محلول جامد (Solid solution)

محلولی است در حالت جامد ، شامل ۲ نوع اتم . سلول اولیه محلول جامد همان سلول اولیه حلال است. محلول جامد یک محلول تک فاز است و از نظر ترکیب یکنواخت یا همگن است.

*** در محلول جامد اتم های حل شونده بطور تصادفی و یکنواخت در حلال پراکنده شده اند پس محلول جامد از نظر ترکیب یکنواخت یا همگن است.**

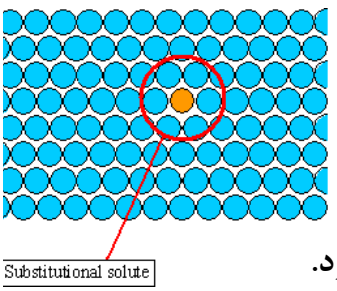
انواع محلول جامد

- **۱- جانشینی**
- **۲- بین نشینی**

1

محلول جامد جانشینی

یک نوع اتم جانشین اتم مادر می شود و بطور تصادفی بعضی از موقعیتها را اشغال می کند. برنج محلول جامد جانشینی مس- روی است (شکل زیر) و، uc آلیاژ مانند مس FCC است. شکل زیر برنج را نشان می دهد و اتم روی جانشین اتم مس شده است.



- **هر اتمی نمی تواند جانشین اتم مادر شود.**

- **طبق قواعد Hume- Rothery ،**

۴ شرط لازم است تا اتمی جانشین اتم مادر شود.

2

قواعد (Hume- Rothery)

- **۱- عامل اندازه اتمی**

اگر اختلاف شعاع اتمی حلال و حل شونده کمتر از ۱۵٪ ± باشد ، محلول جامد جانشینی تشکیل می شود.

اگر اختلاف بیشتر باشد اتم حل شونده باعث تغییر شکل یا اعوجاج شدید شبکه می شود. پس شبکه ترجیح می دهد به جای محلول جانشینی ، آلیاژ با فاز ثانویه تشکیل شود. بنابر این اتم حل شونده یک فاز ثانویه در شبکه تشکیل می دهد.

*** عامل اندازه اتمی باید طبق فرمول زیر محاسبه می شود:**

$$Relative\ size\ factor\ \% = \frac{R_{solvent} - R_{solute}}{R_{solvent}} \times 100 = \frac{R_{\text{حلال}} - R_{\text{حل شونده}}}{R_{\text{حلال}}} \times 100$$

3

- **اگر شعاع حل شونده کوچکتر از حلال بود، راحت تر آن است که از فرمول زیر استفاده شود**

$$Relative\ size\ factor\ \% = \frac{R_{\text{حلال}} - R_{\text{حل شونده}}}{R_{\text{حلال}}} \times 100$$

- **اگر شعاع حل شونده بزرگتر از حلال باشد، برای مثبت شدن فاکتور بهتر آن است که از فرمول زیر استفاده گردد**

$$Relative\ size\ factor\ \% = \frac{R_{\text{شونده حل}} - R_{\text{شونده}}}{R_{\text{حلال}}} \times 100$$

4

☐ * عامل اندازه اتمی شرط لازم برای داشتن حلالیت زیاد است اما شرط کافی نیست. شرط مهم بعدی الکترونگاتیوی است.

☐ ۲- الکترونگاتیوی

اگر اختلاف الکترونگاتیوی زیاد باشد پیوند شیمیایی مانند یونی تشکیل می گردد و یک ترکیب شیمیایی ایجاد می شود. اگر اختلاف الکترونگاتیوی کم باشد پیوند فلزی تشکیل و یک محلول جانشینی بدست می آید[مرجع ۱ پایین صفحه].

✓ * اگر شرط ۳ و ۴ هم برقرار باشد ، بطور کامل یک محلول جانشینی خواهیم داشت.

☐ ۳- نوع u.c

اگر حلال و حل شونده یک نوع **u.c** (مثلا **FCC**) داشته باشند احتمال تشکیل محلول جانشینی بیشتر می شود

1- Physical metallurgy principles, By Abbaschian et al., 2009.

☐ ۴- ظرفیت (Valance)

برای بررسی اثر ظرفیت باید غلظت الکترونی را به صورت زیر محاسبه کرد:

$$n = \frac{No.\ of\ valance\ \ electron}{No.\ of\ atoms} = \frac{\text{تعداد الکترون ظرفیت}}{\text{تعداد اتم ها}}$$

❖ بطور کلی مواد با تغییر n مخالفت میکنند چون تعادل الکتریکی آنها بهم می خورد.

✓ زمان آلیاژسازی چون عنصر حل شونده به اجبار به مذاب فلز پایه اضافه می شود، فلز پایه ترجیح می دهد عناصری با ظرفیت بالاتر را در خود حل کند تا ظرفیت پایین تر. در این حالت n آلیاژ افزایش یابد. بعبارتی اتم حل شونده جانشین اتم مادر شود. البته فلز پایه تا حد حلالیت عنصر حل شونده را در خود حل می کند.

✓ اگر عنصری با ظرفیت پایین تر به مذاب فلز اضافه شود، چون n آلیاژ کم می شود، فلز پایه تنها مقداری جزیی از عنصر حل شونده را در خود حل می کند و یا جانشین اتم مادر شود و بقیه به شکل فاز دوم در ساختار زمینه ظاهر می شود.

- برای تعیین n در حد ۲ اتم محاسبه می کنیم. حالت اول برای فلز خالص و دوم برای زمانی که اتم آلیاژی در کنار اتم مادر یا حلال است

- اگر اتم کلر را به آلومینیم اضافه کنیم n چگونه تغییر می کند؟ ظرفیت آلومینیم ۳ و کلر را ۱ در نظر بگیرید.

$$pure\ Al\ ;\ Al-Al \rightarrow n=\frac{3+3}{1+1}=3$$

$$Cl \rightarrow Al\ ;\ Al-Cl \rightarrow n=\frac{3+2}{1+1}=2$$

$$so \quad n=3 \rightarrow 2$$

7

- برای فلز خالص n همان تعداد الکترون ظرفیت است پس نیازی به محاسبه برای فلز خالص نیست و همان تعداد الکترون ظرفیت را گزارش کنید.

- چون n در این سوال کاهش می یابد، آلومینیم مقداری جزیی کلر را در خود حل می کند و اگر کلر بیشتر باشد به شکل فاز دوم در آلومینیم ظاهر می شود.

8

مثال

آیا مس- نیکل محلول جانشینی می دهد؟

R(Cu)=0.128nm, R(Ni) = 0.125nm,

both fcc, electronegativity 1.9 and 1.8

Valance: Cu=+1 , Ni=+2

- **چهار شرط Hume- Rothery باید بررسی شود. چون اول نام مس و بعد نیکل آمده است، بنابر این مس حلال و نیکل حل شونده است.**

- **۱- عامل اندازه اتمی: چون اندازه کمتر از ۱۵٪ است پس مهم ترین شرط برقرار است**

$$Relative\ size\ factor\ \% = \frac{R_{\text{حلال}} - R_{\text{حل شونده}}}{R_{\text{حلال}}} \times 100 = \frac{\mathbf{0.128 - 0.125}}{\mathbf{0.128}} \times \mathbf{100} = \mathbf{2.3} < \mathbf{15\%}$$

9

- **۲- اختلاف الکترونگاتیوی: چون اختلاف کمتر از ۰/۷ است پس احتمال تشکیل محلول جانشینی بیشترمی شود.**

اختلاف الکترونگاتیوی = 1.9-1.8=0.1

- **۳- هر دو FCC هستند مجددا احتمال تشکیل محلول جانشینی افزایش می یابد.**

- **۴- فلز مس با ظرفیت ۱ تمایل به حل کردن فلز نیکل با ظرفیت بالاتر را دارد.**

- **پس چهار شرط Hume- Rothery برقرار شد.**

- **بنابر این مس و نیکل به هر نسبتی در هم حل می شوند و آلیاژهای محلول جامد جانشینی را ایجاد می کنند یا طیف وسیعی از آلیاژهای محلول جانشینی تولید می شوند یا تمام آلیاژهای زیر آلیاژ محلول جانشینی هستند (تعداد ۹۸ آلیاژ) .**

99Cu-1Ni , 98Cu-2Ni , ….. , 2Cu-98Ni , 1Cu-99Ni

10

مثال

آیا آلومینیم- سیلیسیم محلول جانشینی می دهد؟

R(Al)=0.143 nm , R(Si) = 0.117 nm ,

Al: fcc , Si: Diamond structure

Electronegativity: Al = 1.6 , Si= 1.9

Valance: Al=+3 , Si=+4

- **الف- درصد عامل اندازه اتمی**

$$atomic\ size\ factor\% = \frac{R_{solvent} - R_{solute}}{R_{solvent}} \times 100 = \frac{0.143 - 0.117}{0.143} \times 100 = 18.18 > 15\%$$

شرط اول برقرار نیست ولی باید شرط های بعد را هم بررسی کرد و پاسخ داد.

11

- **ب- سلول اولیه آلومینیم fcc و سلول اولیه سیلیسیم الماسی است. پس این شرط هم برقرار نیست.**

- **ج- اختلاف الکترونگاتیوی کم است. پس احتمال محلول جانشینی وجود دارد.**

- **د- آلومینیم ظرفیت ۳ دارد و می تواند عنصری با ظرفیت بالاتر را در خود حل کند. پس مقداری سیلیسیم می تواند جانشین آلومینیم شود.**

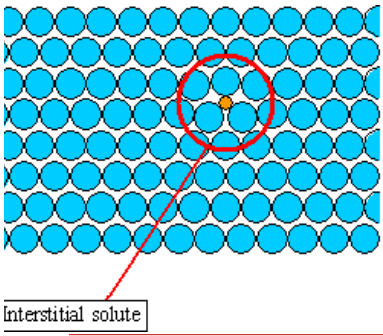
- **بنابر این چون تمام شرط ها بطور کامل برقرار نیست (شرط های مهم ۱ و ۲ برقرار نیست)، نتیجه می گیریم آلومینیم- سیلیسیم بطور جزیی محلول جانشینی می دهد و به عبارتی سیلیسیم بطور جزیی در آلومینیم حل می شود. بنابر این ترکیب های محدودی از این آلیاژ به شکل جانشینی خواهد بود مثلا دو آلیاژ زیر جانشینی هستند:**

98 $Al - 2Si$ **,** $97Al - 3Si$

12

محلول جامد بین نشینی

اتم ناخالصی کوچک (R<1Å)، اکسیژن، نیتروژن، هیدروژن، کربن و بور (B) وارد فلز پایه ، بطور تصادفی بعضی از موقعیت های بین نشینی اشغال



- **فولاد محلول بین نشینی آهن- کربن**

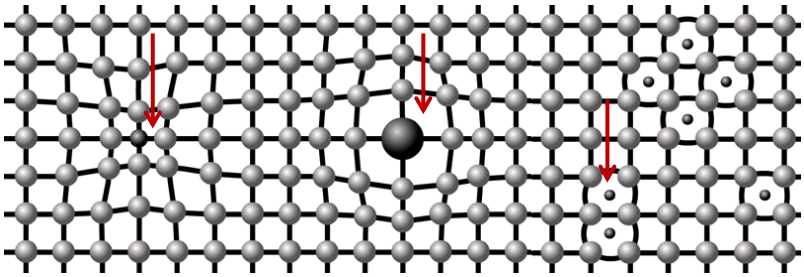
13

- **اندازه اتم ناخالصی بزرگتر از موقعیت بین اتمی ، باعث تغییر شکل شبکه در اطراف ناخالصی ، پس حداکثر غلظت ناخالصی کمتر از ۱۰٪**

- **حداکثر غلظت کربن در آهن ۲٪**

14

در شکل زیر اتم های جانشینی بزرگتر و کوچکتر و اتم بین نشینی مشخص شده اند



15

نقص خطی: نابجایی (Dislocation)

نابجایی عیب یک بعدی است و در مواد بلوری وجود دارد.

❋ انواع نابجایی

- ☐ **۱- لبه ای (Edge dis.)**
- ☐ **۲- پیچی (Screw dis.)**
- ☐ **۳- مختلط (Mixed dis.)**

منابع تولید نابجایی

عبارتند از: انجماد ، تغییر شکل پلاستیک ، عدم تطابق اتمی بخاطر ناخالصی، تنش های حرارتی حاصل از سریع سرد کردن و تغییر یا دگرگونی فازی مانند:
$at\ T > 910\ ℃,\quad iron,\quad \alpha \rightarrow \gamma$

✓ **نکته مهم: همیشه سه عیب، جای خالی، ناخالصی و نابجایی درون فلزات وجود دارد.**

16

برای هر نابجایی ۲ مشخصه خط نابجایی و بردار برگر تعریف می شود.

بردار برگر

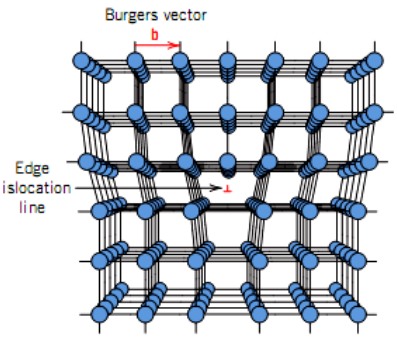
- **مقدار یا دامنه و جهت اعوجاج شبکه ناشی از یک نابجایی را بردار برگر نامند (Burgers vector) است و در شکل با علامت قراردادی b نمایش می دهند.**

- ✓ ***نکته مهم: همیشه بردار برگر را با یک بردار در شکل ترسیم می کنند و بزرگی بردار رسم شده به اندازه فاصله بین دو صفحه اتمی مجاور است.**

17

نابجایی لبه ای

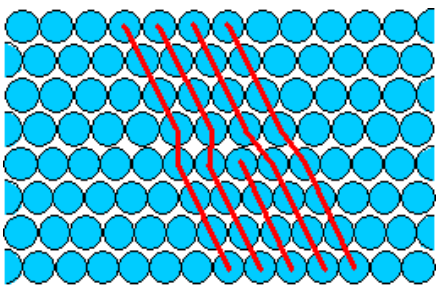
- **اگر درون بلور نیم صفحه اتمی اضافی باشد، لبه نیم صفحه را خط نابجایی لبه ای (Edge dislocation line) یا نابجایی لبه ای نامند.**
- **علامت قراردادی این نابجایی به صورت $\perp \ or \ T$ است. شکل زیر حضور یک نابجایی لبه ای را نشان می دهد.**



- ✓ ***نکته مهم: بردار برگر (b) در نابجایی لبه ای عمود بر خط نابجایی است.**

18

- ✓ ❋ **نکته مهم: هر وقت نابجایی درون بلور باشد، تا شعاعی از آن صفحات اتمی دچار تغییر شکل می شوند. بعبارتی می توان فرض کرد درون بلور ایده آل، نیم صفحه با فشار وارد شبکه شده است و تا شعاعی از آن شبکه تحت تغییر شکل فشاری است و در جای که نیم صفحه نیست تا شعاعی شبکه تحت تغییر شکل کششی است.**



19