



# Materiały specjalne II

Materiały supertwarde

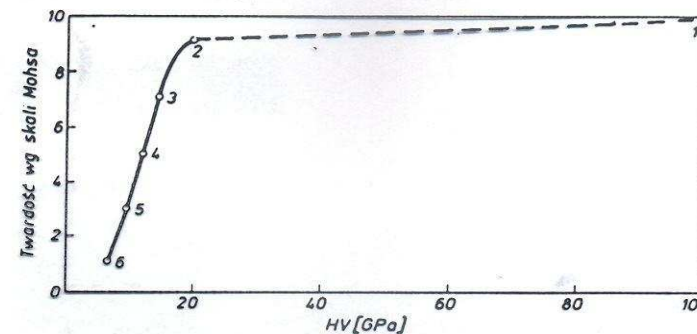
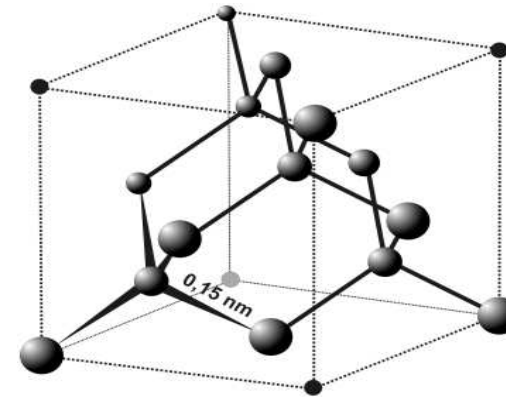
Materiały na zbiorniki wodoru

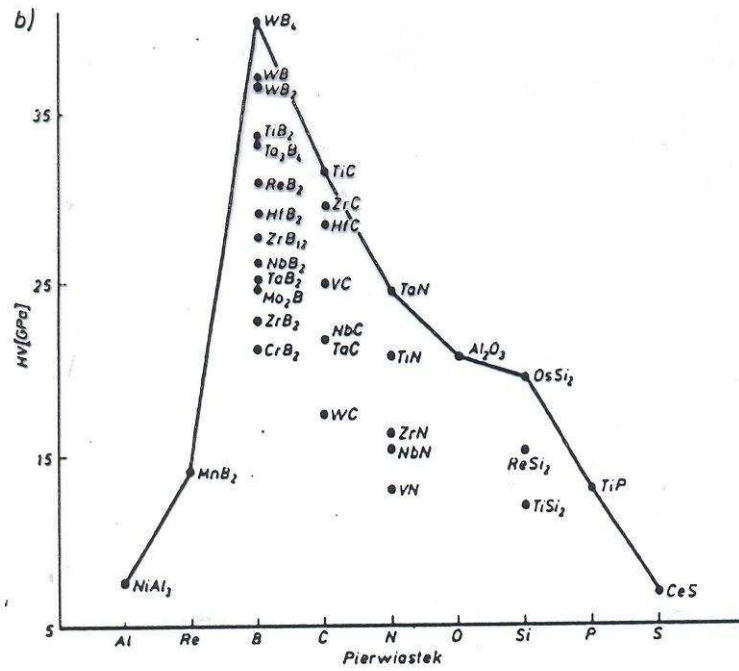
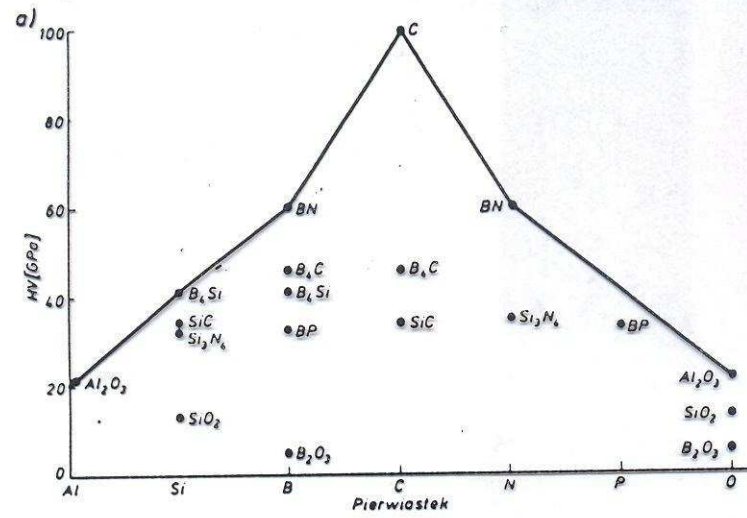
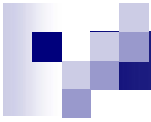
Szkła metaliczne

Stopy metali o małej rozszerzalności cieplnej

# Materiały supertwarde

- Struktura: wiązania atomowe
- Najtwardsze materiały: diament (10 w skali Mohsa), azotek boru BN (biały diament, 5x mniej twardy od diamentu), tlenek glinu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  korund (9 w skali Mohsa)
- Supertwardość: twardość większa od korundu





- **Korund** - minerał z gromady tlenków. Nazwa minerału wywodzi się z sanskrytu *kurivinda* = *rubin*.
- **Do szlachetnych odmian należą:**
- rubin- odmiana o barwie czerwonej
- szafir - odmiana o barwie niebieskiej lub innej
  - inne:
- padparadża - żółtopomarańczowy
- topaz wschodni - żółty
- ametyst wschodni - fioletowożółty, fioletowy
- szmaragd wschodni - zielony
- akwamaryn wschodni - jasny zielononiebieski
- leukoszafir - biały i bezbarwny
- szafir arbuzowy - dwubarwny








# Diament


## ■ Diament:

- jest stosowany przy produkcji materiałów ściernych (diamenty syntetyczne) i narzędzi tnących i skrawających,
- jako elementy w aparaturze naukowej i medycznej,
- detektory cząstek elementarnych, dozymetry
- do wyrobu filier (wkładek kalibracyjnych - narzynek), do ciągadeł drutów i włókien sztucznych
- do wyrobu twardościomierzy i igieł fonograficznych
- do wyrobu drogocennej biżuterii
- w jubilerstwie - odpowiednio oszlifowane diamenty noszą nazwę brylantu



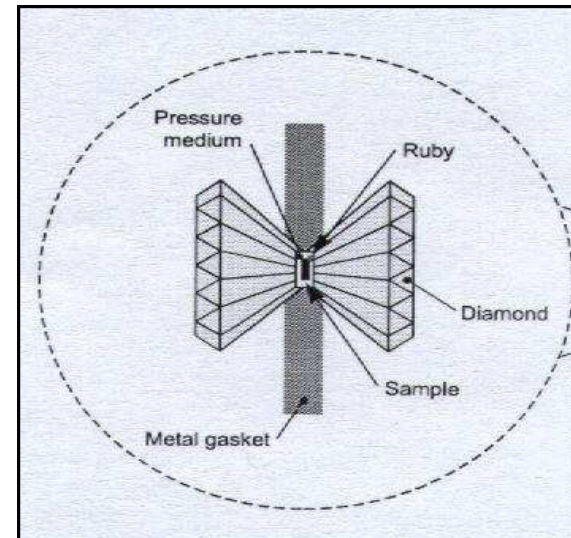
- 
- Badania nad syntezą diamentów zapoczątkowano w pierwszej połowie XIX w. (W. N. Karazin, B. Silliman i in.). Pierwsze pojedyncze diamenty, w warunkach laboratoryjnych, otrzymano w 1880 r. (J. B. Hannay).
  - Za początek wielkiej syntezy przyjmuje się 1955 r., kiedy to zespół F. P. Bundy'ego z General Electric Company (Scheneectady, Nowy Jork) otrzymał pierwszą, większą partię syntetycznych diamentów przemysłowych, o masie pojedynczych egzemplarzy poniżej 0,10 ct. Przy podejmowaniu badań większość uczonych swoją uwagę koncentrowała na możliwości przeprowadzenia grafitu w diament. Bezpośrednie przejście grafitu w diament zachodzi w temperaturze ok. 2800 K i pod ciśnieniem rzędu 12 GPa. Zbudowanie aparatury, która wytrzymałaby tak wysokie ciśnienie i temperaturę, było niezwykle trudne, zwłaszcza biorąc pod uwagę przemysłową skalę produkcji. Metodę tę określano skrótowcem HPHT (od ang. *High Pressure and High Temperature*).



- 
- Początkowo syntezowane diamenty były niewielkie i zdefektowane. W wyniku doskonalenia procesów syntezy udało się otrzymać diamenty o dobrych cechach jakościowych i wielkości umożliwiającej ich obróbkę. W przypadku General Electric Company (USA) istota procesu polegała m.in. na umieszczeniu w specjalnej komorze, o dużym gradiencie temperaturowym, małych kryształów zarodkowych diamentu, w kontakcie z metalami (żelazo, nikiel), które powodowały rozpuszczanie grafitu. Występująca różnica temperatur pomiędzy środkową częścią komory (ok. 1730 K) a jej częścią dolną i górną (ok. 30 K) sprawiała, że najwięcej grafitu rozpuszczało się w części środkowej. Następnie, w wyniku różnicy stężeń, część grafitu dyfundowała do części chłodniejszej, gdzie następowało jego „odkładanie” na kryształach zarodkowych. W optymalnych warunkach średnica syntezowanych diamentów osiągała ok. 5 mm.

## ■ Sposoby syntezy:

- Synteza statyczna 4-10 GPa, 2000 K, ziarna 1 mm, z węgla szklistego przez prasowanie izostatyczne
- Synteza dynamiczna (eksplozja), 15-30 GPa, 2000-4000 K, ziarna do 200  $\mu\text{m}$
- Wzrost epitaksjalny na zarodkach z węglowodorów, 10 Pa, 900-1300 K
- Technologia laserowa
- Strumień plazmy





# Azotek boru

- Supertwardy materiał ścierny, wytworzony po raz pierwszy w 1957 roku w USA, przy pomocy aparatury stosowanej do uzyskiwania syntetycznych diamentów.
- Obecnie: synteza wysokociśnieniowa 3-7 GPa, 1500-3500 K, synteza dynamiczna, techniki dyfuzyjne (4 GPa, 1500 K)
- Twardość kryształów borazonu oceniana jest na 90 do 95% twardości diamentów, BN charakteryzuje się jednak większą odpornością chemiczną.
- Mimo, że ma mniejszą twardość niż diament, ma dużo wyższą odporność termiczną (wytrzymuje temp. do 1600 st. C).
- Jego największą wadą jest cena - średnio o 30% wyższa niż diamentu.
- Wykorzystywany jest on zwłaszcza do obróbki ścierniej o wysokich prędkościach.



# Węglik krzemu

## ■ Wytwarzanie:

- Sublimacja z SiC w próżni lub argonie w 2600-2900 K
- Spiekanie proszku SiC
- Synteza wysokotemperaturowa 1500-1700 K z węgla i krzemu
- Wytwarzanie w formie wiskersów



## ■ Zastosowanie:

- Papiery ściernie
- Narzędzia
- Półprzewodniki
- Piece i elektrody
- Powierzchnie cierne w zastosowaniach wysokotemperaturowych (cylindry w silnikach)
- Osłony termiczne w pojazdach kosmicznych



- Azotek boru (biały grafit)



# Materiały na zbiorniki wodoru

- Wodoroki metali przejściowych: Ti, V, U, Zr, La
- Zastosowania:
  - Synteza stopów metali (borki, węgliki, azotki, metalurgia proszków, intermetaliki)
  - Katalizatory
  - Wytwarzanie wysokiej czystości wodoru przez rozkład cieplny
  - Elektrownie jądrowe
  - Przechowywanie wodoru, transport i zastosowanie w ogniwach paliwowych



■ Zawartość wodoru (g/cm<sup>3</sup>):

Ciekły wodór 0,071

Woda 1,0

UH<sub>3</sub> 11,0

TiH<sub>2</sub> 3,8

ZrH<sub>2</sub> 5,6

VH<sub>2</sub> 4,5

Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 2,6

TiFeH 1,9

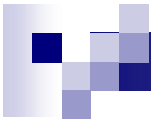
LaNi<sub>5</sub>H 6,7



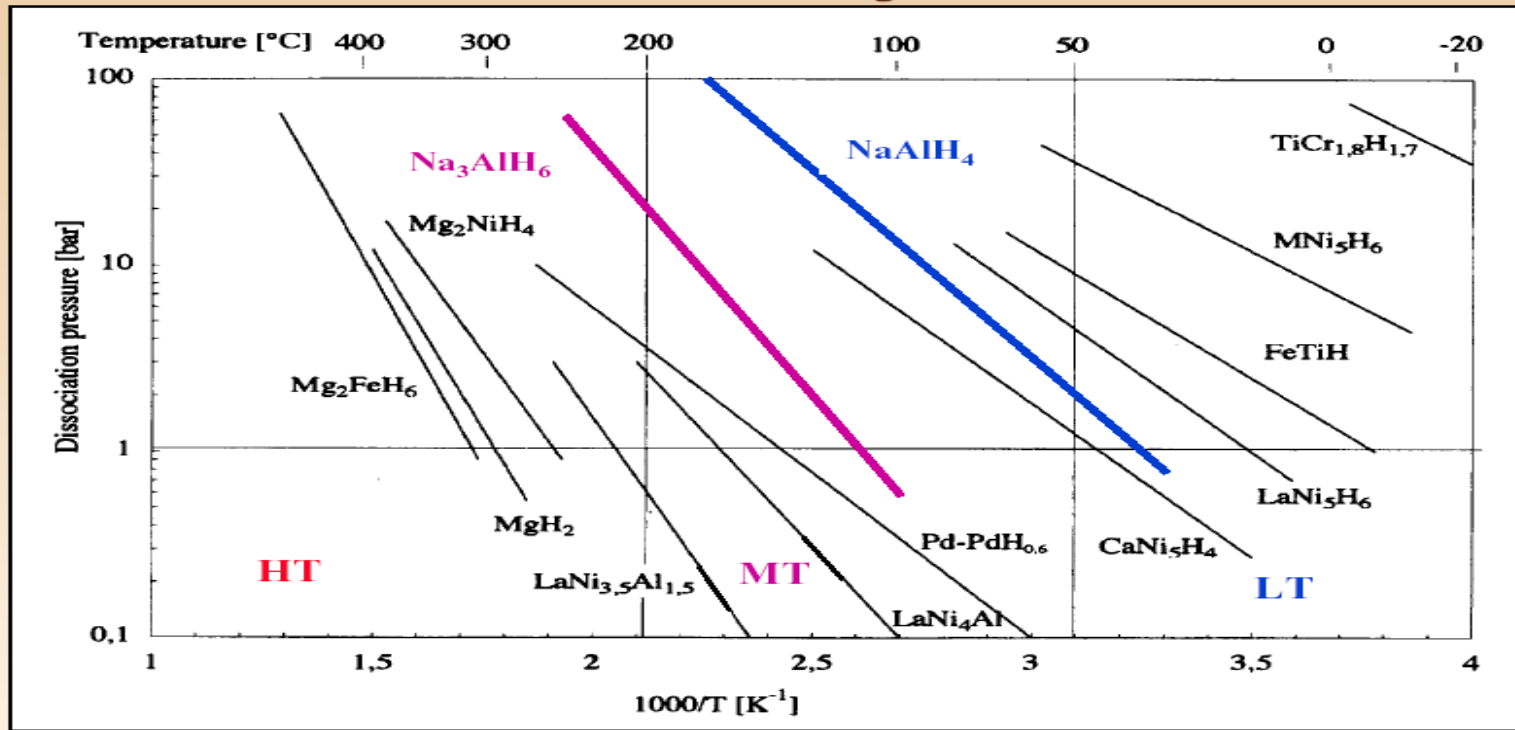


- Wodoroki służące do przechowywania wodoru; cechy:

- Niska temperatura dysocjacji < 373 K
- Wysoka szybkość absorpcji i desorpcji wodoru
- Niskie ciepło tworzenia
- Niska gęstość
- Odporność na tlen i wilgoć
- Niski koszt



### van't Hoff Diagram






# Szkła metaliczne

- Metale amorficzne (bezpostaciowe)
- Pierwsze odkrycie Au-Si CalTech
- Wysokie właściwości:
  - Wytrzymałość na rozciąganie 3600 MPa
  - Dobre własności magnetyczne
  - Niska przewodność
  - Wysoka odporność korozyjna



- 
- o W 1990, naukowcy otrzymali szkło metaliczne już nie tylko w postaci cienkiej warstwy (nie mikrometry, tylko centymetry przy szybkościach chłodzenia 100-1 K/s).  
Przykłady:

- Rodzina Zr-Ti-Cu-Ni-Be BMG otrzymana przez Johnsona i Pekera
- Vitreloy 1 :  $\text{Zr}_{41.2} \text{Ti}_{13.8} \text{Cu}_{12.5} \text{Ni}_{10.0} \text{Be}_{22.5}$

Na bazie metalu przejściowego

Na bazie metalu szlachetnego

Fe80P15C5, Fe80P20

Au81Si19, Au60Pt20Si20

Fe80P16C3B1, Fe45Co35P13C7

Pd83Si17

Ni40Fe40P14B6, Ni80P20

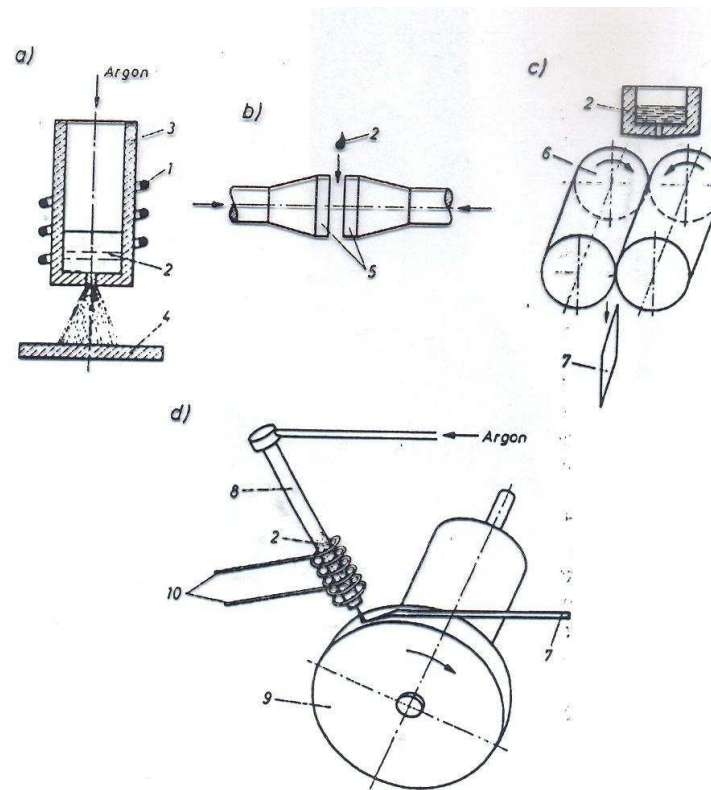
Pd40Ni40P20

Ni36Fe32Cr14P12B6,  
Co74Fe6B20

Pt80P20, Pt66Sb34mPt56Ni24P20

Co75Si15B10, Co70Fe5Si15B10

- Produkuje się je najczęściej przez wylanie cienkiej warstwy stopu na szybko odprowadzające ciepło podłoże.
- Można też wylewać stop na wirującą tarczę (90 m/s).



## Struktura szkła metalicznego (Vitrelloy 1)

- o Zbudowane jest z atomów znacznie różniących się między sobą - zmniejsza to tendencją do krystalizacji.

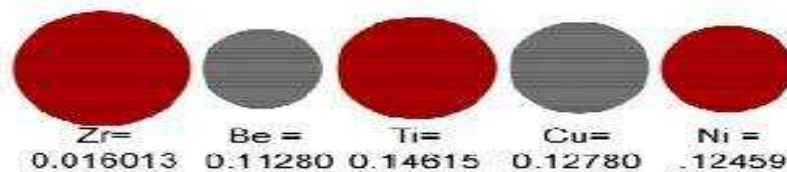
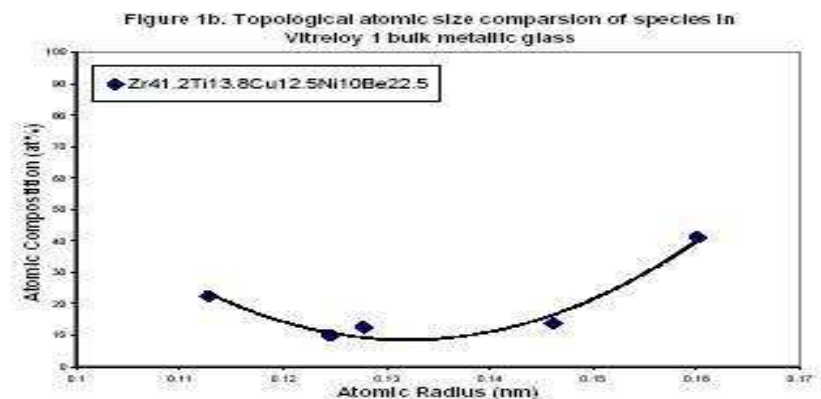



Figure 1a. Atomic size comparison of Vitrelloy 1 BMC species








## Szkło metaliczne - zastosowania

- o Głównie - wykorzystujące własności magnetyczne:
  - Rdzenie transformatorów;
  - Głowice magnetyczne;
  - Przetworniki magnetostrykcyjne;
  - Elastyczne ekrany magnetyczne;



## Szkło metaliczne - zastosowania

- o Wykorzystujące własności fizyczne i mechaniczne
  - Wzmocnienie zbiorników ciśnieniowych;
  - Węże, rury, pasy;
  - „tkaniny” ekranujące przed interferencją;
  - Ostrza;
  - Folia łącząca elementy stalowe i stopy niklu w:
    - Wymiennikach ciepła;
    - Bateriach Ni-Cd;
    - Rozrusznikach serca.



# Stopy metali o małej rozszerzalności cieplnej

## ■ Stopy:

- Fe-Ni platinate (jak Pt)
- Fe-Ni-Co super inwar (zerowy), kowar (jak szkło)
- Fe-Ni-Cr elinwar (zerowy)
- Fe-Ni-Ti (jak szkło)
- Fe-Co-Cr
- Fe-Ni-Co-Cr

- Zastosowania przemysłowe:

- Pręty i taśmy do oprzyrządowania geodezyjnego
- Wahadła kompensacyjne i koła zamachowe zegarów
- Tłoki w silnikach spalania wewnętrznego
- Taśmy bimetalowe
- Szczelne połączenia szkła z metalem
- Taśmy termostatyczne
- Zawory i rury do przechowywania i transportu ciekłych gazów naturalnych
- Systemy nadprzewodzące przesyłu mocy
- Elementy urządzeń radiowych i elektronicznych
- Elementy konstrukcyjne laserowych i optycznych systemów pomiarowych

