

Materiałoznawstwo i korozja

Metale i korozja: metale, cz. 1

Dr hab. inż. Leszek Niedzicki, prof. PW

Dr inż. Marta Kasprzyk

Sprawy organizacyjne

- 15 godzin wykładu
- Egzamin zerowy na ostatnim wykładzie
- Prowadzący:

dr hab. inż. Leszek Niedzicki

Wydział Chemiczny, Gmach Chemii (Noakowskiego 3), p. 346
(metody kontaktu i terminy konsultacji są na stronie www)

telefon: 22 234 7421

email: leszek.niedzicki@pw.edu.pl

strona: lniedzicki.ch.pw.edu.pl

2

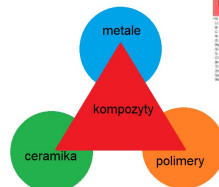
Literatura

Książki polecane, ale nieobowiązkowe. Polecane dla uzupełnienia wiedzy, powtórzenia materiału, wyjaśnienia teorii w inny sposób. Do zaliczenia wystarczy opanowanie wiedzy przedstawionej na wykładach.

- Wstęp do inżynierii materiałowej, M. Blicharski
- Inżynieria materiałowa STAL, M. Blicharski
- Korozja materiałów, J. Baszkiewicz, M. Kamiński

Typy materiałów

- Polimery
- Ceramika
- Metale



Charakterystyka materiałów - właściwości

Materiały	Skład chemiczny	Wiązania chemiczne	Gęstość
Metaliczne	- czyste pierwiastki - ich stopy	metaliczne	duża
Ceramiczne	- związki chemiczne	kowalencyjne, jonowe	średnia
Polimerowe	- związki wielkocząsteczkowe	kowalencyjne, van der Waalsa (wtórne)	mała

Charakterystyka materiałów - właściwości

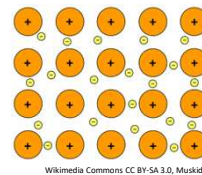
Materiały	Struktura	Plastyczność	Odporność korozyjna
Metaliczne	- krystaliczna - amorficzna	duża	mała
Ceramiczne	- krystaliczna - amorficzna	mała (bardzo kruche)	bardzo duża
Polimerowe	- amorficzna (niekiedy z małym stopniem krystaliczności np. w PEO)	bardzo duża	dość duża

Charakterystyka materiałów - właściwości

Materiały	Przewodnictwo elektryczne i ciepłe	Żaroodporność
Metaliczne	duże	średnia
Ceramiczne	małe	bardzo duża
Polimerowe	małe	mała

Stan metaliczny – wiązania metaliczne

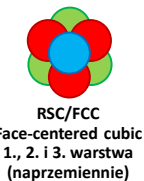
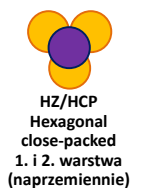
W stanie metalicznym dochodzi do uwspólnienia elektronów. Wszystkie atomy biorące udział w takim wiązaniu są jakby kationami (oddają elektron) i w ramach grupy atomów elektrony przepływają swobodnie.



Stąd tak dobre przewodnictwo elektronowe i ciepłe. Atomy-rdzenie wykazują uporządkowanie dalekiego zasięgu w strukturach krystalicznych (większość układów). W materiałach amorficznych zmusza się układ do braku uporządkowania dalekiego zasięgu

Ułożenie atomów metalu w przestrzeni

Bardzo często atomy w metalach o strukturze krystalicznej dążą do jak najgęstszego upakowania. Stąd możliwa jest np. struktura heksagonalna zwarta (HZ/HCP) zwarta lub regularna ściennie centrowana (RSC/FCC). Można ją sobie wyobrazić jako ułożenie kulek o tej samej średnicy, w najbardziej upakowany sposób. W płaszczyźnie każdy atom jest otoczony przez sześć innych atomów. Taka struktura jest charakterystyczna np. dla czystego krystalicznego cynku.



Charakterystyczne właściwości metali

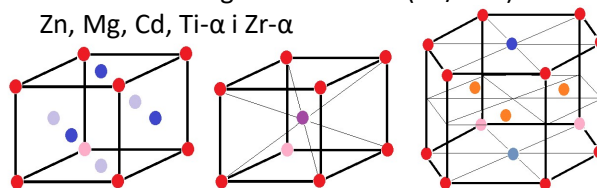
- Wysoka wytrzymałość i plastyczność – możliwość przemieszczania węzłów sieci (są kowalne)
- Wysokie przewodnictwo elektronowe i ciepłe
- Dodatni temperaturowy współczynnik rezystancji (gdy $T \uparrow$, to $R \uparrow$) – wynika to z coraz większych ruchów atomów-rdzeni, zaczynają drgać. Wykorzystanie -> np. żarniki
- Nieprzeźroczystość i połysk metaliczny – możliwość wykonania lustra
- Rozpuszczalność w kwasach

Klasyfikacja metali

- właściwości chemiczne: **alkaliczne, ziem alkalicznych, przejściowe (ziem rzadkich), wewnątrzprzejściowe**
- stan skupienia: ciekłe (Hg i Ga), stałe (reszta)
- gęstość: lekkie ($< 4,5 \text{ g/cm}^3$ - Ti)-> Li, Mg, Al, Sc
ciężkie ($> 4,5 \text{ g/cm}^3$ - Ti)-> np. Os - $22,6 \text{ g/cm}^3$
- temperatura topnienia:
łatwotopliwe ($< 700^\circ\text{C}$) – np. Sn, Cd, Pb, Mg, Al
trudnotopliwe ($700-2000^\circ\text{C}$) – np. Ag, Cu, Au, Ni, Fe, Pt, Zr
b. trudnotopliwe ($> 2000^\circ\text{C}$) – np. Mo, Ta, W
- skład chemiczny:
żelazne: Fe + jego stopy
nieżelazne: reszta

Struktura krystaliczna metali

- struktura regularna ściennie centrowana (RSC/FCC): Cu, Al, Ni, Fe- γ , Ag, Au, Pb
- struktura regularna przestrzennie centrowana (RPC/BCC): Mo, W, V, Nb, Fe- α , Cr- α
- struktura heksagonalna zwarta (HZ/HCP): Zn, Mg, Cd, Ti- α i Zr- α



Struktura krystaliczna metali

Współczynnik wypełnienia (W_w), w poszczególnych typach struktur:

RSC $\rightarrow W_w = 74\%$

RPC $\rightarrow W_w = 68\%$

HZ $\rightarrow W_w = 74\%$

Metale mają możliwość tworzenia alotropów, w zależności od warunków. Przykładowo:

$\alpha\text{-Ti (HZ)} \xrightarrow{880^\circ\text{C}} \beta\text{-Ti (RPC)}$

$\alpha\text{-Zr (HZ)} \xrightarrow{865^\circ\text{C}} \beta\text{-Zr (RPC)}$

$\alpha\text{-Fe (RPC)} \xrightarrow{910^\circ\text{C}} \gamma\text{-Fe (RSC)} \xrightarrow{1400^\circ\text{C}} \alpha'\text{-Fe (RPC)}$

(w tym ostatnim przypadku wielkość komórki krystalograficznej jest większa w α' , w stosunku do α)



„Choroba cynowa”

$\alpha\text{-Sn (regularna)} \xrightarrow{13^\circ\text{C}} \beta\text{-Sn (tetrag.)} \xrightarrow{161^\circ\text{C}} \gamma\text{-Sn (romb.)}$
cyna szara cyna biała

Właściwości

Cyna biała jest odporna na korozję i ma kolor srebrzystobiały.

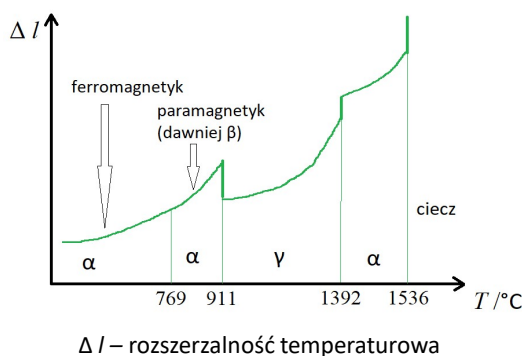
Jest materiałem kowalnym, ciągliwym.

$\alpha\text{-Sn}$ ma gęstość $5,85 \text{ g/cm}^3$, a $\beta\text{-Sn}$ ma gęstość $7,3 \text{ g/cm}^3$

To powoduje, że przy przejściu z formy β do α , następuje zauważalna zmiana objętości. Materiał staje się kruchy i rozpada się (powstaje szary proszek).

Co ciekawe, stop cyny z ołowiem (np. 1:1) nie ulega chorobie cynowej i jest często wykorzystywany jako materiał do lutowania.

Przemiany alotropowe żelaza



Ściskanie ciał stałych i cieczy

Diagramy fazowe pokazują efekty ściskania ciał stałych. Wprawdzie efekt jest ten znacznie mniejszy od tego dla gazów, jednak jest on mierzalny. Rozróżniamy trzy współczynniki termoelastyczne:

- **Izobaryczny współczynnik rozszerzalności cieplnej (α)**
(najbardziej znany ze względu na praktyczne wykorzystanie w budownictwie, rozwieszaniu kabli energetycznych i kolejowych przewodów trakcyjnych)
 $\alpha(T-T_0) = \ln(V/V_0)$;
- **Izotermiczny współczynnik ściśliwości (κ)**
 $\kappa(p-p_0) = -\ln(V/V_0)$;
- **Izochoryczny współczynnik prężności (β)**
 $\beta = \alpha/\kappa$.
(T_0 – temperatura 25°C; p_0 – ciśnienie atmosferyczne = 1 atm)

16

Ściskanie ciał stałych i cieczy

Dane dla miedzi (kable – należy uwzględnić rozszerzanie i kurczenie się dając odpowiedni zapas):

$$\alpha = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \quad \kappa = 7,8 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$$

Dane dla rtęci (stare termometry, względnie stały względem temperatury współczynnik rozszerzalności cieplnej wykorzystuje się do mierzenia temperatury):

$$\alpha = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} \quad \kappa = 3,8 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$$

Dane dla wody:

$$\alpha = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} \quad \kappa = 4,9 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$$

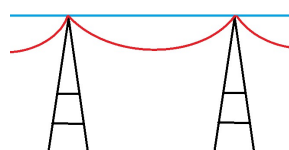
Inne konsekwencje: w przypadku przedmiotów mających wytrzymać szok termiczny należy dobierać materiały o jak najmniejszym α (np. szkło żaroodporne). Wymagany bufor pozostawiony w szczelnie zamkniętych pojemnikach zawierających ciecz (np. akumulatory).

17

Rozszerzalność metali

Zmiany temperatur mogą powodować awarie sieci trakcyjnej, gdy jest zbyt zimno, a nie został zaplanowany stosowny zapas przewodów. Dochodzi wówczas do zerwania połączenia.

Dla równowagi, gdy jest zbyt ciepło, istnieje ryzyko, że przewody będą zbyt blisko ziemi.



18

Podsumowanie

Im niższa temperatura, tym metale wykazują bardziej zwartą strukturę.

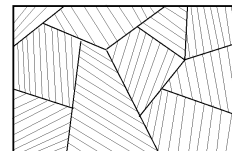
W wyższych temperaturach struktury są bardziej otwarte, mniej upakowane. Ma to istotne znaczenie, gdy chcemy wprowadzać np. różnego typu domieszki do czystego materiału.

Przemiany alotropowe metali mogą wpływać na ich strukturę i właściwości.

Krystality

Krystality, są to obszary w materiale, które wykazują uporządkowanie dalekiego zasięgu, ale są ograniczone granicami ziaren.

Krystality bardzo często mają nieregularne kształty. Dwa krystality, względem siebie, nie muszą wykazywać uporządkowania dalekiego zasięgu, ale mogą.



Wielkość krystalitów a typ materiału

Metale polikrystaliczne, mające małe ziarna są materiałami quasi-izotropowymi, mają praktycznie takie same właściwości w każdym kierunku, bo krystality są nieuporządkowane.

Wielkość

dziesiątki nm <-> do kilku mm

metal drobnokrystaliczny <-> grubokrystaliczny

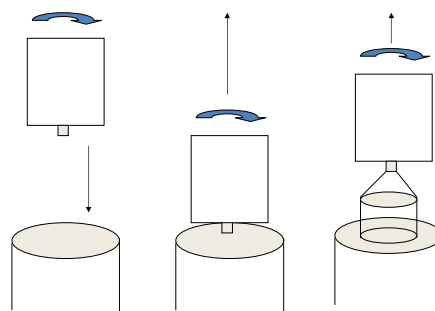
Metoda Czochralskiego

Metoda pozwala na uzyskiwanie monokryształów poprzez „wyciąganie” kolejnych warstw ze stopionego materiału. Przy wyciąganiu istotne jest zapewnienie odpowiedniego tempa obrotu maszyny wokół własnej osi. Pozwala to na uzyskiwanie warstw pozbawionych defektów. Proces jest najczęściej wykorzystywany do uzyskiwania monokryształów krzemu, bardzo przydatnych w elektronice. Średnica uzyskiwanych walców monokrzemowych może dochodzić nawet do 40cm, a długość do kilku metrów.

Metoda Czochralskiego – c.d.

Walce krzemowe mogą być następnie cięte na płaszczyzny. Dzięki temu uzyskuje się tzw. wafle krzemowe, które następnie zadrukowuje się podzespołami. Potem przekazywane są do kontroli jakości, a następnie cięte na mniejsze fragmenty.

Metoda Czochralskiego – c.d.



Metoda Czochralskiego – c.d.

Warstwy monokrystaliczne

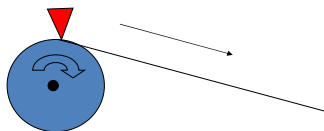
Materiały monokrystaliczne mają prawidłowe rozmieszczenie przestrzenne atomów z zachowaniem jednakowej orientacji wszystkich komórek sieciowych, w całej objętości metalu (regularne ściany)

Szkła metaliczne

Uzyskiwanie materiału o braku uporządkowania dalekiego zasięgu wymaga specyficznych warunków. O ile metoda Czochralskiego wymaga dużo czasu – musimy dać czas atomom na utworzenie kolejnych monowarstw. O tyle przy szklach metalicznych sprawa wygląda zupełnie inaczej. Często wykorzystuje się np. szybko obracający się walec, który pozwala na błyskawiczne chłodzenie strugi cieczy metalu, która na niego opada. W ten sposób można uzyskiwać taśmy metaliczne amorficzne (szklane, szkło metaliczne).

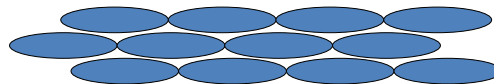
Szkła metaliczne

- Szybkie chłodzenie jest tu kluczowe, bo tak naprawdę uzyskujemy ciecz przechłodzoną. Są izotropowe w każdym kierunku i bardzo wytrzymałe oraz elastyczne.
- O materiale amorficznym mówimy, gdy wielkość kryształitów jest poniżej 1nm



Walcowanie

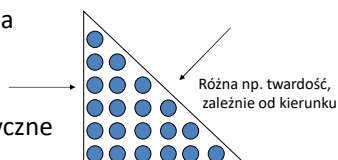
Walcowanie jest jedną ze starych metod pozwalających na uporządkowanie orientacji kryształitów poprzez użycie bardzo dużych sił. Powstaje w ten sposób materiał anizotropowy. Pojawiają się różne gęstości obsadzenia atomami płaszczyzn. Stąd zmiana właściwości w zależności od kierunku badania. Mogą powstawać smugi wzdłuż płaszczyzny walcowania.



Anizotropia

W zależności od kierunku badania mogą zmieniać się właściwości takie, jak:

- reaktywność chemiczna
- wytrzymałość
- twardość
- przewodnictwo elektryczne

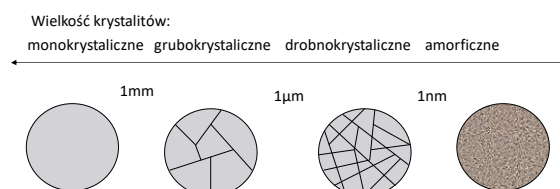


Tak jest np. w monokryształach

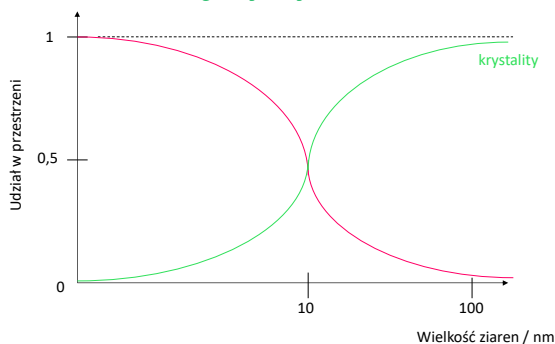
Do właściwości niezależnych od kierunku należy np.

$T_{\text{topn.}}$

Wielkość kryształitów



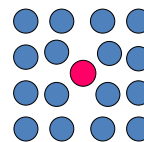
Wielkość krystalitów a przestrzenie międzykrystaliczne



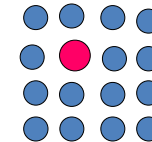
Struktura rzeczywista - defekty

Defekty punktowe:

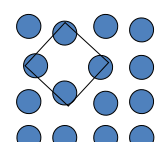
- atom międzywęzłowy
- obcy atom w węźle
- luka, wakancja w węźle



Atom umieszczony międzywęzłowo



Obcy atom w węźle



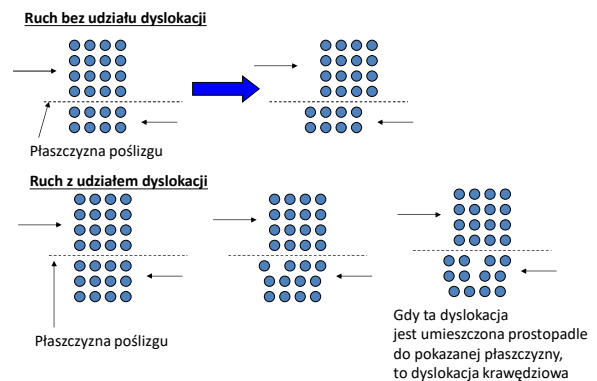
Luka, wakans

Struktura rzeczywista - defekty

Defekty liniowe:

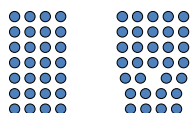
- dodatkowa płaszczyzna względem płaszczyzny poślizgu
- dyslokacje krawędziowe
- dyslokacje śrubowe

Defekty liniowe



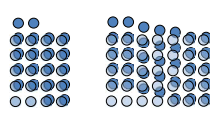
Dyslokacje krawędziowe vs. śrubowe

Dyslokacja krawędziowa



Rzut od przodu i z boku

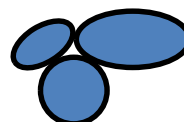
Dyslokacja śrubowa



Rzut od przodu i z boku

Defekty złożone

- segregacja, skupisko „śmieci”



- dekorowanie szlifu, poprzez podtrawianie granic ziaren