

# Materiałoznawstwo i korozja

## Metale i korozja: metale, cz. 2

Dr hab. inż. Leszek Niedzicki, prof. PW

Dr inż. Marta Kasprzyk

### Fazy stopowe

- czyste metale – w takim przypadku nie dochodzi do mieszania się dwóch faz w fazie stałej. Żaden z metali nie rozpuszcza drugiego. Przykładami mogą być stopy: Fe-Pb; Ni-Ca
- roztwory stałe – dodatek stopowy rozpuszczany jest w sieci głównego składnika

Atomy „intruza” wchodzą w międzywęzła (to roztwory międzywęzłowe) lub zastępują miejsca atomu podstawowego (to roztwory różnowęzłowe)

### Roztwory stałe

Może też dochodzić do porządkowania płaszczyzn. Przykładem są stopy Cu-Au. W temperaturze powyżej ok. 420°C układ jest losowym rozwiązaniem stałym (przykład a) na kolejnym slajdzie).

Poniżej tej temperatury następuje porządkowanie się układu w naprzemienne warstwy Cu oraz Au (przykład b) na kolejnym slajdzie).

### Stopy metali

Stop to:

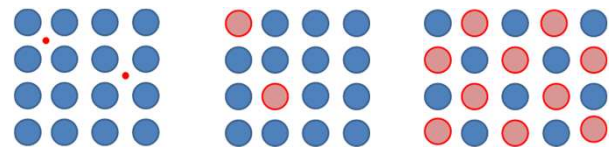
– substancja o własnościach metalicznych (wiązanie metaliczne jest tu wiązaniem dominującym w strukturze)

– substancja wieloskładnikowa: główny składnik (metal) + składniki stopowe (celowe dodatki metaliczne i niemetaliczne) + zanieczyszczenia (przypadkowe dodatki pojawiające się w procesie)

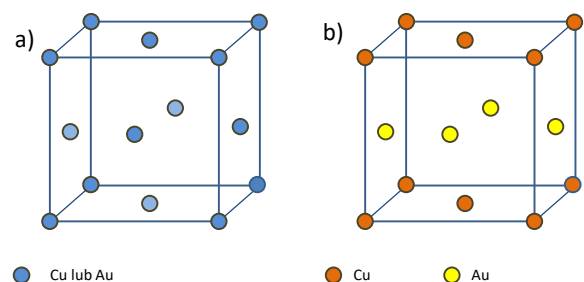
Dzielimy je na jednofazowe lub wielofazowe. W celu uproszczenia na wykładzie ograniczymy się do układów dwufazowych.

### Roztwory stałe

- Międzywęzłowe – tam atomy zwykle są b. małe – promień atomu  $< 1\text{Å}$  np. H, C, N, B
- Różnowęzłowe tutaj często promienie atomów są zbliżone. W ramach układów różnowęzłowych występują układy uporządkowane typu AB, przy określonym stosunku atomów.



### Roztwory stałe



## Roztwory stałe

Tworzenie roztworów stałych polega na wprowadzaniu defektów punktowych. Należy pamiętać, że każdy atom powoduje zakłócenia w strukturze np. z uwagi na różne promienie jonowe.

Przy roztworach różnowęzłowych atomy zwykle mają podobne właściwości elektrochemiczne, taką samą wartościowość i znajdują się w bliskiej odległości w układzie okresowym.

## Roztwory stałe

Tworzenie roztworów stałych można w ten sposób łatwo przewidywać.

Np. rozpuszczalność krzemu w glinie nie przekracza 2%, dlatego że spośród wymienionych reguł jest spełniona jedynie ta odnosząca się do podobnej elektroujemności.

Wówczas mamy do czynienia z tzw. rozpuszczalnością ograniczoną

## Roztwory międzywęzłowe

Są to tylko roztwory graniczne, ponieważ w układzie muszą się wytworzyć luki, w które obce atomy będą w stanie się zmieścić.

## Roztwory stałe

O roztworach stałych mówimy, że są ciągłe (mają małą deformację sieci krystalicznej).

Wg. reguł Hume-Rothery'ego roztwór stały może zostać utworzony gdy:

1. obydwa składniki wykazują taki sam typ struktury krystalicznej;
2. między atomami istnieje mniej niż 15% różnicy wartości promienia atomowego;
3. obydwa atomy mają zbliżoną elektroujemność (zdolność do przyciągania elektronów) mniej niż 8% różnicy;
4. obydwa atomy mają taką samą wartościowość.

## Przykłady

Składnik rozpuszczony	Rozpuszczalnik	Stosunek promieni atomowych	Graniczna rozpuszczalność [%]	Typ układu
Cu (rsc)	Ni (rsc)	$0,128/0,124=1,02$ 2% różnicy	100% - pełna rozpuszczalność	roztwór ciągły stop Monella (Monel)
Al (rsc)	Ni (rsc)	$0,143/0,124=1,14$ 14% różnicy	22%	roztwór graniczny
Ag (rsc)	Ni (rsc)	$0,144/0,124=1,16$ 16% różnicy	2%	roztwór graniczny tylko 2 atomy Ag na 100 atomów Ni
Ca (rsc)	Ni (rsc)	$0,197/0,124=1,58$ 58% różnicy	0%	Nie da się rozpuścić, bo promień jonowy dużo za duży

## Fazy międzymetaliczne

To połączenia metali (związki międzymetaliczne), które charakteryzują się:

- własną strukturą, często zupełnie inną niż struktura składników wejściowych;
- uporządkowanym rozmieszczeniem atomów w strukturze
- dominacją wiązania metalicznego w układzie
- pozorną stechiometrią, często wbrew prawom wartościowości np.  $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$  lub  $\text{CuZn}_3$

## Połączenia M-X (X: C, H, B, N)

Pojawiają się w ten sposób węgliki, azotki, wodorki, borki:

Fazy międzywęzłowe o strukturach prostych, gdy promienie atomowe składowych  $r_X / r_M < 0,59$

np.  $Fe_4N$ , TiC

Fazy o strukturach złożonych, gdy  $r_X / r_M > 0,59$

np.  $Fe_3C$ ,  $Cr_{23}C_6$

## Połączenia M-X (X: C, H, B, N)

Tego typu materiały są:

- trudnotopliwe
- bardzo twarde
- trudno odkształcalne, ale kruche, ponieważ wiązania są kierunkowe

Przykład: TiC lub WC (widia) są często wykorzystywane do wykonania elementów tnących np. żyłki, skalpele, wiertła, noże frezarskie i tokarskie.

## Wtórne roztwory stałe

W tych materiałach pojawiają się dodatkowe defekty punktowe, poprzez domieszkowanie innym materiałem.

W ten sposób mogą być konstruowane półprzewodniki domieszkowane, poprzez stosowanie dodatku atomów np. atomy fosforu wprowadzane do struktury krzemu.

## Podsumowanie

Skład oraz wprowadzone do metalu atomy obce mogą wpływać znacząco na szereg właściwości materiałów, jak również na m.in. odporność korozyjną.

Wielkość atomów, które ze sobą łączymy ma istotny wpływ na typ otrzymywanej struktury materiału. Im bardziej podobne do siebie (wielkością i właściwościami) atomy, tym bardziej uporządkowaną strukturę otrzymujemy i tym łatwiej obydwa elementy możemy ze sobą połączyć.

## Wykresy równowag fazowych

Na podstawie tych wykresów można określić ramy stabilności poszczególnych faz w zależności od temperatury i składu chemicznego.

Możemy przewidywać zmiany właściwości/przemiany fazowe podczas obniżania albo podwyższania temperatury danego układu.

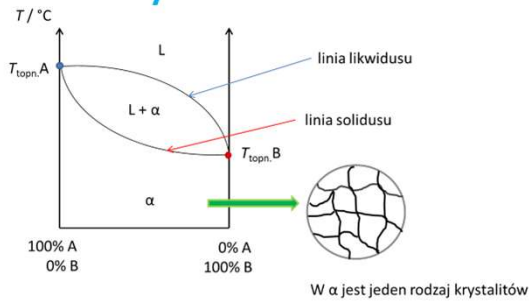
## Układy dwuskładnikowe

$\alpha$  – faza stała

L – ciecz (od ang. *liquid*)

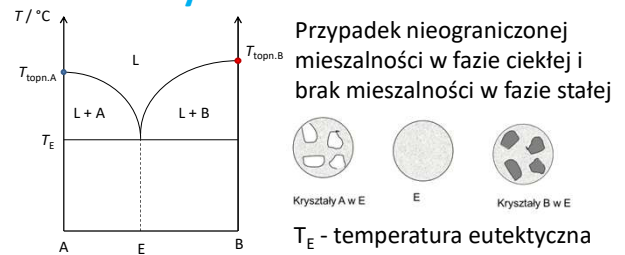
Tu w fazie stałej jest 1 rodzaj krystalitów. Mamy roztwór stały, ciągły, różnowęzłowy.

## Układy dwuskładnikowe 1



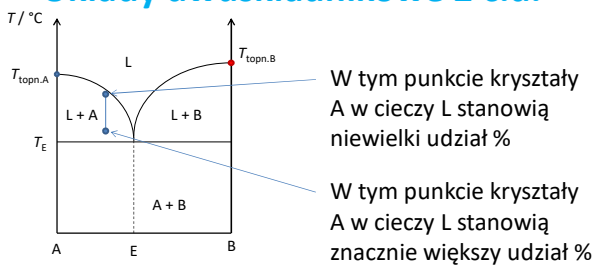
Przypadek idealnej mieszalności A+B w fazie stałej – tworzy się jeden rodzaj krystalitów (roztwór stały)

## Układy dwuskładnikowe 2

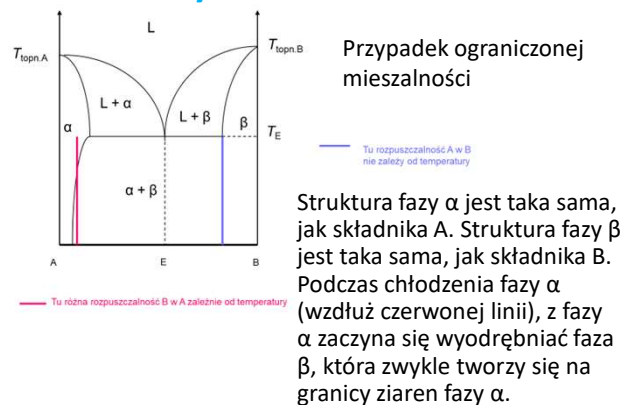


Te metale nie mieszają się, pojawiają się drobne krystaliny A i B, ich wielkość zależy od składu mieszaniny. W punkcie eutektycznym obydwa typy krystalitów są najmniejsze. Im bliżej 100% składnika A, tym krystaliny A będą większe.

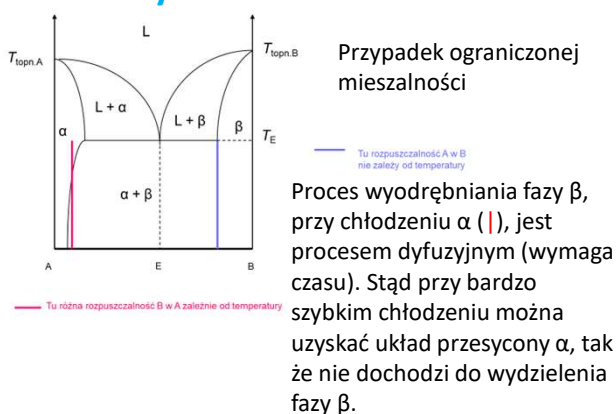
## Układy dwuskładnikowe 2 c.d.



## Układy dwuskładnikowe 3



## Układy dwuskładnikowe 3 c.d.

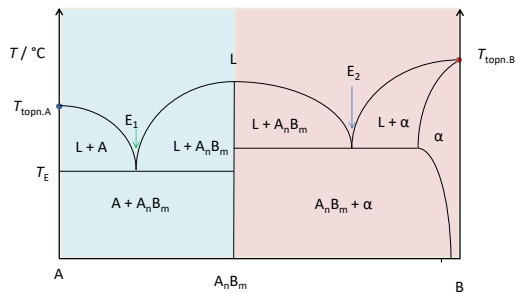


## Układy złożone

Niektóre wykresy fazowe potrafią być bardzo skomplikowane.

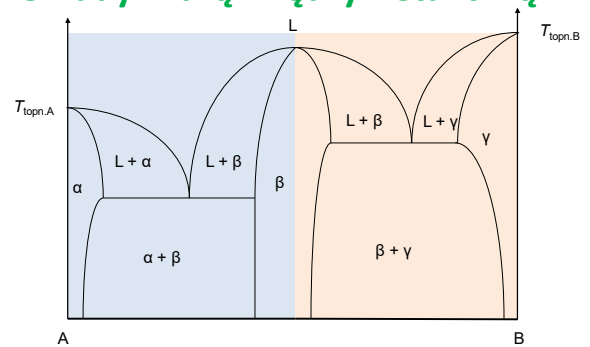
Wówczas można rozpatrywać oddzielnie kolejne partie wykresu, w celu uproszczenia obserwacji i ewentualnych obliczeń dokładnego składu poszczególnych faz.

## Układy z fazą międzymetaliczną 1



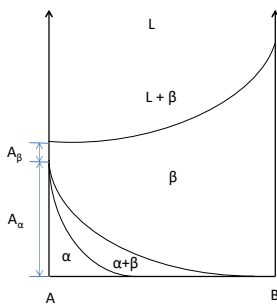
W  $E_1$  – niższa temp. eutektyczna i tam będą mniejsze krystality, stąd ten materiał będzie twardszy.

## Układy z fazą międzymetaliczną 2



Wtórny roztwór stały (dodatkowa faza  $\beta$ )

## Inne układy



A występuje w dwóch odmianach: Odmiana  $A_\beta$  jest mieszalna z B w całym zakresie, a odmiana  $A_\alpha$  ulega mieszanii tylko w niewielkim stopniu.

## Podsumowanie

Na podstawie danego wykresu fazowego można przewidywać zachowanie materiałów w danych warunkach termicznych. Ma to istotne znaczenie na etapie projektowania np. urządzeń. Zwykle wiemy w jakim zakresie temperatur powinny działać. Stąd często są podawane m.in. minimalna/maksymalna temperatura przechowywania i pracy danego materiału/urządzenia.