

Intermetalické sloučeniny

Základní typy struktury, vlastnosti, příklady

Termodynamický popis kovových soustav

Aplikace termodynamického popisu soustav

Základní typy struktury

- uspořádání částic v iontových a kovalentních sloučeninách
- rozdělení a charakteristika vlastnosti a příklady







Krystalové mřížky iontových sloučenin

Částice: ionty (rozdílné poloměry protiontů - kationty obvykle podstatně menší)

Vazby: nevýrazná směrová orientace \Rightarrow
 \Rightarrow uspořádání podobná nejtěsnějšímu

- stechiometrie (stechiometrický vzorec)
- vliv elektrostatických sil

Vztah mezi poměrem r_K a r_A a jejich vzájemnou koordinací

Poměr poloměrů kationtu a aniontu $r_K : r_A$	Způsob koordinace	Koordináční číslo kationtu	Znárodnění
$\approx 0,155$	lineární	2	
0,155 až 0,255	trojúhelníkový	3	
0,255 až 0,414	tetraedrický	4	
0,414 až 0,732	čtvercový	4	
	oktaedrický	6	
0,732 až 1,000	krychlový	8	

Krystalové mřížky kovalentních sloučenin

Částice: atomy (stejný, podobný nebo různý poloměr)

Vazby: směrová orientace \Rightarrow

\Rightarrow uspořádání ve směru vazeb δ (MAO)

Pozn. - někdy mohou vznikat v krystalu objemné dutiny
(polyamorfy křemíku křemícitany)

Krystalové mřížky molekulových látek

Částice: molekuly (jedno a víceatomové)

Vazby: bez směrové orientace \Rightarrow

\Rightarrow Nejtěsnější uspořádání

= jednoatomové molekuly

(hexagonální a kubické)

= více —|| —|| —||

a) se symetrií blízké koule

(—|| —|| —||)

Těžiště: leží ve vrcholech a centrujících bodech buněk

Pohyb: volná rotace molekul kolem těžiště

b) se symetrií odlišnou od koule (složitější struktury)

Pravidlo: Z nesymetrických a členitých stavebních jednotek (molekul) nelze sestavit výsoce symetrické prostorové útvary

např. org. látky - soustava trojklonná a jednoklonná

Vodíkové: působí směrovou orientaci a zvyšují symetrii (vznik struktur s dutinami)

vazby

př.: led, kyslíkaté anorg. a org. kyseliny

Intermediární fáze

Charakteristika: pevná fáze mající vlastní krytálovou strukturu (mřížku) odlišnou od struktury jednotlivých složek

Intermediární = - v diagramu umístěny uvnitř
- nenavazují na žádnou ze složek

Převážná část:

Intermetalické

- povaha chemických sloučenin (elektromagnetické síly slabší než kov-kov)
- rozdílné elektromagnetické vlastnosti prvků

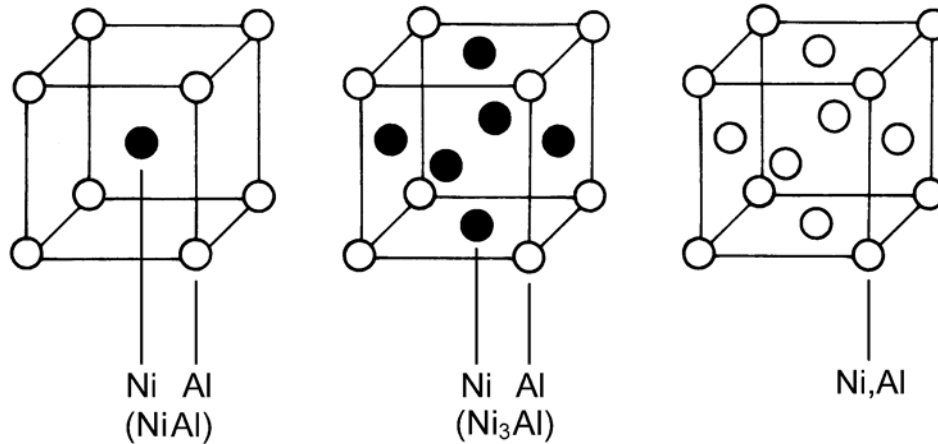
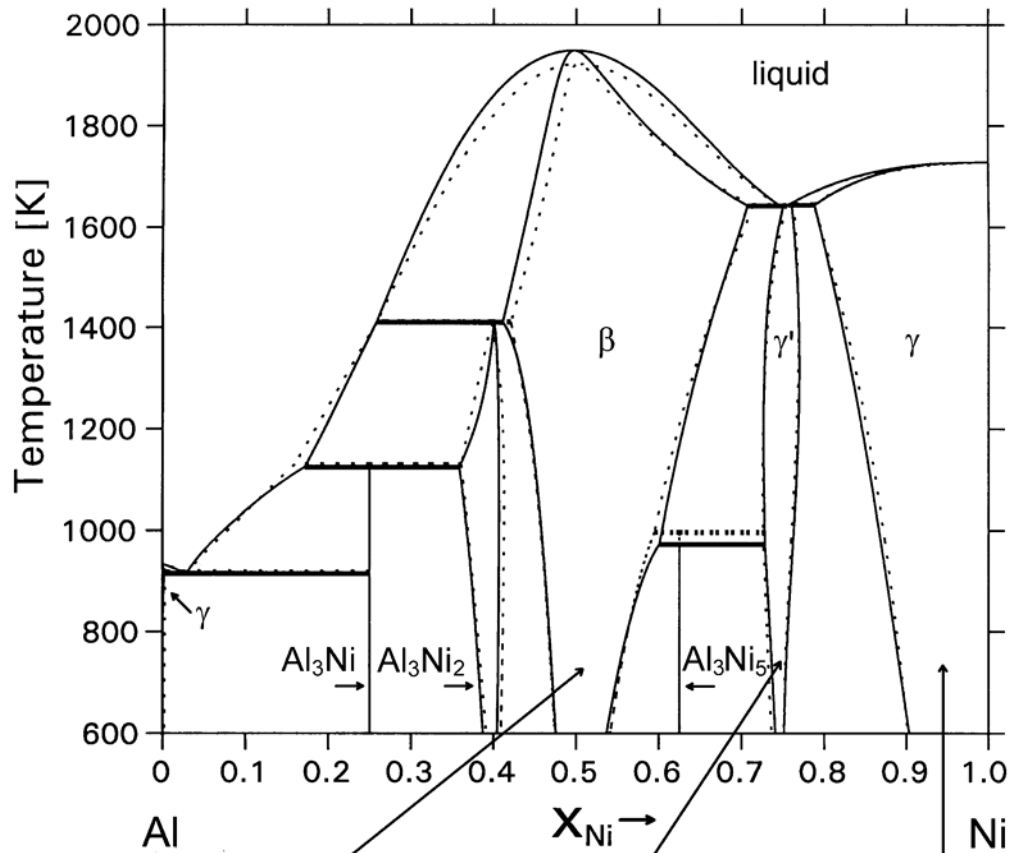
(diagram)

Rozdělení intermetalických sloučenin - hlediska:

- elektronegativita
- stechiometrie

Diagram

Al-Ni



a) Valenční sloučenina

Faktor elchemický

- velký rozdíl elektronegativit (iontová vazba)
- silně stechiometrické (existence při jedné koncentraci složek - složení dáno poměrem valencí)
- struktura tvořena pravidelně rozmístěnými \oplus a \ominus ionty
- absence volných $e^- \Rightarrow$ velká ztráta kov. vlastností
- častá jednoduchá kryst. struktura (krychlová ap.)

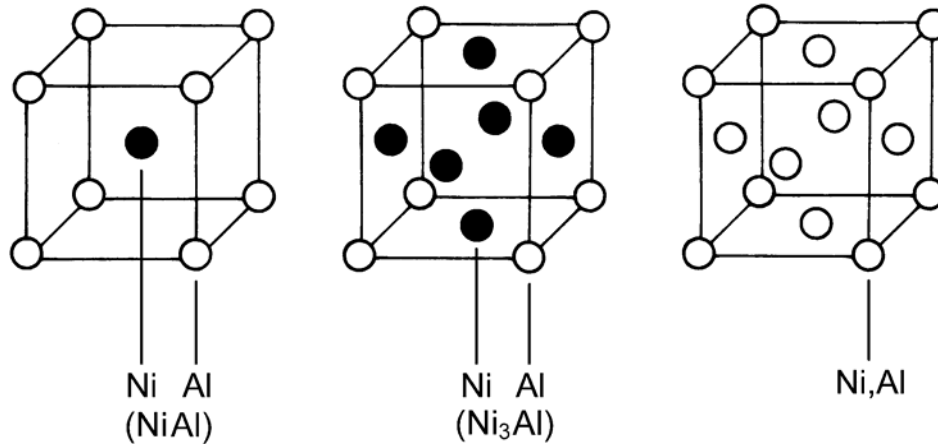
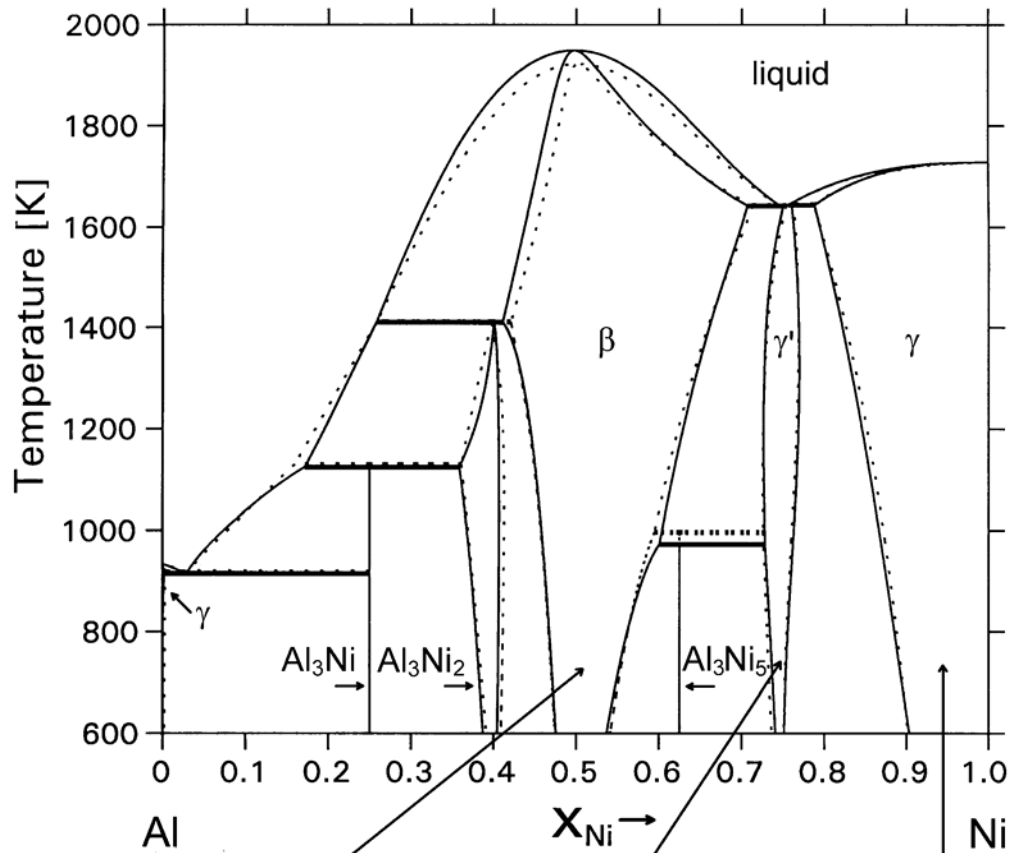
Vlastnosti: - vysoká $T_{\text{tání}}$ (často vyřídí než samotné prvky)
- pevné
- velký měrný el. odpor
- tvrdé, křehké

pozn.: v diagramu výrazné maximum na křivce liquidu (diagram)

Příklady: Mg_2Si , Mg_2Ge , Al_3Ni_5 atd.

Diagram

Al-Ni



b) Elektronová sloučenina

Faktor
elektronové koncentrace

- převládá kovová vazba
- možnost existence v široké c oblasti
- struktura tvořena sloučeninovou reťazí, které je alespoň 1 složka rozpustná
- určitý počet valenčních e^- případně e^+ na 1 atom mřížky $\Rightarrow e/a = \text{konst.}$

Vlastnosti: méně stálé než valenční sloučeniny (např. vrstev T_4)

pozn.: v diagramu není výrazný projev na křivce liquidu (diagram)

Příklady: fáze - e/a
 β - $3/2$ μ - $21/13$ ϵ - $7/4$
Cu-Zn, Cu-Sn, Cu-Al, Cu-Si atd.

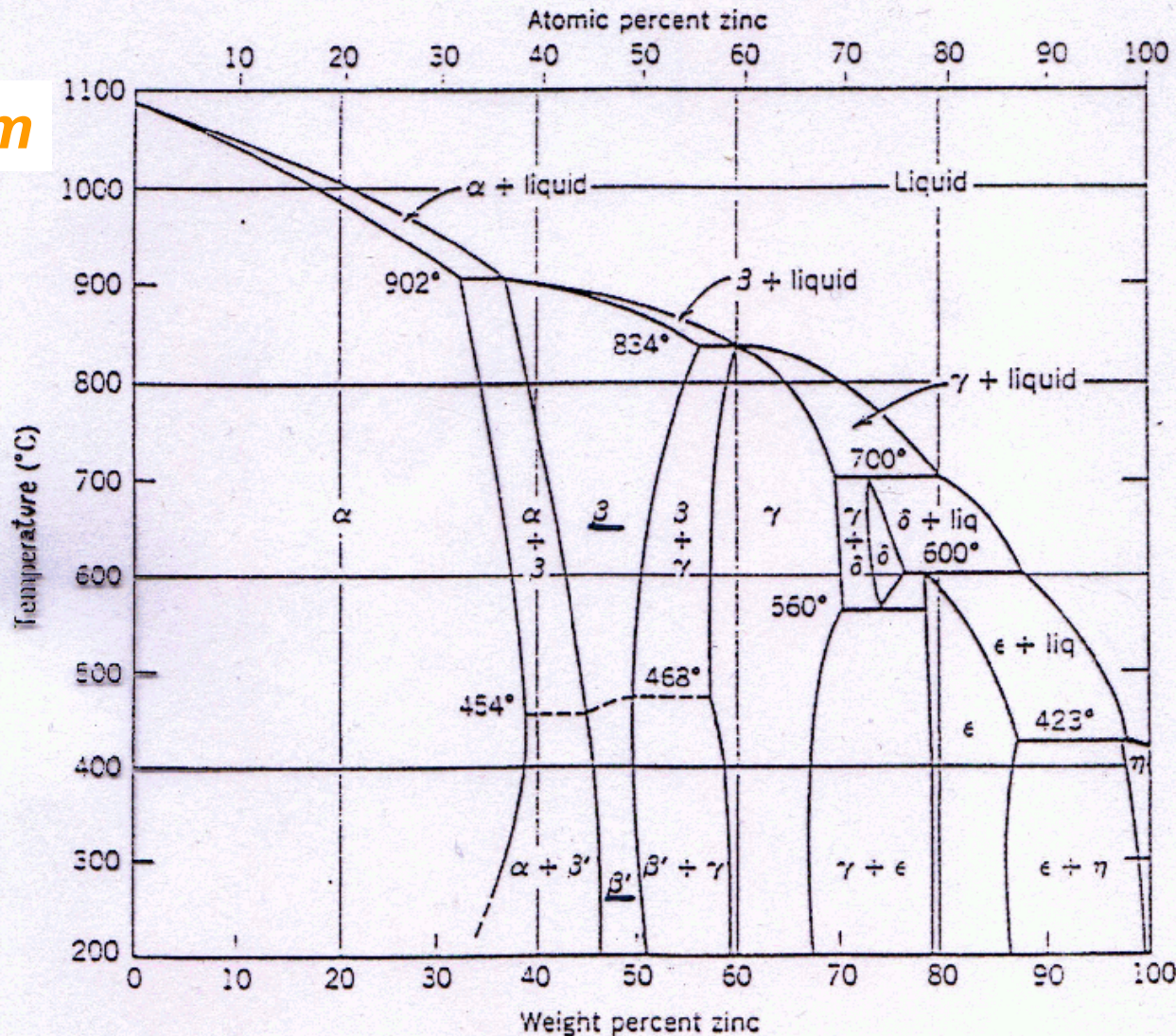
příklady

Vliv sekundárních faktorů:

velikost atomů
mocnoství příměsí
elektrochemický
teplota

Diagram

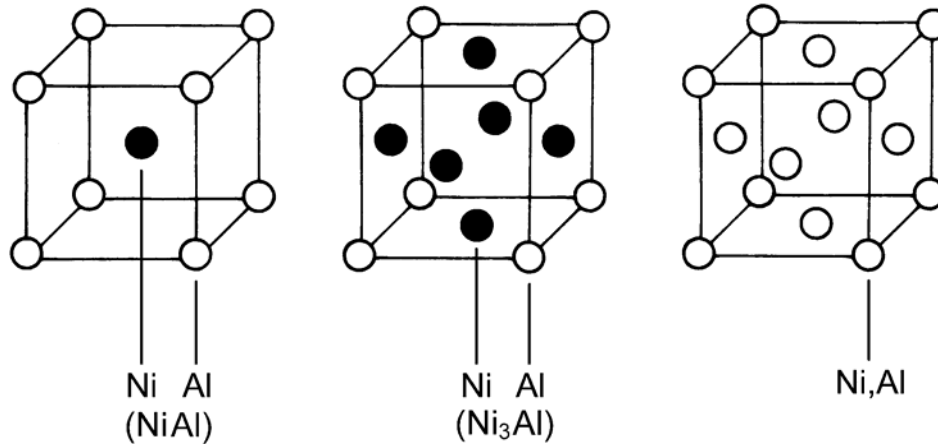
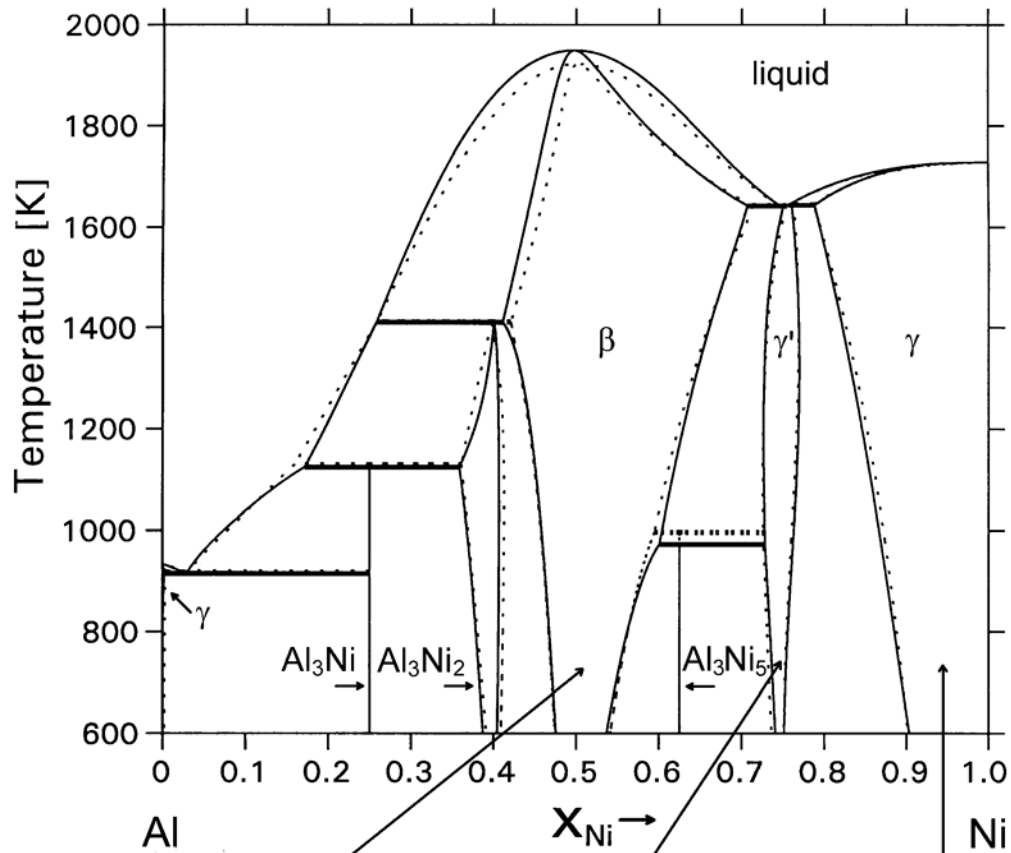
Cu-Zn



Rovnovážný diagram Cu - Zn: α fáze odpovídá fcc; β a β' odpovídají bcc; γ je komplexní elektronová sloučenina Cu_5Zn_8 se složitou krychlovou mřížkou; ϵ a η odpovídají hcp, ale ϵ má poměr c/a kolem 1.56 a η (pro čistý Zn) má c/a = 1.86. β' je uspořádaná fáze, kde většina atomů Cu obsazuje první podmřížku a většina atomů Zn druhou podmřížku, která je včleněna do první podmřížky. β fáze je neuspořádaná, jakékoliv místo může být obsazeno atomem Cu nebo Zn, mnohdy bez respektování, který atom je na sousedícím místě.

Diagram

Al-Ni



Elektronová koncentrace

		$3/2$		21/13	7/4
mosaz β k. pr. c.	mangan β kompl. kub.	h. t. u.		mosaz γ kompl. kub.	mosaz ε h. t. u.
(Cu, Ag nebo Au)Zn		AgZn		(Cu, Ag nebo Au) (Zn nebo Cd) ₈	(Cu, Ag nebo Au) (Zn nebo Cd) ₃
GuBe	(Ag nebo Au) ₃ Al	AgCd			
(Ag nebo Au)Mg	Cu ₅ Si	Ag ₃ Al		Cu ₉ Al ₄	Cu ₃ Sn
(Ag nebo Au)Cd	CoZn ₃	Au ₅ Au		Cu ₃₁ Sn ₈	Cu ₃ Si
(Cu nebo Ag) ₃ Al					Ag ₅ Al ₃
(Cu ₅ Sn nebo Si)				(Fe, Co, Ni, Pd nebo Pt) ₅ Zn ₂₁	
(Fe, Co nebo Ni)Al					

- c) Intersticiální sloučenina
- Faktor velikostní
- mezi předchozími kovy a některými nekovy (C, N, B, H)
 - období intersticiálních roztoků
 - zde: karbidy, nitridy, boridy, hydridy
 - struktura závislá na velikostním faktoru f
 - $f \leq 0,59$ - jednoduchá struktura (krychlová, věsterečná)
 - $f > 0,59$ - složitá struktura díky deformaci zákl. m.

! Krystalová struktura \neq krystalová struktura!
(intersticiální sloučenina) (základní kov)

pravidelné rozmístění atomů přídady ve struktuře

Vlastnosti: - vysoká T_m
- vysoká tvrdost

Příklady: Fe_3C , TiC , VC , WC , Fe_4N , TiN , AlN atd.

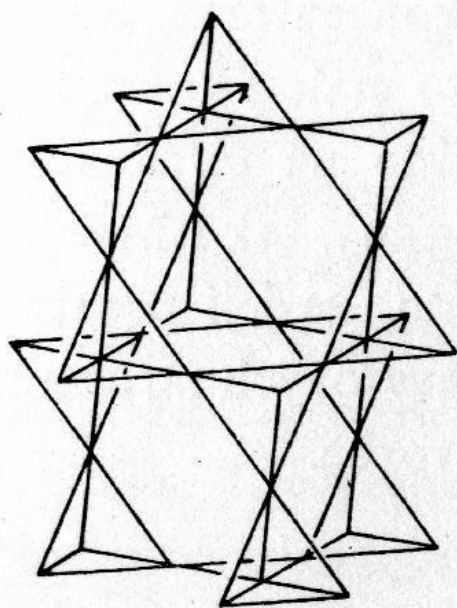
d) Lavesovy fáze

Faktor velikostní

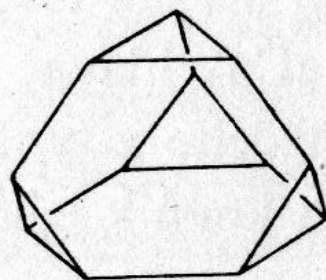
- konstantní složení
- rozdíl ve velikostech atomů asi 20%
 $f = 1,2$
- chemicky příbuzné prvky
- obecně AB_2
(krychlová nebo šesteréčná struktura)

Příklady: $TiCr_2$, $AgBe_2$ a t.d.

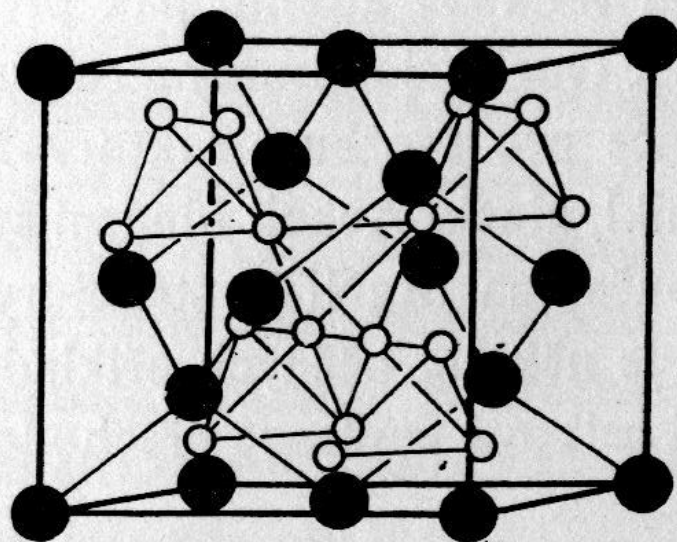
struktury



a



b



● = Mg

○ = Cu

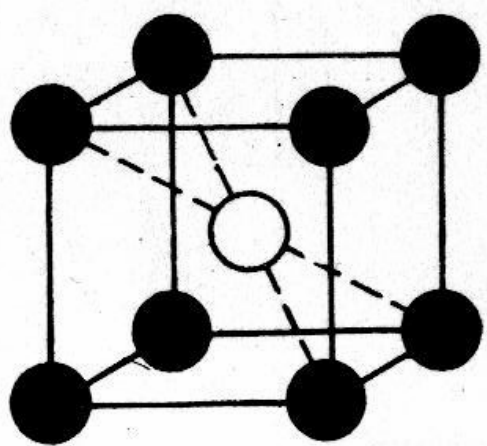
c

Strukturní síť $MgCu_2$. b) Tvar dutiny, do níž se umístí velký atom Mg. c) Úplná struktura $MgCu_2$ (podle Hume-Rothery, W., Raynor, G. V.: Structure of Metals and Alloys).

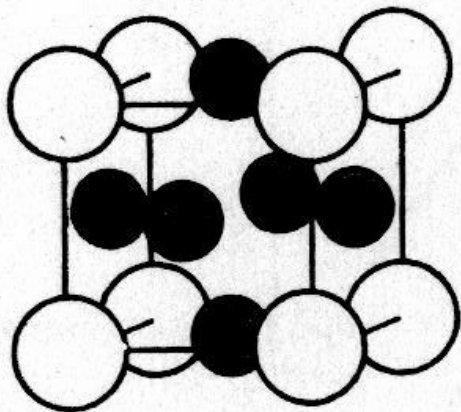
Hyperstruktur

Uspořádané fáze - *hyperstruktury*

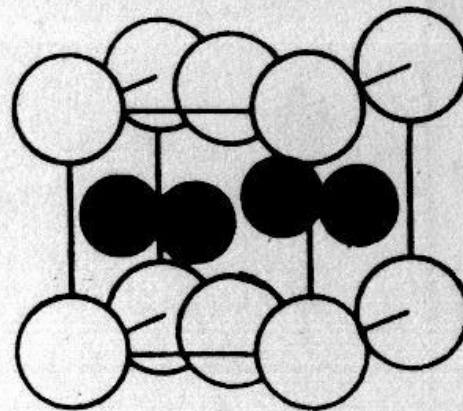
- Struktury s pravidelným uspořádáním atomů v mřížce
- Často výskyt částečně uspořádaných struktur:
výskyt domén (ostrůvky uspořádanosti) při $T \approx T_c$
- Vliv na fyzikální vlastnosti: *specifické teplo*
elektrický odpor
mechanické vlastnosti
magnetické vlastnosti



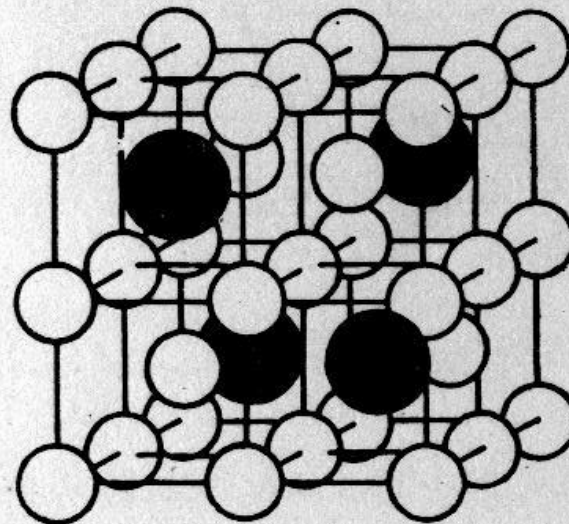
● Cu ○ Zn



● Cu ○ Au



● Cu ○ Au



● Al ○ Fe

Příklady uspořádaných struktur: a) CuZn. b) Cu₃Au. c) CuAu.
d) Fe₃Al.

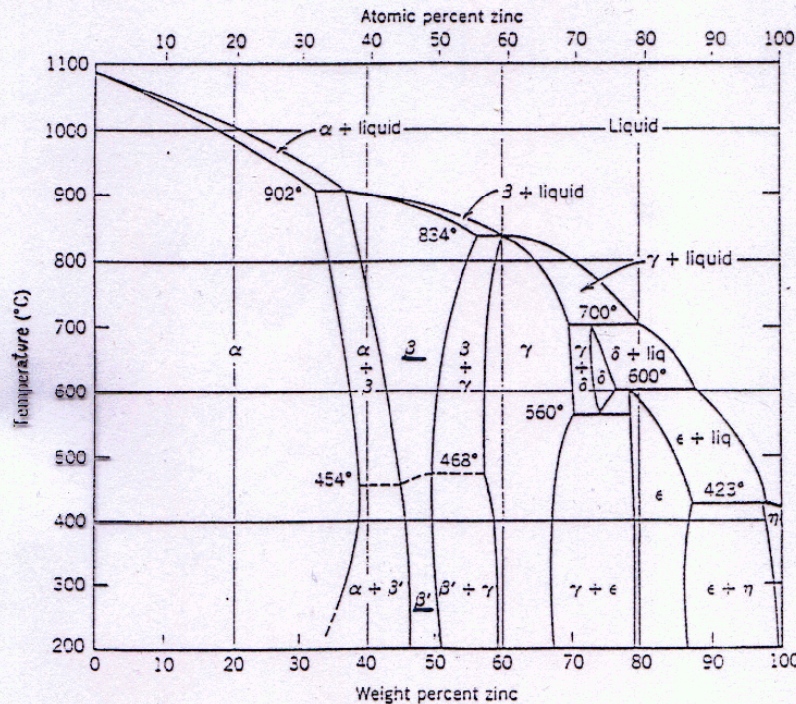
fázový přechod uspořádaná - neuspořádaná

(pozn.: neuspořádaná fáze je při $T > T_{\text{přechod}}$ rovnou lázi) fáze

Klasický příklad: $\beta \leftrightarrow \beta'$ přechod v mosazi (CuZn):

Fázový diagram systému Cu-Zn

β je jednoduchá kubická struktura, Cu a Zn obsazují odpovídající podmřížky, přičemž Cu leží ve střední podmřížce Zn (struktura CrCl). V β jsou atomy rozděleny statisticky v obou podmřížkách, což odpovídá prostorově centrované kubické mřížce s atomy o stř. pořadovém čísle $(Z_{\text{Cu}} + Z_{\text{Zn}})/2$. V RTG rozptýlu od β se objeví dodatečné reflexe, které jsou v prostorově centrované β zakázané \Rightarrow rozlišení β a β'

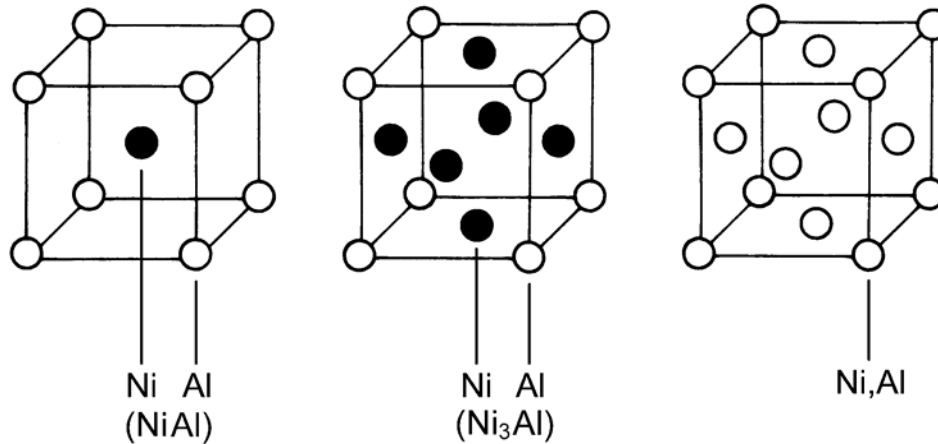
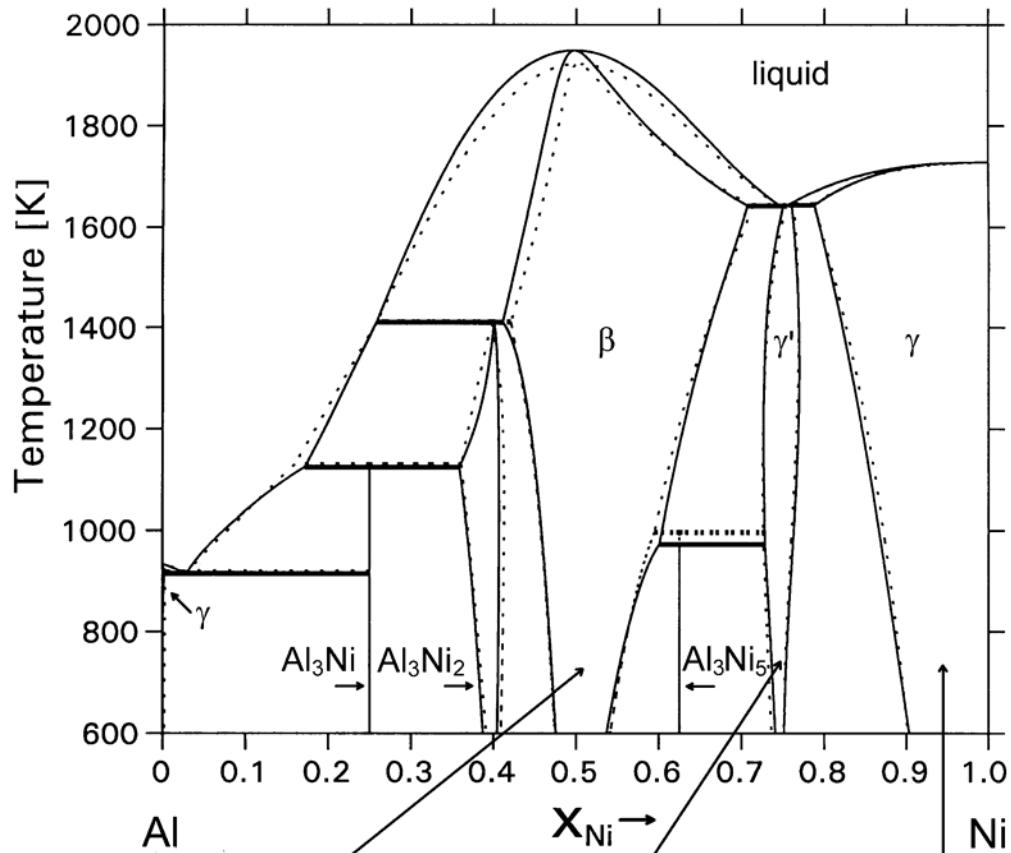


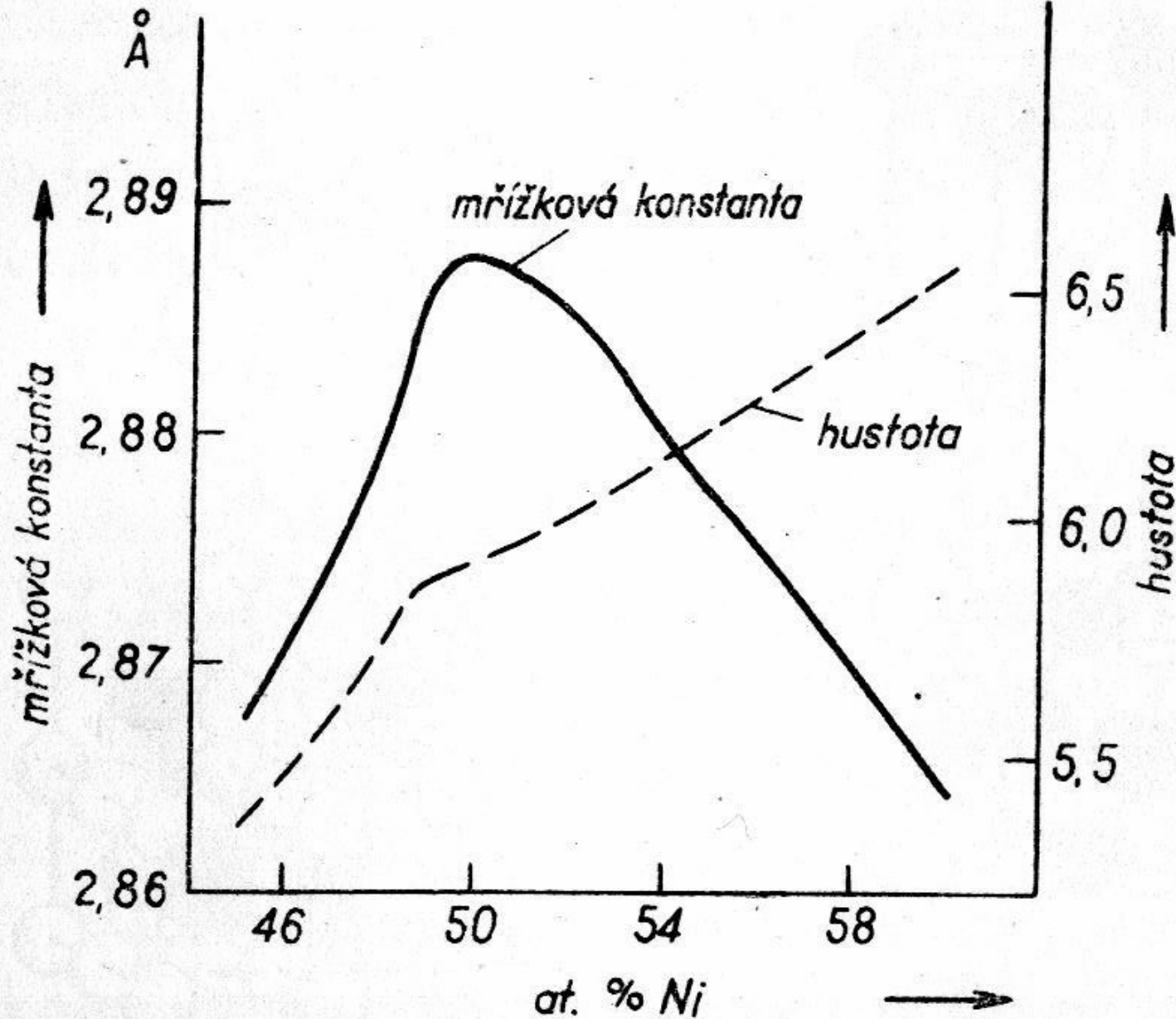
Rovnovázný diagram Cu - Zn: α fáze odpovídá fcc; β a β' odpovídají bcc; γ je komplexní elektronová sloučenina Cu_5Zn_8 se složitou krychlovou mřížkou; ϵ a η odpovídají hcp, ale ϵ má poměr c/a kolem 1.56 a η (pro čistý Zn) má $c/a = 1.86$. β' je uspořádaná fáze, kde většina atomů Cu obsazuje první podmřížku a většina atomů Zn druhou podmřížku, která je včleněna do první podmřížky. β fáze je neuspořádaná, jakékoliv místo může být obsazeno atomem Cu nebo Zn, mnohdy bez respektování, který atom je na sousedícím místě.

další

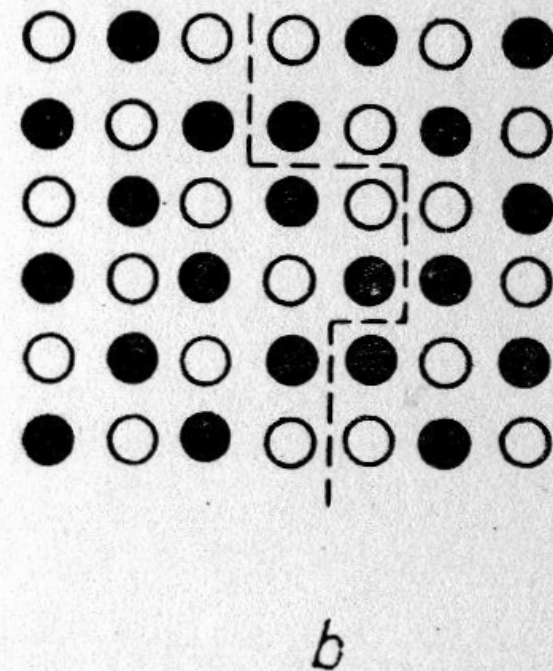
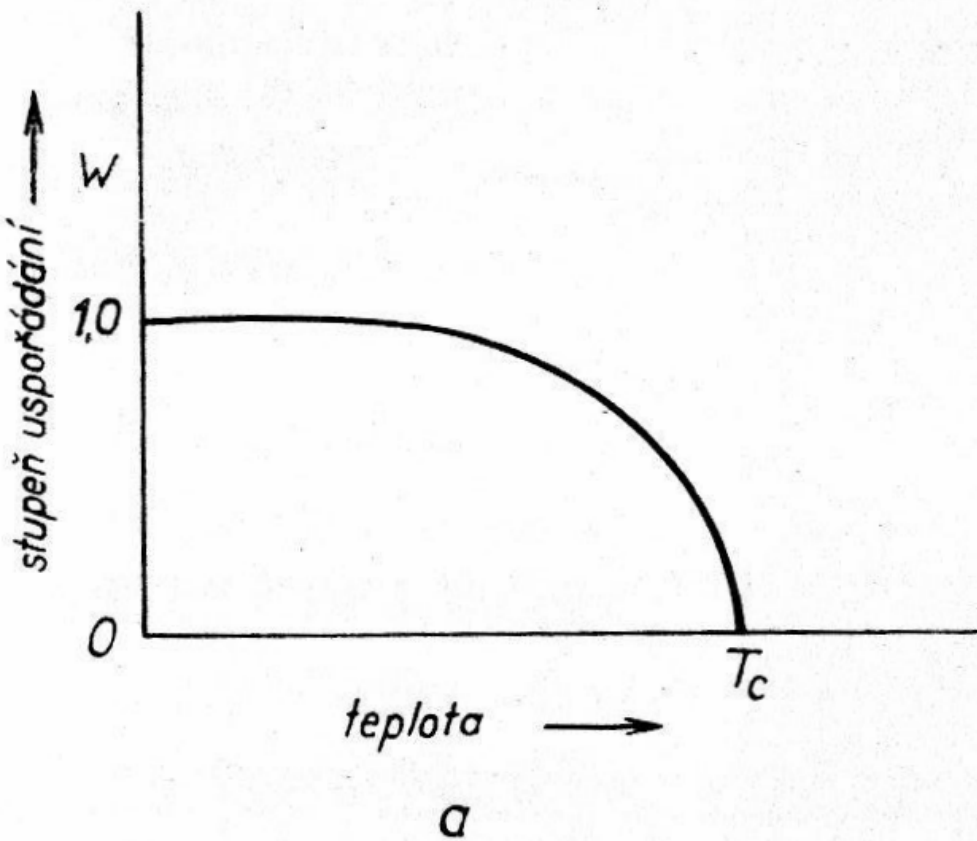
Diagram

Al-Ni

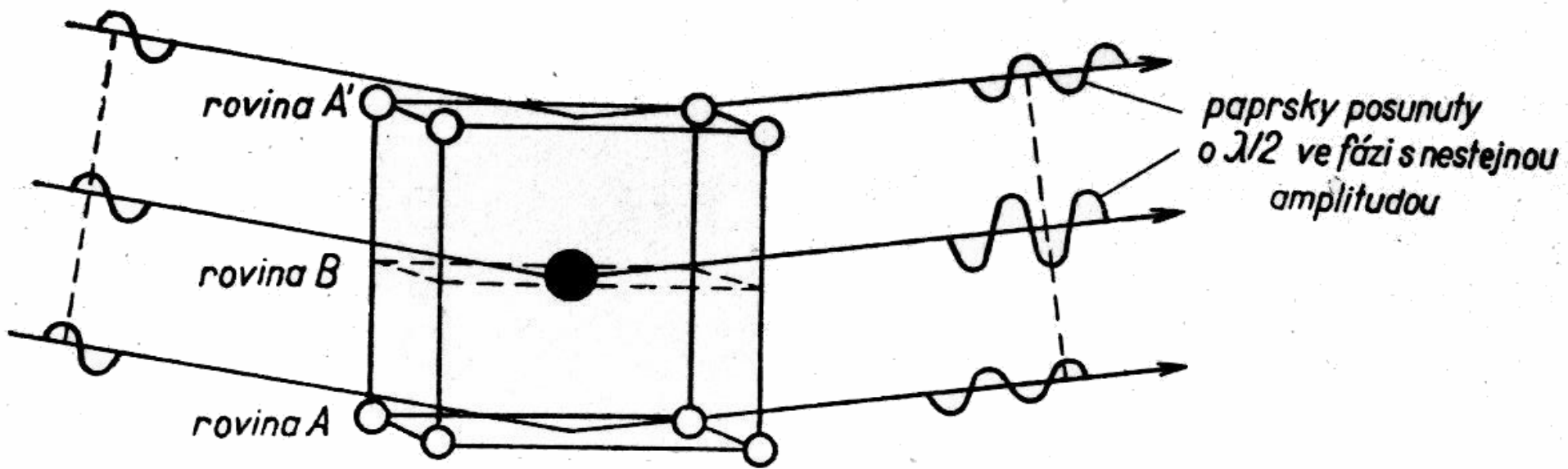




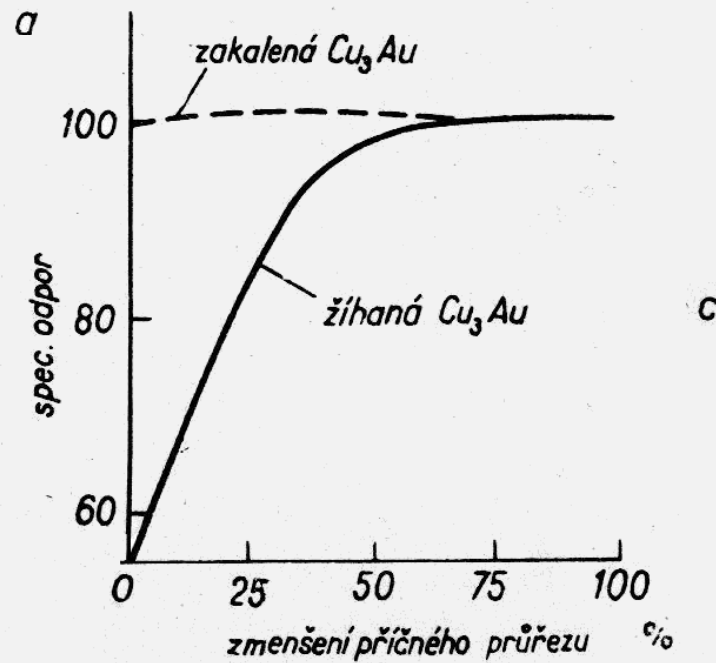
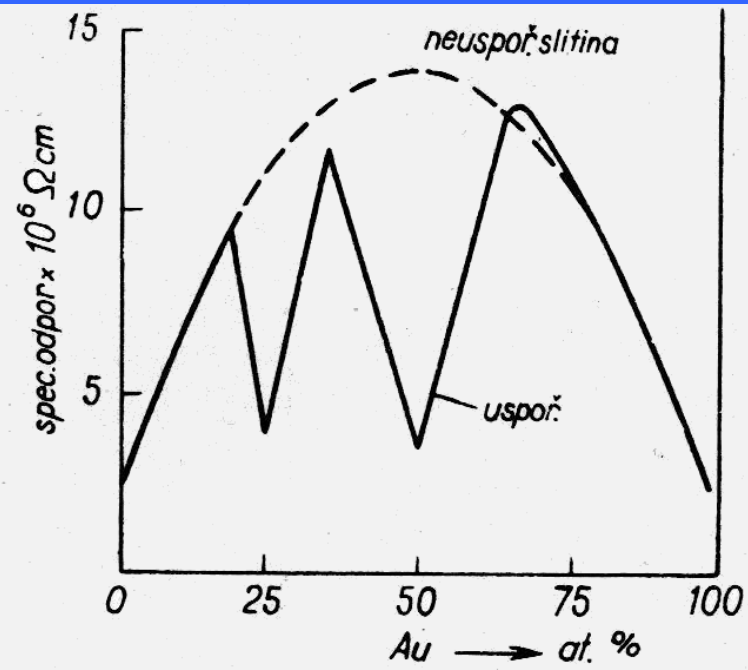
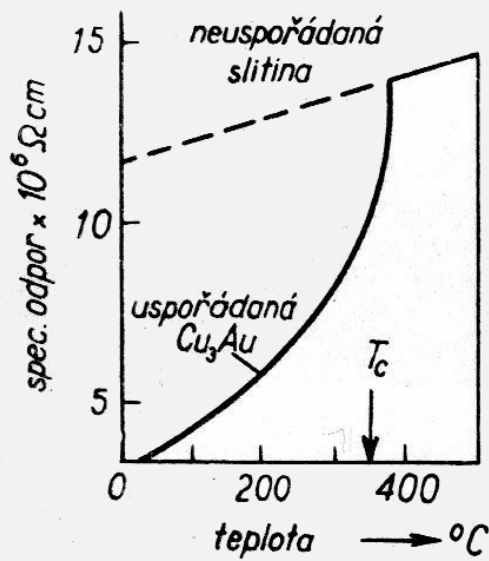
Změna mřížkové konstanty a hustoty v k. pr. c. fázi β NiAl [podle Bradley, Taylor: Proc. Phys. Soc. 159 (1937) 56].



a) Vliv teploty na stupeň uspořádání. b) Antifázové rozhraní mezi doménami.



Vznik slabých reflexí (100) na hyperstruktúře při interferenci difraktovaných paprsků o nestejně amplitudě.



Termodynamický popis kovových soustav

- základní termodynamické pojmy
- klasifikace fázových přechodů

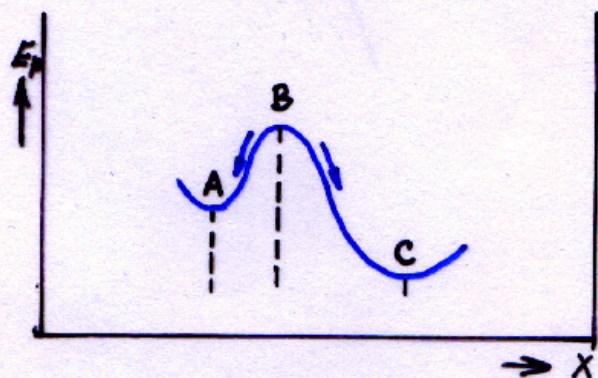
Termodynamický popis kovových soustav

Základní termodynamické pojmy

Termodynamickou rovnováhou myslíme stav, kdy je soustava za daných podmínek (p, T ap.) časově neměnná a tedy stabilní (ložemí, TD vlastnosti). \Rightarrow

\Rightarrow změna intenzivních veličin (p, T, C, μ atd.) musí být dostatečně pomalá (infinitesimální změny), aby byla soustava v každém okamžiku ve stavu TD rovnos.

Pevná látka = při rychlých změnách zaostává rychlost odvěce \Rightarrow
 \Rightarrow soustava v nerovnovážném stavu



- C - stabilní stav - jediný stav soustavy o nejmenší možné energii (absolutní minimum)
- A - metastabilní stav - po dodání energie může přejít soustava přes stav
- B - nestabilní až do stavu stabilního, nebo ji učeho meta-stab. (lokální minimum)

Termodynamické veličiny (lee) \leftrightarrow termodynamická rovnováha

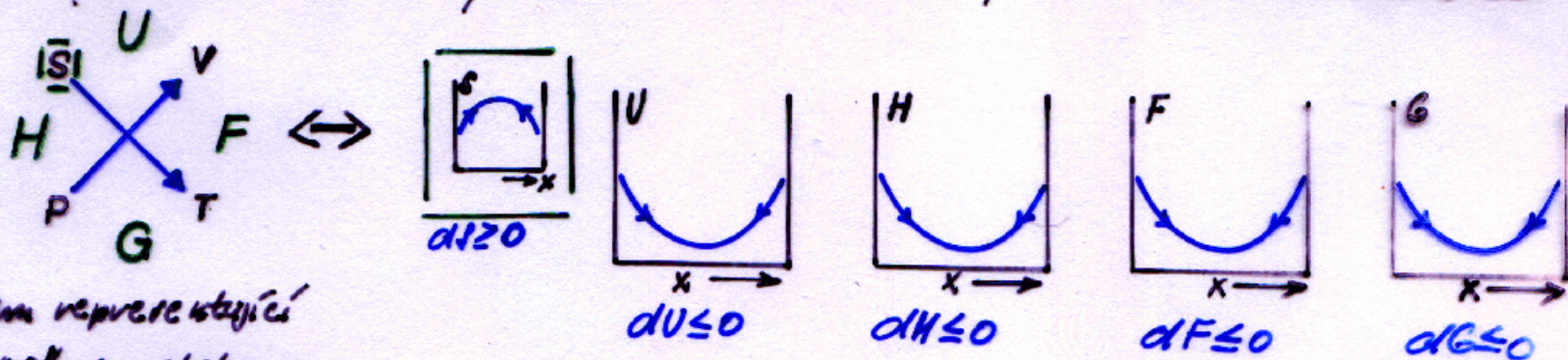


Diagram reprezentující
Maxwellovy vztahy

\Rightarrow kritéria fázových rovnováh může být ^{většinou} ověřeno až Fa G mají realizovatelné podmínky

Gibbsova energie (G) představuje max. práci (neobjemovou), kterou lze získat z procesu při $dp=0$ a $dT=0$

2 kritéria fázové rovnováhy:

- $(dG)_{T,p} \leq 0$ - extenzivní (integrální) - minimum celkové G.en. soustavy
- $\mu_1^1 = \mu_1^2 = \dots = \mu_1^n$ - intenzivní (diferenciální) - rovnost chemických potenciálů ve všech fázích (pro libovolnou složku i)

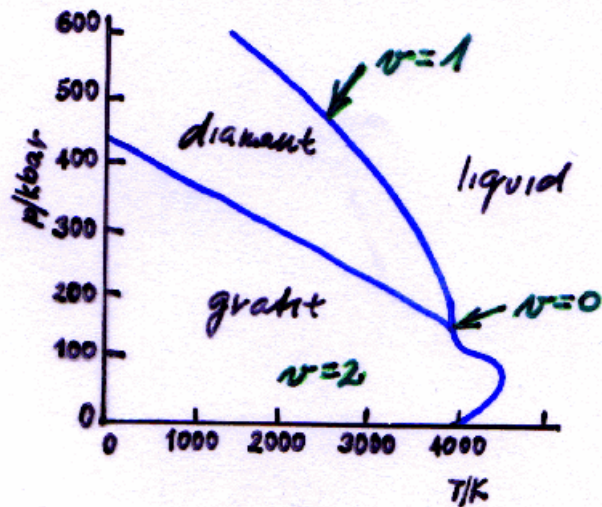
$$[\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j \neq n_i}]$$

Gibbovo fázové pravidlo:

- uzavřený systém
- rovnováha = rovnost intenzivních veličin ve fázích
- soubor proměnných = M (počet složek - 1, p, T) $[(s-1)+2]$
- soubor rovnopodmínek = N (počet fází - 1) $[f-1]$
- počet stupňů volnosti = $\nu = M - N$ $[= s-1+2 - f+1 = s-f+2]$
- u pevných látek se p často vypočítá, ale ne vždy - interstič. rozpuky! (viz. dále)

ν = počet nezávisle proměnných, které lze libovolně měnit, aniž by se porušila rovnováha

př.



- Clapeyronova vce: $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m}$
(pro jakoukoliv fázovou přeměnu)

- pro $l \rightleftharpoons g$ speciální případ -

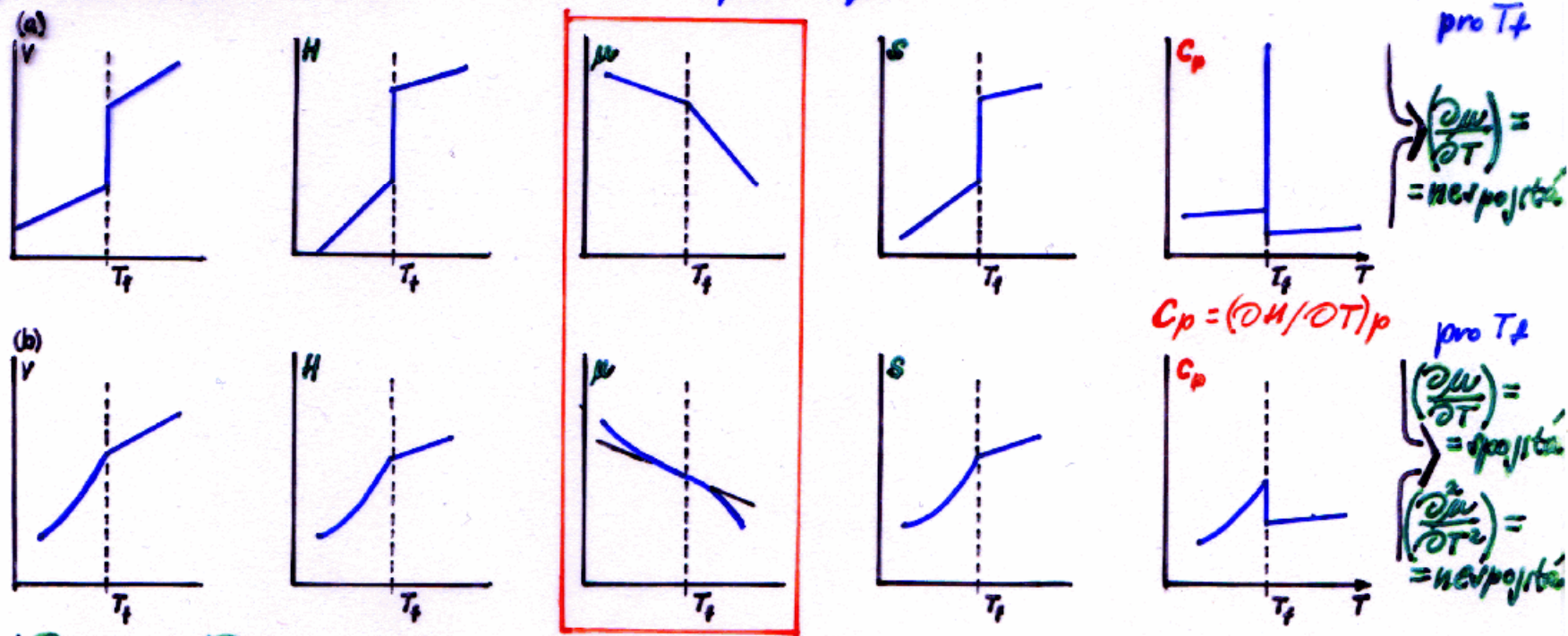
- Clausiova - Clapeyronova
vce: $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{m, vyp}}{RT^2}$

Klasifikace fázových přechodů:

Typů fázových přechodů je mnoho ($s \rightarrow s$, $s \rightarrow l$, vodivý \rightarrow supravodivý ap.).
 Nejlepší je proto globální podívání z hlediska TD vlastností (TD fce).

Ehrentfertova klasifikace: fázové přechody

1. druhu (řádu) - běžné přeměny skupenství
2. druhu (řádu) - změna stupně uspořádanosti



$$\left(\frac{\partial \mu_p}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial p} \right)_T = V_{\beta,m} - V_{\alpha,m} = \Delta V_f$$

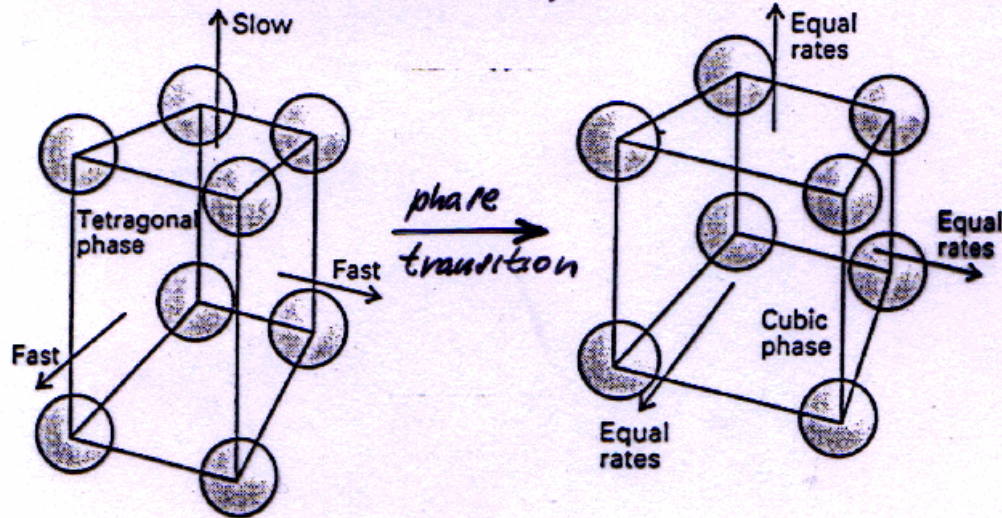
$$\left(\frac{\partial \mu_p}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T} \right)_p = -S_{\beta,m} + S_{\alpha,m} = -\Delta S_f = -\frac{\Delta H_f}{T}$$

} př. pro přechod $\alpha \rightarrow \beta$

- ad a) - energie se při fázové přeměně spotřebovává na tento děj
 namísto zvýšení teploty \Rightarrow
 - tepelná kapacita v bodě fázové přeměny má konečnou hodnotu

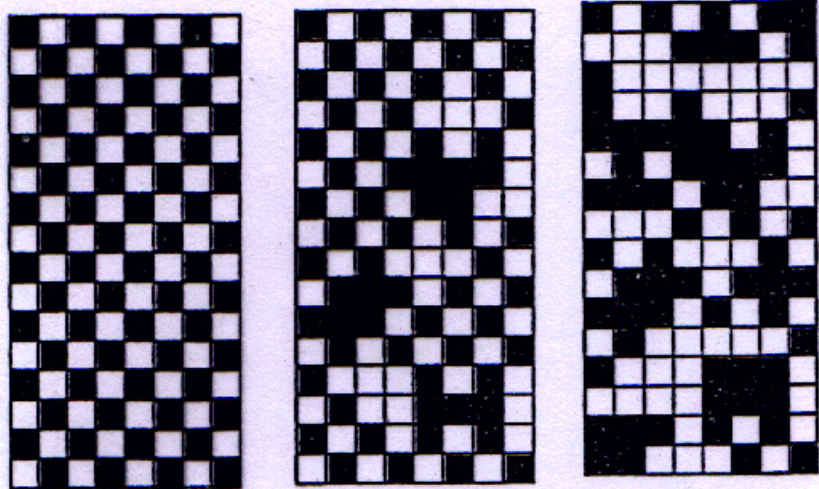
- ad b) - nejsou skokové změny v závislosti TD veličin
 - tepelná kapacita v bodě fázové přeměny má konečnou hodnotu
 - hledisko uspořádání - viz. 2 typické příklady:

■ Změna krystalové symetrie



- se zvyšující teplotou se kratší hrany podléžují rychleji, než delší \rightarrow přeměna na druhou strukturu
- od bodu přeměny v této délce všech hran rovnoměrně
- nedošlo k porušení vaz. vztahů ani objemových \Rightarrow
 \Rightarrow \downarrow se usměrní skokem

■ order-disorder přeměna v β -mosazi (CuZn) (viz. předějí AlNi)



→
přeměna

- při $T=0$ je struktura pravidelně uspořádaná
- se zvyšováním teploty se tvoří otřivky neuspořádanosti, vzájemná výměna sousedů
- tyto útravy rostou a při teplotě přeměny začnou putovat po krystalu za vytvoření zcela neuspořádané struktury \Rightarrow
 \Rightarrow je neuspořádaným státem

- další druhy:
- vodivý \leftrightarrow supravodivý (např. oxidické supravodiče)
 - feromag. \leftrightarrow paramag. (např. kovy)
 - tekutý \leftrightarrow supratekutý (např. He)

atd.