

Struktura kovů

Kovová vazba

Krystalová mříž: v uzlových bodech kationy (pro atom H: $m_{\text{jádro}}:m_{\text{obal}} = 2000:1$),

Mezi kationy: delokalizovaný elektronový plyn, vyplňuje celé kovu těleso. Hmotu udržuje elektrostatická interakce elektrony-kationty.

Elektrony-volně pohyblivé → dobrá el. i tepel. vodivost (teplo: kmitavý pohyb částic látky)

Roviny kationů jsou po sobě volně pohyblivé (pohyb v elektronovém oblaku, vždy stejná situace jako výchozí → tvárnost a tažnost X kovalentní vazba: lokalizovaná mezi jádra vázaných atomů → změna polohy → porušení → křehkost a tvrdost

Pásový model tuhé látky

(Atomový) orbital: oblast pravděpodobného výskytu – část prostoru – popis prostorovou matematickou funkcí ($P = f(x,y,z)$). Zde: Schrödingerova rovnice – funkce hustoty pravděpodobnosti ψ^2 .

Ze dvou orbitalů atomových → dva orbitály molekulové (MO) – lineární kombinace dvou funkcí ψ^2 , dvě řešení – liší se energií – vyšší než původní energi AO – protivazebný, nižší energie - vazebný (podmínka uvolnění energie při vzniku vazby).

Ze tří AO vzniknou tři MO, 4AO→4MO atd.... Z n AO → n MO. Vzdálenost energiových hladin s zmenšuje → energetický pás. Z protivazebných vznikne vodivostní pás, z vazebných vznikne valenční pás. Vodivost: dána možností excitace elektronu do vodivostního pásu. Vzdálenost: nevodiče větší než 3 eV (nelze ani teplotou aktivovat) polovodiče do 3 eV (lze dosáhnout ohřevem), vodič do cca 0,5 eV (za běžných teplot podíl elektronů, které přeskočí do vod. pásu). Kovy: obvykle překryv vodivostního a valenčního pásu (při normálním rozdělení podle Fermi-Dirac funkce za teplot vyšších než 0 K vždy určitý podíl elektronů má energii odpovídající vodivostnímu pásu.)

Komplikace: příspěvek d – orbitalů (s- jsou koule)- směrovost prostorových osmiček, určitá lokalizace elektronových hustot → podíl kovalentnosti. Nejhorší: p-kovy, vys. prot. číslo (např. Sn)

Vlastnosti: elektrická vodivost – MO vyplňují celé těleso – volný pohyb elektronů tělesem vodiče. Klesá s rostoucí teplotou! (elektrony si “zavazují“, tepelné kmity mříže jsou překážkou, narušují energ. pás). Tepelná: snadný přenos tepelných kmitů mříží (fonony)

Tvárnost: z hlediska kvantově mechanického popisu stejný systém před i po posunu rovin → snadnost. Optické vlastnosti: Kovy světlo nepropouští, neboť elektrony z valenčního pásu lze snadno excitovat do vodivostního pásu. Při zpětném přechodu – emise přispívá k lesku. Lesk, odraz: mřížka obsahuje značný počet volných vodivostních elektronů. Ty nemohou nikdy absorbovat energii záření (musely by se pohybovat nadsvětelnou rychlostí), odrážejí však naopak veškeré elektromagnetické záření o $\lambda \geq 200\text{nm}$.

Uspořádání kationů

Model: koule. V rovině: jediná možnost – hexagonální

2. vrstva: nad mezerami, opět hexagonálně, libovolně k 1. vrstvě, výsledek stejný, ale vždy jen nad třemi ze šesti mezer (B nebo C), zde např. nad B.

3. Vrstva – do “mezer“ vrstvy 2, ale buď i) nad mezery C vrstvy 1, nebo ii) přímo nad samotné koule vrstvy 1

i) sekvence vrstev ABCABC... – vznikne mříž typu FCC

ii) sekvence vrstev ABAB... - vznikne mříž typu HCP

FCC – face centered cubic (stěnově centrovaná kubická)

Krychle, v jejichž rozích a uprostřed stěn jsou koule. Na jednu krychli připadá $8 \cdot \frac{1}{8}$ (rohové) a $6 \cdot \frac{1}{2}$ stěnové koule, tj. 4 atomy na základní buňku. Trojice koulí x,y,z (nejbližší sousedi, ale x je z vrstvy 1, y z vrstvy 2 a z z vrstvy 3) tvoří stěnovou úhlopříčku základní krychle.

HCP – hexagonal close packed (nejtěsnější hexagonální směstnání)

Šestiboký hranol, jehož podstavy jsou tvořeny každá sedmi koulemi vrstev A, mezi nimiž jsou tři koule vrstvy B.

BCC – body centered cubic (tělesově centrovaná kubická)

Není nejtěsnější, koule jsou uspořádány v rovinách na půdorysu čtverce. Základní buňce náleží jede atom uvnitř a $8 \cdot \frac{1}{8}$ rohových atomů, celkem tedy 2 atomy.

Indexování rovin a směrů

Konkrétní rovina: (h k l), Typ rovin {h k l} nnn

Konkrétní směr: [h k l], typ směrů <h k l> (závorky!!!)

Millerovy indexy (h,k,l): Převrácená hodnota počtu jednotkových úseků vyřatých rovinou na dané ose.

Souřadnice směru: jako souřadnice vektoru vedeného daným směrem, příp. číselně shodné indexy jako u roviny, k níž je směr (vektor) normálou.

U BCC a FCC není problém.

U HCP – samozřejmě lze indexovat v kartézském systému, ale pro snazší orientaci zavedena 4. osa. Pak: systém hkil. $l = z$, ale h,k,i jsou osy rozdělující základnový šestiúhelník, kladné poloosy svírají úhel 120° . Platí vždy $(h+k) = -i$

Krystalická mřížka je nekonečným opakováním základní buňky ve všech směrech. Ačkoliv výklad je založen na nejtěsnějším uspořádání rovin nejtěsněji uspořádaných koulí, je nejmenším periodicky se opakujícím motivem krychle (FCC,BCC) nebo šestistěn (HCP).

Nehustěji uspořádané roviny a směry (atomy jsou “na dotek“):

FCC –roviny (111), směry [110]

BCC-roviny (110), směry [111]

HCP-roviny (0001 –bazální), směry [11(-2)0]

Polymorfismus kovů

Při změně podmínek (zejména teploty), nebo např.mechanickým působením – změna krystalické struktury. Nejdůležitější:

α -Fe(BCC) \rightarrow 910°C \rightarrow γ -Fe(FCC) \rightarrow cca 1400°C \rightarrow δ -Fe (BCC) \rightarrow 1535°C \rightarrow Fe(l)

nebo: Sn bílý, kovový (β) \rightarrow ochlazení na 11°C \rightarrow šedý, nekovový, stabilní (α), cínový mor.

Rozdělení kovů

A) podle chemických vlastností – Menělejevův systém

B) Podle čistoty – vysoce čisté 5N, 7N, ppm, ppb
- technická čistota – úroveň znečištění 10^{-1} - 10^0 %.
- slitiny (báze, základní kov, legury, nečistoty)

C) průmyslově – 95% slitiny železa (oceli a litiny)
Z ostatních zejména: Cu, Al, dále Pb, Zn, Mg, Sn Zbytek: 0,4%!!! (legury, speciální aplikace)

D) Podle teploty tání:

S nízkou (do 1000°C) T_f : Alk.kovy, K. alk. zemin (kromě Be), Zn (420), Cd, Hg (-39), Sn(232), Pb(328), Sb, Bi, Al (660).

Se střední (1000°C až 1500°C) T_f : Fe(1535), Co, Ni, Mn, Cu (1083)

S vysokou (nad 1500°C) T_f : Cr, Mo, W (3410), Ti, Zr, V, Nb, Ta (2980)

E) Podle krystalové struktury:

- BCC α -Fe, δ -Fe, alkalické kovy, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta
- FCC γ -Fe, Al, Cu, Ni, Sn, Pb, Ag, Au
- HCP Be, Mg, Zn, Cd, kovy vzácných zemin.

Poruchy krystalové mříže

Jakékoliv odchylky od nekonečného opakování základní buňky, tj. i povrch monokrystalu.

-bodové (viz níže)

-čarové (viz níže)

-plošné – hranice zrn a subzrn, povrchy, malouhlové hranice (dislokační stěny)

-prostorové – kavity, praskliny

Bodové poruchy

Vakance, intersticiál, substituce, adice (intersticiální substituent).

Mohou vytvářet kombinace (pár interstice vakance, několikanásobné vakance)

Mají nízkou energii (do 1eV/atom), mohou vznikat tepelnými kmity. Význam: většinou zhoršují vodivost elektrickou i tepelnou (narušení celkového MO, energetických pásů), urychlují difúzi (tzv. vakanční mechanismus) \rightarrow tím i fázové přeměny. Vliv na mechanické vlastnosti – interakce s dislokacemi (viz dále), usnadnění difúzního creepu (tečení).

Čarové poruchy – dislokace

Strukturní chyba podél určité čáry. Konec vsunuté roviny – hranová dislokace. Distorze struktury podél dislokační čáry – šroubová dislokace.

Popis dislokace: Burgersova smyčka, Burgersův vektor. Kolem dislokační čáry vedeme smyčku – začneme ve “zdravé” oblasti (např. 5úseků vpravo, 5 dolů) a zpět stejným počtem kroků – 5 vlevo a 5 nahoru. Úsek, který spojuje koncový a výchozí bod je Burgersův vektor.

Hranová dislokace: ν **b** je kolmý k disl. Čáře, šroubová d.: **b** je rovnoběžný s dislokační čarou.

V okolí dislokací je vysoké mechanické pnutí – energie dislokací je vysoká $\sim Gb^2$ (G je modul pružnosti ve smyku)

např. Cu: h.d. $E \approx 9 \text{ e}^- \text{V/at.}$

š.d. $E \approx 6 \text{ e}^- \text{V/at.}$

Tzn., že nemohou vznikat tepelnými kmity. Vznikají při růstu krystalu a zejména při mechanické deformaci.

Obrovský význam pro mechanické vlastnosti materiálu. Mohou se pohybovat nekonzervativně (jen hranové, takzvané šplhání dislokace, difúzí atomů se vytvoří na dislokaci stupně) a konzervativně – hranové i šroubové, tzv. skluz (ve skutečnosti se opět jedná o vzájemný skluz rovin, následkem je však změna polohy poruchy).

Rychlost pohybu závisí na mechanickém napětí a koncentraci bodových poruch (a tedy teplotě)

Interakce poruch

Vakance-intersticiál \rightarrow dokonalá mříž

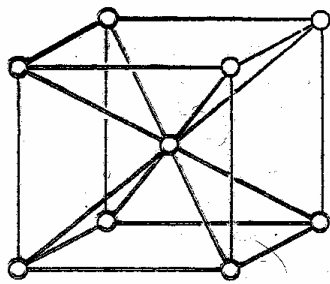
Vakance – adice nebo vakance – substituent \rightarrow pár o značné stabilitě.

Dislokace má napěťové pole, působící na ostatní dislokace. Zejména opačně orientované mohou interagovat za vzniku dokonalé mříže nebo jiných poruch.

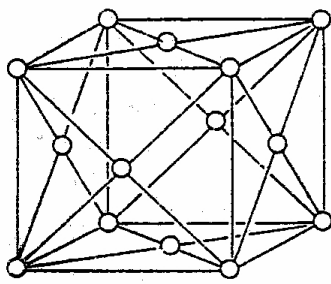
Jsou-li dislokace v různých skluzových systémech (rovinách) a protnou se, vytvoří na sobě stupně a tak zabrání dalšímu pohybu.

Dislokaci je rovněž možno zakotvit bodovými poruchami – narušení mřížky, znesnadnění skluzu – viz úvod o kovové vazbě a tvárnosti.

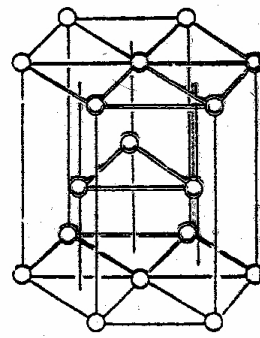
Nepřekonatelnou překážkou pro pohyb dislokace je hranice zrna. Mizí částečně uspořádanost a sousední zrna je odlišně orientováno \rightarrow skluz nemůže pokračovat. Odtud i jeden z mechanismů zpevňování polykrystalických materiálů – hranicemi zrn, tzn., snaha o co nejmenší rozměr zrna.



prostorově centrovaná
kubická



plošně centrovaná
kubická



nejsměstnanější
hexagonální

