

Cztery i pół stanów skupienia. Cz. IV

Ciała stałe

„Ciała stałe mają określoną objętość i określony kształt. Dzielą się na sprężyste, plastyczne i kruche. I na – krystaliczne i amorficzne.” Tyle pamiętam ze szkoły. I przez czterdzieści lat w różnych laboratoriach naukowych skrupulatnie to sprawdzałem. Mniej więcej się zgadza. Ale tylko mniej więcej. Artykuł ten, prawie, prawie kończy serię o stanach skupienia.

Grzegorz Karwasz

Struktura krystaliczna

Najważniejsza cecha ciał stałych, w odróżnieniu od cieczy, to ich struktura krystaliczna, zwana też strukturą uporządkowania dalekiego zasięgu. Innymi słowy, struktura powtarzalności elementarnej, matematycznej komórki. Dlaczego matematycznej? Bo z tzw. oglądem fizycznym tzw. klasy krystalograficzne niewiele mają wspólnego. O tym za chwilę.

Najważniejsze do podkreślenia jest, że struktura krystaliczna dotyczy wszystkich, no – prawie wszystkich ciał stałych, metale włączając. Ale dla metali tę strukturę najtrudniej zobaczyć „gołym okiem”, bo są to mikro-kryształy. Można, oczywiście, wyhodować makro-kryształy metali, ale jest to procedura kosztowna. Dla krzemu – znakomicie opanowana. Wałki o średnicy 20 cm i więcej hoduje się tzw. metodą Czochralskiego.

Anegdota mówi, że w swym laboratorium w Berlinie przysnął on kiedyś za biurkiem i włożył stalówkę pióra nie do kałamarza, ale do roztopionej cyny. Wyciągnął się długi wąs, ale miał na tyle intuicji fizycznej, by włożyć ten wąs pod wiązkę promie-

niowania Röntgena – był to piękny mono-kryształ. 95% światowego krzemu jest wytwarzane metodą Czochralskiego. I z tego powodu jego nazwisko jest w literaturze naukowej częściej wymieniane niż Kopernika.

Kowalność metali wynika właśnie z ich struktury mikro-krystalicznej. Bardzo czyste żelazo w moich szkolnych czasach nazywało się „armco”, od nazwy firmy, która je (nadal) produkuje. Jest ono prawie tak plastyczne jak czysta miedź (o definicjach plastyczności dalej).

Wracając do kryształów metali – makroskopowe monokryształy Zn są widoczne na ocynkowanych stalowych barierkach, blachach, listwach (ryc. 1c). Wiele ciał jest klasyfikowanych jako „bezpостaciowe” a szkło nazywane jest przezchłodzoną cieczą. Jest to prawda tylko częściowo. W szkle też można doszukać się pewnego uporządkowania długo-zasięgowego, jak w kryształach.

Najlepiej różnicę między kryształem kwarcu SiO_2 i kwarcowym szkłem pokazują rysunki z Wikipedii (ryc. 2a i 2b). W szkle regularna sieć SiO_2 jest jakby rozdęta. To dodane jony, np. sodu i potasu rozdzymają tę sieć. Dla technologa – obniżają temperaturę topnienia: z 1670 °C dla

kwarcu do nawet poniżej 1000°C dla szkła z domieszką Na_2O i CaO . Ile tej domieszki? Rzymianie robili to nieco na „oko”. Zresztą z Egiptu sprzed trzech i pół tysiąca lat pochodzą pierwsze szklane wyroby [1]: popiół z ogniska ułatwiał topienie się piasku.

Co odróżnia ciała amorficzne od krystalicznych to brak ścisłej granicy temperatury między cieczą a ciałem stałym. Wykres zmian temperatury topniejącego lodu jest absolutnie niezmienny – zatrzymuje się na 0°C, dopóki cały lód nie stopi się. Natomiast szkła (i polimery, i miód) zaczynają „mięknąć” w temperaturach znacznie niższych niż zadeklarowana temperatura topnienia. Przyczyna wynika jasno z porównaniu dwóch struktur na rys. 2: wiązania (czyli siły oddziaływania) w strukturze amorficznej nie są wszędzie identyczne i struktura staje się plastyczna (pół-ciekła) zanim wszystkie z wiązań międzycząsteczkowych ulegną rozerwaniu.

Tu dochodzimy do zasadniczego rozgraniczenia między stanem stałym a cieczą: w ciele stałym powstają wiązania między pojedynczymi cząsteczkami a nie tylko wewnątrz cząsteczek. O ile gazowym (czy ciekłym) SiO_2 atomy tlenu są związane z atomem krzemu przez cztery uwspólnio-

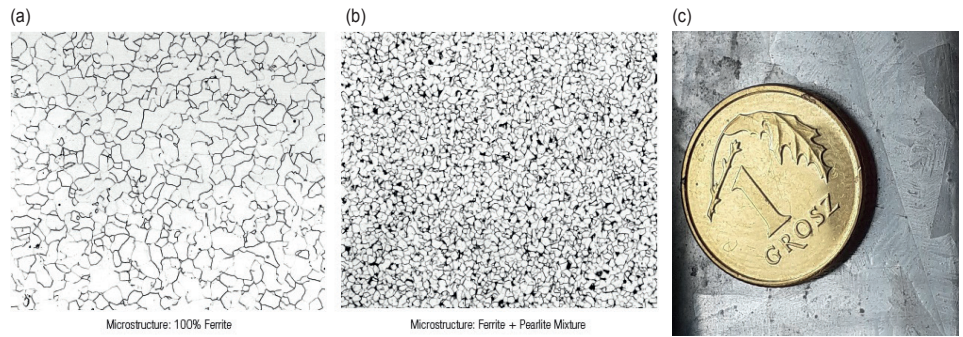
ne elektrony (wiązanie podwójne, jak mówią chemicy), to w ciele stałym każdy atom (a raczej jon) krzemu jest związany z czterema jonami tlenu. W kwarcu jest to w miarę jednoznaczne, ale nie jest to jedyna forma (minerał), jaki SiO_2 może tworzyć. Wrócimy do tej kwestii po omówieniu „odmian alotropowych” węgla.

Najtwardszy i najmiększy

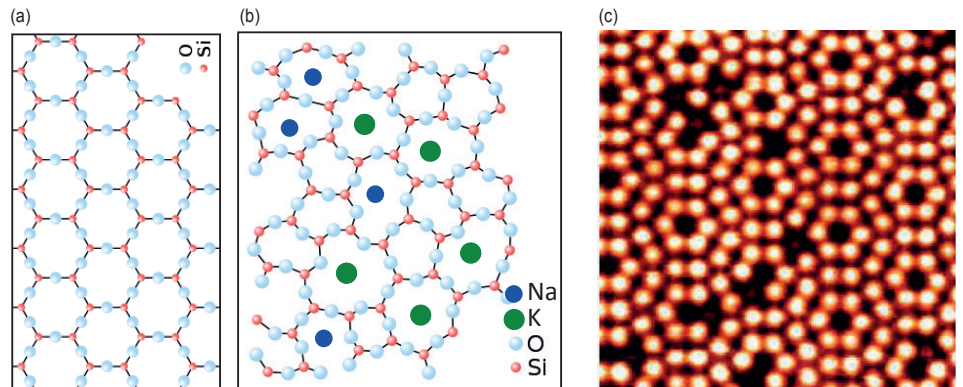
Węgiel jest pierwiastkiem nadzwyczajnym, nie tylko w chemii organicznej. Również w mineralogii, jego dwie odmiany – grafit i diament są na przeciwstawnych biegunach skali twardości, w tzw. skali Mohsa 1 i 10, odpowiednio. Jak twardy jest diament, pokazuje absolutna skala twardości – jest on trzykrotnie twardszy niż korund (Al_2O_3), używany w papierze ściernym. zob. rys. 3.

Jak to się dzieje, że te same atomy C tworzą raz sieć krystaliczną niezwykle zwartą, a raz wręcz smarującą (grafit jest używany jako smar w wysokiej klasy łożyskach)? Wynika to z dylematu, jaki mają atomy C, aby w miarę „demokratycznie” rozmieścić 4 elektrony (z drugiej powłoki) na 4 orbitalach, z których ten najdoskonalszy, sferyczny, 2s powinien być wypełniony, tzn. mieścić dwa elektrony. Jeśli pozostałe dwa elektrony miałyby trafić na jeden z trzech (prostopadłych wzajemnie) orbitali 2p, to na który? Szukalibyśmy intuicyjnie jakiejś zasady ekwipartycji energii, jak to było w przypadku cząsteczek (np. dwuatomowych) w gazach [2]. Przypominamy tzw. regułę Hunda, która mówi, że podstawowy stan elektronowy atomu to taki w ramach dostępnych orbitali, który maksymalizuje całkowity spin. Innymi słowy, każdy elektron na oddzielnym orbitalu i wszystkie spiny w tym samym kierunku.

Natura rozwiązała „węglowy” dylemat proponując dwie opcje. Albo dwa elektrony 2s i dwa 2p, czyli konfiguracja $1s^2 2s^2 2p^2$ (tzw. hybrydyzacja sp^2) albo po jednym elektronie na wszystkich 4 orbitalach drugiej powłoki, czyli $1s^2 2s^1 2p^3$ (hybrydyzacja sp^3). Pierwszy przypadek pozwala na stworzenie struktury płaskiej, można by się spodziewać coś w rodzaju kratki. Ale elektrony są



Ryc. 1. (a, b) Mikrografia żelaza armco i stali (po chemicznym wytrawieniu, dla uwidocznienia granic ziaren). W armco widoczna tylko jedna faza: ferryt, czyli żelazo z zawartością węgla poniżej 0,001% (w 0°C). W stali są widoczne mniejsze ziarna perlitu, czyli struktury mieszanej Fe i Fe_3C . Ramka obrazków to 1 mm. Courtesy of AK Steel International. (c) Rynnowa, żelazna blacha pokryta cynkiem – widoczne makro-kryształy cynku. Foto: GK.



Rys. 2. (a) Struktura kwarcu SiO_2 (uproszczona, w rzeczywistości jest ona 3D). (b) Dodanie np. Na_2O powoduje rozdzienie sieci: jony O są wbudowane w sieć, jony Na^+ – nie. (c) Obraz z mikroskopu sił atomowych (AFM) powierzchni monokrystalicznego krzemu. Źródło: Wikipedia, Omicron



Rys. 3. Bardzo użyteczna, względna skala twardości Mohsa: materiał twardszy zostawia rysę na materiale miększym: twarda stal rysuje szkło a piasek (kwarc) rysuje stal. Paznokieć ma twardość ok. 2,5, czyli można nim zarysować gipsową ścianę, miedz ma 3,5, szkło 5,5, pilnik do paznokci ok. 6,5. (AllAboutGemstones.com, dostęp 2012)

trzy – więc grafit to struktura płaskich sześciokątów: wewnątrz sześciokątów wiązanie jest kowalencyjne, a między sześciokątami, bardzo słabe, polaryzacyjne, zwane też van der Waalsa.

Nawiasem mówiąc, identycznie są zbudowane polimery – w pojedynczych łańcuchach wiązania są kowalencyjne, a między łańcuchami nimi tylko w niektórych miejscach

chemiczne. Mówimy o sieciowaniu się łańcuchów. Takie sieciowanie zachodzi często w miarę starzenia się polimeru – traci on na elastyczności i zaczyna pękać.

Hybrydyzacja sp^3 daje cztery identyczne orbitale, czyli strukturę piramid, zob. ryc. 4. Ale tymi piramidami trzeba zapelnąć przestrzeń 3D, więc wynikiem są sześciiany, z piramidkami „poutykany, jak się da”. Na-

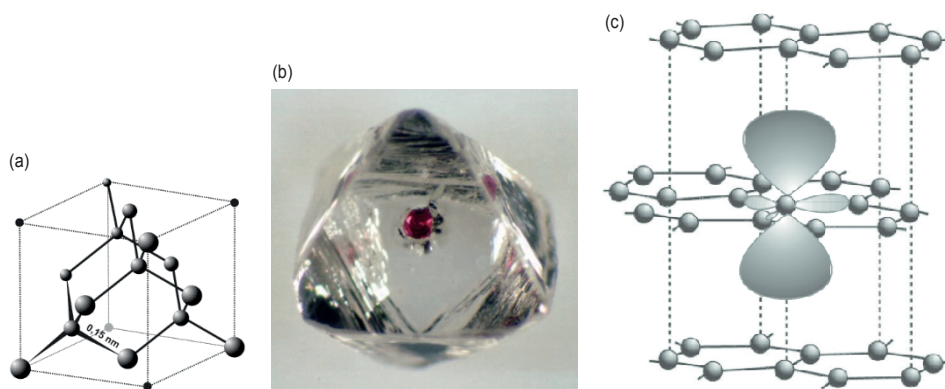
ukowo taki układ krystalograficznymi nazywamy „regularny, ściennie centrowany” (wyjaśnienie za chwilę).

Kryształ soli

Uczono nas w szkole, że sól kuchenna, NaCl krystalizuje w układzie regularnym, w postaci pięknych sześciątów, zob. gigantyczne kryształy z Wieliczki w Muzeum Nauki w Wiedniu, ryc. 5. Ale wiedząc już, że jednocześnie musi zostać zachowana struktura cząsteczki, dokładny schemat się nieco komplikuje. I tak, między językiem mineralogii, chemii, fizyki i matematyki piętrzą się licznie „schody trudności dydaktycznych”. Kryształ soli NaCl mimo że najprostszy z możliwych (nawet diament jest bardziej skomplikowany), jest przykładem tych trudności.

Krytalografia wymaga zdefiniowania elementarnej komórki tzn. takiej, że cała makroskopowa struktura kryształu może być złożona z dodawania tej najprostszej komórki. I tak, na rysunku 6a widać, że nie może być to jedynie sześciąt o krawędzi Na-Cl, ale musi to być krawędź Na-Cl-Na. A wówczas, w komórce elementarnej jony Cl⁻ położone są nie tylko w wierzchołkach sześciąt, ale i na każdej ze ścian, w jej „połowie” (tj. na skrzyżowaniu przekątnych).

A jony Na⁺? Gdzie się da upchnąć, czyli w połowie krawędzi. Krytalo-eksperci powiedzieliby „w lukach oktaedrow (ośmiościanów) układu regularnego ściennie centrowanego” (uff!). No, to możemy wrócić do



Rys. 4. Dwie struktury krystalograficzne węgla: (a, b) diament, (c) grafit. Rysunek pokazuje, jak geometria hybrydowanych orbitali odzwierciedla się w makroskopowej strukturze. (a) W diamencie „piramidki” orbitali sp^3 są upakowane w sześcienną strukturze elementarnej. (b) diament z inkluzją granatu; (c) Grafit to układ płaskich struktur sp^2 , luźnie tylko ze sobą związanych. Odległości między atomami węgla w strukturze diamentu wynoszą 1,54 Å, w graficie pomiędzy atomami w sześciokątach 1,42 Å ale między warstwami aż 3,41 Å. Źródło: (a) Wikimedia, Diamonds_glimmer.png (b) Stephen Richardson, University of Cape Town, (c) S. Mitura i in. (2006)

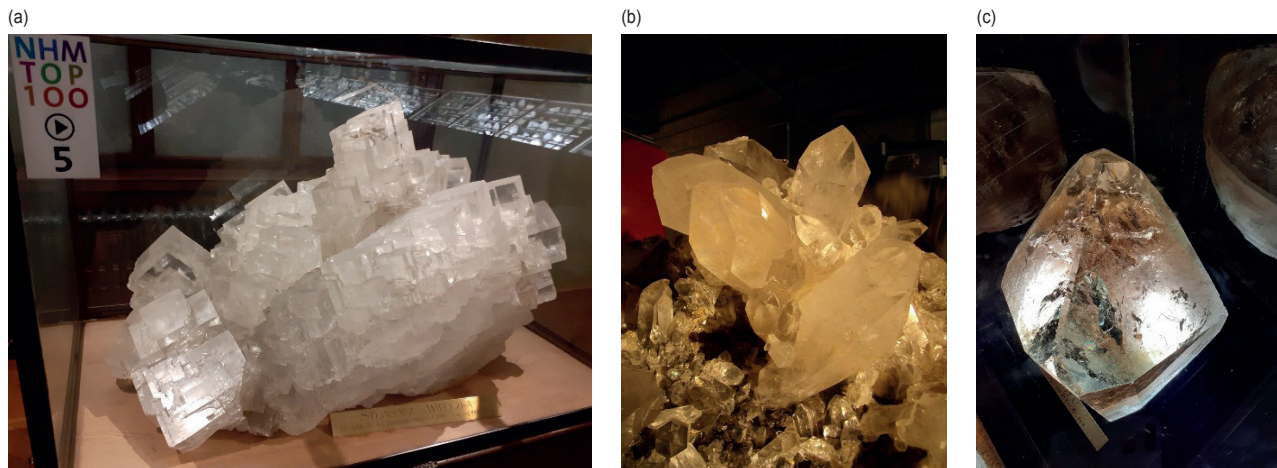
diamentu. Układ krystalograficzny diamentu to regularny, ściennie centrowany, z dodatkowymi atomami węgla w lukach tetraedrow (czworościanów), rys. 4a.

Prosty wzór chemiczny NaCl, a przede wszystkim brak wiązań kierunkowych (energię wiązania kryształu Na^+Cl^- bez trudu można wyliczyć z prawa Coulomba, o ile znamy odległość między jonami) przekłada się na prostą klasę krystalograficzną. W kwarcu powstaje cała sieć wiązań „kowalencyjnych” – geometria kryształu zostaje zdominowana przez kierunkowość tych wiązań. To co na rys. 2a wygląda prosto, to w rzeczywistości sieć czworościanów wzajemnie stykających się wierzchołkami (zob. rys. 8). Klasa symetrii jest niższa niż dla układu regularnego. A już z zewnętrznej formy kryształu (rys. 6b) jest prawie niemożliwe wywnioskowanie, że wzór chemiczny jest tak prosty.

Piasek i glina

Piasek bierze się z rozdrobnienia białych ziaren kwarcu w granicie – polnych kamieniach. W tym samym granicie są różowe ziarna, tzw. ortoklazu, o składzie chemicznym podobnym do kwarcu (są tam dodatkowo tlenki aluminium i innych metali, odpowiednio chemicznie związane). Z rozdrobnienia ortoklazu powstaje glina – chłonna wodę, plastyczna i śliska, jeśli znajdzie się na ścieżce.

Jak to się dzieje, że podobne substancje mają tak różne własności? Otóż schemat krystalizacji z rys. 2a jest bardzo uproszczony (już to jest jasne z geometrii kryształu kwarcu). W rzeczywistości, elementarne piramidki (SiO_4), z których jest zbudowany kwarc, mogą być ułożone na różne sposoby (zob. rys. 8): i) luźnie w otoczeniu innych jonów – tak zbudowane są kryształy granatów. półszlachetnych kamieni; ii) w płaszczyznach, jak na rys. 2a – taką strukturę

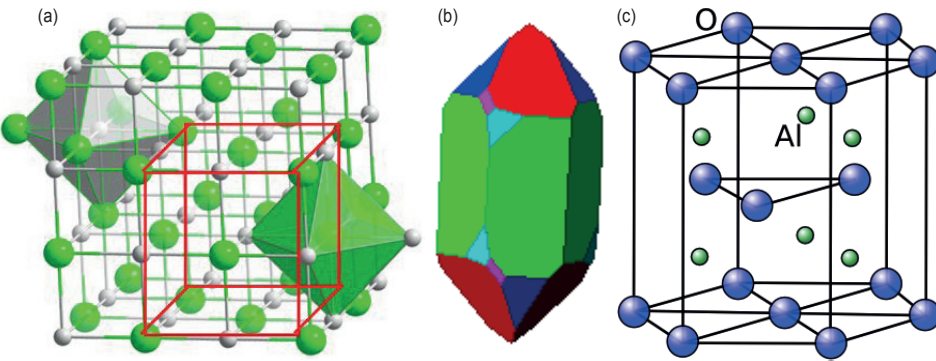


Rys. 5. Sól kamienna (z Wieliczki) – regularny (tj. sześcienny) układ krystalograficzny; tu kryształy „wyrastają” jeden z drugiego. (b) Kwarc – komórka elementarna to sześciąt „wyciągnięty” za przeciwległe wierzchołki (trygonalny, czyli romboedryczny) ale struktura zewnętrzna jest zupełnie inna; (c) komórka elementarna kryształu topazu to prostokąt o trzech różnych krawędziach (po polsku „rombowy”, po angielsku orthorhombic), ale ten kryształ przypomina ośmiościan. Muzeum Przyrody w Wiedniu i Toronto, foto: Maria Karwasz.

Cyna lutownicza, żeliwo i stal

Świadomość złożonej struktury atomowej ciał stałych pozwoliła nam na (dydaktyczne) odkrycie wielu własności materii. Wróćmy jeszcze raz do rys. 2b. Zrozumieliśmy, dlaczego szkło krzemianowo-sodowe ma niższą temperaturę topnienia niż czysta krzemionka; atomy (czy raczej jony) sody „rozpychają” sieć SiO_2 , przez co niektóre wiązania stają się słabsze. Innymi słowy, podejrzewamy, że mieszaniny różnych atomów, np. metali, topią się w niższych temperaturach niż czyste metale. Mówimy o „stopach” (ang. *alloys*). To z nich się wzięła cywilizacja techniczna – najpierw epoki brązu, później żelaza, teraz krzemu i arsenku galu (GaAs , zamiennika krzemu w układach elektronicznych wysokiej częstotliwości jak odbiorniki fal w telefonach komórkowych).

Cyna lutownicza jest najlepszym przykładem stopu o niskiej temperaturze topnienia: czysta cyna topi się w 230°C , czysty ołów w 325°C a mieszanina o odpowiednim składzie (wagowo 62% Sn, 38% Pb) w 182°C . Stop o składzie takim, że topi się w najniższej temperaturze, nazywamy *eutektyką*. Najlepiej przedstawić te zależności na tzw. wykresie fazowym, rys. 9a. Na osi poziomej zaznaczamy względną zawartość (wagową) ołowiu – od czystej cyny (0%) do czystego ołowiu (100%), na osi pionowej – temperaturę. Na wykresie fazowym Sn-Pb wyróżnić można cztery obszary: w niskich temperaturach stop jest



Rys. 6. Ułożenie jonów Cl^- (zielone) i Na^+ w kryształach NaCl . Komórka elementarna zaznaczona na czerwono: jony Cl^- znajdują się w wierzchołkach i dodatkowo na środku każdej ściany a jony Na^+ w pustych miejscach (ośmiościenne lukach między innymi jonami) [3]. (b) Prosty wzór chemiczny kwarcu SiO_2 i teoretycznie prosty kształt komórki elementarnej (romboedr) dają skomplikowaną geometrię kryształu [4] (zob. też foto 5b). (c) W korundzie (Al_2O_3) wiązania między atomami są bardziej kowalentne, niż jonowe a jony Al^{3+} zajmują miejsca w lukach między jonami O^{2-} – kryształ jest gęsto upakowany i bardzo twardy. Źródło: <http://webmineral.com>

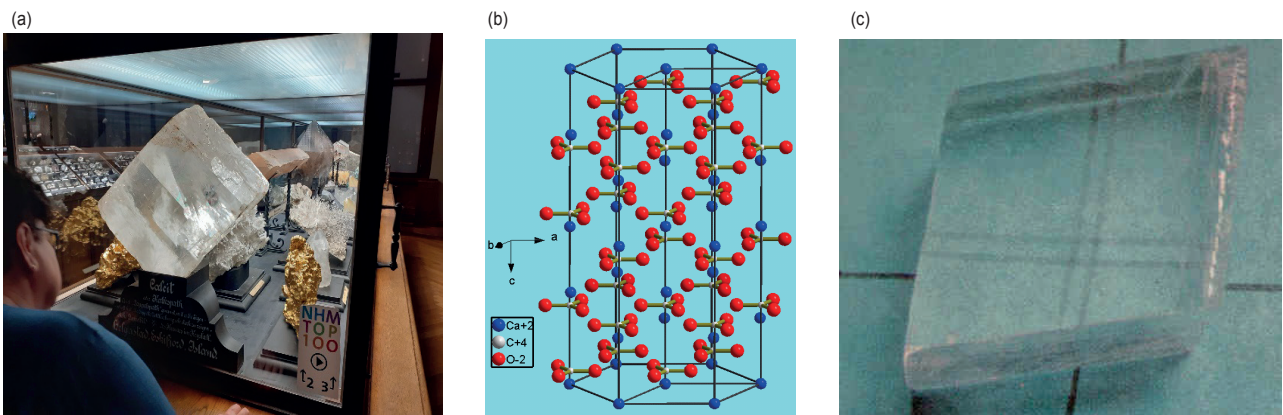
ma glina i mika, łupiąca się w bardzo cienkie, przezroczyste listki, używana kiedyś jako izolacja termiczna w żelazkach; iii) w strukturę przestrzennie związaną, tak zbudowany jest kwarc [5]. Ot! i stąd skomplikowana geometria kryształów kwarcu z ryc. 5b i 6b.

Niska symetria kryształów kalcytu i kwarcu (i kierunkowe ułożenie się pojedynczych cząsteczek) odzwierciedla się w anizotropii (tj. kierunkowości) ich własności fizycznych. Prędkość rozchodzenia się światła w kalcycie, w określonym kierunku zależy od polaryzacji tego światła: inna jest, jeśli pole elektryczne ma drgać wzdłuż płaszczyzn grup $(\text{CO}_3)^{2-}$, zob. rys. 7b, a inaczej jeśli prostopadłe do tych płaszczyzn (albo coś w tym rodzaju – dokładne wyjaśnienie nie jest dydaktycznie ważne).

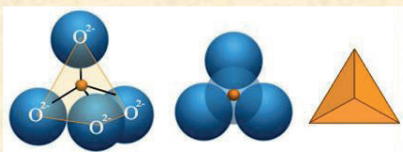
Anizotropowy jest również kwarc. Jeśli próbujemy zginać piramidkę $(\text{SiO}_4)^{2-}$ naciskając na jeden wierzchołek, to na ściankach bocz-

nych pojawi się ładunek dodatni (albo ujemny – znów jest to informacja dydaktycznie redundantna). Ten efekt, piezoelektryczny, odkrył Pierre Curie. Służy do wytwarzania iskry w ręcznym zapalaczu do gazu. Ale efekt można odwrócić: jeśli do odpowiedniego kierunku krystalograficznego przyłożymy napięcie, to kwarc minimalnie się odkształci. A jak przyłożymy napięcie zmienne – zacznie drgać w rytm tego napięcia.

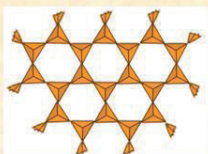
Oczywiście, o ile rezonansowa częstość własna tych mechanicznych drgań będzie odpowiadała częstości napięcia zmiennego: wymyśliliśmy stabilizator drgań elektrycznych. Odpowiednio mały kryształek – odpowiednio wysoka częstotliwość. Eureka! Możemy budować niewidoczne gołym okiem zegary sterujące przebiegiem sygnałów w tranzystorowych odbiornikach radiowych, laptopach, telefonach komórkowych. Merci, Monsieur Curie!



Rys. 7. (a) Kalcyt, CaCO_3 (a) należy do tej samej klasy krystalograficznej (trygonalnej) co kwarc, mimo że zewnętrznie wygląda inaczej (Muzeum Przyrodnicze Wiedeń). (b) W odróżnieniu od diamentu, poszczególne cząsteczki nie są związane kowalentnie, więc kryształ jest stosunkowo łatwo ścierny (klasa Mohsa 3) i łupliwy (wiązania są ukierunkowane). (c) Niska symetria kryształu jest powodem zewnętrznej anizotropii jego własności optycznych – odpowiednio ułożony daje zjawisko dwójnośności światła: światło o różnych kierunkach polaryzacji propaguje z różnymi prędkościami, co daje różne współczynniki załamania (foto GK).

Krzemionka: SiO_2 

1) Luźne tetrahedry SiO_4^{2-} otoczone Fe^+ , Al^+ itd: granaty



2) Struktura płaska (mika, glina)

3) Struktura przestrzenna (kwarc)



http://www.visionlearning.com/library/module_viewer.php?mid=140
<http://www.pitt.edu/~cjohnes/CeolImages/Minerals/IgneousMinerals/Micas/Muscovite.JPG>
<http://www.jdavisproductions.com/images/quartz.jpg>

Ryc. 8. Prawda naukowa o kwarcu jest bardziej skomplikowana niż na rysunku z wikipedii (ryc. 2a): to mika, czyli plagioklaz (środkowa linia na rysunku) ma strukturę płaską, a kwarc to przestrzenny układ „piramidek” (SiO_4). Z wykładów GK.

zestalony (linia pozioma), w wysokich – płynny (obszar ponad krzywymi). Dwa zakreskowane pola to obszar współistnienia fazy ciekłej i stałej: coś w rodzaju kry w morzu. Ale w porównaniu za zamrażaniem wody, wykres 9a jest bardziej skomplikowany i niesie sporo informacji.

Aby stwierdzić, co znajduje się w tyglu ze stopem o składzie 65% ołowiu w temperaturze 210°C (czarny punkt na wykresie), kreślimy strzałki poziome do przecięcia się z punktami wykresu. Odczyt na osi OX mówi nam, że w tyglu jest mniej więcej połowa (świadczy o tym długość strzałek poziomych, a w zasadzie odwrotność ich długości) stopionego metalu o składzie 48% Pb plus zestalone kryształki ołowiu z 18% domieszką cyny. Po zestaleniu się całego stopu (obniżamy położenie punktu na wykresie) kryształki ołowiu z domieszką cyny będą rozmieszczone w matrycy o składzie eutektycznym. Rozumiemy teraz rysunek nr 1b: tak zestaliły się dwa różne stopy żelaza z węglem. Ale wykres fazowy żelazo-węgiel, ryc. 9b, to prawdziwy postrach dla studentów inżynierii materiałowej: trzeba go znać na pamięć!

Oczywiste z wykresu 9b jest, że czyste żelazo topi się w 1538°C a punkt eutektyczny odpowiada temperaturze 1154°C (przy zawartości węgla 4,4%). I to jest wielki wy-

nalazek naszych przodków: nawet pra-Słowianie w prymitywnych dyrmarkach, np. w Świętokrzyskim, wytwarzali tego rodzaju eutektyczne pół-fabrykaty żelaza, eksportowali je do Rzymu, a tam przekuwano to na broń.

Na wykresie 9b ferryt, czyli faza $\alpha\text{-Fe}$, tj. struktura z rys. 1a, znajduje się przy lewej pionowej osi. Cementyt, z rys. 1b, związek między-metaliczny (o ile węgiel można nazwać metalem) – Fe_3C , zajmuje on obszar przy prawej pionowej osi. Ale najciekawszy na tym wykresie jest obszar jakby rombu, „austenitu”. Jest to druga, obok $\alpha\text{-Fe}$ faza żelaza, zwana $\gamma\text{-Fe}$. O ile $\alpha\text{-Fe}$ krystalizuje w układzie regularnym przestrzennie centrowanym (8 atomów Fe we wierzchołkach sześciangu i 9-ty w centrum) to $\gamma\text{-Fe}$ to układ regularny ściennie centrowany (8 atomów w wierzchołkach plus 6 na środku każdej ze ścian). Austenit może więc przyjąć do swej sieci krystalicznej atom węgla (środek sześciangu jest pusty). Nie powstaje związek chemiczny, ale atomy węgla zostają „rozpuszczone” w kryształach austenitu.

I tu kolejny łut szczęścia Hetytów, którzy nauczyli się jako pierwsi wytwarzać żelazo, prawie 5 tysięcy lat temu. Szybkie chłodzenie, lub domieszki innych metali (Mn, Co, Ni) stabilizują austenit aż to niskich temperatur: to już nie miękkie żelazo ani kruche żeliwo (w którym są

mikro-kryształki grafitu) ale prawdziwa stal. A bardzo szybkie chłodzenie, tzw. hartowanie „zamraża” węgiel w austenicie: powstaje tetragonalna (tzn. prostopadłościenna) faza *martensytu* – stal jest i twarda, i giętka, jak w szabli damasceńskiej (nieco upraszając). Oczywiście, nawet dziś nie do końca rozumiemy, na czym te przemiany polegają, ale kowale praktykują „alchemię” żelaza od tysiącleci i z doświadczenia, i z intuicji.

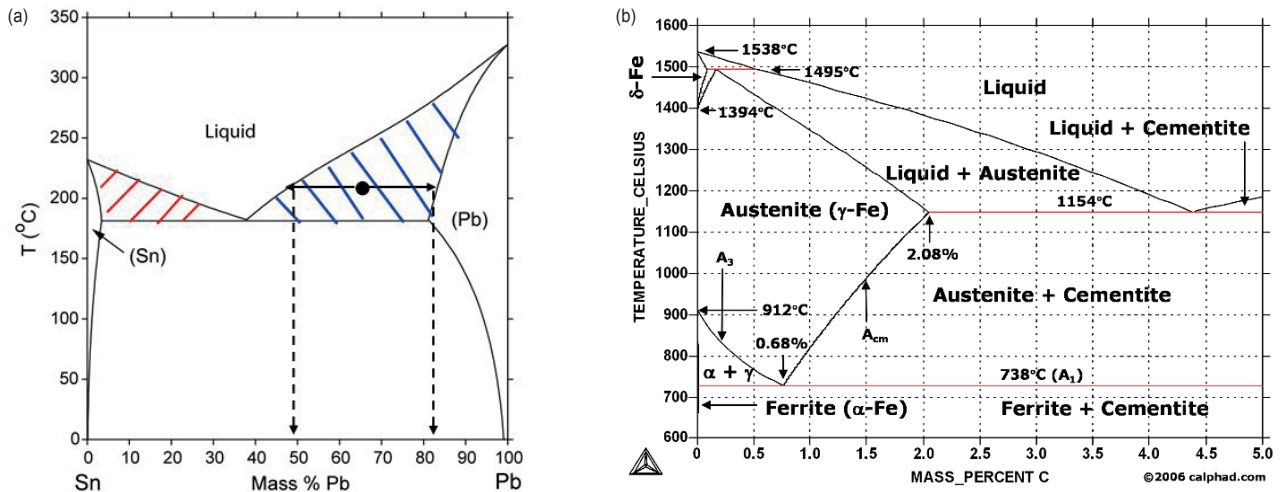
Wykresy fazowe jak na rys. 9 są dowodem, że atomy cyny i ołowiu nie są wzajemnie zamienne w sieci krystalicznej. Wzajemnie zamienne (tzn. mieszające się we wszystkich proporcjach i nie wykazujące punktu eutektycznego są np. srebro i złoto (stąd wynikł problem złotnika, rozwiązany przez Archimedesa) lub miedź i nikiel – dlatego te dwa metale są mieszane w różnych proporcjach do wyrobu monet a najlepszym przykładem są 2 i 5 zł.

Krucze, sprężyste, plastyczne

Wiedząc już, że to nie tylko skład chemiczny, ale również sposób wytwarzania (np. krystalizacja diamentu pod wysokim ciśnieniem), obróbka termiczna (jak hartowanie i „odpuszczanie”) i historia materiału (starzenie się polimerów, narastanie nano-defektów w samolotowym skrzydle) stanowią o własnościach materiałów, możemy wrócić do klasyfikacji własności mechanicznych. Zaliczamy do nich np. wspomnianą twardość, którą badamy przez zarysowanie lub wgniatanie diamentowego ostrza, kruchość (którą mierzymy uderzając standardowym młotkiem), odporność na zerwanie, zakres wydłużenia sprężystego itd.

Prawo Hooke’a i moduł Younga są w podręcznikach szkolnych, więc nie będziemy ich przypominać. Zwrócimy jedynie uwagę na „dziwne” zachowanie się niektórych krzywych zależności wydłużenia od naprężenia, rys. 10. Uwaga! osie tych wykresów są, zwyczajowo, „przewrócone” – obrazują zależność naprężenia (oś OY), czyli przyczyny, od wydłużenia (oś OX), czyli skutku.

Jak to pokazuje rys.10, zależności wydłużenia od naprężenia, nawet w klasie metali są bardzo różne: zeli-



Ryc. 9. Wykresy współistnienia faz (cieklej, stałej, mieszanej) w cynie lutowniczej i stali/ żeliwie. (a) Górny obszar to ciecz, obszary kreskowane to współistnienie cieczy i krystalizującego stopu. Stop o składzie wagowo 38% Pb i 62 % cyny ma najniższą możliwą temperaturę topnienia (i krzepnięcia). Atomowo jest to skład Sn/Pb 1:1 (b). Wykres fazowy żelazo-węgiel to postrach studentów (i całe bogactwo metalurgii żelaza). Stalami nazywamy stopy do 2,1% (wagowo) węgla, żeliwami – stopy o większej (do około 4,5%) zawartości węgla. Stale są sprężyste, żeliwa – kruche. „Rombowy” obszar to inna, wysokotemperaturowa faza żelaza, charakterystyczna dla stali wysokiej jakości.

wo jest kruche, twarda stal – sprężysta w dużym zakresie naprężeń, a stal miękka (nisko-węglowa) wykazuje charakterystyczne „płynięcie” po przekroczeniu granicy odkształcenia sprężystego: wydłuża się, mimo, że przyłożone naprężenie się nie zmienia („zygzakowata część” wykresu). Mechanizmy nie do końca są jeszcze zrozumiałe – jest to przesuwanie się ziaren, ich deformacja, propagowanie defektów? Jeżeli chcemy złamać stalowy, miękki drut a nie mamy kombinerek, zginamy go i prostujemy wiele razy w jednym miejscu. Zginanie powoduje powstanie defektów w sieci krystalicznej a te utrudniają przesuwanie się ziaren kryształów, moduł sprężystości rośnie aż w końcu materiał pęka.

Podobnie trudna do odkształcenia jest stal o dużej zawartości węgla, ale znosi znacznie większe obciążenia niż żeliwo. Stal o małej zawartości węgla wykazuje cechę „płynięcia” (plastyczności) po przekroczeniu granicy odkształcenia sprężystego: próbka się wydłuża, mimo że naprężenie nie rośnie.

Aluminium jest sprężyste tylko dla małych naprężeń. Miedź (wyżarzona) nie wykazuje widocznej granicy sprężystości. Uwaga: na wielu wykresach, tak w Internecie jak w podręcznikach, końcowe fragmenty krzywych są zakłamane: pokazują, że wydłużenie rośnie przy malejącym obciążeniu. Tak! ale próbki uległy już przewężeniu, tak że naprężenie (stosunek siły do przekroju próbki)

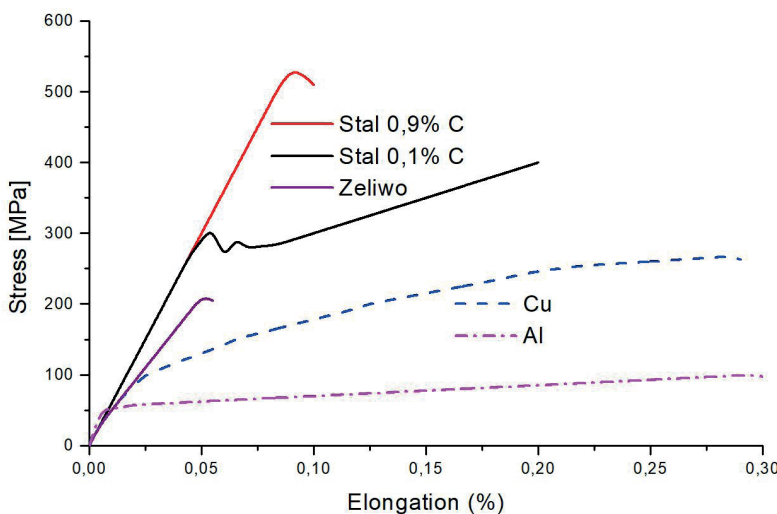
nie maleje, ale nadal nieco rośnie. Kompilacja autora z różnych źródeł, w tym: Adam Lisica i in. Laboratorium Materiałoznawstwa (2009).

Uwagi końcowe

Bezpostaciową, tj. mocno nieuporządkowaną strukturę można nadać również metalom (przez bardzo szybkie chłodzenie) i półprzewodnikom (krzem amorficzny w panelach foto-woltaicznych jest tańszy niż mono-krystaliczny, niestety wydajność kwantowa takich paneli jest niższa niż paneli z mono-krystalicznego krzemu).

W ciele stałym mówimy raz „atomy krzemu związane z atomami tlenu” a raz „jony O^+ są wbudowane w sieć, jony Na^+ – nie.” Ta niekonsekwencja wynika z niemożności klasyfikacji typów wiązań, jak o tym pisaliśmy w artykule o cieczach.

Wzajemne „rozpychanie się” atomów jest też powodem, że woda morska (zawierająca jony Na^+ i Cl^-) zamraża w niższej temperaturze niż woda słodka. Ale problem możemy odwrócić: posypanie zaśnieżonego chodnika solą powoduje topnienie śniegu. A raczej to ciepło chodnika topi mieszaninę quasi-eutektyczną nawet w temperaturze poniżej $0^{\circ}C$. Ale uwaga, punkt eutektyczny mieszaniny $NaCl-H_2O$ to aż 27% $NaCl$. I nawet jeśli temperatura krzepnięcia takiej eutektyki wynosi $-21^{\circ}C$, opłaca się najpierw chodnik dokładnie odśnieżyć, aby nie sypać kwin-tali soli, a śnieg i tak nie stopnieje.



Rys. 10. Przykładowa zależność względnego wydłużenia (elongation) od przyłożonej siły (stress, w MPa). Uwaga na „odwróconie” osie: wydłużenie, czyli skutek, jest na osi OX. Maksymalne dopuszczalne obciążenie drutu miedzianego jest nieco mniejsze niż drutu stalowego o małej zawartości węgla (żelazo Armc0). Żeliwo nie jest odporne na odkształcenia: wydłuża się niewiele po czym pęka.

To jedna z tzw. „kompetencji społecznych”, których ten artykuł dostarcza.

Przemiany fazowe, nawet rozpuszczanie soli w wodzie, nie mówiąc o modelowaniu termodynamiki stopów, są ciągle przedmiotem badań. Stopy tytanowe są używane w bio-protezach, stopy o dużej zawartości niklu w silnikach odrzutowych, stopy Al-Cu z dodatkami Si, Li, Mg i Mn w stawkach kosmicznych itd. Każdy „skok technologiczny” wymaga nowych materiałów. Brak odpowiedniej stali jest główną przeszkodą w konstrukcji przemysłowego reaktora termojądrowego, zob. nasz artykuł o plazmie (FwSz 1/2019).

Czego się dowiedzieliśmy?

1. Świadomie pozostawiliśmy „ziemię”, czyli ciało stałe na koniec serii o stanach skupienia.
2. Własności ciał stałych znacznie odbiegają od własności cieczy, a powodem jest struktura krystaliczna. Ciała amorficzne swoim nie-uporządkowaniem przypominają ciecze.
3. To struktura krystalograficzna o niskiej symetrii jest powodem dwójłomności światła w kalcycie (CaCO_3) i efektu piezoelektrycznego w kwarcu (SiO_2).
4. Hetytom (Chińczykom?) dwa i pół tysiąca lat p.n.e. udało się wynaleźć stop żelaza z węglem, jeden z najprostszych do uzyskania, a jeden z najbardziej skomplikowanych do analizy fazowej (złoto z miedzią miesza się we wszystkich proporcjach i nie wykazuje żadnych specjalnych stechiometrii ani faz).
5. I tak „żelazny” drut jest zrobiony ze stali, czyli stopu żelaza i węgla z zawartością max. 2% wagowo C a „żelazne” kaloryfery z żeliwa, o większej (lecz mniejszej niż 4%) zawartości węgla. Żeliwo łatwo się odlewa w piaskowych formach, ale jest kruche.
6. Fakt, że mieszaniny łatwiej się topią wykorzystujemy np. w „cynie” lutowniczej, która jest mieszaniną Sn i Pb.
7. Ale układ faz Fe-C jest śmiesznie prosty, w porównaniu z wykresem fazowym Cu-Sn (odsyłamy do samodzielnych poszukiwań w Internecie). I o ile w starożytności brązem posługiwały się wszystkie (euro-azjatyckie) cywilizacje, dziś pozostało w Europie kilka tylko rodzin ludwisarzy.
8. W Egipcie (lub w Mezopotamii) odkryto, że piasek z domieszką popiołu (tlenków sodu i potasu) łatwiej się topi. Merit (1400 lat p.n.e), żona Kha, egipskiego dostojnika w szklanych buteleczkach trzymała swoje perfumy. Zapach, podobno, zachował się do dziś.
9. Ciała stałe dzielą się na sprężyste, plastyczne i kruche. W rzeczywistości, wszystkie ciała stałe mają tę własność, tylko w innych zakresach naprężeń.
10. A inżynieria materiałowa jeszcze przez kilka stuleci będzie dostarczać ludzkości bardzo potrzebnych wynalazków. Warto się jej uczyć!



Tadeusz Wibig

Jedyne, co łączy eksperymenty Newtona z pryzmatami i odkrycie przez niego prawa powszechnego ciężenia, to Robert Hooke.

A zaczęło się od tego, że Newton zaprezentował w 1672 roku w Towarzystwie Królewskim swoje prace z optyki. Jak wiadomo uważał on, że światło ma naturę cząsteczkową, a to, co uważane jest za światło białe jest złożeniem (siedmiu) barw tęczy.

Argumenty Newtona były proste i oczywiste, a wynikały z doświadczeń, jakie systematycznie prowadził już od czasów studenckich. Korpuskularną teorię światła opierał na obserwacji, że światło porusza się po liniach prostych i nie ulega żadnym zakrzywieniom mijając stojące na jego drodze nieprzezroczyste przeszkody. Fale, jakie obserwujemy na wodzie, czy dźwięk, o którym wiadomo było, że ma naturę falową uginają się.

Trzeba w tym miejscu zaznaczyć, że słynne doświadczenie Younga z dyfrakcją wykonane zostało dopiero na samym początku XIX wieku. Przed Newtonem obowiązywała koncepcja Kartezjusza (tego od układu współrzędnych i od „myślę, więc jestem”), że światło jest zaburzeniem rozchodzącym się w bliżej niezidentyfikowanym ośrodku.

Obrazobureczy pomysł Newtona spotkał się ze sprzeciwem znacznej części środowiska, a głównym jego oponentem był właśnie Robert Hooke. Był to też wielki i uznany fizyk, odkrywca i innowator, kierownik działu eksperymentów w Towarzystwie Królewskim. Znany dziś przede wszystkim z prawa Hooke’a, tego, które mówi o rozciąganiu sprężyn w zadaniach szkolnych, ale także o wszelkich reakcjach ciał sztywnych i sprężystych na działanie przykładanych doń sił.

Wiedza taka jest absolutnie niezbędna, gdy chcemy zbudować most albo drapacz chmur. To Hooke przez skonstruowany przez siebie mikroskop jako pierwszy zobaczył komórki, odkrył gwiazdy podwójne i Wielką Czerwoną Plamę na