

6. ČVRSTE OTOPINE I UREĐENJA

6.1. Uvod

Upoznali smo da se u principu u faznim dijagramima pojavljuju kao faze čisti elementi, čvrste otopine i spojevi. Unutar njih imamo "podgrupe": alotropske faze u čistim metalima, polimorfne faze u spojevima, uređene i neuređene čvrste otopine, stehiometrijske i nestehiometrijske spojeve, koji također mogu biti uređeni, polu uređeni ili potpuno neuređeni ("fully ordered and more or less completely disordered").

Identifikacija pojedinih struktura/faza zahtijeva definiranje i analizu barem po slijedećim točkama:

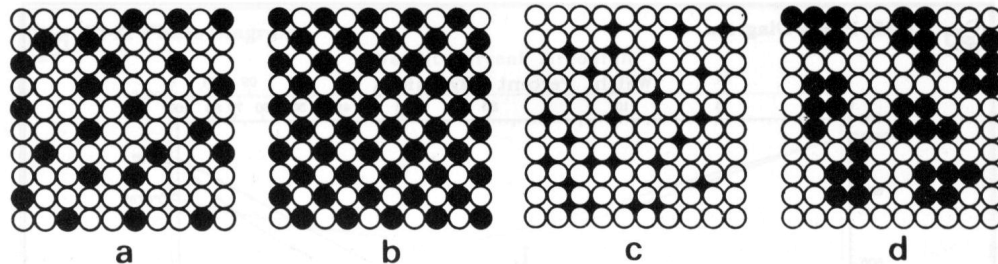
- područje stehiometrije (to se naravno ne odnosi na čiste metale) i ovisnost strukture o temperaturi i tlaku,
- kristalna struktura (kristalni sistem, prostorna grupa, broj atoma po ćeliji i položaji atoma u ćeliji, veličina jedinične ćelije),
- volumetrijske karakteristike (molni volumen, toplinski koeficijent rastezanja, popunjenost),
- karakteristike međuatomske povezanosti (međuatomski razmaci, uređenje dugog doseg, atomski promjeri).

Sve navedene veličine nisu međusobno neovisne. Postoji veliki broj publikacija/knjiga s kompletnim opisom struktura čistih elemenata i spojeva. Kao i u prethodnim poglavljima neće se ulaziti u detalje, već ćemo se zadržati samo na najvažnijim strukturnim svojstvima čvrstih otopina i spojeva (struktura čistih elemenata je razmatrana u pogl. 2.4.3.)

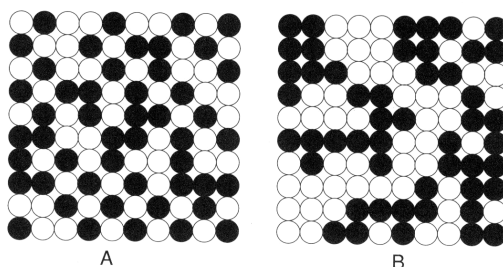
Već smo kod proučavanja faznih dijagrama spomenuli da se čvrsta otopina dobiva kada atomi različitih elemenata u određenom omjeru popunjavaju čvorove iste kristalne rešetke (supstitucijska čvrsta otopina). Vidjeli smo u poglavlju o faznim dijagramima da se mogu pojavljivati, što se tiče topivosti, četiri situacije: nema međusobne topivosti, postoji topivost samo jednog elementa u drugom, elementi su međusobno djelomično topivi, i potpuna topivost. Potpuna topivost je vrlo rijetka i može se očekivati jedino ako elementi u čistom stanju kristaliziraju u istim rešetkama i ako imaju približno jednake atomske polumjere, tako da je očekivana potpuna topivost ispunjena kod FCC metala primjerice kod Cu-Ni (iako samo na visokim temperaturama), ali začuđujuće nije u slučaju Ag-Cu, iako su oba elementa metali i imaju iste kristalne strukture (FCC).

Ako su razlike u veličinama atoma vrlo velike, manji elementi se mogu smjestiti u intersticijske položaje i tada govorimo o intersticijskim čvrstim otopinama. To je obično slučaj otapanja nemetala kao što su B, O, N ili C u rešetki metala. Obje, intersticijska ili supstitucijska čvrsta otopina mogu biti nasumične ("random") (slika 6-1a i c) ili potpuno uređene (slika 7-1b). Između tih krajnosti mogu postojati djelomično uređene čvrste otopine (slika 6-2A i B), a mogu se pojaviti i posebni slučajevi kada se otopljeni atomi grupiraju u nakupine ("clusters") (slika 6-1d). Te nakupine mogu također biti bilo nasumične, bilo uređene ili orijentirane na neki način, čime se stvaraju određene podstrukture unutar čvrste otopine. Potpuno uređena čvrsta otopina često se zove superrešetka.

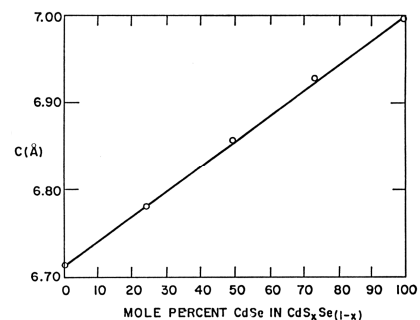
Nasumična čvrsta otopina je idealni slučaj i u praksi se praktički ne ostvaruje. Naime pokusi pokazuju da nikada nije postignuta savršena nasumičnost, i da svaka čvrsta otopina koja se smatra potpuno homogenom na makroskopskom nivou, to obično nije na atomskom nivou. Snižavanjem temperature u principu se povećava uređenost.



Slika 6-1



Slika 6-2



Slika 6-3

6.2. Veličina atoma u čvrstim otopinama

Precizno i točno mjerenje parametara jedinične ćelije elemenata, čvrstih otopina i spojeva dobilo je na vrijednosti, tridesetih godina prošlog stoljeća, nakon široke primjene difrakcije rentgenskih zraka, pogotovo Debye-Scherrerovom metodom, jer se time primjerice moglo:

- sistematski uspoređivati strukturne sličnosti pojedinih struktura,
- povezivati parametre jedinične ćelije čvrstih otopina sa sastavom, elektronskom strukturom, veličinom atoma, lokalnim uređenjem, magnetskim pojavama, i dr.,
- određivati fazne granice u slitinama.

Postoje mnoge monografije gdje su sakupljeni svi dostupni podaci o čvrstim otopinama i strukturama pojedinih faza (primjerice Pearson: *Handbook of lattice spacings*-knjiga postoji na Institutu za fiziku u Zagrebu). Parametri jedinične ćelije aluminija i njegovih binarnih spojeva bili su možda, uslijed niske temperature taljenja kao i drugih svojstava, najviše mjereni, tako da ima najviše podataka o binarnim slitinama s osnovom aluminija.

Vidjeli smo kod razmatranja faznih dijagrama da su neki elementi međusobno potpuno topivi, neki djelomično ili praktički nisu. Tako u sistemu Pb-Cd olovo praktički nije topivo u kadmiju (oko 0.14 at.%) dok je Cd topiv u Pb oko 6at%. To se čini logično, jer su atomi kadmija ($r_{Cd}=0.1567$ nm) dosta manji od olova ($r_{Pb}=0.175$ nm) pa se lakše smještaju u rešetku olova nego obrnuto, jer se u prvom slučaju stvaraju manje elastične deformacije nego u drugom. To je samo jedan od razloga zašto se svojevremeno poklanjala velika pažnja određivanju veličine atoma elemenata u čvrstom stanju.

Također smo u poglavlju 2.4.5. vidjeli kako se određuje radijus atoma u jedno-elementnim strukturama, te se odmah se postavlja pitanje, može li se tako određena veličina primijeniti u spojevima, posebno u čvrstim otopinama. Postavljamo tri pitanja:

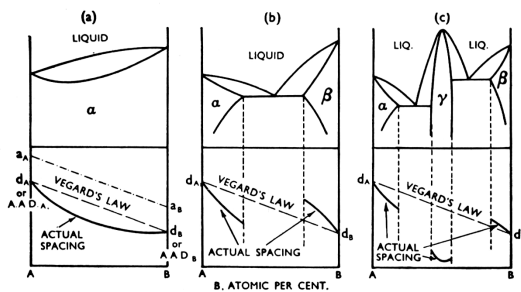
- Koja je stvarna veličina atoma u kristalu čistog elementa i koji je najbolji način za procjenu te vrijednosti?
- Nakon što se odredi veličina atoma u kristalu čistog elementa, koja je najbolja metoda za procjenu veličina atoma u čvrstim otopinama?
- Može li se računski procijeniti veličinu atoma u čvrstim otopinama i spojevima ili je to potrebno posebno mjeriti/određivati za svaki slučaj posebno?

U poglavlju 2.4.5. diskutirali smo pitanje a), dok ćemo sada proširiti diskusiju na pitanja b) i c).

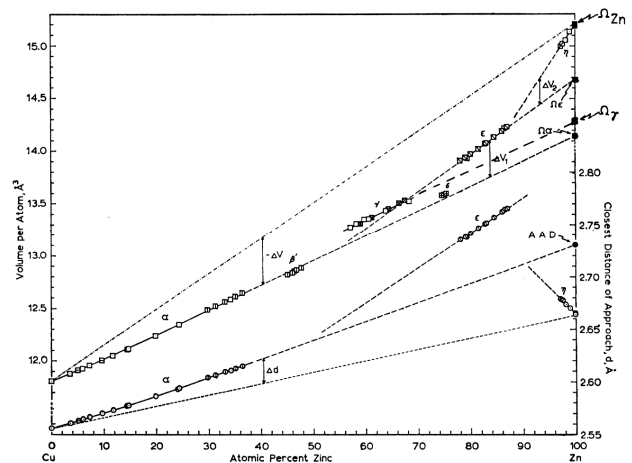
Bez obzira radimo li s parametrom jedinične ćelije, s "najmanjim razmakom između dva najbliža susjeda d " ili prosječnim volumenom, za potpunu topivost trebala bi vrijediti relacija

$$d_{AB} = x d_A + (1-x) d_B$$

To je linearni **Vegardov zakon** (iz 1921.g), koji vrijedi za neke ionske kristale i ponekad se uočava i u nekim drugim spojevima, primjerice u čvrstoj otopini CdS u CdSe (**slika 6-3**), gdje na slici vidimo da parametar c jedinične ćelije raste linearno kako se sumpor zamjenjuje sa selenom. Ako je takav graf poznat za neki sistem, može li se pomoću njega odrediti kemijski sastav spoja (u tom slučaju ni ne mora biti linearan) bez kemijske analize? Praksa pokazuje da za supstitucijske metalne čvrste otopine, a i većinu spojeva, Vegardov zakon praktički nikada nije ispunjen, već se pojavljuju pozitivna ili negativna odstupanja od linearne ovisnosti (**slika 6-4**).



Slika 6-4



Slika 6-5

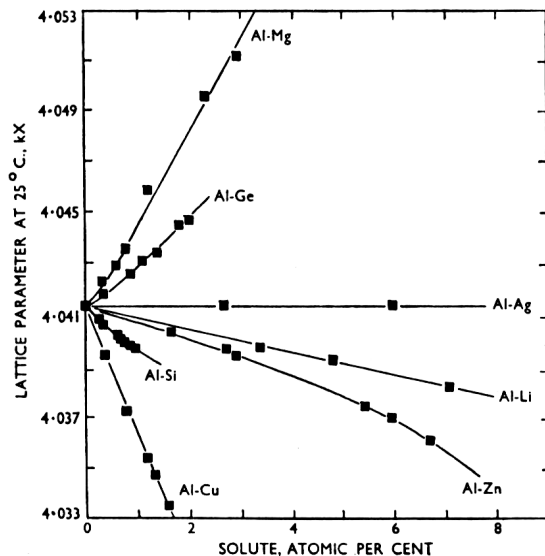
Međutim, ako nam je na neki način jasno što uzeti za d_A i d_B , za primjerice, dva metala tipa cF4-Cu, problemi se javljaju kad imamo primjer metala s velikim omjerom c/a kao što je to Zn. U baznoj ravnini bliski razmak je $d_1 = 0.2665$ nm, između atoma susjednih baznih ravnina $d_2 = 0.2913$ nm, a atomski polumjer iz prosječnog volumena je $r = d_3 = 0.3076$ nm, da bi polumjer preračunat na koordinacijski broj 12 bio $r_{KB} = d_4 = 0.2754$ nm. Smatra se da bi $d_1 = 0.2665$ nm trebao najviše odgovarati "najmanjem razmaku između dva najbliža susjeda" (uslijed t.z. faktora veličine, kojeg ćemo definirati u slijedećem paragrafu). Međutim slitine s cinkom pokazuju da se ponekad parametar jedinične ćelije povećava, odnosno smanjuje, tamo gdje bi se ustvari očekivalo obrnuto, što djeluje dosta zbunjujuće.

Na **slici 6-5** je prikazano ponašanje najbližeg razmaka i srednjeg atomskog volumena Zn i Cu u binarnom spoju Cu-Zn (na sobnoj temperaturi). Uočava se pozitivno odstupanje od Vegardovog zakona za najbliže razmake. Dodavanje manjeg atoma Cu ($r_{Cu}=0.1278$) većem atomu cinka ($r_{Zn}=0.1394$) povećava najbliži razmak, a uočava se negativno odstupanje za srednji atomski volumen.

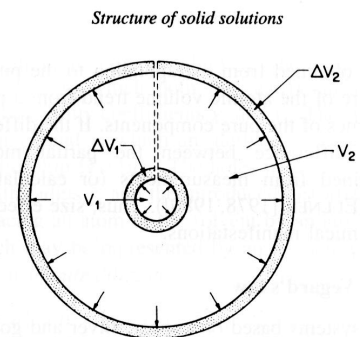
Primjenom srednjeg atomskog volumena mogu se u principu međusobno uspoređivati sve faze, a i odstupanja od pravca su manja za srednji atomski volumen. Prema sugestiji Axona i Hume-Rotherya, u takvim slučajevima se ekstrapolacijom određuju prividni atomski radijus ("apparent atomic diameter"-AAD) odnosno efektivni atomski volumen ("effective atomic volume"). Tako određeni prividni atomski radijus za cink (AAD=0.2788 nm) najbolje odgovara prije spomenutoj atomskom radijusu $d_4 = 0.2754$ nm. Uočava se također da je efektivni atomski volumen cinka u svim fazama manji nego srednji volumen cinka u čistom cinku. No nije jasno što bi onda trebao biti AAD za bakar.

Na **slici 6-6** (na ordinati su jedinice kX, koje su se svoje vrijeme koristile umjesto Ångstrema i otprilike je $kX \approx \text{Å}$) prikazane su promjene parametra jedinične ćelije aluminija s koncentracijom za različite otopljene atome, na sobnoj temperaturi. Kad bismo pokušali unaprijed prema Vegardovom zakonu procijeniti ponašanje parametra jedinične ćelije onda bi se prema **Tablici 2-56** parametar jedinične ćelije za slitine Al-Mg i Al-Li trebao povećavati, za slitine Al-Ge, Al-Si, Al-Zn i Al-Cu bi se morao smanjivati, a za Al-Ag se ne bi trebao mijenjati. Međutim, na slici se uočava da eksperimenti ne potvrđuju predviđeno ponašanje za Al-Li i Al-Ge. Posebno je zanimljiv slučaj za Ge i Si koji imaju otprilike jednaku veličinu atoma, a parametar jedinične ćelije s dodavanjem Ge uočljivo povećava, a sa silicijem smanjuje.

Bilo je puno pokušaja da se objasni odstupanje od Vegardova zakona. Očito ubacivanjem nekog atoma, različite veličine od atoma matrice, dovodi do promjene dimenzija jedinične ćelije, što očito mora uvesti određena naprezanja u rešetku osnovnog elementa. Tom idejom su se bavili mnogi istaknuti fizičari; spomenimo samo dva, J. Friedel (1955.g) i J. D. Eshelby (1956. g.). Eschelby-eva ideja je slijedeća:



Slika 6-6



Slika 6-7

Promatramo elastičnu matricu (kao da je od gume; **slika 6-7**) volumena V_2 iz koje izvadimo element volumena V_1 čime nastaje rupa. Kroz infinitezimalnu cjevčicu-kapilaru uštrcamo neku količinu nestlačive tekućine volumena $V_1 + \Delta V_1$ tako da proširi rupu za volumen ΔV_1 . Oboje, i tekućina i matrica su sada napregnuti te se i matrica mora proširiti za neki iznos ΔV_2 . Dobiva se relacija

$$\Delta V_2 / \Delta V_1 = 3(1-\nu)/(1+\nu),$$

gdje je ν Poissonov omjer. S obzirom da je za većinu metala $\nu = 0.3$ dobiva se za $\Delta V_2 / \Delta V_1$ oko 1.6, što znači da je povećanje volumena matrice veće nego povećanje volumena rupe. Taj model se sada može proširiti na kristalnu rešetku gdje elastičnu matricu zamjenjuje rešetka otapala, a rupu strani atom, koji, ako je veći (povećanje volumena rupe) uzrokuje ekspanziju čitave rešetke. Mjerenja parametara jedinične ćelije su pokazivala dosta dobra slaganja s navedenim modelom, čak se dobiva u tom modelu određena ekspanzija ako se ubacuje manji atom, također u skladu s opažanjima. Neslaganje obično dolazi u slučajevima kada je teško ili skoro nemoguće procijeniti korektno veličinu atoma, kao i činjenice da i drugi faktori, koji nisu uključeni u ovaj model, mogu biti važni (primjerice, razlika u elektronegativnosti i elektronskoj koncentraciji).

Spomenimo također pristup J. Friedela 1955.g. koji je pomoću uzimanja u obzir Poissonovog omjera i modula stlačivosti uspio izračunati odstupanja od Vegardovog zakona. Dobio je dosta dobro slaganje u slučajevima kada su atomi koji su se otapali bili veći od otapala, ali ne i u obrnutom slučaju. Pokušaji i drugih istraživača nisu bili ništa uspješniji.

6.3. Hume-Rotheryeva pravila primarne čvrste topivosti

Bez obzira na napredak u teorijskom pristupu fizici materijala, za sada postojeće teorije nisu sposobne obuhvatiti sve faktore koje znanstvenici čvrstog stanja smatraju važnima za određivanje strukture i ostalih svojstava čvrstih otopina, niti postoje dovoljno dobri modeli kojima bi se moglo izračunati/predvidjeti granice ravnotežne čvrste topivosti i pojavljivanje intermedijarnih faza, zato se i danas često primjenjuju t.z Hume-Rotheryeva pravila (H-R pravila) koje je na temelju proučavanja eksperimentalnih podataka postavio početkom 1954.g. W. Hume-Rothery, koja se i danas pokazuju kao najbolja u procjeni širine i stabilnosti čvrste topivosti. Ta pravila se baziraju na trima općenitim postavkama:

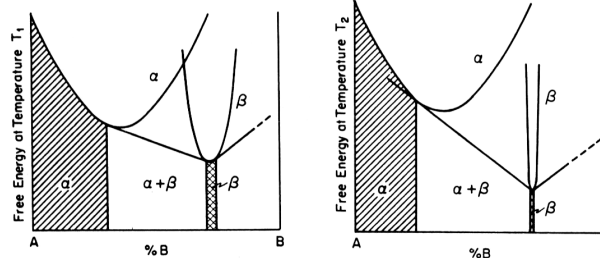
A) faktor veličine atoma ("atomic size factor"): topivost je ograničena ako se atomski radijusi razlikuju za više od 15% $\{[(d_B - d_A)/d_A] \times 100$; gdje su d_A i d_B radijusi atoma},

B) elektronegativni efekt valentnosti ("electronegativity valency effect"): velika razlika u iznosu elektronegativnosti između atoma pogoduje stvaranju stabilnih intermedijarnih faza (>0.4)

C) relativni efekt valentnosti ("relative valency effect"): element manje valentnosti se "lakše" otapa u elementu veće valentnosti, nego obrnuto.

ad A) Ako je razlika u veličini atoma veća od 15%, čvrsta topivost je jako ograničena. To se često zove pravilo 15% i ono je od primarne važnosti za atome koji se razlikuju po volumenu ili u promjeru za više od 15%. Za razlike manje od 15% kaže se da je to pravilo od sekundarne važnosti što se tiče ograničenja primarne čvrste topivosti. J. T. Waber je 1963 g. provjerio to pravilo na 1423 binarna sistema i došao do zaključka da je u 90% slučajeva pravilo bilo ispunjeno. Ako se očekivala mala topivost, mala je i opažana, dok je u slučaju kada se prema tom pravilu mogla očekivati velika topivost, to je bilo ispunjeno u samo 50% slučajeva. Teorijska potvrda ovom pravilu došla je kasnije promatranjem elastične energije naprezanja u čvrstim otopinama.

ad B) Pojava stabilnih spojeva ograničava primarnu čvrstu topivost. Stvaranje tih faza povezano je s kemijskim afinitetom, odnosno što je više jedan atom elektronegativniji a drugi elektropozitivniji. Pravilo se često zove elektrokemijski efekt ("electrochemical effect"). Slikovito je to prikazano na slikama 6-8 i 6-9, gdje je nacrtana hipotetička krivulja slobodne energije za čvrstu topivost i za spoj. Širina osjenčanog područja predstavlja primarnu topivost, i ona postaje uža ako je stabilnost intermedijarne faze veća (manje stehiometrijsko područje).



Slika 6-8

Slika 6-9

ad C) Empiričke studije pokazuju da je u mnogim sistemima najvažniji faktor koji određuje širinu područja topivosti i stabilnost određenih spojeva elektronska koncentracija. To obično označava broj valentnih elektrona po jediničnoj ćeliji uz uvjet da su svi čvorovi popunjeni s atomima. Alternativno, elektronska koncentracija se često uzima kao omjer valentnih elektrona i broja atoma i piše se e/a .

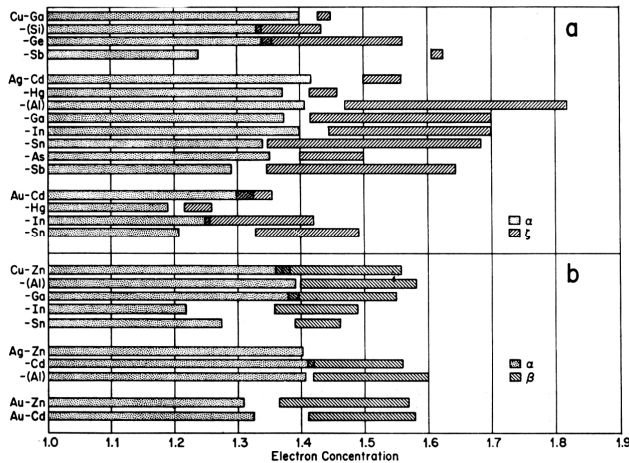
U prvim istraživanjima se također uočilo da je međusobna topivost vezana s valentnošću pojedinog atoma, te je tako čvrsta topivost uvijek veća u slučaju miješanja elementa veće valentnosti u elementu manje valentnosti nego obrnuto. Taj princip se često zove pravilo relativne valentnosti i uočeno je prilikom legiranja monovalentnih metala Cu, Ag i Au s elementima podgrupe B periodičke tablice koji imaju veću valentnost od jedan. Međutim, kako se nije moglo povezati topivost u slučaju legiranja elemenata veće valentnosti od jedan, pravilo se baš nije pokazalo dovoljno općenitim te se kao takvo ne uzima kao pravilo (inače bi to bilo četvrto H-R pravilo).

Proučavanje binarnih sistema na bazi Cu, Ag i Au s mnogobrojnim elementima nedvosmisleno je pokazalo da se primarna čvrsta topivost može povezati s elektronskom koncentracijom. Na slici 6-10 su maksimalne vrijednosti topivosti za tri navedena metala povezane s elektronskom koncentracijom e/a , u slučaju kada je slijedeći stabilan spoj gusto pakirana heksagonska struktura (slika 6-10a) ili BCC struktura (slika 6-10b). Uočava se da slitine na bazi Ag završavaju s maksimalnom topivošću za vrijednost elektronske koncentracije oko $e/a=1.4$, dok za čvrste otopine na bazi Cu postoji dosta široko područje, ali maksimalna vrijednost je ponovo oko $e/a=1.4$. U slučaju slitina na osnovi Au primarna topivost završava negdje između $e/a=1.2$ i $e/a=1.3$.

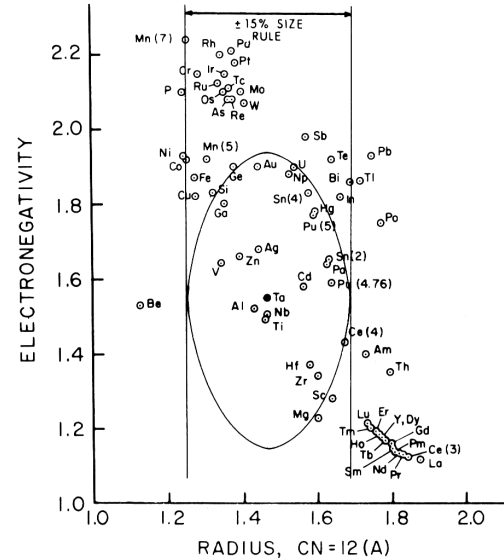
Treba napomenuti da je maksimalna topivost za različite sisteme na različitim temperaturama. Ustvari ovaj graf bi se morao crtati za slučaj apsolutne nule. Međutim činjenica da korelacija postoji, a da se ne gleda na kojoj temperaturi je postignuta maksimalna topivost, ukazuje da elektronski faktor ima dominantan utjecaj čak na visokim temperaturama.

Iako vrijednosti u navedenoj tabeli ne pokazuju striktno određenu vrijednost za e/a na kojoj završava maksimalna topivost, ipak se ne može zanijekati veza između primarne topivosti i elektronske strukture.

1953. su Darken i Gurry predložili da se istovremeno razmatra utjecaj veličine atoma i elektronegativnost. Na grafu gdje su razlike elektronegativnosti stavljene na ordinatu, a veličina atoma (svedena na koordinacijski broj 12) na abscisu, svaki element predstavljen je točkom. Što su točke dvaju elemenata bliže na grafu to je veća vjerojatnost da su međusobno topivi. U tipičnom Darken-Gurry grafu (D-G graf) (primjer na slici 6-11 je za element Ta) međusobna topivost je obično dana za elemente koji su unutar elipse upisane u pravokutnik prema pravilu 15% za efekt veličine. J. W. Waber je ispitivanjem 1455 sistema, za koje su postojali eksperimentalni podaci, za njih 75% utvrdio da se njihova međusobna topivost može predvidjeti D-G grafom.



Slika 6-10



Slika 6-11

Umjesto zaključka spomenimo da sistem Ag-Cu (slika 5-8), koji ispunjava sve H-R uvjete za praktički kompletnu potpunu topivost (ista rešetka cF4-Cu, razlika atomskih radijusa je manja od 15%, elektrokemijski efekt za stvaranje stabilnih faza je zanemarljiv - ustvari ne postoji, elektronska koncentracija jednaka je 1) pokazuje relativno malu topivost s obje strane faznog dijagrama što je do današnjih dana ostalo neobjašnjivo ponašanje.

J. W. Christian, *The Theory of Transformation in Metals and Alloys*, Part I, Pergamon, Amsterdam, 2002

J. P. Mercier, G. Zambelli, W. Kurz, *Introduction to Materials Science*, Elsevier, Paris, 2002

R. W. Cahn and P. Haasen, eds, *Physical Metallurgy Vol. I*, North-Holland, Amsterdam, 1996.

W. F. Hosford, *Materials Science: An Intermediate Text*, Cambridge University Press, Cambridge, 2007.

R. E. Hummel, *Understanding Materials Science*, Springer, Berlin, 1997.

A. R. West: *Basic State Chemistry*, Wiley&Sons, New York, 2002.

W. D. Callister, *Materials Science and Engineering - An Introduction*, Wiley&Sons, New York, 2003.

M. De Graef and M. McHenry, *Structure of Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, 2007.

6.4. Uređenje u čvrstim otopinama (superrešetke)

U dosadašnjim razmatranjima smo uvidjeli da su u principu čvrste otopine uređene na niskim temperaturama i postaju neuređene na povišenim temperaturama. Također smo zaključili da je potpuno nasumična čvrsta otopina idealni slučaj, jer pokusi pokazuju da nikada nije postignuta savršena nasumičnost, i da svaka čvrsta otopina koja izgleda potpuno homogeno na makroskopskom nivou, to obično nije na atomskom nivou. Vidjeli smo u pogl. 5.7. *Termodinamičke osnove faznih dijagrama* da za dva elementa A i B ako je promjena entalpije ΔH_m pozitivna, postoji tendencija da su veze AA i BB atoma jače od veza AB te ima manje veza AB (ili drugim riječima atomi A i B nastoje izbjegavati "blisko susjedstvo") nego što bi ih bilo u nasumičnoj čvrstoj otopini, te je takva situacija povoljna za stvaranje nakupina/klastera. S druge strane, ako je ΔH_m negativno, tendencija stvaranja više veza AB nego što bi ih bilo u nasumičnoj čvrstoj otopini a rezultat je takvo uređenje ("ordering") rešetke koje zovemo superrešetka ("superlattices"). Pojava uređenja je intenzivno proučavana godinama, cijele knjige su posvećene toj pojavi, a mi ćemo se osvrnuti na samo nekoliko karakterističnih detalja.

Uvjeti savršenog uređenja, u kojem su raznovrstni atomi uvijek najbliži susjedi, može se postići samo u savršenim monokristalima jednostavne metalne rešetke i jednostavnih stehiometrijskih omjera kao primjerice AB i AB₃. U realnim kristalima prisustvo raznih nesavršenosti i granica zrna često onemogućuje stvaranje savršenog uređenja. Dodatno, zna se da se uređena čvrsta otopina sastoji od uređenih domena koje mogu biti savršeno uređene unutar sebe, ali su neuređene ako se uspoređuju s drugim domenama. Uređene domene se koji puta zovu antifazne domene i obično je njihov broj poprilično veliki unutar svakog kristalita.

Odstupanje od maksimalnog uređenja također se pojavljuje u čvrstim otopinama čiji sastavi odstupaju od stehiometrijskog sastava. Obično to dovodi do pada temperature uređenja s obje strane idealnog sastava i popraćeno je promjenama drugih veličina kao što je tvrdoća, električna otpornost i drugo.

Ako je međudjelovanje između različitih atoma vrlo jako, kritična temperatura T_c , na kojoj dolazi do neuređenja ("disordening"), može biti iznad temperature taljenja, pa se takve slitine ponašaju kao kemijski spojevi. Ako je interakcija slabija, uređenje nestaje ispod temperature tališta čak za stehiometrijske sastave, primjerice Au-Cu (**slika 5-9**) i Mg-Cd (**slika 5-10**). Taj slučaj je češći nego onaj prvi. No ako su sile uređenja vrlo slabe, što je čest slučaj u primarnim čvrstim otopinama, kritična temperatura može biti vrlo niska pa je praktički uređeno stanje nemoguće dostići, tako da onda govorimo o zamrznutom neuređenom stanju. Mjerenja pokazuju da je energija aktivacije za prijelaz iz uređenog u neuređeno stanje istog reda veličine kao za difuziju, dakle oko 1.5 do 2 eV. Uređenje može biti dugog doseg ili kratkog doseg.

Prvi koji je nagovijestio da bi u slitinama moglo postojati uređenje dugog doseg je bio G. Tammann u 1919. godini upotrijebivši izraz "Überstruktur", što bi se moglo prevesti kao superrešetka. Prve spoznaje o uređenju mogu se naći u radu grupe autora (C. H. Johannson, J.O. Linde, i G. Borelius) iz 1925.g na sistemima Au-Cu, Cu-Pd i Cu-Pt.

6.4.1. Uređenje dugog doseg ("long-range order")

Da bi neka čvrsta otopina za određenu koncentraciju postala uređenom mora postojati veća privlačnost između raznovrsnih nego između istih atoma, pa se mora energija prilikom uređenja smanjiti. Ako s E_{AA} i E_{BB} označimo energije privlačenja istovrstnih atoma, a s E_{AB} raznovrsnih atoma, onda za uvjet uređenja mora vrijediti

$$E_{AB} < \frac{1}{2} (E_{AA} + E_{BB}).$$

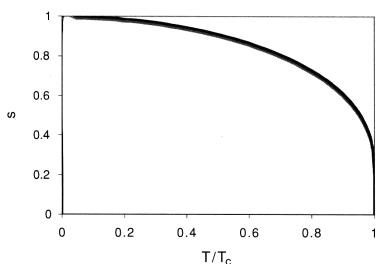
Ako je to ispunjeno za određenu slitinu za stehiometrijski sastav, onda će na nekoj pogodnoj temperaturi struktura postati potpuno uređena. Grijanjem će doći do pomaka atoma na "kriva" mjesta i raspodjela će postajati s vremenom sve više nasumična. Za savršenu uređenost vjerojatnost nalaženja pojedinih atoma na "uređenim" mjestima (npr. za atom A) bit će jedinica. Sa smanjenjem uređenosti ta vjerojatnost se smanjuje.

Uređenje dugog doseg može se opisati pomoću parametra uređenja dugog doseg s koji se definira kao udjel atoma A (f_A), koji zauzimaju prava mjesta, od kojeg se oduzima udjel atoma koji se nalaze na krivim mjestima:

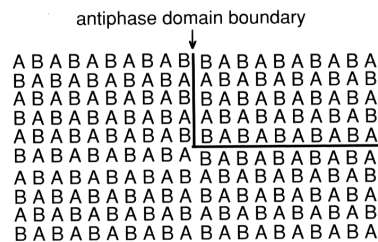
$$s = f_A - (1 - f_A) = 2 f_A - 1$$

Parametar uređenja s može poprimiti vrijednosti od 0 (nasumična otopina) do maksimalno 1 za savršeno uređenu otopinu. Parametar s je jako temperaturno ovisan, može biti 1 na niskim temperaturama, da bi se smanjio na nulu kod neke kritične temperature T_c uređenja odnosno neuređenja, ovisno s koje strane se približavamo kritičnoj temperaturi (**slika 6-12**).

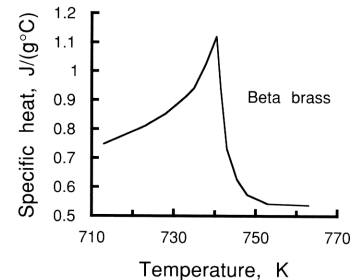
Pogledajmo primjer izračuna parametra s za dvodimenzionalni model u slučaju slitine AB za nekoliko različitih uređenja. Na **slici 6-1b** su svi "bijeli" atomi na "pravom" mjestu, na **slici 6-1a** je njih 35, na **slici 6-2A** njih 30, a na **slici 6-2B** njih 20 na pravom mjestu. Prema gornjoj relaciji uređenje dugog reda s bilo bi redom za slučaj na **slici 6-2b** $s=1$, za slučaj na **slici 6-2a** $s=0.4$, za slučaj na **slici 6-2A** $s=0.2$, a za slučaj na **slici 6-2B** $s=0$, dakle potpuno neuređena čvrsta otopina.



Slika 6-12



Slici 6-13



Slika 6-14

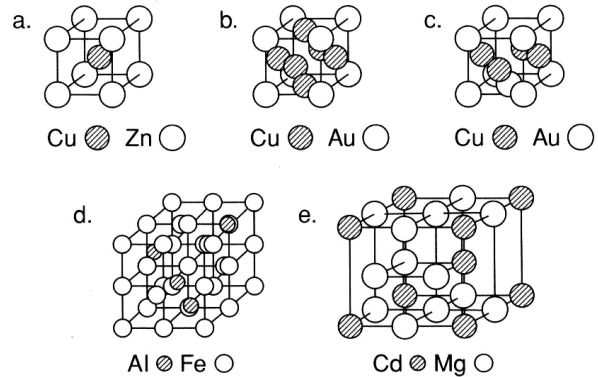
Hlađenjem ispod kritične temperature uređena faza se može stvarati/nukleirati na različitim mjestima unutar kristalita te se stvaraju tzv. domene. Prilikom rasta, domene se susreću i pritom se mogu susresti "izvan faze" (shematski primjer za binarnu slitinu A-B na **slici 6-13**). Tako stvorene granice zovu se antifazne granice, a domene antifazne domene.

Uređenje dugog doseg u nekim binarnim čvrstim otopinama obično se pojavljuje kod kemijskog sastava koji odgovara jednostavnim omjerima A i B atoma (primjerice AB i AB_3). Promjena od neuređenog u uređeno stanje je fazna promjena drugog reda (više o tome kod faznih pretvorbi u poglavlju 8. Kod faznih pretvorbi prvog reda termodinamičke veličine kao entalpija i entropija pokazuju diskontinuirane promjene na temperaturi pretvorbe, dok je za pretvorbe drugog reda karakterističan skok u toplinskom kapacitetu (**slika 6-14** za β -mjed). Uređenje dugog doseg utječe na fizička svojstva, primjerice na električnu otpornost i

granicu elastičnosti (također dislokacije teže prolaze kroz antifazne granice što utječe na mehanička svojstva takvih materijala).

Tipična uređena i neuređena struktura se pojavljuje u sistemu CuZn (**slika 5-13**) za omjer Cu/Zn=1:1 (mjed); uređena β' -CuZn (**slika 6-16b i 6-15a**) razlikuje se od neuređene β -CuZn (**slika 6-16a**) po tome, što

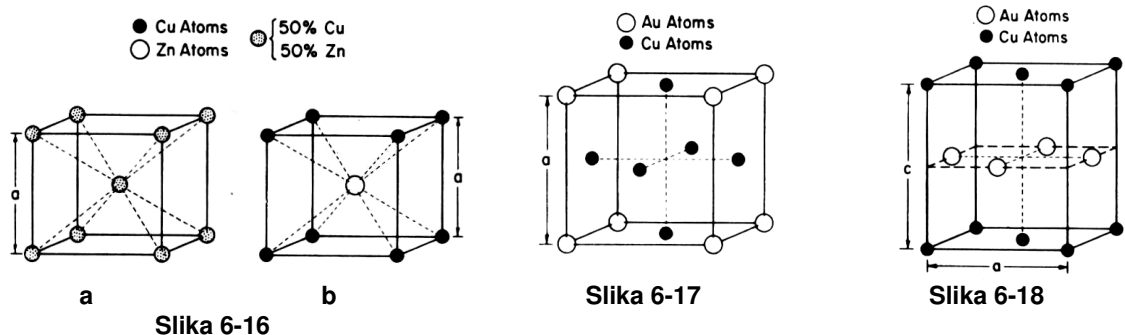
Five common ordered structures:
 (A) $L2_0$ -type CuZn, (B) $L1_2$ -type Cu_3Au ,
 (C) $L1_0$ -type CuAu, (D) DO_3 -type Fe_3Al , and
 (E) DO_{19} -type Mg_3Cd .



Slika 6-15

u slučaju neuređene strukture imamo nasumično razmještene atome u BCC rešetki, dok se u slučaju uređenja atom jednog elementa smještava u prostorno centrirani položaj (tip CsCl rešetke - $L2_0$), te ustvari izgleda kao da svaki element za sebe čini primitivnu kubnu; te dvije rešetke su međusobno pomaknute za pola prostorne dijagonale.

Zanimljiva je slitina Au-Cu (fazni dijagram **slika 5-9**) koja se puno proučavala i smatra se prototipom uređene čvrste otopine zasnovane na FCC strukturi. U slučaju nisko temperaturne Cu_3Au , struktura je kubna ($L1_2$) (**slika 6-15b ili 6-17**), dok je u slučaju CuAu struktura lagano tetragonska (tip $L1_0$) (**slika 6-15c ili 6-18**). Ravnine (002) su naizmjenično popunjene ili samo s atomima Au ili samo s atomima Cu, uslijed čega dolazi do kontrakcije u c smjeru, najvjerojatnije kao posljedica privlačenja atoma susjednih ravnina, tako da dobivamo tetragonsku strukturu s omjerom $c/a=0.92$.



Slika 6-16

Slika 6-17

Slika 6-18

No to vrijedi samo na temperaturama ispod 380°C , te se ta struktura obično označuje kao CuAu I. Na nešto višim temperaturama (između 380 i 410°C) pojavljuje su druga uređena struktura nazvana CuAu II, i modifikacija je strukture CuAu I i rešetka je rompska (**slika 6-19a**). Ona se dobiva tako da se uzme 5 ćelija CuAu I, onda pomakne za $0.5(a+c)$. Takva struktura se označava s Mxb gdje M označava veličinu domene ili period domene (u ovom slučaju $M=5$) i jedinična ćelija je sada $10x$ veća nego u prvom slučaju. Takva superrešetka zove se superrešetka duge periodičnosti ("**long-period superlattice**").

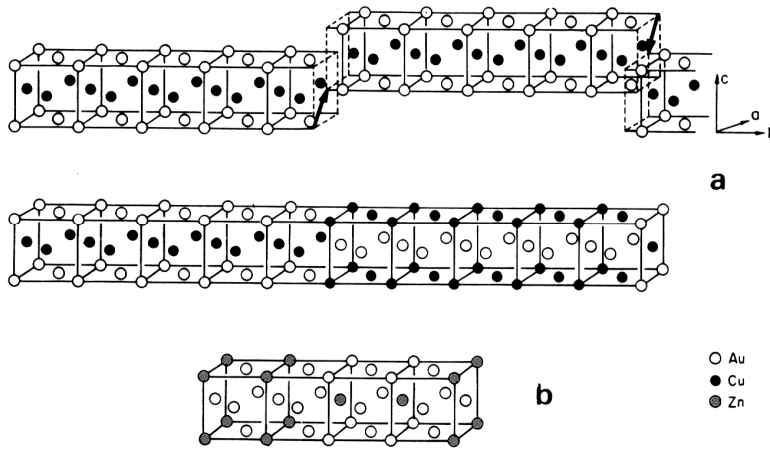
Na slici **slici 6-19b** imamo prikazanu superrešetku u slučaju Au_3Zn koja se bazira na Cu_3Au i sastoji se od 4 FCC rešetke spojene po dvije zajedno međusobno pomaknute za pola dijagonale.

Tip DO_3 strukture se pojavljuje u spoju Fe_3Al i prikazan je na **slici 6-15d** odnosno na **6-20**. Za tu strukturu se može kao osnova smatrati BCC rešetka. Atomi željeza zauzimaju bijele i sive položaje, a aluminij crne položaje.

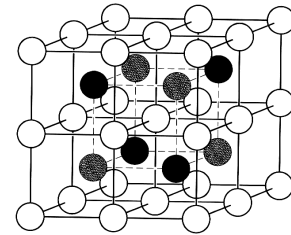
Tip DO_{19} je heksagonske strukture i primjer je faza Mg_3Cd (**slika 6-15e**).

U **Tablici 6-21** je prikazano nekoliko slitina s pripadnim tipovima strukture, objašnjenih uz **sliku 6-15**, kao i pripadni prototipovi.

Otkriće superrešetki zadalo je dosta poteškoće teoriji slitina, jer se nije mogla koristiti uobičajena interakcija između najbližih susjeda, te se trebalo uzimati u obzir interakcije na većim udaljenostima.



Slika 6-19



Slika 6-20

Tablica 6-21

Tip strukture	B2 (L2 ₀)	L1 ₂	L1 ₀	DO ₃	DO ₁₉
Prototip	CsCl	Cu₃Au	CuAu	Fe₃Si	
Slitine	β-CuZn (mjed)	Cu ₃ Au	CuAu	F ₃ Bi	Mg ₃ Cd
	α-FeCo	Au ₃ Cd	Co-Pt	Cu ₃ Sn	Ni ₃ Sn
	AlFe	Co ₃ Al	Fe-Pt	Fe ₃ Al	Cd ₃ Mg
	β-AlNi	Pt ₃ Sn	Cu-Ti	Fe ₃ Be	Ti ₃ Al
	AgMg	Ni ₃ Fe	Cu-Pt	Cu ₃ Al	
	β-NiZn	Pd ₃ Fe	Fe-Pd	Ni ₃ Sb	
	Au-Zn				
	Au-Cd				

6.4.2. Uređenja kratkog doseg ("short-range order")

Čak u odsustvu uređenja dugog uređenja, položaji atoma u supstitucijskim čvrstim otopinama ne moraju biti potpuno nasumični. Ako je privlačenje (veza) između atoma AB veće nego prosječna jakost veze AA i BB, atomi A će se nastojati okružiti atomima B i obratno; to je uređenje dugog doseg. Suprotno, ako je prosječna jakost veze AA i BB veća od veze AB, imamo tendenciju stvaranja klastera ili nakupina. Uređenje kratkog doseg se definira parametrom

$$\sigma = (N_{AB} - N_{ABnasumično}) / (N_{ABmax} - N_{ABnasumično}),$$

gdje N_{AB} znači udjel različitih najbližih susjeda na danoj temperaturi, a $N_{ABnasumično}$ i N_{ABmax} odgovaraju udjelu nejednakih najbližih susjeda u uvjetima maksimalne neuređenosti odnosno uređenosti. Za nasumičnu otopinu $\sigma = 0$, za savršeno uređenu $\sigma = 1$. Negativna vrijednost za σ znači tendenciju stvaranja klastera.

V. Šima, *Order-disorder transformation in materials*, J. Alloys and Comp. 378 (2004) 44-51.

C. S. Barrett and T. B. Massalski, *Structure of Metals*, McGraw-Hill, 1966.

R. W. Cahn and P. Haasen, eds, *Physical Metallurgy Vol. I-III*, North-Holland, Amsterdam, 1996.

M. De Graef and M. McHenry, *Structure of Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, 2007.

H. Mehrer, *Diffusion in Solids*, Springer, 2007.

J. P. Mercier, G. Zambelli, W. Kurz, *Introduction to Materials Science*, Elsevier, Paris, 2002.

6.5. Inkomesurabilne (nesumjerljive) modulirane strukture ("Incommensurate superlattices")

Nesumjerljive modulirane strukture su poznate od 1925.g. i primjer su struktura gdje translacijska simetrija dugog reda zakazuje. Opis moduliranih struktura se bazira na dvije u osnovi različite periodičnosti. Prva je periodičnost osnovne matrice, druga je povezana s valnim vektorom/vektorima prostorne modulacije lokalnih fizičkih veličina ("quantity") kao spin, naboj, zaposjednutost čvorova, atomski pomaci i drugo. Difrakcijska slika modulirane strukture sastoji se od glavnih i satelitskih maksimuma, čiji položaji (u recipročnom prostoru) omogućuju utvrđivanje obje periodičnosti.

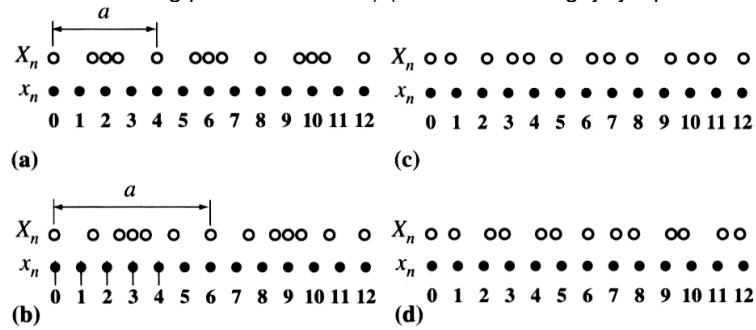
Objasnimo na primjeru jednoatomske linearne rešetke, za koju vrijedi translacijska simetrija $x_n = na$

Zamislamo da smo pomaknuli atome na nova mjesta X_n pomoću relacije

$$X_n = x_n + f \sin\left(\frac{2\pi}{a} q x_n\right) = x_n + f \sin(2\pi n q),$$

gdje je f amplituda modulacije a q opisuje valnu duljinu modulacije. Ako je q racionalni broj veći od nule, nova struktura će također biti periodična ali s većom jediničnom ćelijom. Takva struktura se naziva

komenzurabilna (sumjerljiva) super rešetka ("commensurate superlattice") ili komenzurabilna struktura duge periodičnosti ("commensurate long period structure") (**slike 6-22a i b** gdje je q 1/4 odnosno 1/6 , a f je 1/2).



Slika 6-22

Međutim ako je q iracionalni broj, primjerice $1/\sqrt{2}$, onda struktura prestaje biti periodična u klasičnom smislu već posjeduje kvazi-periodičnost i struktura se zove nekomenzurabilna (nesumjerljiva) superrešetka ("incommensurate superlattice") (**Slike 6-22c i d**, gdje je q $1/\sqrt{2}$, odnosno $1/\sqrt{3}$). Međutim kako je funkcija sinus periodična, ali s iracionalnom periodom, modulirana rešetka je inkomensurabilna s početnom, t.j. parametar jedinične ćelije modulirane strukture nije racionalni višekratnik početne rešetke. Takav tip rešetke stvarno je nađen u nekim materijalima.

V. Šima, *Order-disorder transformation in materials*, J. Alloys and Comp. 378 (2004) 44-51.

M.De Graef and M. McHenry, *Structure of Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, 2007.