

Struktura a vlastnosti kovů II

Vlastnosti optické (odrazivost, barva...)

Vlastnosti tepelné (tepelná kapacita,
tepelná vodivost)

Vlastnosti korozní (korozní odolnost)

Vlastnosti chemické (katalýza reakcí)

Vlastnosti optické

- Odrazivost – vyleštěné povrchové vrstvy
 - Al: 99% odrazivost 72%
 - 99,99% 84%
 - Barva – mřížková konstanta, elektronová struktura
-

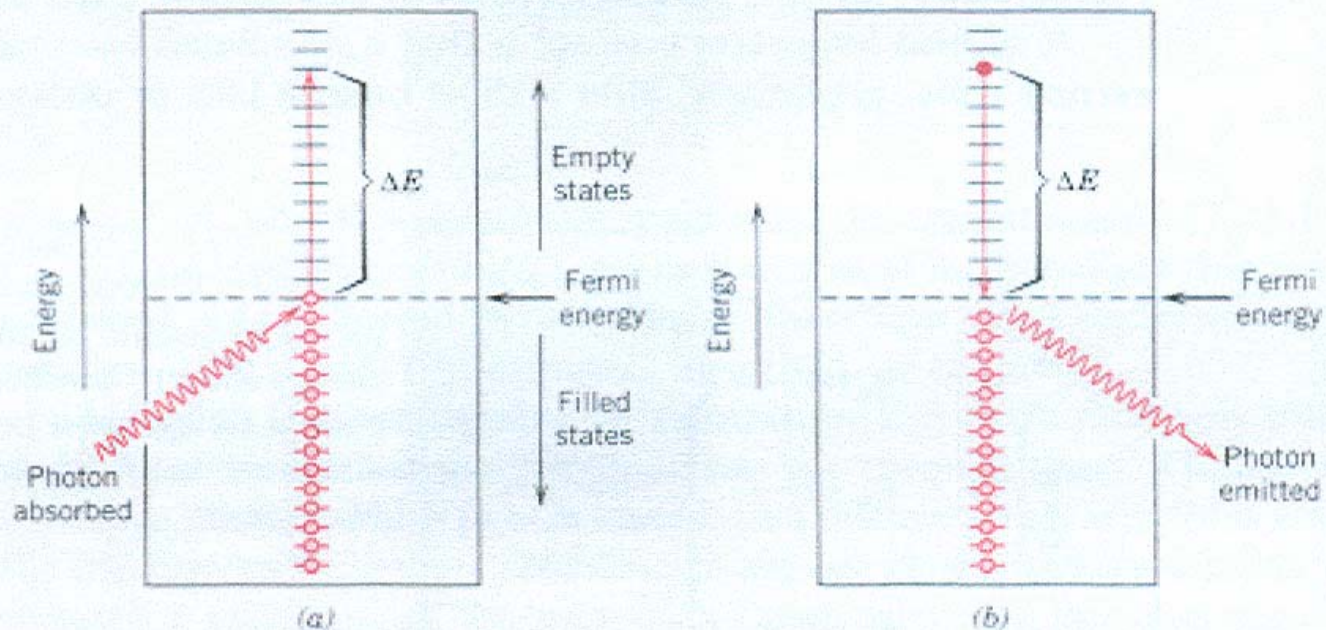
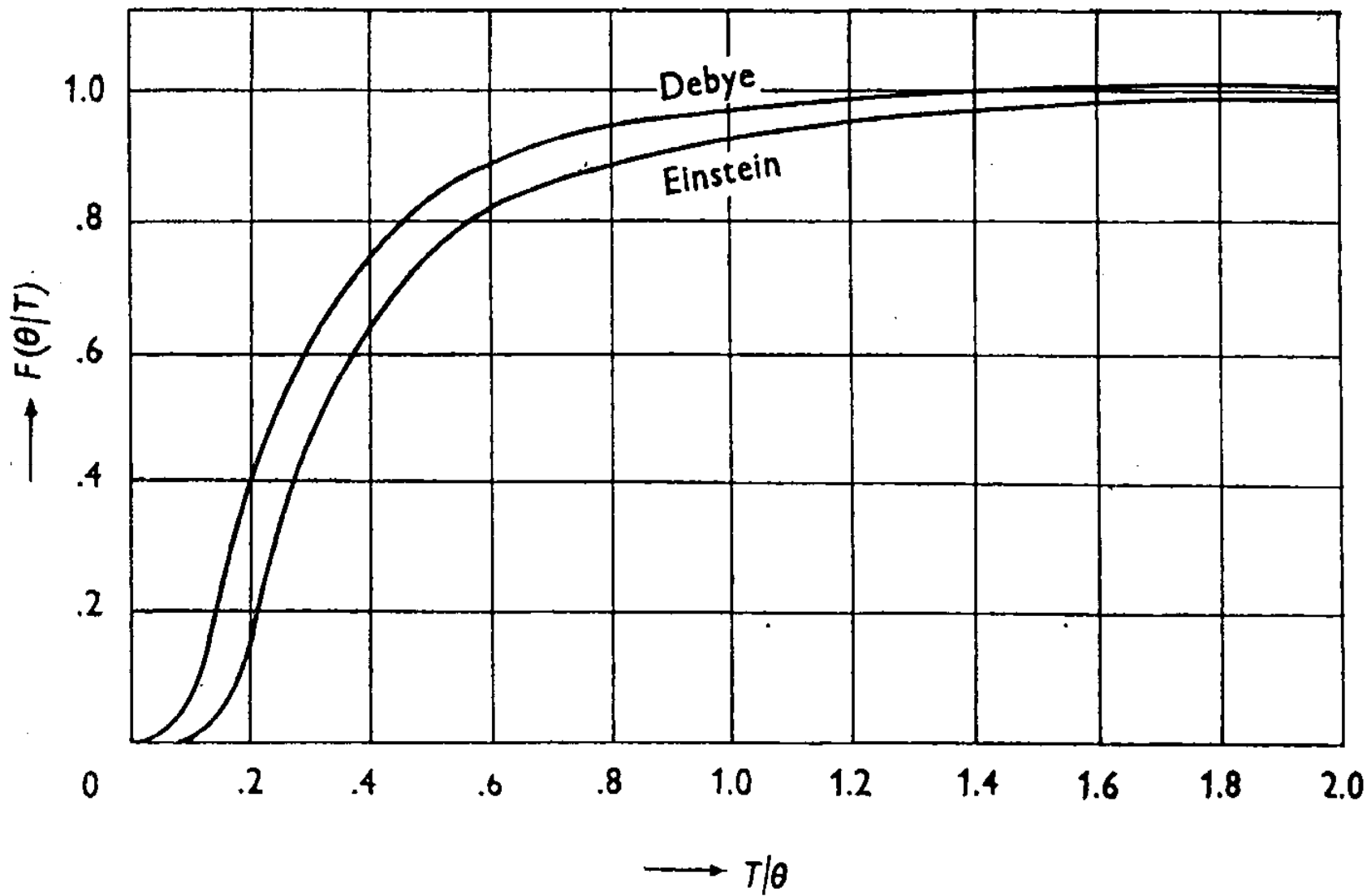


FIGURE 22.4 (a) Schematic representation of the mechanism of photon absorption for metallic materials in which an electron is excited into a higher-energy unoccupied state. The change in energy of the electron ΔE is equal to the energy of the photon. (b) Reemission of a photon of light by the direct transition of an electron from a high to a low energy state.

Vlastnosti tepelné

- Tepelná kapacita
- Einsteinova a Debyeova teorie tepelné kapacity
- Tepelná kapacita C_V je konstantní pro $T \gg \Theta$ (Einsteinova resp. Debyeova teplota)
- $C_p - C_V = \alpha^2 TV / \kappa = \gamma C_V \alpha T$
- $\gamma = \alpha V / (C_V \kappa)$ - Grüneisenova konstanta $\neq f(T)$
- Za nízkých teplot – Fermiovo-Diracovo rozdělení, kvantované kmity mřížky (soubor oscilátorů), kvantované energie elektronů
- Elektronová tepelná kapacita (viz Statistická termodynamika)

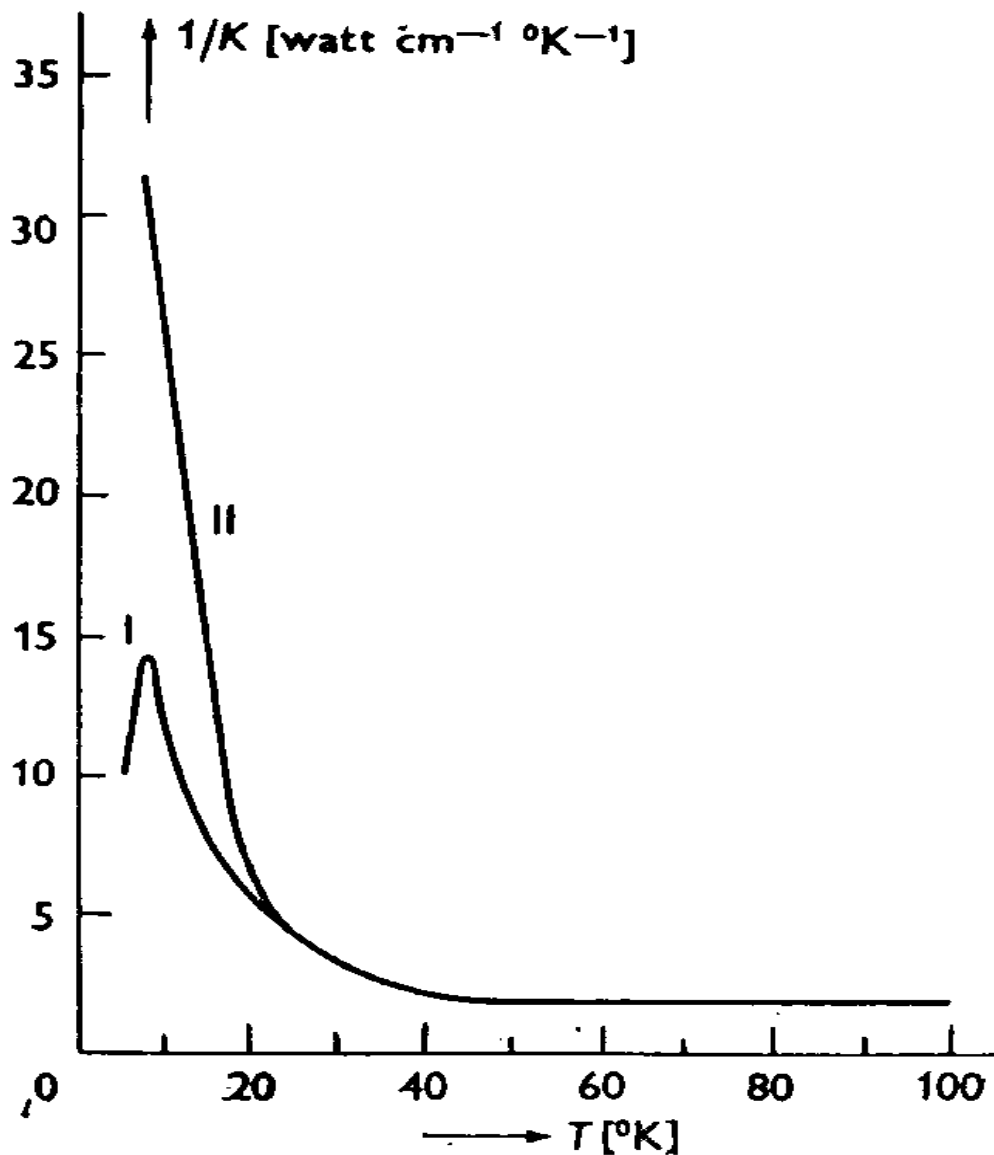


Obr. 2.4. Debyeova a Einsteinova funkce v závislosti na T/θ .

Vlastnosti tepelné

■ Tepelná vodivost

- vodivostní elektrony – interakce s fonony a příměsemi
- - viz: modely elektrické vodivosti - opakování:
- Wiedemannův-Franzův zákon: nad Debyeovou teplotou je poměr tepelné a elektrické vodivosti u všech kovů přibližně konstantní a úměrný absolutní teplotě
- Pro $T \gg \Theta$ (Debyeova teplota):
- elektronová tepelná vodivost = konstantní (K_e)
- $1/K_e = 1/K_{em} + 1/K_{ep}$ (m-mřížka, p-poruchy)
- V závislosti $(T/K_e) = f(T)$ lze obě složky získat odděleně
- Pro nízké teploty: tepelná vodivost $\approx T^{-2}$



Obr. 11.10. Tepelná vodivost dvou vzorků sodíku. Vzorek II je čistší než vzorek I. (R. Berman a D. K. C. MacDonald, cit. 27.)

Vlastnosti korozní

- Příčiny koroze

- Termodynamické a kinetické podmínky koroze

-

- Druhy koroze

- Chemická koroze (v plynech a neelektrolytech)

- Elektrochemická koroze (v elektrolytech), pasivita

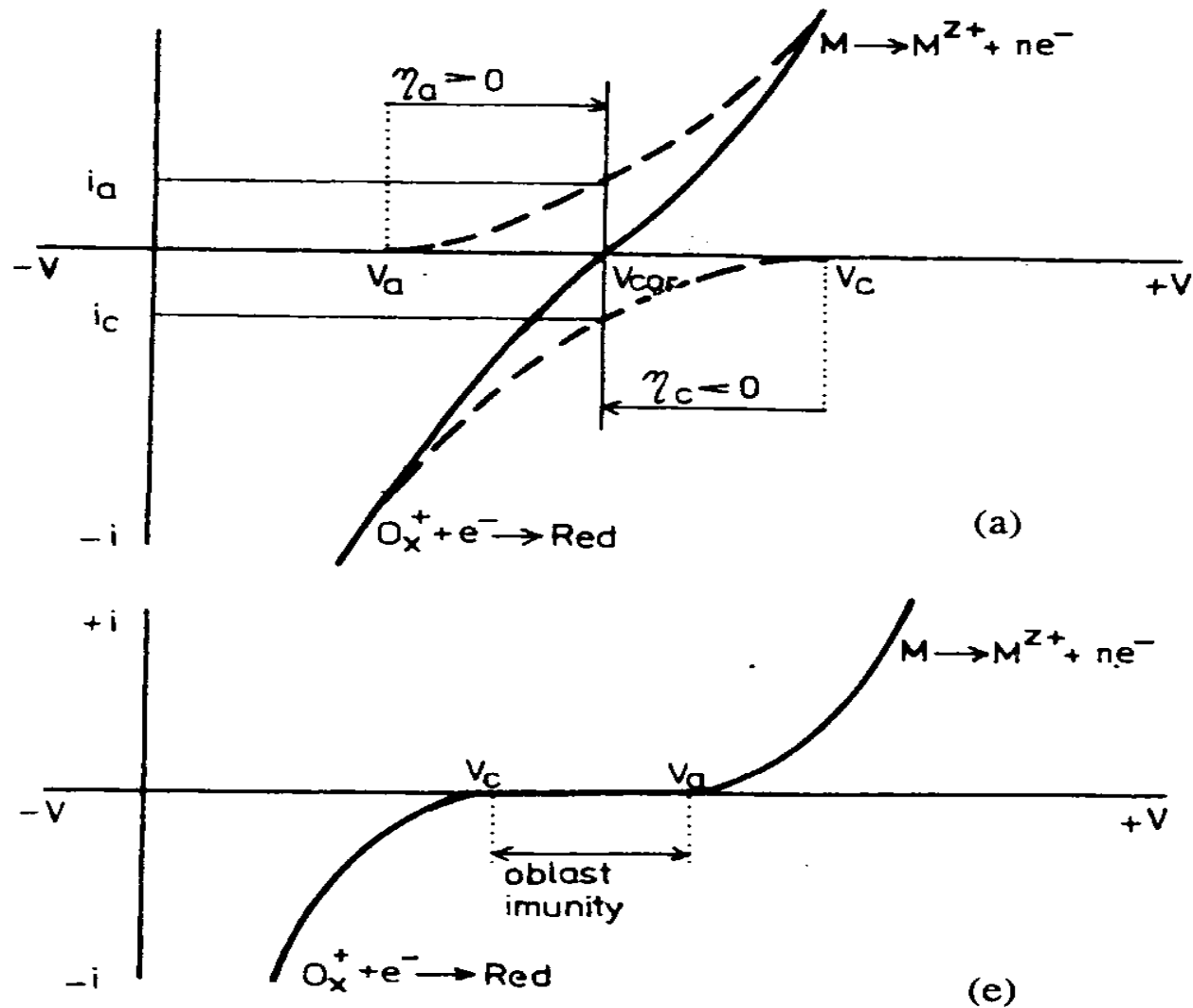
- Celková koroze a nerovnoměrné druhy napadení korozí

Elektrochemická ušlechtilost ¹⁾		Korozní odolnost ²⁾		Redoxní reakce
+ 1,5	Au	Au	grafit	
+ 1,2	Pt	Pt	Hastelloy C ³⁾	+ 1,23 $2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
+ 0,987	Pd	Pd	Cr18Ni9Mo	
+ 0,799	Ag	Zr	Incoloy 800 ³⁾	+ 0,77 $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$
+ 0,337	Cu	Ti	Cr18Ni9	+ 0,40 $4\text{OH}^- = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$
- 0,126	Pb	Ag	Inconel 600	- 0,12 $\text{Cu} + 2\text{NH}_3 = \text{Cu}(\text{NH}_3)_2 + \text{e}^-$
- 0,136	Sn	Mo	Cr-oceli	0,00 $\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
- 0,20	Mo	Cr	Hastelloy B ³⁾	
- 0,25	Ni	Cu	Inconel 600 ³⁾	
- 0,403	Cd	Ni	Hastelloy ³⁾	
- 0,44	Fe	Pb	Cr18Ni9Mo	
- 0,74	Cr	Al	Incoloy 800 ³⁾	
- 0,763	Zn	Sn	Niresist ³⁾	
- 1,18	Mn	Fe	Cr-oceli	
- 1,53	Zr	Cd	ocel, slitina	
- 1,63	Ti	Zn	Mg-slitiny	
- 1,66	Al	Mg		
- 2,37	Mg	Mn		

¹⁾ Kovy a referenční elektrody jsou sestaveny podle elektrochemických standardních potenciálů.

²⁾ Kovy, popř. slitiny, jsou sestaveny podle průměrných korozních odolností, které za různých podmínek mohou být odlišné.

³⁾ Označení podle původních výrobců těchto slitin často užívané.



Obr. 2.24. Chování kovu při elektrochemické korozi:
 a) pro $V_a < V_c$ a možnosti vývoje korozního děje, b) pro $V_c < V_a$, kdy nemůže probíhat koroze s vyznačením oblasti imunity; plná čára – sumární polarizační křivky, čárkovaně – dílčí polarizační křivky anodové a katodové reakce; $i_a = -i_c$.

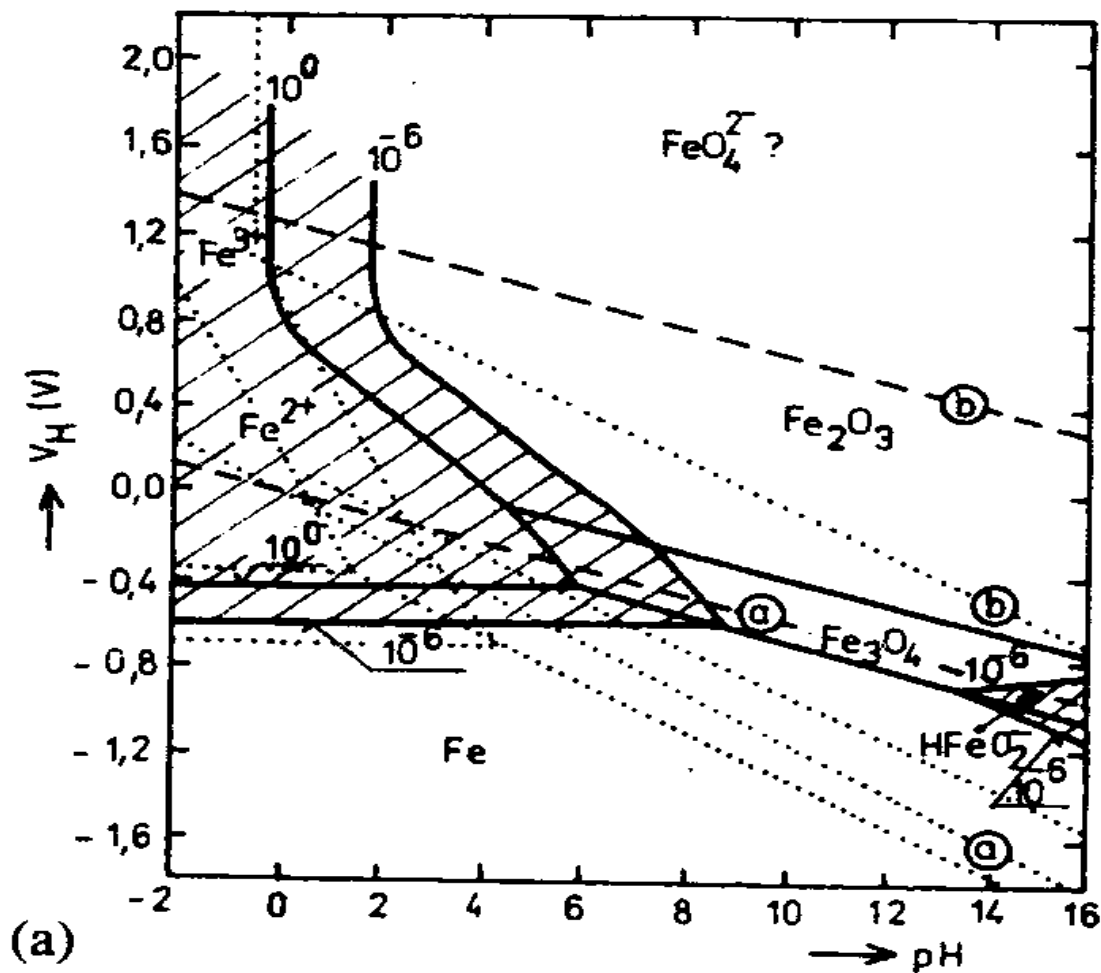
Pourbaixovy diagramy závislosti potenciál – pH

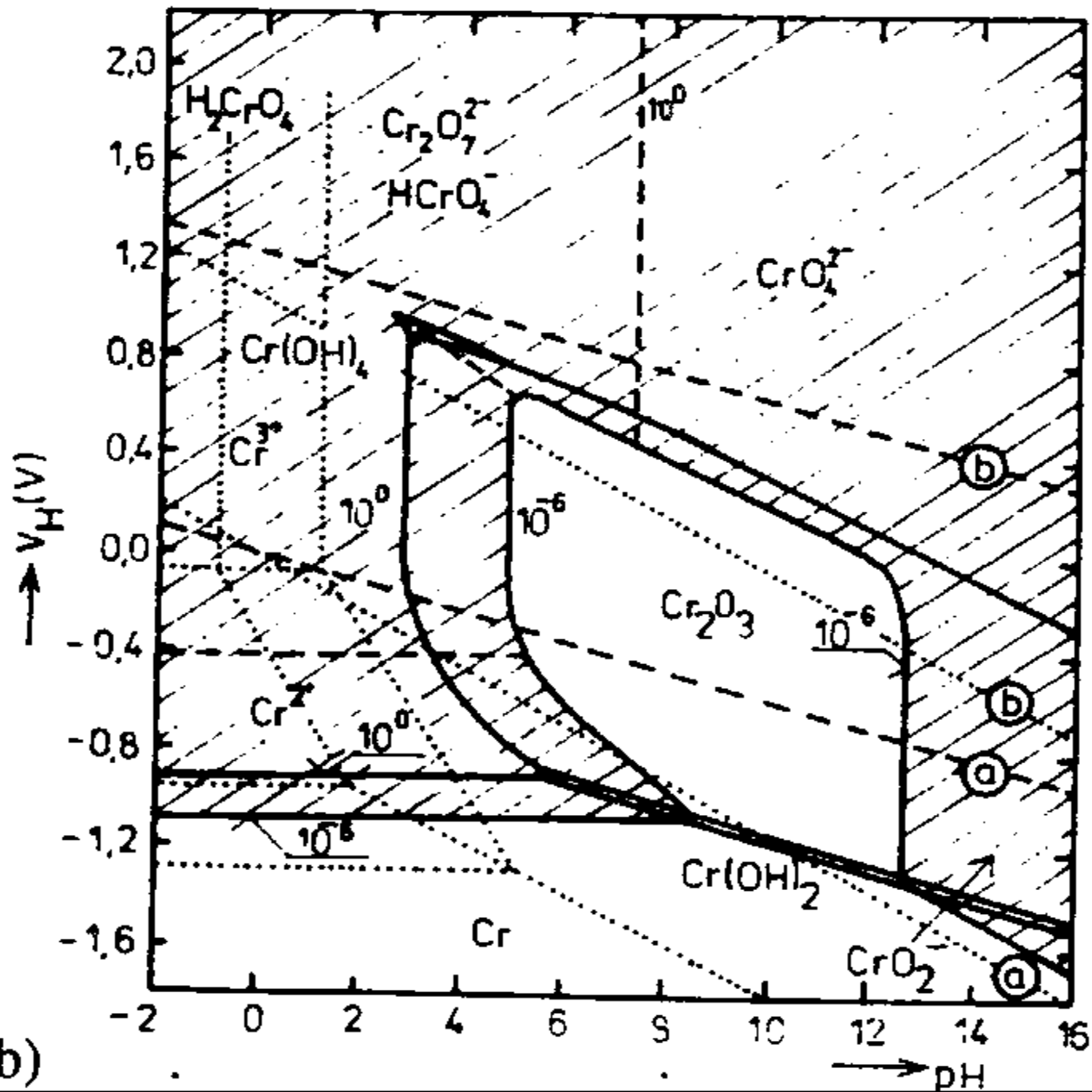
pro 25 C a vodní prostředí bez chloridů

Oblasti koroze jsou vyšrafovány

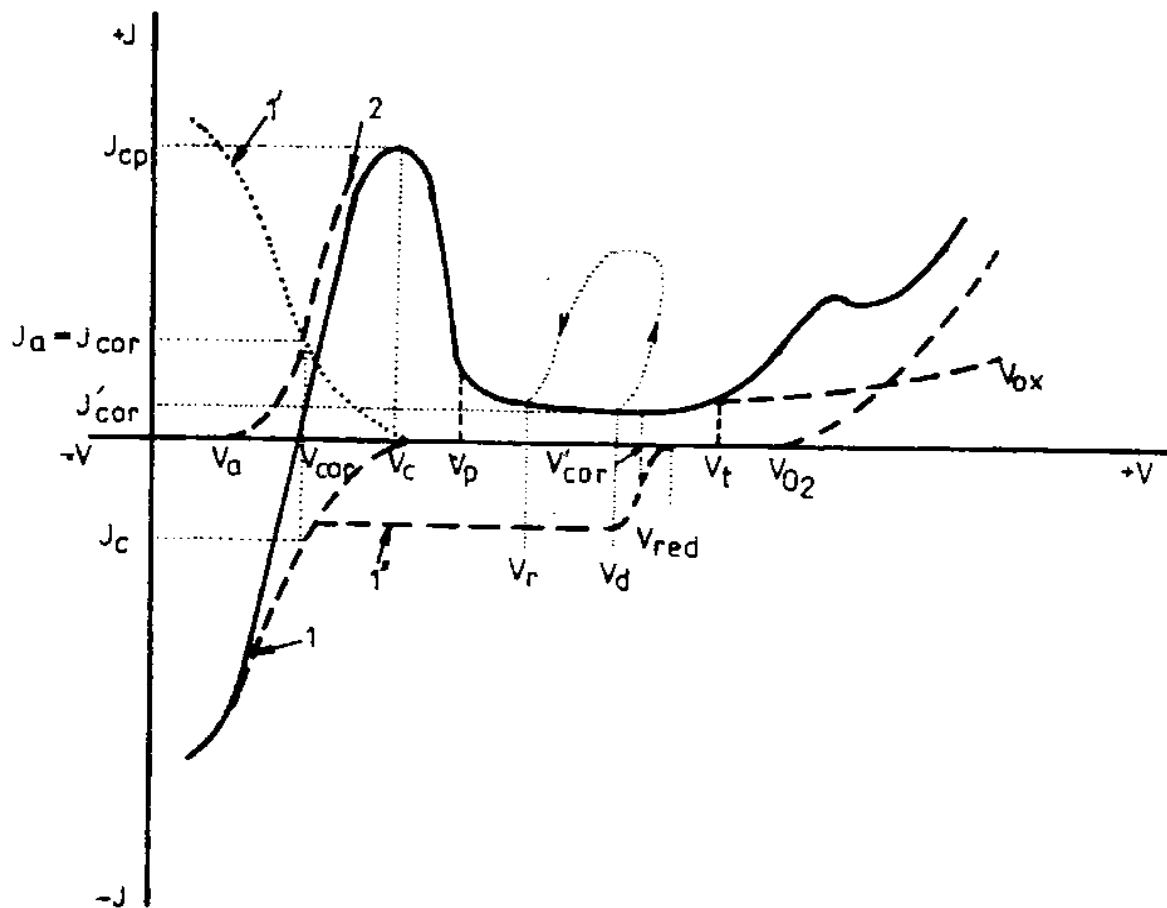
Oblast imunity a pasivity jsou mezi čarami a, b

(stabilita kovů(sloučenin) a vody) – tečkované čáry: 15 C





(b)



Obr. 2.28. Polarizační křivka pasivovatelného kovu korozivzdorné oceli v roztoku kyseliny sírové (plná čára), dílčí polarizační křivky katodových reakcí $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$ (1,1'), $4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ (1'') a anodové reakce $\text{Me} \longrightarrow \text{Me}^{z+} + z\text{e}^-$ (2), kde značí V_a , V_c rovnovážné potenciály anodového a katodového děje, V_p , V_t pasivační a transpasivační potenciál, V_{cor} korozní potenciál při korozi v aktivním stavu, V'_{cor} korozní potenciál při korozi v pasivním stavu, V_{O_2} potenciál vylučování kyslíku, V_{ox} anodovou oxidaci, V_{red} redoxní potenciál, V_d , V_r depasivační a repasivační potenciál v prostředí obsahujícím ionty Cl^- (tečkovaná smyčka), J_a , J_c výměnné proudové hustoty dílčí anodové a katodové reakce, J_{cp} kritickou pasivační proudovou hustotu, J_{cor} , J'_{cor} korozní proudové hustoty při korozi v aktivním a pasivním stavu.

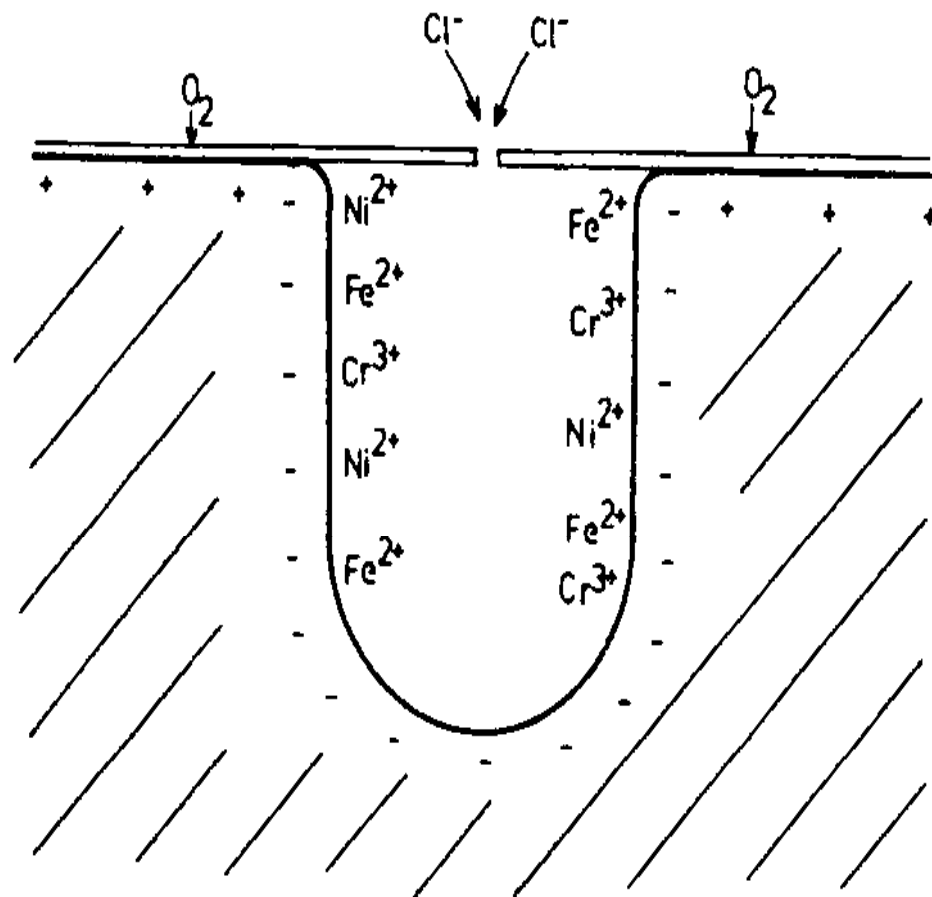
Celková koroze - hodnocení

Korozní rychlost /mm za rok/	Stupeň napadení	Použitelnost
méně než 0,1	0	ocel vhodná pro použití
0,1 až 1,0	1	omezené použití, výjimečně
více než 1,0	2	nevhodné k použití
Místní druhy koroze	p (např. ^{p0}) s (např. ^{s0})	výskyt bodové koroze výskyt praskání korozí pod napětím

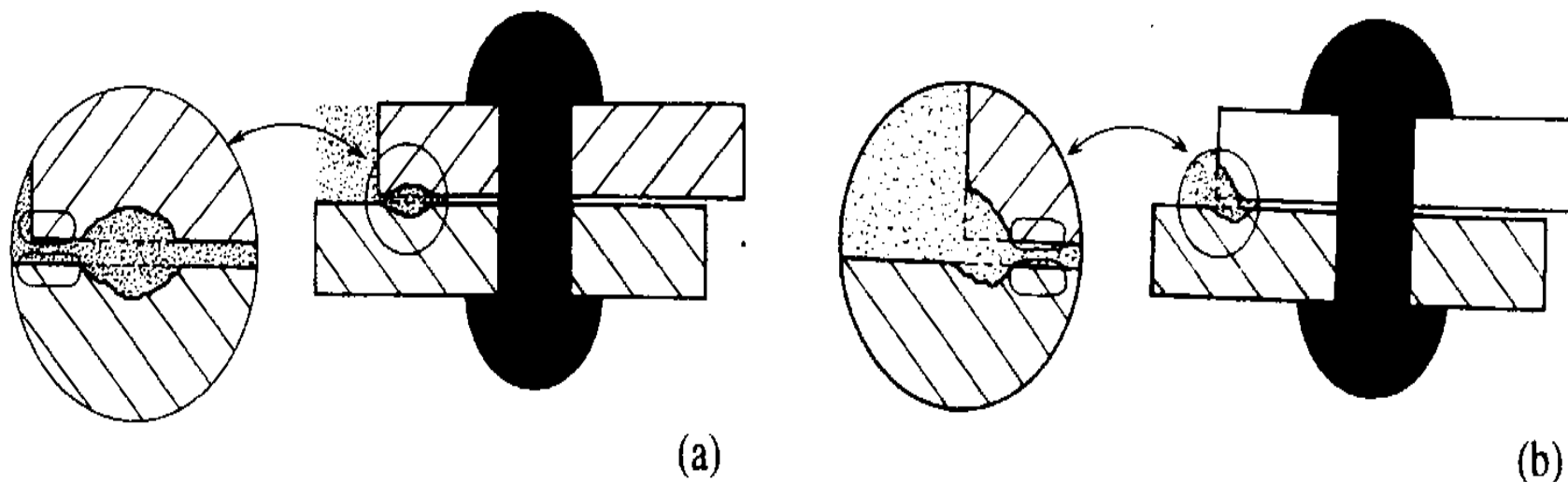
Vlastnosti korozní

■ Korozní odolnost a druhy korozního napadení:

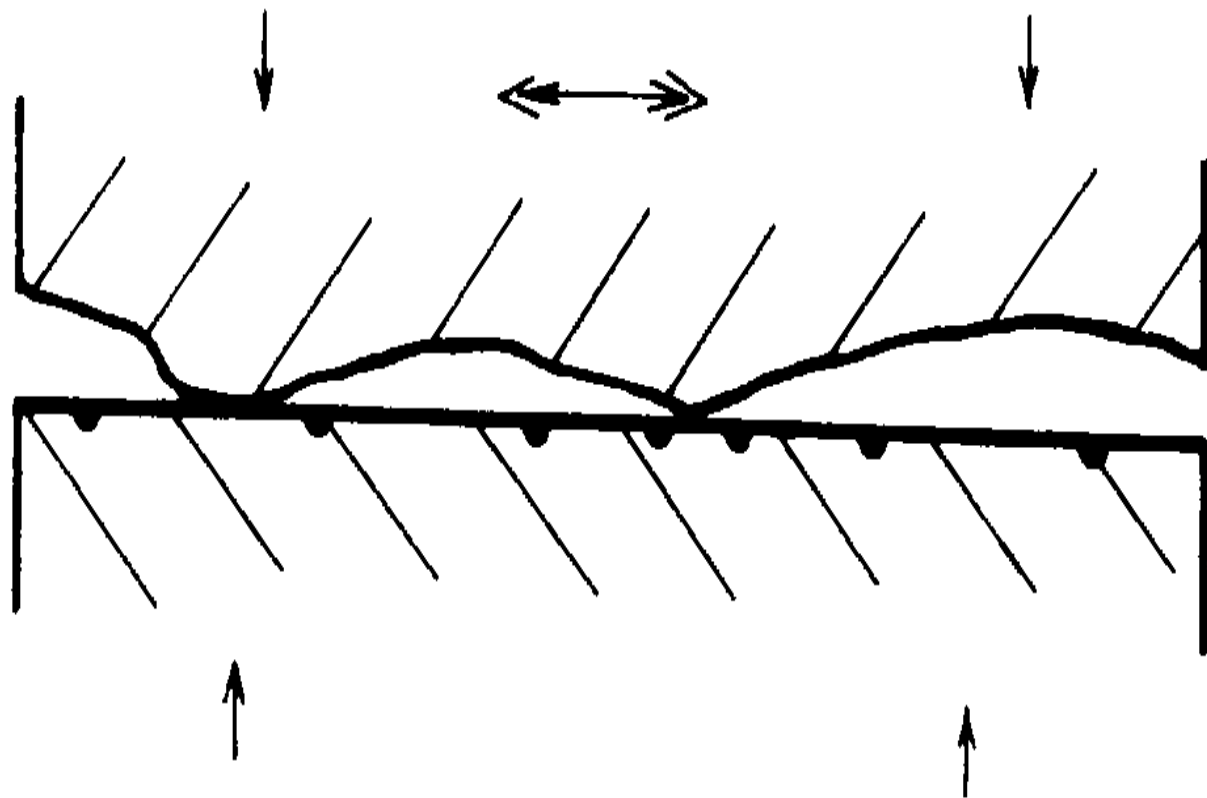
- Galvanická koroze
 - Bodová koroze – důlková (pitting)
 - Štěrbínová koroze (crevice)
 - Mezikrystalová a transkrystalová koroze
 - Koroze za napětí (stress induced)
 - Vibrační koroze (erosion)
 - Extrakční koroze – leptání (leaching)
 - Vodíková koroze (zkřehnutí – embrittlement)
 - -----
 - Biologická koroze
-



Obr. 2.40. Schematické znázornění koncentrace roztoku, migrace iontů a potenciálu při vývoji bodové koroze korozivzdorné oceli.



Obr. 2.43. Štěrbínová koroze nýtovaného spoje v důsledku: a) rozdílného ovzdušnění v ústí za přístupu kyslíku, anodová oblast rozpouštění uvnitř štěrbin; b) různé koncentrace – vysoká koncentrace iontů kovu uvnitř štěrbin, anodová oblast s nízkou koncentrací iontů kovu vně štěrbin.



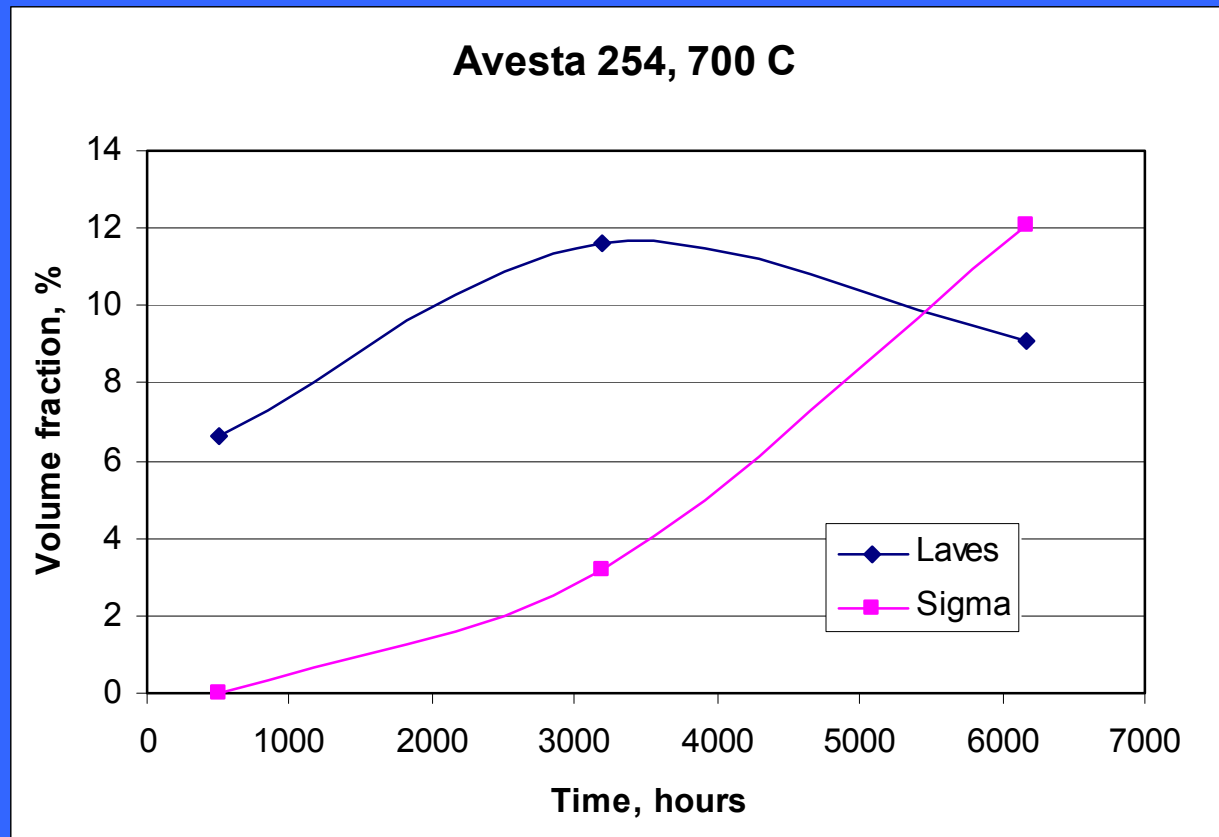
Obr. 2.51. Schéma vzniku vibrační koroze na styku dvou třecích ploch při vysokém měrném zatížení.
Napadená část je pokryta vrstvou oxidů.

Vlastnosti korozní

- Korozivzdorné materiály
 - Oceli (austenitické chromové a chromniklové)
 - Stabilizace ocelí (superaustenitické oceli)
 - Korozivzdorné povlaky
 - Chemicko-tepelné zpracování: cementace, nitridace
-

Table 1. Chemical composition of steels

Element (mass%) Material	Cr	Ni	Mn	Mo	Cu	Si	C	N	S	P	Fe
NICROFER 3033	32.85	30.95	0.64	1.67	0.58	0.31	0.007	0.390	<0.004	0.010	bal.
AVESTA 254 SMO	19.9	17.6	0.50	6.06	0.69	0.38	0.011	0.204	<0.001	0.021	bal.
AVESTA 654 SMO	24.4	21.9	3.65	7.26	0.44	0.26	0.016	0.503	<0.001	0.017	bal.



Vlastnosti chemické

- Katalýza reakcí – selektivní katalýza
-

Účinky katalyzátorů

Katalyzátor	Účinek	Příklady
Kovy	Hydrogenace, Dehydrogenace	Fe, Ni, Pt, Ag
Polovodiče (oxidy, sulfidy)	Oxidace, Desulfurizace	NiO, ZnO, MgO Bi ₂ O ₃ / MoO ₃
Oxidy – izolátory	Dehydratace	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO,
Anorg.kyseliny	Izomerizace, Alkylace, Polymerizace, Krakování	H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄