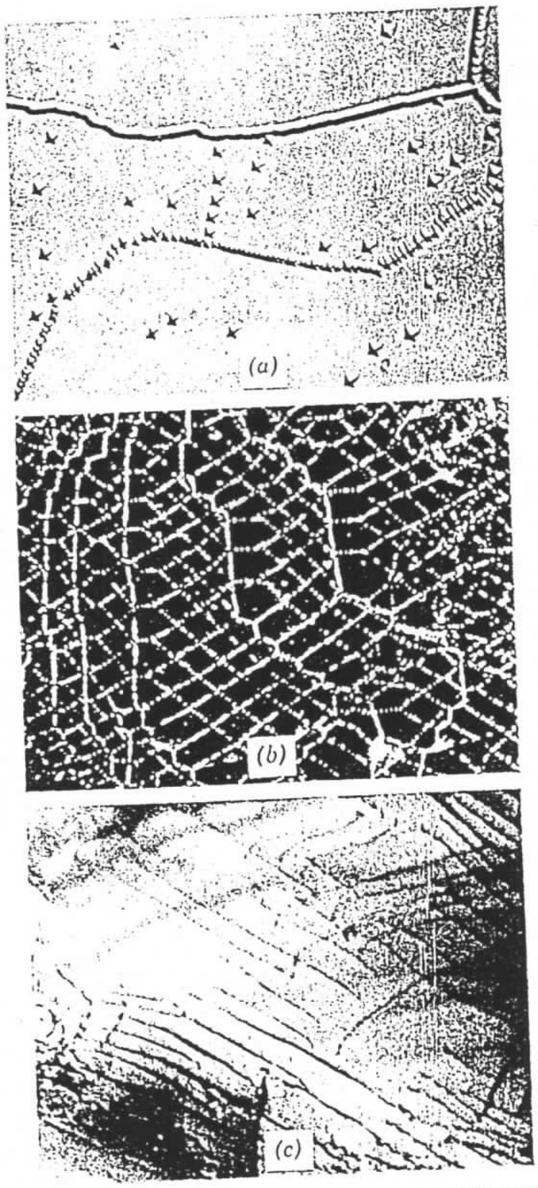


Figure 4.23 Photographs of dislocations. (*a*) Etch pits in LiF (290×). (Courtesy of W. G. Johnston, General Electric Company.) (*b*) Dislocations in sodium chloride decorated with silver (405×). (Courtesy of S. Amelinckx, S. C. K. Mol-Donk, Belgium.) (*c*) Electron transmission photograph of dislocations in niobium single crystal (11,600×). (Courtesy of C. S. Tedmon, M.I.T.)