

Materiálová chemie kovů



Prof. RNDr. Jan Vřešťál, DrSc.
Doc. RNDr. Pavel Brož, Ph.D.

*MASARYKOVA UNIVERZITA,
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA,
ÚSTAV CHEMIE*

literatura:

- R.E.Smallman: **Moderní nauka o kovech** SNTL Praha, 1965
- J.Pluhař, J.Koritta: **Strojírenské materiály** SNTL Praha, 1966
- L.Kuchař, J.Drápala: **Metalurgie čistých kovů** Nadácia R.Kammela, Košice, 2000
- V.Číhal: **Korozivzdorné oceli a slitiny** Academia, Praha 1999
- W.D.Callister: **Materials Science and Engineering: (5th Edition), An Introduction,** Wiley, New York, 2000

Obsah přednášky

1. Úvod

- Historie, materiálové vědy, materiálové inženýrství, hutnictví, průmysl materiálů, materiálová chemie
- Vztah struktury a vlastností kovů, jejich charakterizace

2. Krystalografie kovů

- základní typy struktury kovů (sc, bcc, fcc, hcp...), vlastnosti, příklady
- poruchy ve struktuře kovů

3. Intermetalické sloučeniny

- základní typy struktury, vlastnosti, příklady
- termodynamický popis kovových soustav, aplikace termodynamického popisu soustav

4. Struktura a vlastnosti kovů I

- vlastnosti elektrické (polovodiče, supravodiče...)
- vlastnosti magnetické (feromagnetika, ...)
- vlastnosti mechanické (pevnost, tažnost ...)

5. Struktura a vlastnosti kovů II

- vlastnosti optické (odrazivost, barva...)
- vlastnosti tepelné (tepelná kapacita)
- vlastnosti korozní (korozní odolnost...)
- vlastnosti chemické (katalýza reakcí...)

6. Metody zkoušení kovů

- chemické, fyzikální, fyzikálně chemické, strukturní, mechanické, technologické

7. Krystalizace kovů

- rovnováha tuhá látka-kapalina, výpočty fázových rovnováh, základní typy fázových diagramů, směrová krystalizace, způsoby přípravy a vlastnosti monokrystalů, whiskery a jejich pevnost, růst nové fáze, difúze

8. Základy výroby kovů, rafinace kovů, označování čistoty, vliv nečistot na vlastnosti kovů

- příprava velmi čistých kovů
- sorpční rafinační procesy
- extrakční rafinační procesy, rozdělovací rovnováha, zonální čištění

9. Elektrochemická příprava kovů a jejich slitin

10. Tenké kovové filmy, jejich příprava a vlastnosti, transportní procesy v přípravě kovů

- metody CVD, PVD, MBE, ..., plazmatické nástřiky

11. Speciální materiály – příprava a vlastnosti

- Kovové kompozity, porézní kovy
- Nanokrystalické kovové materiály
- Nekrystalické kovové materiály (kovová skla)

12. Základní typy železných slitin

- Fe-C fázový diagram, ocel, třídy materiálů, legované oceli, ovlivňování struktury ocele – tepelné zpracování, litina

13. Základní typy neželezných slitin

- slitiny lehkých kovů (Al, Mg, ...)
- slitiny s nízkou teplotou tání (Sn, Sb, Pb, ...)
- slitiny se střední teplotou tání (Cu, Zn, ...)
- slitiny s vysokou teplotou tání (Ti, W, ...)

14. Svařování kovů, slinuté kovy a kovové soustavy

- prášková metalurgie



Úvod

Historie

Materiálové vědy

Materiálové inženýrství

Hutnictví

Průmysl materiálů

Materiálová chemie

Vztah struktury a vlastností kovů, charakterizace

Historie

Materiálové vědy

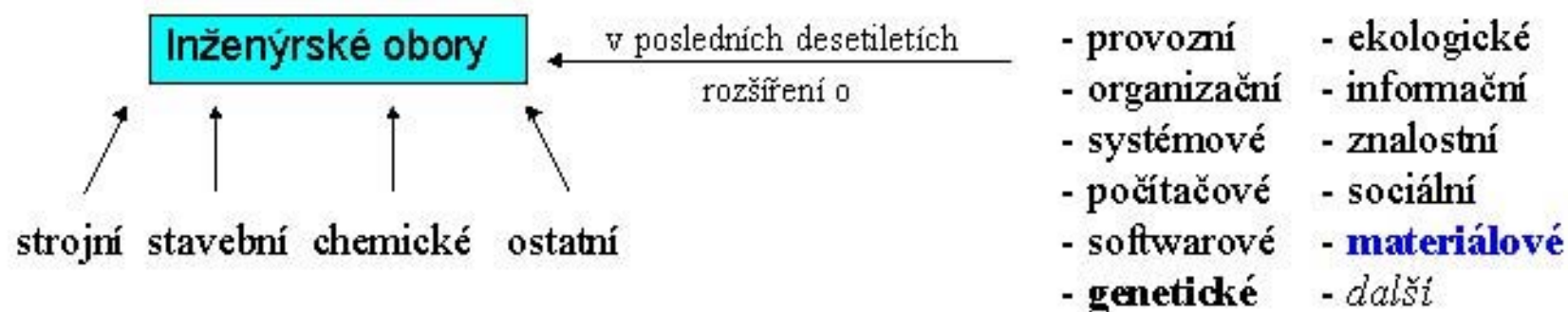
materiálové

inženýrství

hutnictví

**technická úroveň společnosti je dána její schopností
připravovat a využívat materiály k uspokojování svých potřeb**

- Celá lidská historie** - snaha vytvářet materiály nevyskytující se v přímo použitelné podobě v přírodě (např. již dříve - odlévání kovů, sklářství ap.)
- Vývojové stupně:**
- ***doba*** - kamenná
 - bronzová
 - železná
- } zdokonalení lidské společnosti
- Chemické sloučeniny** - jediné použití
- Materiály** - opakované nebo trvalé použití



Konec 40. let a léta 50. - období formulování zásadních vědeckých poznatků a objevů →
→ základ pro rychlý vývoj vědy a techniky

Tvorba materiálů a produkce

dříve: náhody, pokusnictví, zkušenost \longrightarrow experimentování, analýzy, fenomenologické závěry

Vlastnosti materiálů ověřovány až po haváriích (únava, křehký lom) - kvantitativní vyjadřování veličinami, majícími srovnávací charakter z hlediska výroby - omezené objektivní hledisko pro funkční chování.

materiál \Rightarrow funkce

výrobní charakteristiky \Rightarrow funkční charakteristiky

dnes: naplňování obsahu materiálového inženýrství \longleftarrow poznatky o struktuře materiálu a procesech s ní spojených

spolu s matematickými metodami, počítači, programovým vybavením, databázemi materiálových charakteristik s možností syntézy poznatků

funkce \Rightarrow materiál

funkční charakteristiky \Rightarrow výrobní charakteristiky

tzn. Vyrábět materiál takový, aby splňoval požadovaná kritéria a měl požadované vlastnosti

složení ↔ struktura ↔ výroba ↔ vlastnosti materiálů ↔ surovinové zdroje; energetické, ekonomické a ekologické aspekty

↑
vztahy mezi
↓

Materiálové inženýrství

(nejuniverzálnější materiálový a interdisciplinární kompozitní obor)

← přístupy →

čistá věda → empirické technologické postupy

atomární úroveň → technologické vlastnosti stavby materiálů materiálů

↑
příspěvky věd
↓

fyzika a chemie pevných látek, statistická a kvantová mechanika, metalurgie, technologie silikátů, polymerů a speciálních anorganických materiálů, krystalografie, analytická chemie atd.

Hutnictví (*metallurgie*)

- výroba kovů (železo, neželezné kovy, oceli)
- patří k rozhodujícím průmyslovým odvětvím
- výrobky výchozími materiály zpracovatelského průmyslu (strojírenství, elektronika, spotřební průmysl apod.)
- nejstarší z lidských výrobních činností (viz. kapitola "**Historie**")

Způsoby: výrob

- základ založen na schopnosti kovů se redukovat (základní rozdělení, viz. později, kapitola 8 – **Základy výroby kovů**)

Dnes nejpoužívanější postupy

- redukční *Fe*
- pražně redukční *Pb*
- pyrometalurgické *Cu*
- hydrometalurgické *Ni*
- elektolytické *Al*
- speciální *U*

Historie:

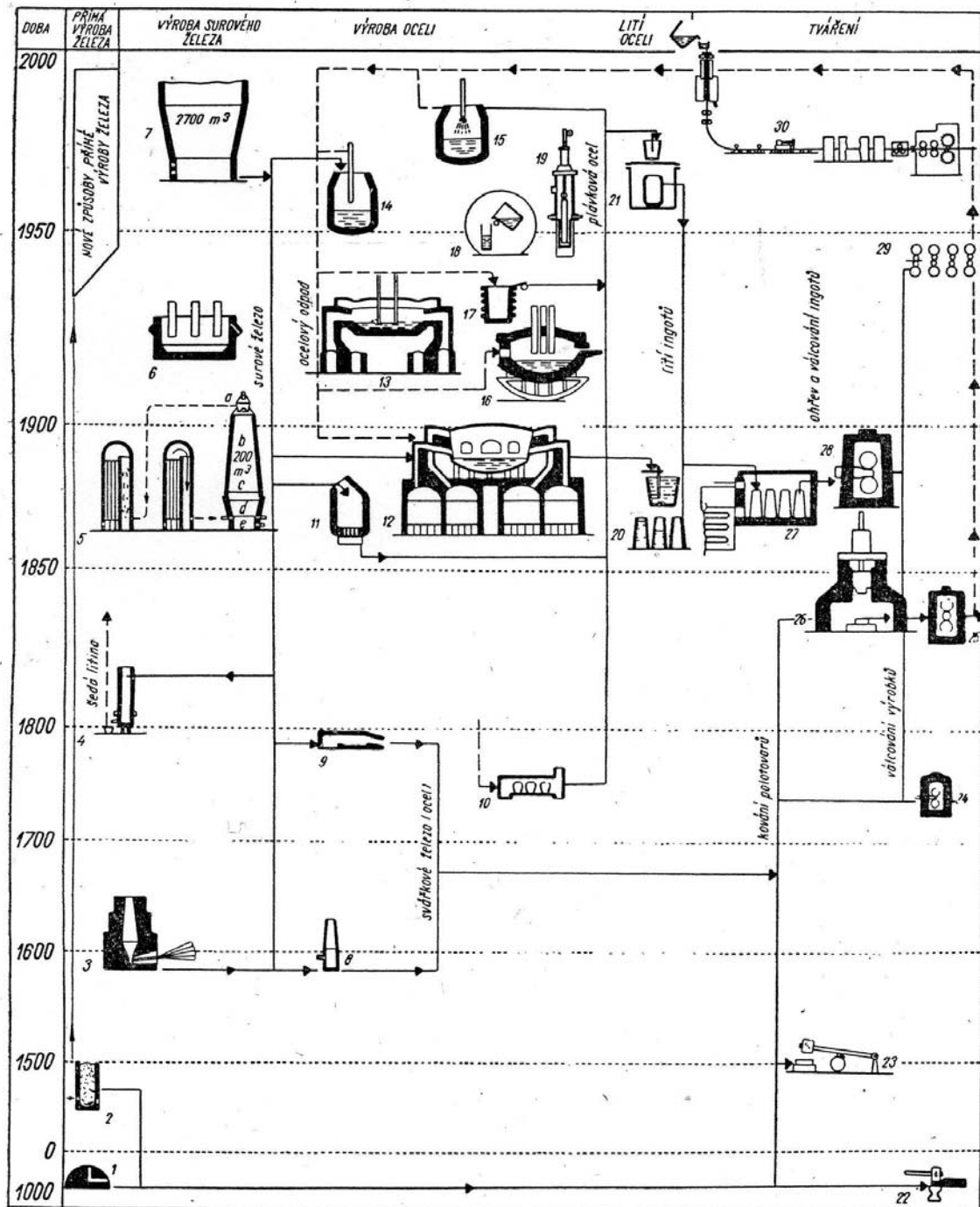
- doba objevů a počátky průmyslového využití kovů a polokovů (viz. později, kapitola 8 – **Základy výroby kovů**)
- již v **době kamenné** využití ryzího zlata jako materiálu pro ozdoby
- **doba bronzová** a využití odolnějšího a tvrdšího materiálu měď
- objev výroby kovů redukcí (uhlíkem) - **doba železná** – železo

Železo

- nejdůležitější z kovů
- počátky hutnictví u nás – 10. století
- přímá výroba (redukce) - ***předhamerské období***
 - ***hamerské období***
- nepřímá výroba (redukce)

Faktory: zdroje rud, palivo, energie k pohonu kladiv a dmýchadel

- | | | |
|---------------------------------|---|----------------------------------|
| Předhamerské:
období | <ul style="list-style-type: none">- dýmačky (primitivní pícky)- k dmýchání vzduchu používána lidská síla | } <i>dřevěné
uhlí</i> |
| Hamerské:
období | <ul style="list-style-type: none">- hamry s redukčními pecemi (šachtové, výhňové)
a hamerskými kladivy- lidská síla nahrazena vodními koly | |
| Nepřímá
výroba | <ul style="list-style-type: none">- vysoké pece, zpočátku spojené s hamry s kujnicími výhněmi- nutnost <i>koksových paliv</i> (dřevěné uhlí, <u>černouhelný koks</u>, antracit) | |



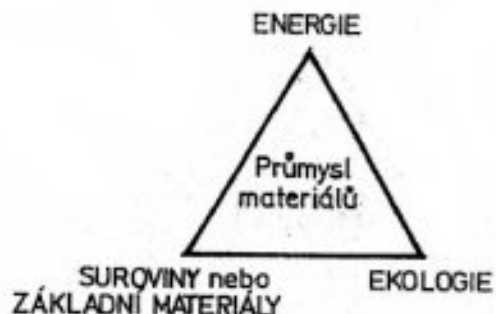
Průmysl materiálů - materiálový výzkum
- spotřební oblasti
- vliv společností
- oblasti materiálů

Materiálová chemie

Průmysl materiálů

Materiálový výzkum

interdisciplinární => problémové trojúhelníky (vyjadřují vzájemnou interakci a podmíněnost)



Problémový trojúhelník průmyslu materiálů



Problémový trojúhelník oblasti pokrokových materiálů



Problémový trojúhelník materiálového inženýrství



Problémový trojúhelník vývoje pokrokových materiálů

Kompozity s kovovou, keramickou nebo plastovou maticí => rozmanitost vlastností (mechanické, tepelné, elektrické, magnetické, optické, chemické, biologické, korozní aj.) =>

=> k dispozici nesrovnatelně více materiálů, např. konstruktér pro konstrukce →
→ účelné konstruování z různých hledisek ←→ databanky vlastností
(pevnost, hmotnost, cena atd.)

Příklad:

Ashby - netradiční přístup, tzv. mapy materiálového výběru (strojírenství, stavebnictví ap.)

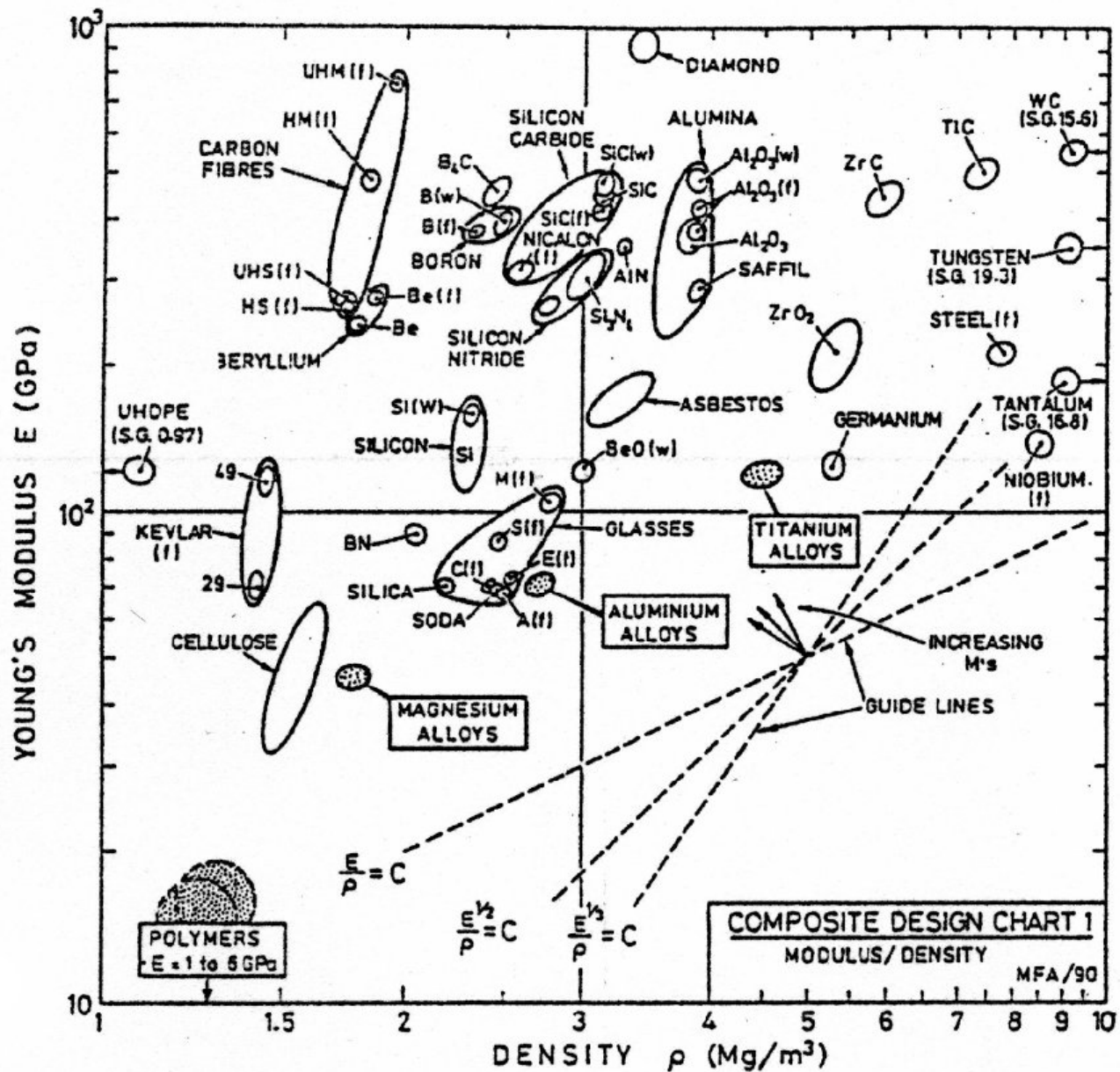


Diagram pre návrh ľahkých a tuhých kompozitov. Hodnoty kritérií vhodnosti sa zvyšujú smerom do ľavého horného rohu [2].

Elektronický průmysl a průmysl informačních technologií:

- křemík
- sloučeniny pro polovodiče (GaAs, InP atd.)
- keramické destičky
- fotoodpory
- optická vlákna

Výzkum vesmíru a doprava:

- superslitiny
- speciální lehké slitiny
- nové polymery
- kompozity pro letectví

Investiční celky:

- nová keramika
- speciální slitiny (vrtná zařízení, řezací nástroje atd.)

Obrana:

- kompozity
- speciální slitiny

Biomedicína:

- nová keramika
- nové kovy
- kompozity (umělé zuby a kosti)
- nové polymery (umělé orgány, nádoby na krev ap.)

Průmysl volného času:

- kompozity (rybářské pruty, lyže atd.)

Materiálový sektor - 70. a 80. léta - tlak z hlediska přesycení trhu (rozvojové země) =
= nedostatek nových investic a malé výdaje na výzkum a vývoj =>
=> malá modernizace sektoru => vývoj utvářejí spotřebitelské firmy

- elektronika a informační technologie IBM, Texas Instruments, Toshiba, Sony
- letectví a kosmonautika Boeing
- automobilový průmysl Honda, Ford, atd.

dod.: přidávají se firmy z jiných sektorů (metalurgie, textilní, cementářství, tradiční keramika, chemie a petrochemie atd.)

Následek: fúze materiálových věd s jinými disciplínami
(chemie, fyzika, metalurgie, elektronika, biologie, kybernetika)

Výsledek:

- význačné zlepšení v oblasti materiálů
- vývoj v analýze materiálů, konstruování a zkoušení
- rozvoj pokrokových technologií
(prášková metalurgie, procesy rychlého tuhnutí, úpravy povrchu atd.)
- koncepce a ovlivňování materiálů na molekulové úrovni (tenké vrstvy)

Další přínos: spojení výzkumu, vývoje, konstrukce, výroby, marketingu, spotřebitelské sféry =>
=> získání výrobku s určitými specifickými vlastnostmi

Informace: dnes - výměna informací mezi odborníky => širší rozhled bez úzkého
specializovaného zaměření
časopis "Materials Science and Engineering", konference "Euromat" atd.

Kovy

- prakticky nejdůležitější třída materiálů
- cca 3/4 dnes známých prvků se řadí mezi kovy
(per. tab. - skupina B, kovy skupin IA a IIA) – přesněji, viz. [členěná periodická tabulka](#)

Použití: především strojírenský průmysl

Požadavky: výkon, životnost, provozní spolehlivost =>

- materiály s vysokou pevností a
- současně dostatečně houževnaté
- odolné vůči opotřebení a
- při různých teplotních podmínkách
- odolné vůči agresivnímu prostředí

Ocel

- klasický materiál - interstiční tuhý roztok Fe-C
- nejdůležitější konstrukční materiál
- ušlechtilá legovaná ocel (Cr, Ni, Mo, Ti atd.)

Neželezné kovy - Cu, Pb, Al, Ag, W, Cr, Ni, Mo, Ti, Zn atd.)

Slitiny s tvarovou pamětí - některé slitiny s reverzní martenziticou transformací (FeNiC, CuAlNi, FeNiCoTi atd.)
např. dynamická fixace kostí ve zdravotnictví

Supravodivé materiály - r. 1987 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ k.t. - 90 K
např. mg. separátor na čištění kaolinu

Periodická soustava prvků

s prvky		d prvky										p prvky						
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	
I.A 1,01 1 H 2,2 VODÍK Hydrogenium	II.A 6,94 3 Li 0,97 LITHIUM Lithium	9,01 4 Be 1,5 BERYLLIUM Beryllium	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 2px solid blue; padding: 5px; font-weight: bold;">kovy</div> <div style="border: 2px solid pink; padding: 5px; font-weight: bold;">polokovy</div> </div> <div style="margin-top: 10px;"> <p>molární hmotnost (g · mol⁻¹) — 63,54</p> <p>protonové číslo — 29</p> <p>elektronegativita — 1,7</p> <p>značka — Cu</p> <p>český název — MĚD</p> <p>latinský název — Cuprum</p> </div>										III.A 10,81 5 B 2,0 BOR Borium	IV.A 12,01 6 C 2,5 UHLÍK Carbonium	V.A 14,01 7 N 3,1 DUŠÍK Nitrogenium	VI.A 16,00 8 O 3,5 KYSLÍK Oxygenium	VII.A 19,00 9 F 4,1 FLUOR Fluorium	VIII.A 4,00 2 He HELIUM Helium
22,99 11 Na 1,0 SODÍK Natrium	24,31 12 Mg 1,2 HOŘČÍK Magnesium	44,96 21 Sc 1,2 SKANDIUM Scandium	47,90 22 Ti 1,3 TITAN Titanium	50,94 23 V 1,5 VANAD Vanadium	52,00 24 Cr 1,6 CHROM Chromium	54,94 25 Mn 1,6 MANGAN Manganum	55,85 26 Fe 1,6 ŽELEZO Ferrum	58,93 27 Co 1,7 KOBALT Cobaltum	58,70 28 Ni 1,7 NIKEL Niccolum	63,54 29 Cu 1,7 MĚD Cuprum	65,38 30 Zn 1,7 ZINEK Zincum	69,72 31 Ga 1,8 GALLIUM Gallium	72,59 32 Ge 2,0 GERMANIUM Germanium	74,92 33 As 2,2 ARSEN Arsenium	78,96 34 Se 2,5 SELENIUM Selenium	79,90 35 Br 2,7 BROM Bromum	83,80 36 Kr KRYPTON Krypton	
39,10 19 K 0,81 DRASLÍK Kalium	40,10 20 Ca 1,0 VÁPÍK Calcium	88,91 39 Y 1,1 YTRIUM Yttrium	91,22 40 Zr 1,2 ZIRKONIUM Zirconium	92,91 41 Nb 1,2 NIOB Niobium	95,94 42 Mo 1,3 MOLYBDĚN Molybdaenum	(97) 43 Tc 1,4 TECHNECIUM Technetium	101,07 44 Ru 1,4 RUTHENIUM Ruthenium	102,91 45 Rh 1,4 RHODIUM Rhodium	106,42 46 Pd 1,3 PALLADIUM Palladium	107,87 47 Ag 1,4 STRĚBRO Argentum	112,41 48 Cd 1,5 KADMIUM Cadmium	114,82 49 In 1,5 INDIUM Indium	118,69 50 Sn 1,7 CIN Stannum	121,75 51 Sb 1,8 ANTIMON Stibium	127,60 52 Te 2,0 TELLUR Tellurium	126,90 53 I 2,2 JOD Iodium	131,30 54 Xe XENON Xenon	
132,91 55 Cs 0,86 CESIUM Caesium	137,33 56 Ba 0,97 BARYUM Barium	138,91 * 57 La 1,1 LANTHAN Lanthanum	178,49 72 Hf 1,2 HAFNIUM Hafnium	180,95 73 Ta 1,3 TANTAL Tantalum	183,85 74 W 1,4 WOLFRAM Wolframium	186,21 75 Re 1,5 RHENIUM Rhenium	190,20 76 Os 1,5 OSMIUM Osmium	192,22 77 Ir 1,5 IRIDIUM Iridium	195,09 78 Pt 1,4 PLATINA Platinum	196,97 79 Au 1,4 ZLATO Aurum	200,59 80 Hg 1,4 RTUŤ Hydrargyrum	204,37 81 Tl 1,4 THALLIUM Thallium	207,20 82 Pb 1,5 OLOVO Plumbum	208,98 83 Bi 1,7 BISMUT Bismuthum	(209) 84 Po 1,8 POLONIUM Polonium	(210) 85 At 1,9 ASTAT Astatium	(222) 86 Rn RADON Radon	
223 87 Fr 0,86 FRANCIUM Francium	226,03 88 Ra 0,97 RADIUM Radium	227,03 ** 89 Ac 1,0 AKTINIUM Actinium	(261) 104 Ku KURČATOVIUM Kurchatovium	105 Ha HAHNIIUM Hahnium	106	107												

f prvky

* LANTHANOIDY

140,12 58 Ce 1,1 CER Cerium	140,91 59 Pr 1,1 PRASEODYM Praseodymium	144,24 60 Nd 1,1 NEODYM Neodymium	(145) 61 Pm 1,1 PROMETHIUM Promethium	150,40 62 Sm 1,1 SAMARIUM Samarium	151,96 63 Eu 1,0 EUROPIUM Europium	157,25 64 Gd 1,1 GADOLINIUM Gadolinium	158,93 65 Tb 1,1 TERBIUM Terbium	162,50 66 Dy 1,1 DYSPROSIUM Dysprosium	164,93 67 Ho 1,1 HOLMIUM Holmium	167,26 68 Er 1,1 ERBIUM Erbium	168,93 69 Tm 1,1 THULIUM Thulium	173,04 70 Yb 1,1 YTERBIUM Ytterbium	174,97 71 Lu 1,1 LUTECIUM Lutetium
--	--	--	--	---	---	---	---	---	---	---	---	--	---

** AKTINOIDY

232,04 90 Th 1,1 THORIUM Thorium	231,04 91 Pa 1,1 PROTAKTINIUM Protactinium	238,03 92 U 1,2 URAN Uranium	237,05 93 Np 1,2 NEPTUNIUM Neptunium	(244) 94 Pu 1,2 PLUTONIUM Plutonium	(243) 95 Am 1,2 AMERICIUM Americium	(247) 96 Cm 1,2 CURIUM Curium	(247) 97 Bk 1,2 BERKELIUM Berkelium	(251) 98 Cf 1,2 KALIFORNIUM Californium	(254) 99 Es 1,2 EINSTEINIUM Einsteinium	(257) 100 Fm 1,2 FERMIUM Fermium	(258) 101 Md 1,2 MENDELEVIUM Mendelevium	(259) 102 No 1,2 NOBELIUM Nobelium	(260) 103 Lr 1,2 LAWRENCIUM Lawrencium
---	---	---	---	--	--	--	--	--	--	---	---	---	---

Sklo

Keramika

- oxidická (Al_2O_3 , ZrO_2 , BeO ap.)
- neoxidická (SiC , Si_3N_4 , B_4C , BN atd.)

Použití: konstrukční materiál budoucnosti pro náročné aplikace

Polovodiče

Polymerní materiály (plasty)

Biomateriály

Kompozitní materiály s keramickou nebo plastovou maticí

Kompozitní materiály s kovovou maticí

Prášková metalurgie

- velký rozvoj
- železné prášky
- nástrojové materiály na bázi slinutých karbidů

Nekonvenční úpravy povrchů

- nový obor **povrchové inženýrství**
- vývoj a aplikace nekonvenčních metod úpravy povrchu materiálů pro dosažení nových vlastností součástí, zkoumání vlastností povrchů ap.
- **Dnes:**
 - iontová implantace (výroba polovodičů)
 - metody PVD
(iontová nitridace, naprašování iontů v řízeném mg. poli, odpařování Ti iontů)
 - metody CVD (povlakování ocelových destiček ap.)
 - termický nástřík (plamenem, el. obloukem, plasmou ap.)

Vztah struktury a vlastností kovů,

Skupenské stavy - uspořádání částic

- plyn
- kapalina
- pevná l.

charakterizace

kritérium: vzájemná vzdálenost mezi částicemi a jejich pohyblivost
např. pevná látka již jen vibrační pohyby

- posouzení:**
- objem a tvar
 - hustota
 - koeficient izobarické objemové roztažnosti α
 - koeficient izotermické stlačitelnosti β

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

- TD chování - fázové rovnováhy, reakce, elektrochemie
- kohézní síly

Pevné látky

charakteristika: - stálý objem a tvar, na porušení nutno vynaložit sílu
- tání a sublimace (Cl. rovnice)

z hlediska působení sil - elastické
- plastické

další hlediska:- nekystalické (amorfni + sklo) => pouze uspořádaní na krátkou vzdálenost
amorfni - např. pryskyřice, vosky (tj. < 3 sousedé)

- **krystalické** (molekulové, iontové, **atomové**) => uspořádaní i na velkou vzdál.
(tj. ≥ 3 sousedé)
tvoří krystalovou mřížku

krystalická látka — sklo (nekystalické) — tekutina: strukturální relaxace skel k nižší energii
 $T_{\text{relax}} \gg 1$ rok

Krystalová neboli mřížková energie E_K , energie sesíťování (sklo) E_A :

Mřížková energie E_K je energie, která je potřebná, aby došlo k rozkladu 1 molu krystalické sloučeniny při 0K takovým způsobem, aby byly všechny stavební částice od sebe oddáleny do nekonečna

Stavební částice: molekulové sloučeniny => molekuly

kovalentní sloučeniny, kovy, prvky (mimo H_2, N_2, S_8, \dots) => atomy

iontové sloučeniny => ionty

ne vždy jednoznačně definované

např. SiO_2 => Si a O atomy nebo Si^{4+} a O^{2-} ionty

! Musí být jednoznačně specifikovány !

Energie sesíťování E_A : logicky stejné

$E_A < E_K$ => **strukturní relaxace v amorfních látkách**

Příklad pro E_K (E_A):

molekulová sloučenina (zjednodušeno): $E_{\text{subl.}}(T) = E_{\text{subl.}}(0\text{ K}) + C_p T - RT$

(sublimační entalpie + ohřev pevné látky na T - RT plynu)

Prvky (Si, Ge, ...) a kovy - podobně

! Mnohé prvky se vypařují za tvorby dimerů a klastrů (C_2, P_2, \dots), mnohé sloučeniny za tvorby

dimerů (NaCl, ...) !

Nízkomolekulární

Iontové

Kovové

- atomy - kovalentní vysoce delokalizovaná vazba
- v tuhém stavu - kovová mřížka - pevná
- tavenina - roztok volných iontů a elektronů

- Vlastnosti:
- kromě neušlechtilých nerozpustné ve vodě
 - dobré vodiče elektriny v tuhém i kapalném stavu
 - dobré vodiče tepla
 - neprůhledné, kovový lesk
 - v tuhém stavu - vysoká pevnost
 - vysoký bod tání (většinou)
výjimka: Hg, Ga ap.
 - vysoký bod varu
 - pevné, tvárné, kujné, tažné (většinou)
 - v kapalném stavu dobrá mísitelnost - vznik slitin
 - permanentní magnety (mnohé)

Příklady: - Fe, Cr, Mg, Al atd.

Chemické a korozní
Elektrické
Tepelné
Optické

Mechanické

Magnetické

Vysokomolekulární

Prostorové

Rovinné

Lineární