

Szilárd anyagok

**Anyagtan; Környezeti elemek
védelmének alkalmazott
kémiaja 1.
7. előadás**

Szilárd anyagok felosztása

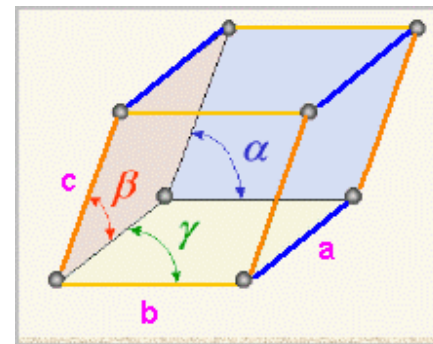
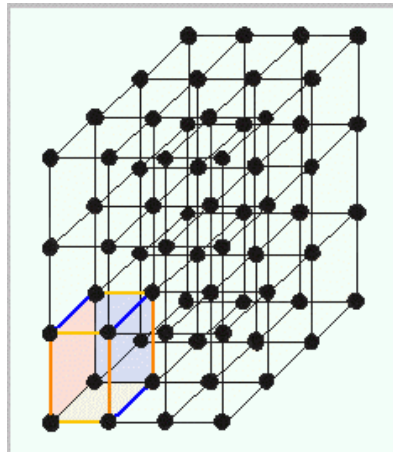
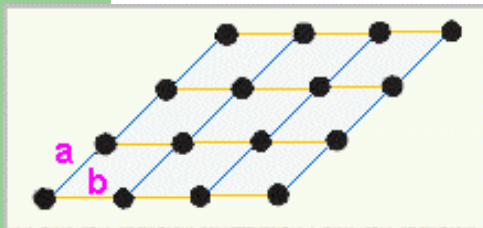
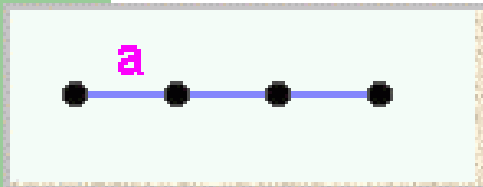


Kristályos szerkezetű anyagok

- Kristály:
 - atomok olyan rendeződése, amelyben a mintázat a tér három irányában periódikusan ismétlődik.
- Elemi cella:
 - az az egység (paralelepipedon), amelynek eltolásaival felépíthető a teljes kristályrács.
- Kristályok homogének
- Anizotrópok
 - sajátosságaik egy része azonos (sűrűség)
 - kémiai összetételük mindenütt azonos a rácsban
 - tulajdonságaik egy része iránytól függő (fénytörés, elektromos és hővezető képesség)
 - növekedési sebességük különböző irányban más és más, de párhuzamos irányban azonos

Kristályrács kialakulása

- Lineáris rács: egy pont, meghatározott irány
- Síkrács: lineáris rács, önmagával párhuzamosan
- Térrács: síkrács, nem saját síkjába eső transzlációval való eltolással

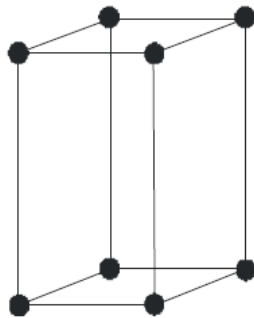


Az elemi cella paramétereit:

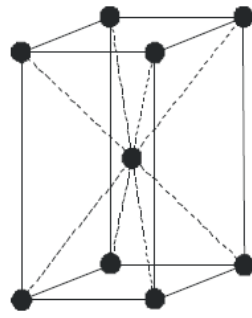
- * a három transzláció mértéke (a , b , c)
- * a transzlációs vektorok által bezárt szögek (α , β , γ)

Kristályrács jellemzői

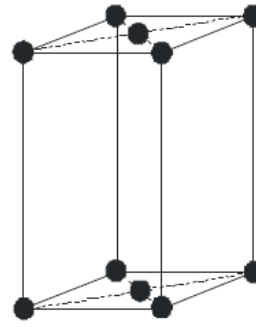
- Rácsállandó
 - Két szomszédos pont (térelem) közötti távolság az elemi cellában
- Rácsenergia
 - Kristályos szilárd test mólnyi mennyiségének kötési energiája
- Elemi cellák rács típusai (a szimmetriaviszonyok alapján)



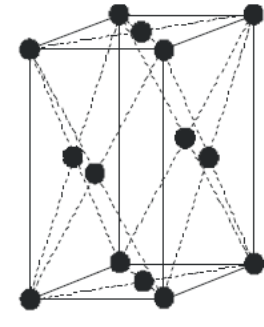
a.,



b.,



c.,



d.,

a.>: Egyszerű elemi cella (tömegpontok a cella csúcsain)

b.>: Tércentrált (tömegpontok a cella csúcsain és a középpontban)

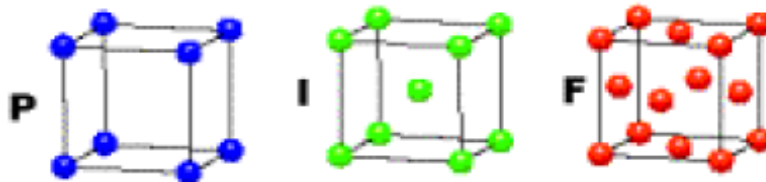
c.>: Alaponcentrált (tömegpontok a cella csúcsain, a fedő és az alaplap közepén)

d.>: Lapcentrált (tömegpontok a cella csúcsain, az összes lap közepén)

Bravais-cellák

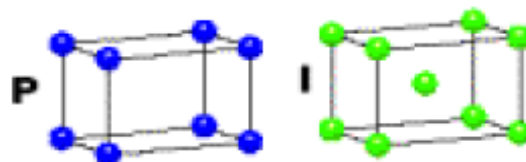
köbös

$$a = b = c$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



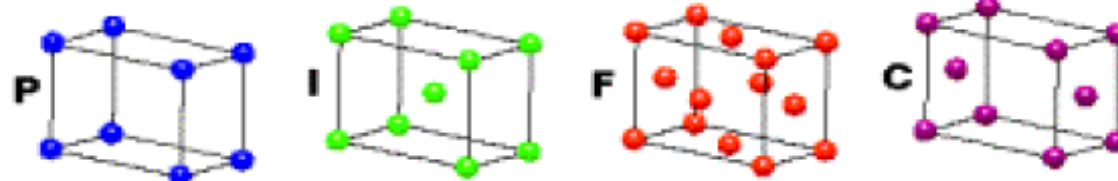
tetragonális

$$a = b \neq c$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



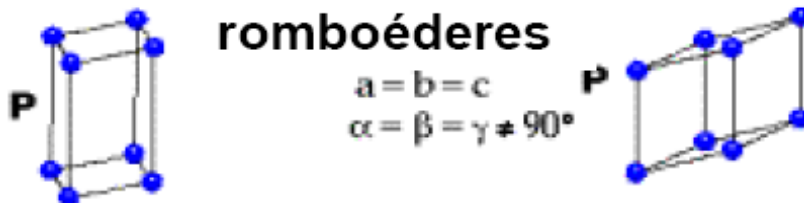
ortorombos

$$a \neq b \neq c$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



hexagonális

$$a = b \neq c$$
$$\alpha = \beta = 90^\circ$$
$$\gamma = 120^\circ$$

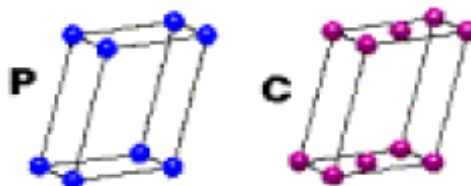


romboédéres

$$a = b = c$$
$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

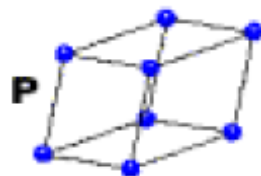
monoklin

$$a \neq b \neq c$$
$$\alpha = \gamma = 90^\circ$$
$$\beta \neq 120^\circ$$



triklin

$$a \neq b \neq c$$
$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$



4 féle elemi cella:

P: primitív, I: tércentrált,
C: bázislapon centrált,
F: lapcentrált

7 kristályrendszer

→ **14 féle Bravais-cella**

4 féle elemi cella

7 kristályrendszer

32 kristályosztály

(alapja: az elemi cellákból milyen geometriai formák hozhatók létre, illetve valósulhatnak meg a hézagmentes térkitöltést figyelembe véve)

Kristályrendszer	Tengelyhossz	Tengelyszög
Triklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta > 90^\circ$
Rombos	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonális	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonális/Hexagonális	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Szabályos	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Ásványok megoszlása

6 %

30 %

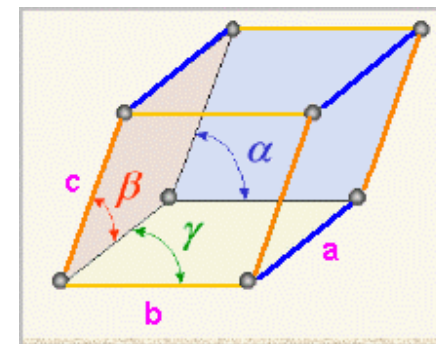
21 %

10 %

12 % / 8 %

13 %

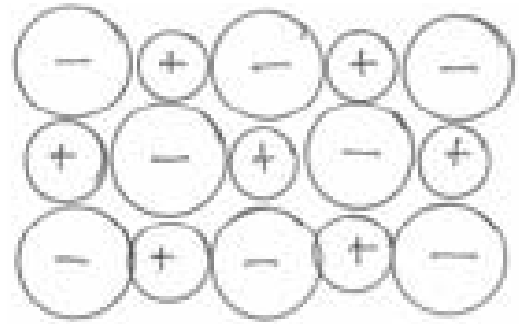
<http://tamop412a.ttk.pte.hu/files/kornyezettan9/www/out/html-chunks/ch03.html>



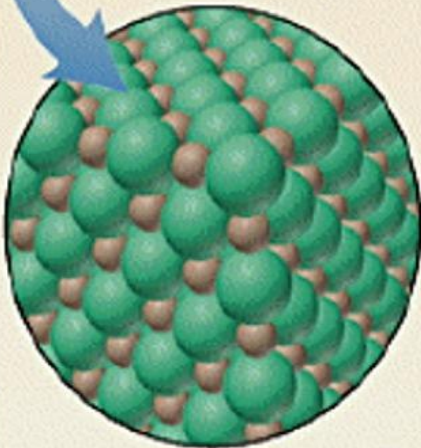
Kristályrács típusok

	Ionrács	Molekularács	Atomrács	Fémrács
Létrejöttének feltétele	Σ EN közepes Δ EN <u>> 1,8</u>	Σ EN nagy érték Δ EN <u>< 2</u>	Σ EN közepes sok (3 v. több) vegyérték elektron	Σ EN <u>< 3</u> Δ EN kicsi
Rácspontokon lévő részecskék	ellentétes töltésű ionok	molekulák	atomok	atomok-delokalizált elektronok
Közöttük ható erő	irányítatlan elektrosztatikus erő	másodrendű kötés	irányított kovalens kötés	Irányítatlan az egész kristályrácsra kiterjedő fémes kötés
Kristály alak függ	ionok méretviszonyától	alak és méretviszonyoktól	kialakított σ -kötések számától	az atomtörzs méretétől
Rácsenergia mértéke függ	Ionok töltésétől, méretétől, polarizálhatóságtól	A molekula polarizálhatóságától, méretétől	kovalens kötés erősségétől	Illeszkedés szorosságától
Példa	NaCl, CaO, KF	I ₂ , NH ₃ , H ₂ O	SiC, gyémánt	Fe, Na, Cu

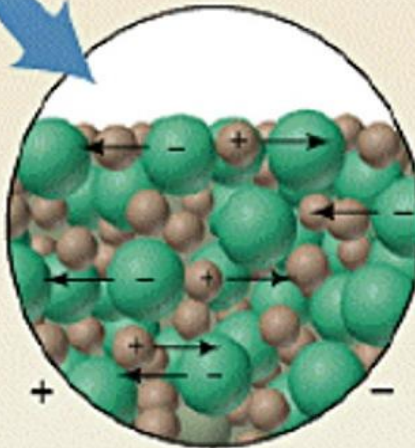
Ionrács (lásd ionos kötés)



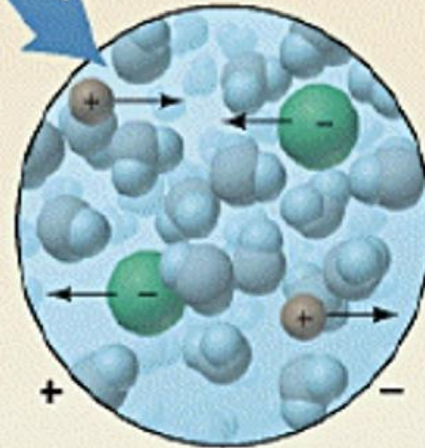
- nincsenek kitüntetett irányok
- rácsszerkezetet az anion adja, kation az anionok közötti hézagokban helyezkednek el
- ionok sztöchiometriai aránya olvadékban és kristályban is
- egységes kristályrács szabályszerű
- (szilárd halmazállapotban) nem vezetők, kevésbé illékonyak, ρ_p , f_p magas, keménységük nagy
- az ionok miatt sok ionrácsos kristályos vegyület jól oldódik vízben
- speciális fajtája a szilikátok



A Solid ionic compound



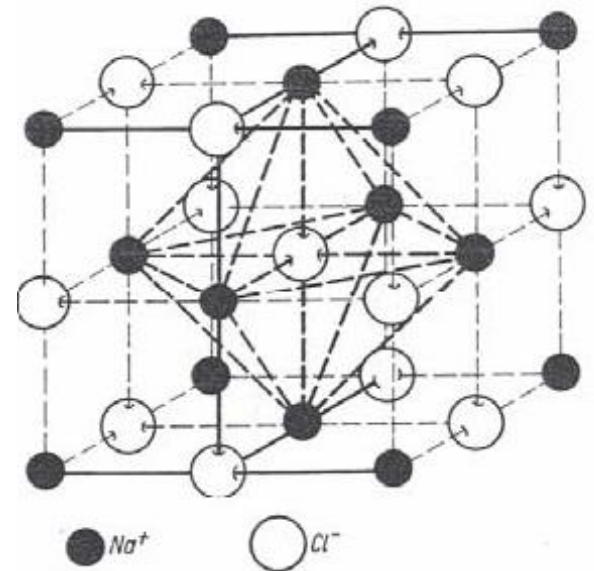
B Molten ionic compound



C Ionic compound dissolved in water

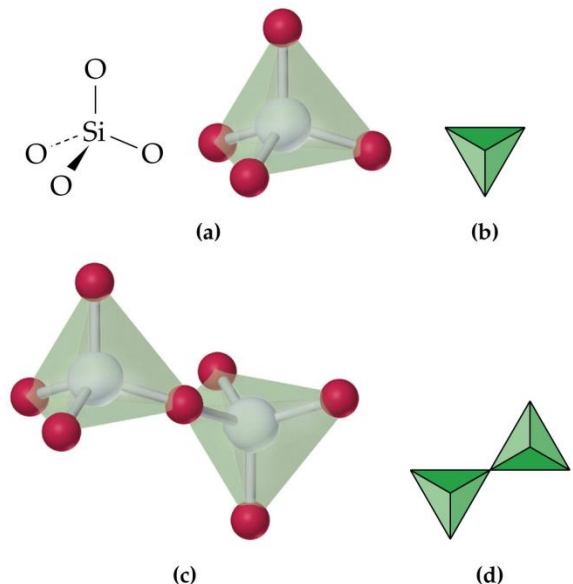
Példa: Kősó, konyhasó kristály (NaCl)

- Minden Na^+ -iont 6 Cl^- -ion vesz körül, és minden Cl^- iont 6 Na^+ -ion vesz körül
- Hevítéskor molekulák jutnak a gőztérbe, mivel ehhez kisebb energia szükséges, mintha az ionok egyenként lépnének ki a kondenzált fázisból



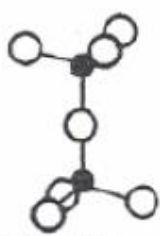
Példa: Szilikátok

- szerkezete a a SiO_4^{4-} anion szerkezetére vezethető vissza
- sziget-, csoport-, lánc-, réteg-, térhálós szilikátok
- rétegrácsos anyagok jellemzője, hogy sok vizet képesek megkötni





a) $[SiO_4]^{4-}$



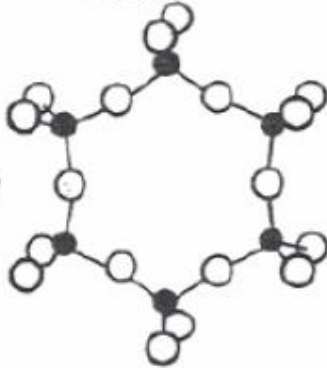
b) $[Si_2O_7]^{6-}$



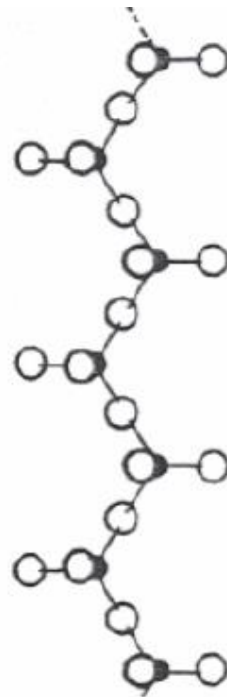
c) $[Si_3O_9]^{6-}$



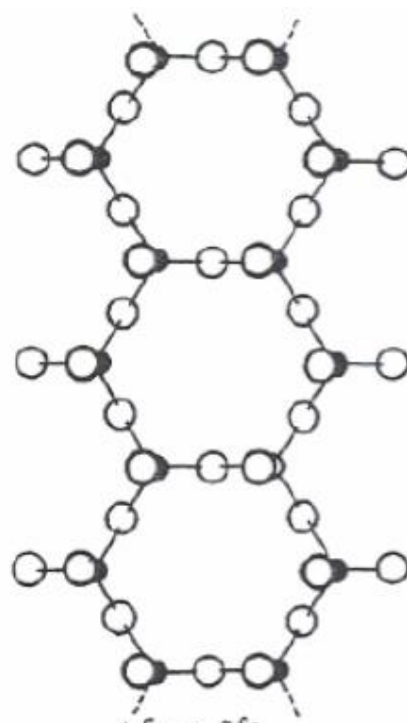
d) $[Si_4O_{12}]^{8-}$



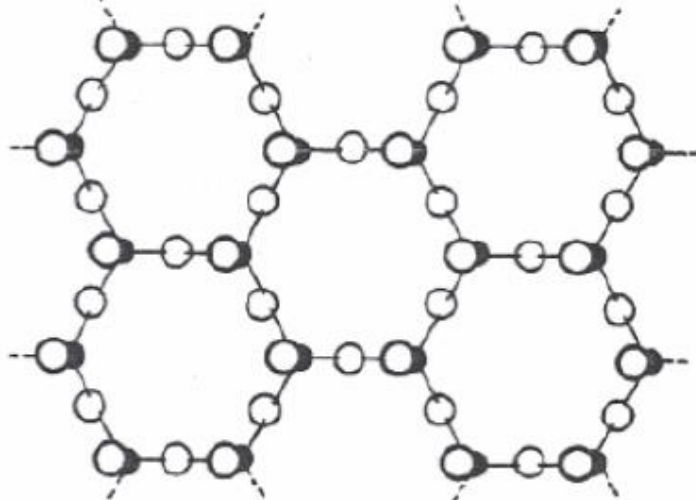
e) $[Si_6O_{18}]^{12-}$



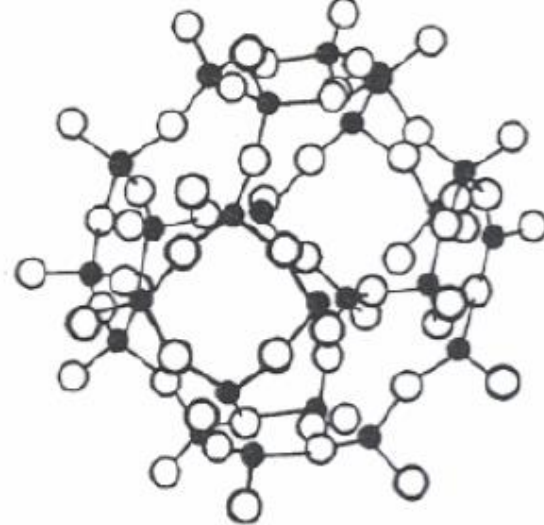
f) $[Si_2O_6]^{4-}$



g) $[Si_4O_{11}]^{6-}$



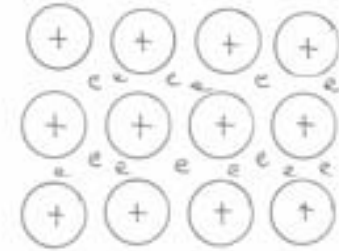
h) $[Si_4O_{10}]^{4-}$



i) $[SiO_2]$

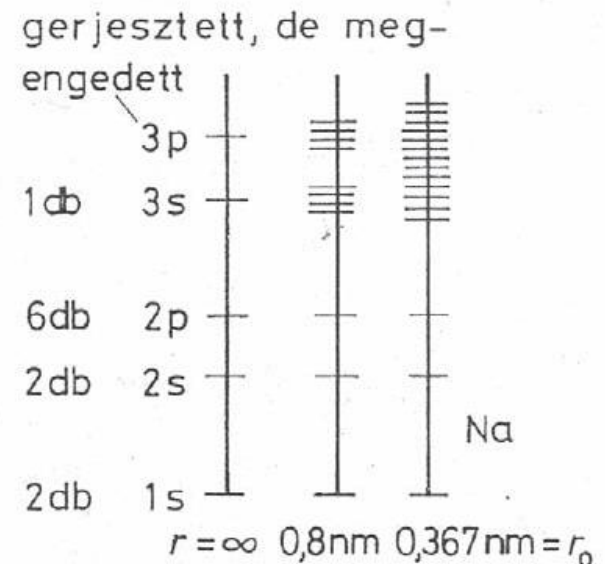
Atomrács, molekularács

- Ld.: előző ea.-k kémiai kötések, másodrendű kötőerők

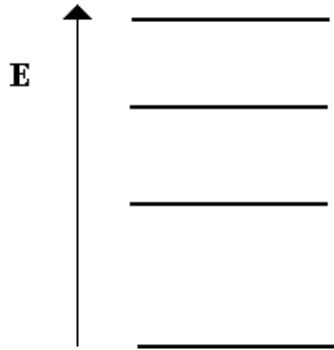


Fémes rács (lásd fémes kötés)

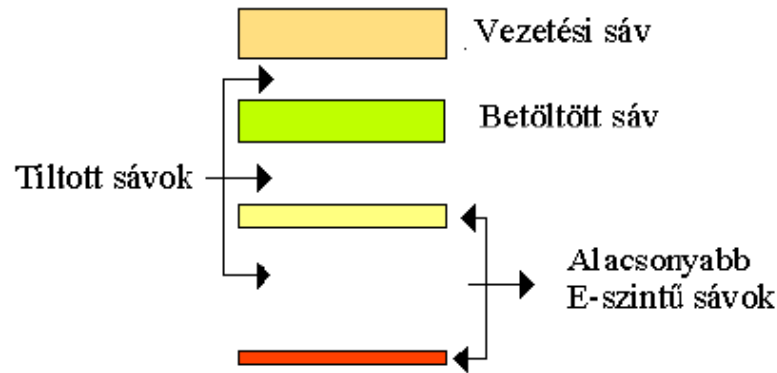
- a rácspontokban helyet foglaló pozitív ionok között szabadon mozognak a vegyértékelektronok
- sávmélelet (fémek speciális kötési sajátságai értelmezhetők)
 - a gyengébben kötött 3spd, 4spd elektronok pályái **a fématomok közeledésekor** felhasadnak, több megengedett energiaszint alakul ki
 - az energiasávok átlapolódhatnak
 - az atomok a közössé vált E-szintre (sávra) adják a vegyértékelektronjaikat
 - a sávok között ún. tiltott sávok találhatóak.



Vezető, félvezető és szigetelő sajátosságok

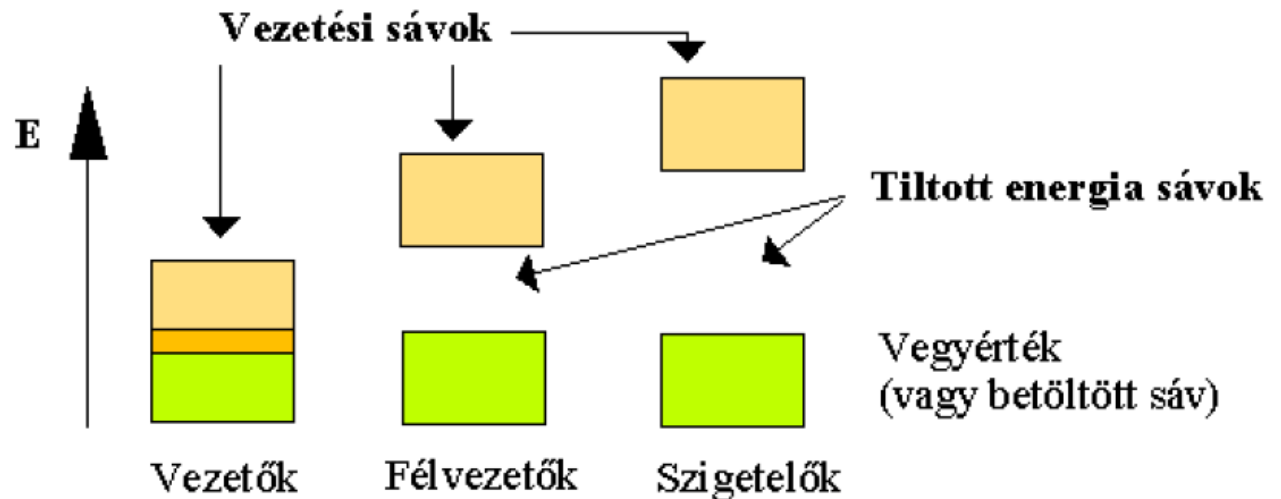


(a) Energia szintek egy szabad atomban



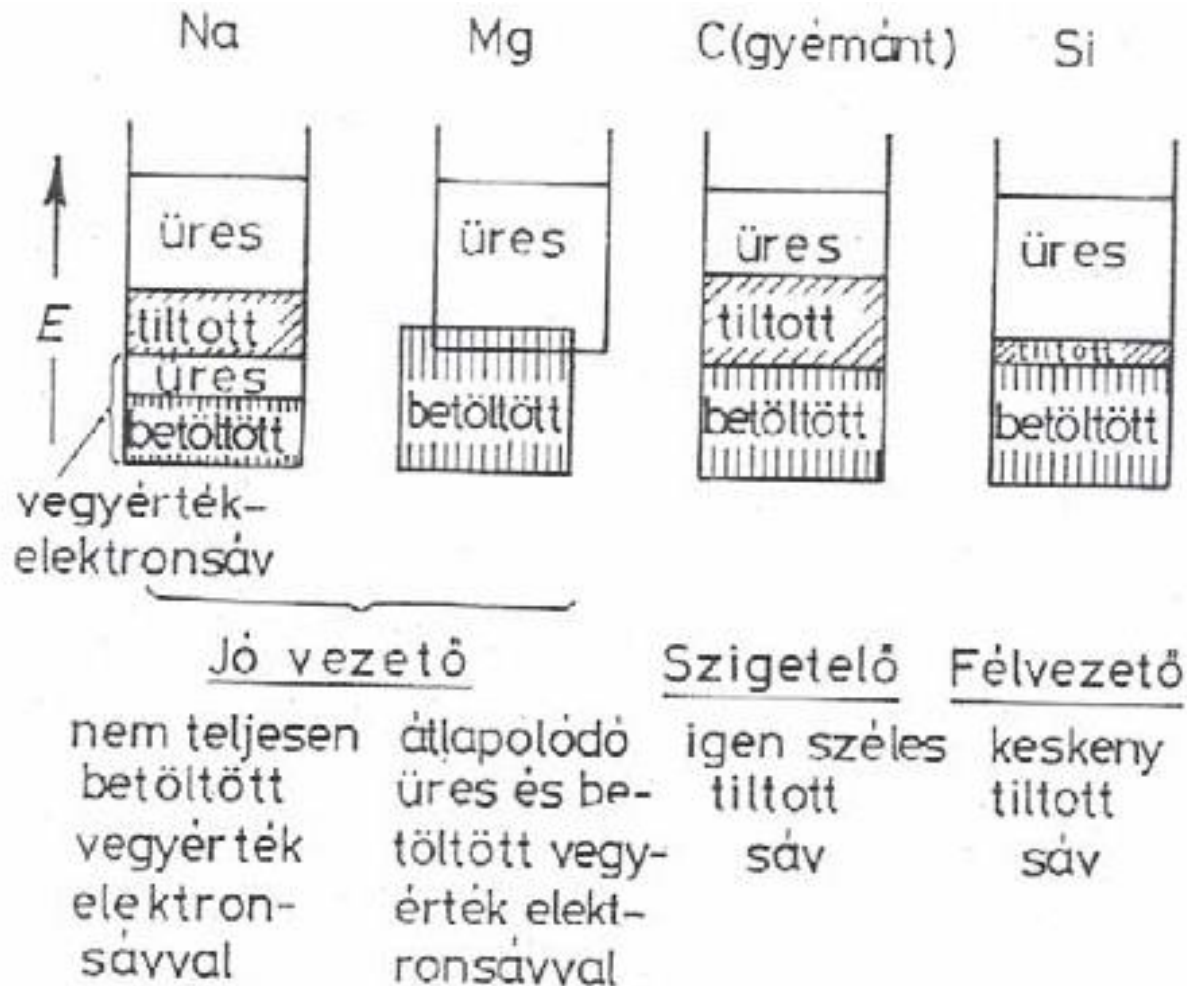
(b) Energia sávok szilárd anyagban

http://webs.mn.catholic.edu.au/physics/emery/assets/9_4_fr5.gif



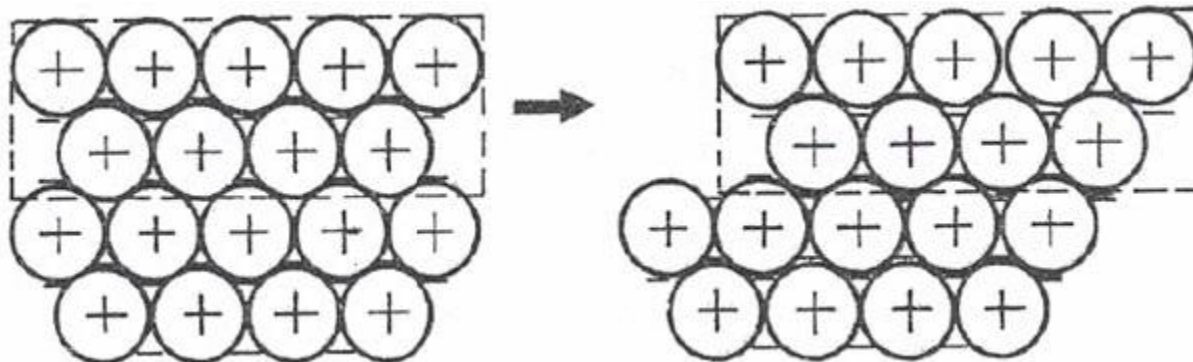
http://webs.mn.catholic.edu.au/physics/emery/assets/9_4_fr6.gif

Vezető, félvezető és szigetelő sajátosságok



Fémrácsos anyagok jellemzői

- szabad elektronok miatt nagy az elektromos és hővezető képességük, hőmérséklettel fordítottan arányos
- nagy sűrűségűek (rácselemek tömören illeszkednek)
- képlékeny kialakíthatóság, rugalmasság



Szilárd anyagok felosztása



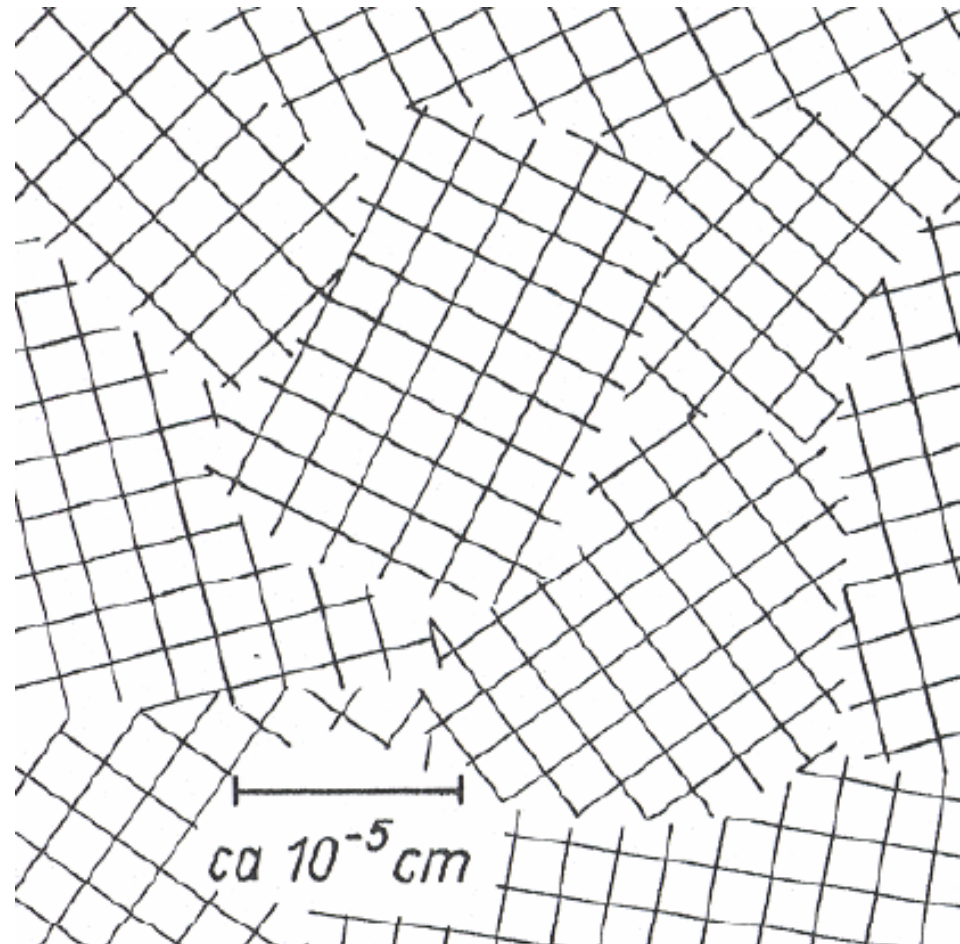
Szilárd anyagok – Kristályos szerkezetű szilárd anyagok folytatása

Makroszkopikus kristályos testek

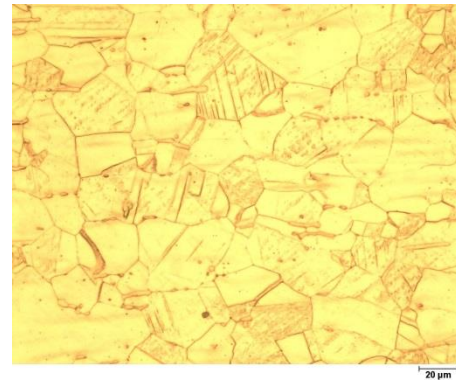
Kristályos testek kialakulása

Általában nem egykristályok,
hanem

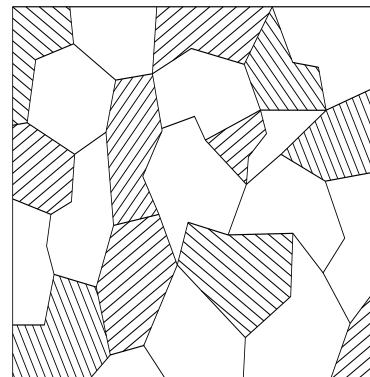
- **Krisztallitok**ból állnak
Szubmikroszkopikus méretű
kristályszemcse
- Csírák (gócok) körül
egymástól függetlenül
növekednek, megszilárdulás
során érintkezésbe jutnak
- Textúra: kristályszemcsék
egymáshoz viszonyított
elhelyezkedése, mérete
alapján



Krisztallit szerkezet

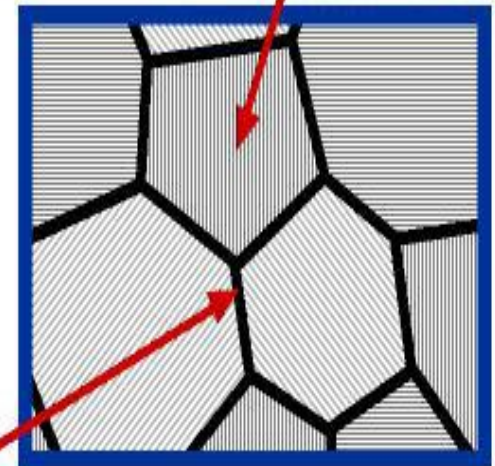


- Sok összenőtt apró kristály
- Szabálytalan orientáció (kristálytani tengelyek iránya)
- Mérete: μm – cm
- Következmények:
 - anizotrópia
 - szemcsehatáron gyengébb erők, elmozdulás, szakadás, korrózió itt kezdődik



Polikristályos szerkezet

A vonalkázás az orientációt mutatja



Szemcsehatár

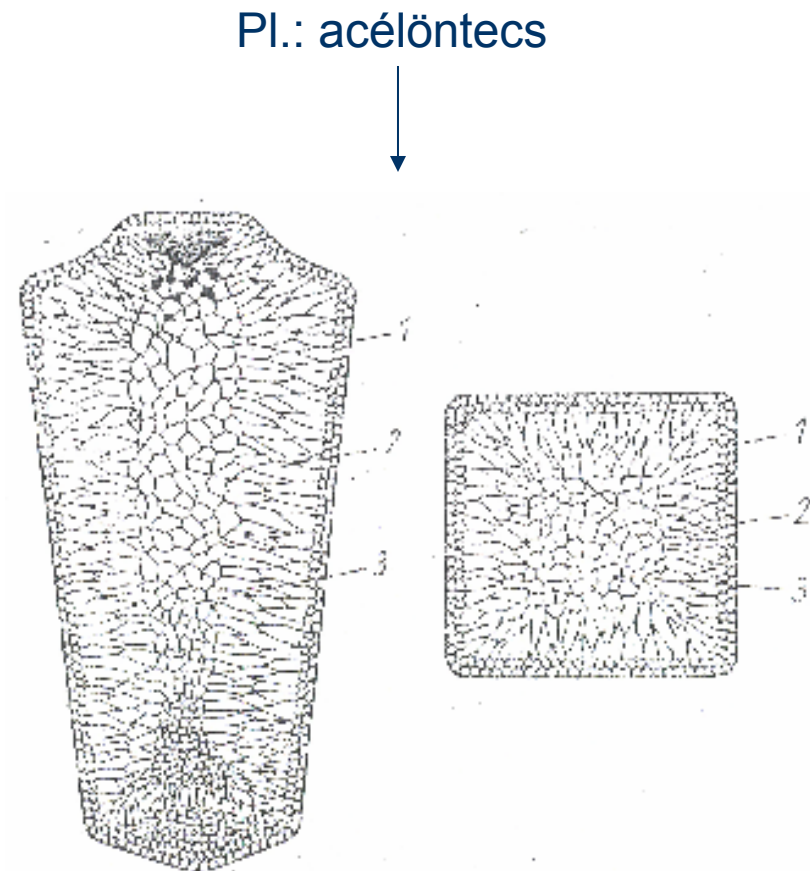
ötvözet

Kristályosodást befolyásoló tényezők

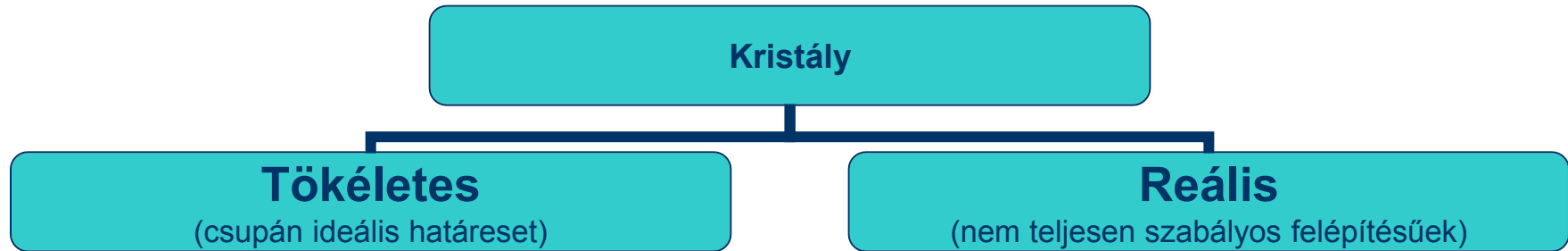
- Miből kristályosodik
 - oldatból → szabályos lapfelületek
 - olvadékból → nincs szabályos lapfelület
 - pl.: fémek (az olvadék nagy viszkozitása gátolja a kristályok növekedését)
- Hőmérséklet függés
 - pl.: cement
 - hidegen: lassan szilárdul, de nagyobb szilárdság; hosszúkristály
 - magasabb hőmérsékleten: kisebb szilárdság; rövidkristály

Kristályosodást befolyásoló tényezők

- Hűtés sebessége
 - nagy sebesség
apró kristályos zóna
 - kisebb sebesség,
távolsággal egyenletesen
változik
nagy hosszúkristályos zóna



Rácshibák



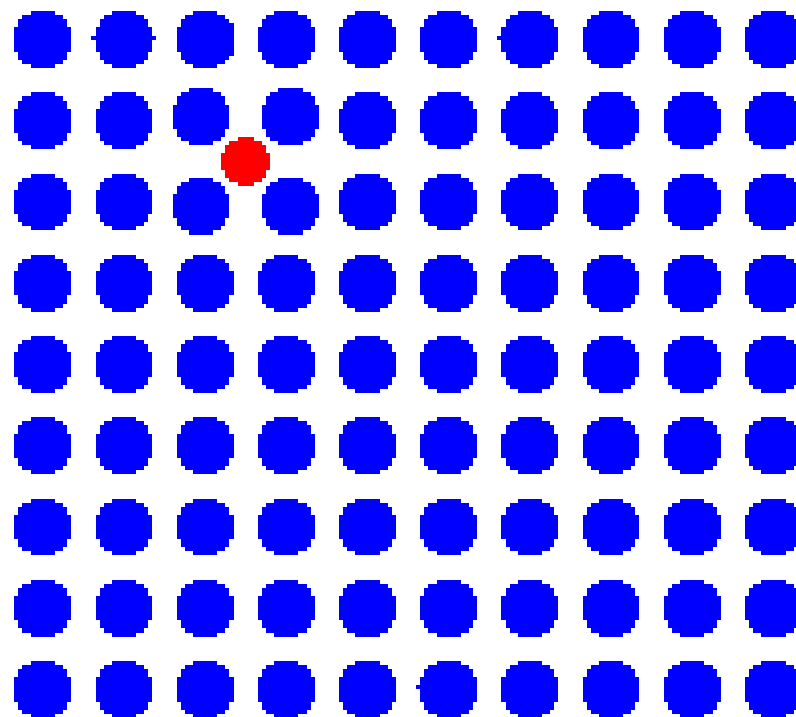
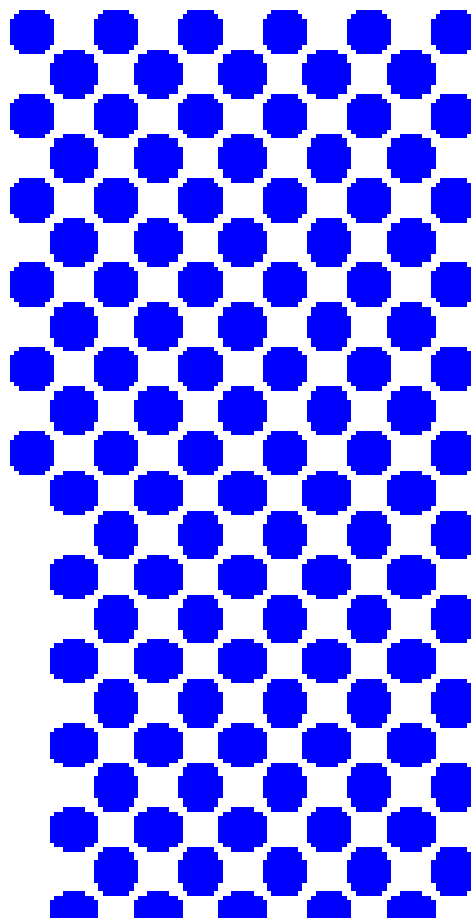
Rácshiba

- Kiterjedés szerinti csoportosítás
 - Pontszerű hibák
 - Vonalmonti hibák – diszlokációk
 - Felületszerű hibák
 - Térfogati hibák – zárványok

Pontszerű hibák

Kristályon belül az atomok nincsenek pontosan mind ugyanabban az energiaállapotban

- a hibák vándorol(hat)nak is

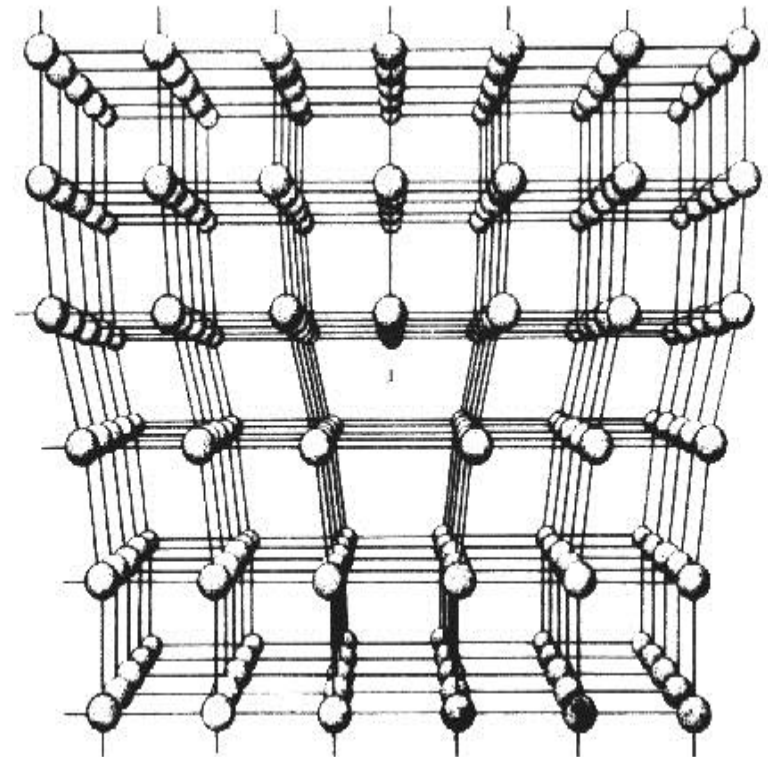


Ponthibák típusai

- Saját szerkezetből adódó hiba
 - **Vakancia (lyuk)**: egy rácselem hiányzik
 - a felülethez közel lévő atom olyan nagy E-ra tehet szert, hogy az eredeti helye betöltetlen marad
 - **Beékelődés(intersztíció)**: egy atom vagy ion rácsközi (intersticiális) helyen van
- Idegen anyagtól származó hiba
 - szennyező atom egyensúlyi rácshelyen **(szubsztitúciós)**
 - szennyező atom **intersticiális** helyen. Néhány atomból álló zárvány.

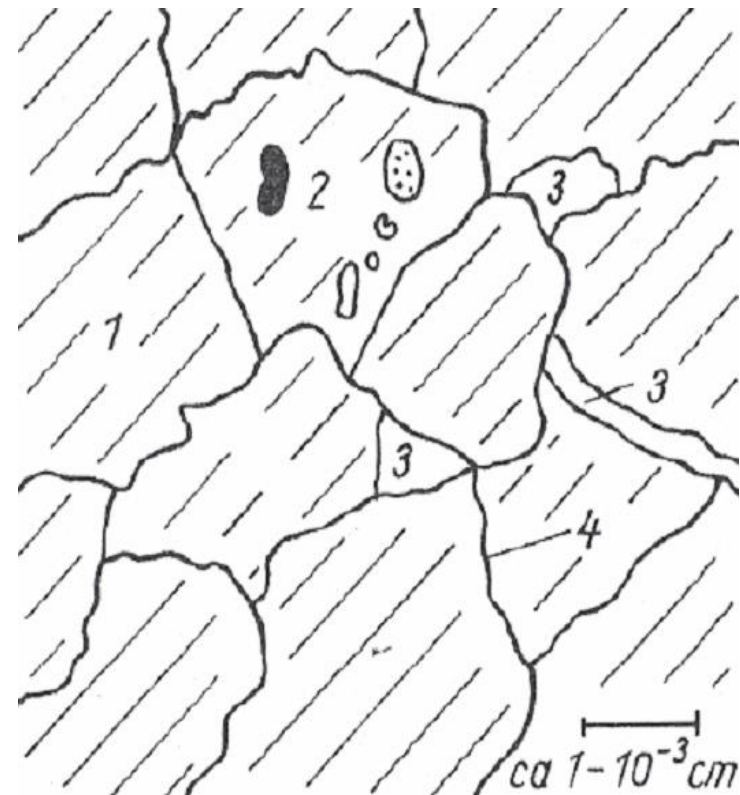
Vonalmenti hibák (diszlokációk)

- Keletkezés: mechanikai hatás, képlékeny alakítás
- Megszüntetés: hőkezeléssel (lehet teljesen diszlokáció-mentes kristály)
- Alaptípusok:
 - Éldiszlokáció
 - Csavardiszlokáció

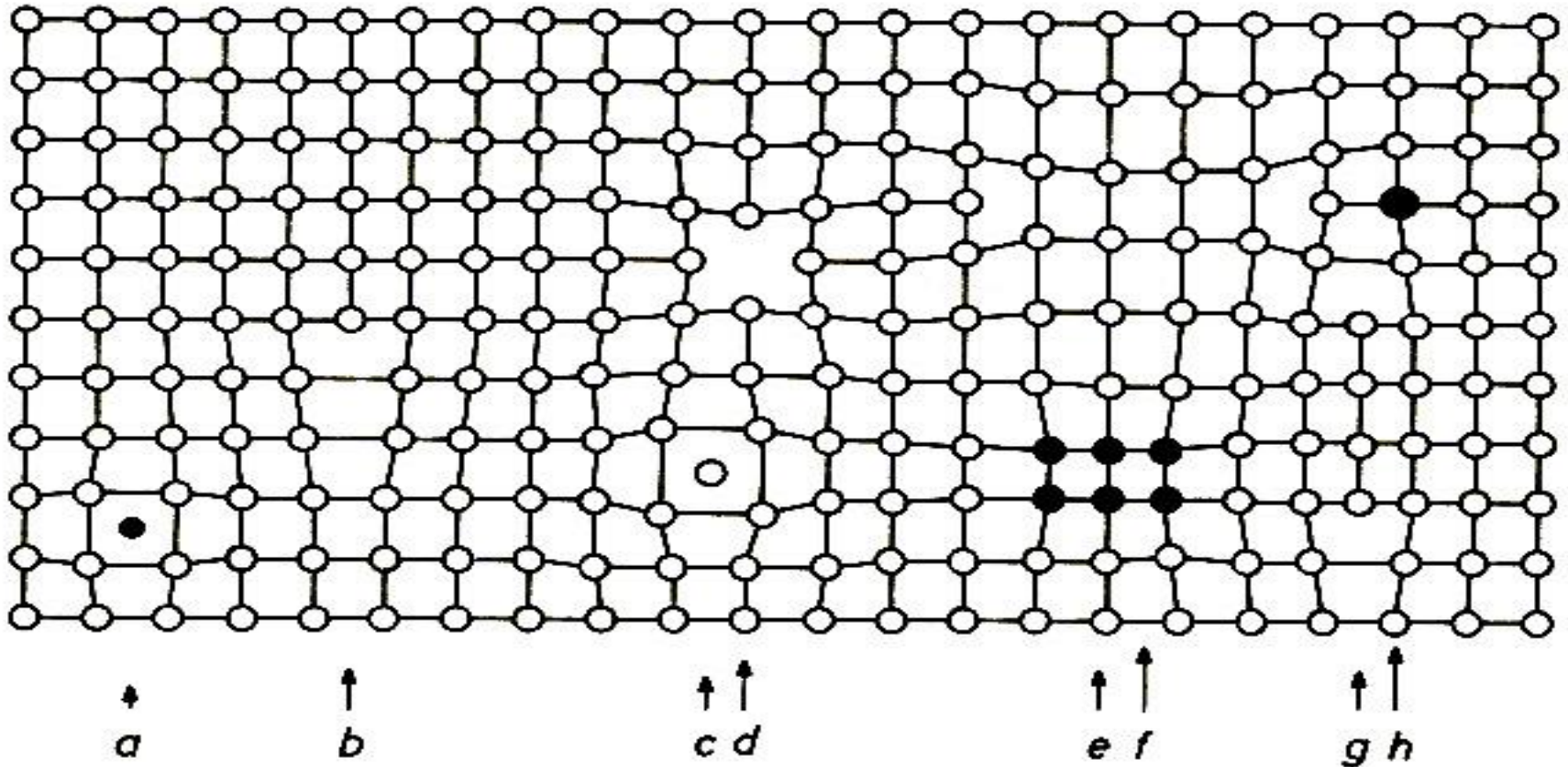


Sík- és térhibák

- Szemcsehatárokon fellépő rendellenességek
- Anyagban lévő pórusok
- Idegen anyag zárványok
 1. Kristályszemcse
 2. Kristályszemcse szilárd, folyadék és gázzárvánnyal
 3. Pórus
 4. Szemcsehatár



Rácshibák összefoglalása



- a) Szennyező atom intersticiális helyen, b) éldiszlokáció, c) saját atom intersticiális helyen, d) vakancia, e) idegen atomok zárványa, f) vakancia típusú diszlokációs ív, g) intersticiális típusú diszlokációs ív , h) szennyező atom helyettesítéses pozícióban

(H. Föll)

Üvegszerű anyagok



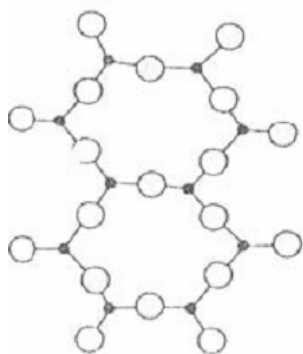
Jellemzés

- Szervetlen olvadék
- Kristályosodás nélkül hűl le és dermed meg
- Túlhűtött folyadéknak tekinthető, amelynek nagy a viszkozitása
- Nem alakul ki szabályos kristályszerkezet
- Metastabil állapot
 - Az anyag belső energiája és térfogata nagyobb, mintha kristályos lenne
 - Mattulás: végbemegy a kristályosodás
- Megolvadása egy széles hőmérséklet intervallumban történik
 - Lágyulási tartomány

Felépítésük



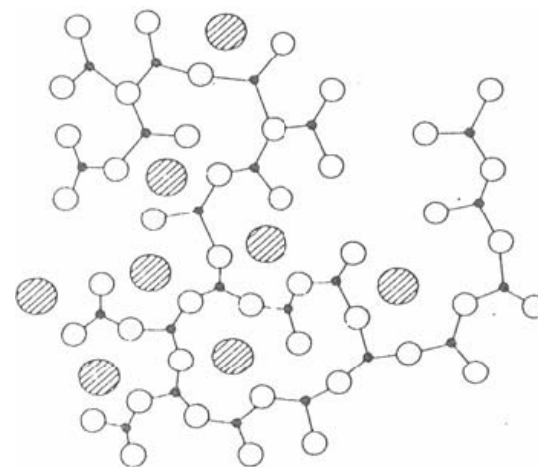
- Szilikáthálózathoz hasonló
- Kristályos kvarchoz képest eltorzult



kvarc



szilikátüveg



nátronüveg

Közönséges üveg előállítása



- Szilícium-dioxid hálózatképző
- Kalcium-oxid szerkezet stabilizáló
- Nátrium-oxid olvasztó hatás

PI. üveg típusok és jellemzőik

Név	Összetétel	Jellemzői, felhasználása
Tiszta kvarc üveg	100 % SiO_2	Kis hőtágulás, széles hullámhossz tartományban átlátszó. Optikai kutatásokban használatos.
Pyrex üveg	60-80 % SiO_2 10-25 % B_2O_3 kis mennyiségben Al_2O_3	Kis hőtágulás, látható és infravörös hullámhossz tartományban átlátszó, UV tartományban nem. Háztartási és laboratóriumi célokra használatos.
Nátron üveg	75 % SiO_2 15 % Na_2O 10 % CaO	Hőre érzékeny, vegyszerek könnyen megtámadják, csak a látható fényt engedi át. Palackok, ablaküvegek készítésére használatos.

Az üveg színét fémoxidok formájában jelenlévő fémionok okozzák, pl.:

- zöld: Fe(III) oxid vagy Cu(II) oxid
- sárga: U(IV) oxid
- kék: Co(II) és Cu(II) oxid
- piros: arany és réz részecskék

Makromolekulás anyagok



Jellemzői

A makromolekulákat alkotó vegyületek kovalens kötéssel kapcsolódnak egymáshoz



**Nagy
molekulatömegű
képződmények**

- **Amorf anyagok**
 - nem rendelkeznek semmiféle kristályszerkezettel

Kristályos polimerek

- **A polimerek kristályossága**

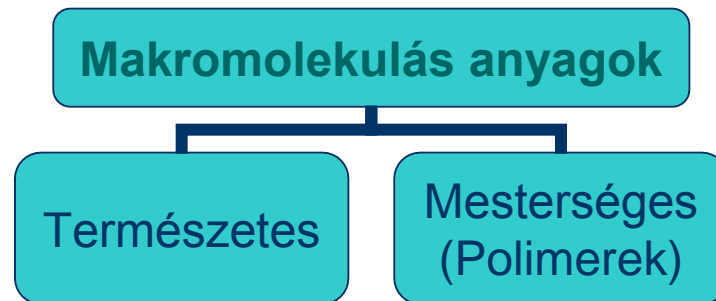
- A polimerkristály elemi cellájának rácspontjaiban nem egyes atomok, hanem a polimerlánc nagyobb egységei találhatóak.

- Egy makromolekula több kristályos és amorf tartomány része lehet.

- A polimerek kristályossága (soha) nem teljes, a hosszútávú rendezettség nem terjed ki az anyag egészére;

**a „kristályos” polimerek kétfázisú rendszerek
(amorf + kristályos fázis)**

Makromolekulás anyagok



Természetes alapúak

- Természetes
 - Gumi: kaucsukfa nedvéből állítják elő (izoprénben (2-metil-1,3-butadién) gazdag)



- Viszkóz alapú:

műselyem, celofán, vatta, cellulux

Cellulózalapú műanyagok

- **Cellulóz-észterek**
 - Cellulóz-nitrát (robbanóanyagok, lakk, ragasztó, film/celluloid, hangszerek billentyűi, pingponglabda)
 - Cellulóz-acetát (műselyem, impregnálószer, fólia, film)



Fehérjeszármazékok

- Alapanyagok: tej, kukorica, szójabab fehérjéi
 - Műszarú: fésű, gomb



Mesterséges

- Polimereket monomerekből állítják elő
- Monomer: bifunkciós szerves vegyület
- Csoportosítás kapcsolódó monomerek szerint
 - Több ezer monomer polimer
 - Néhány monomer oligomer
 - Többféle monomer kopolimer
- Előállítás
 - Polimerizáció
 - Polikondenzáció
 - Poliaddíció

Polimerizáció

- Telítetlen monomerekből
- Melléktermék keletkezése nélkül
- Aktiválási energia szükséges
- Általános képlet $nA \rightarrow (A)_n$
- Példa:



Etilén \longrightarrow polietilén (PE)

Polipropilén (PP) \longleftarrow propilénből

Teflon \longleftarrow tetrafluoro-etilénből

Polivinil-klorid (PVC) \longleftarrow vinil-kloridból

Polietilén (PE)

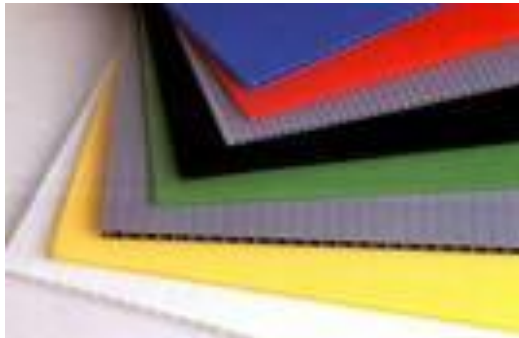


- Polimerizációs műanyag
- A lánc 100 - 10.000 etilén molekulából áll.
- Előállítása: Etilénből nagy nyomáson vagy megfelelő katalizátor jelenlétében.
- Tulajdonságai:
 - Hőre lágyuló, polimerizációs, fonalas szerkezetű műanyag
 - Magasabb hőmérsékleten széndioxidá és vízzé elég, tűzveszélyes
 - Könnyen hegeszthető, anyagában színezhető, de ragasztani, festeni nem lehet



Polipropilén (PP)

- Polimerizációs műanyag
- A lánc több ezer propilén (propén) molekulából áll
- Hőre lágyuló



Polipropilén

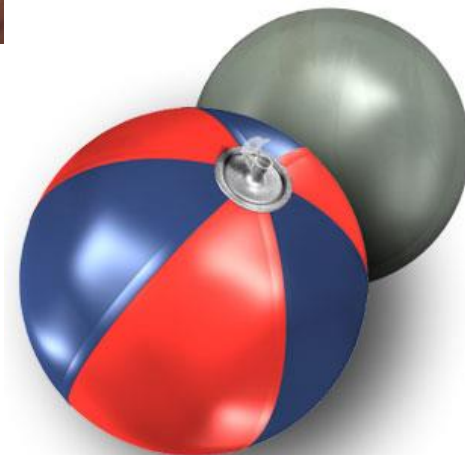


Poli(vinil-klorid) PVC

- Polimerizációs műanyag: több ezer vinil-klorid molekulából áll
- Hőre lágyuló műanyag
- Éghető, égésekor a szén-dioxid és a víz mellett hidrogén-klorid gáz képződik (mérgező, környezetszennyező!)
- Ragasztható, hegeszthető, festhető

Poli(vinil-klorid) PVC

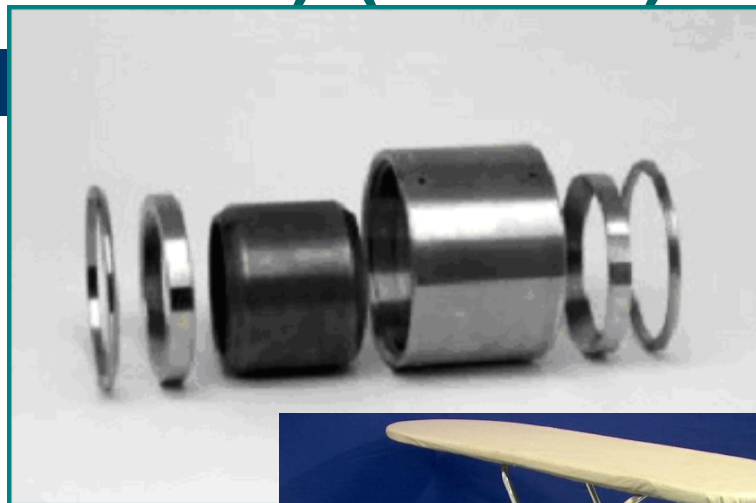
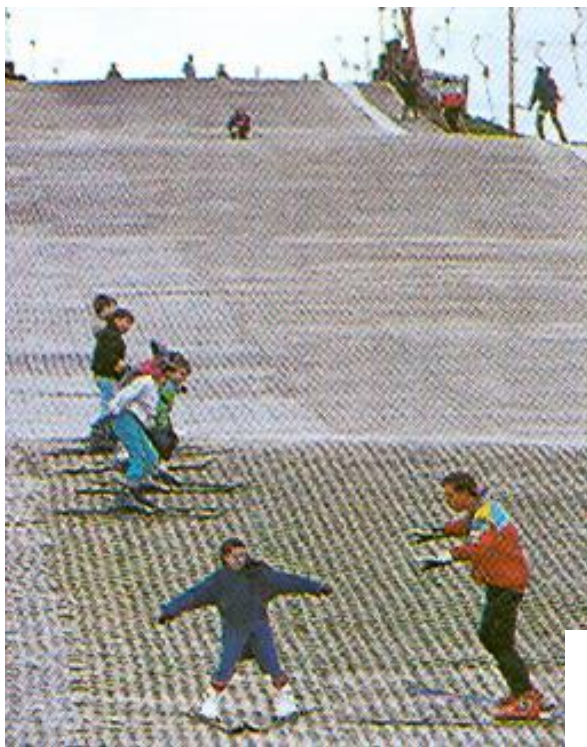
- Felhasználása:



Poli(tetrafluor-etilén) (teflon) PTFE

- Polimerizációs műanyag: több ezer tetrafluor-etilén molekulából épül fel
- Kemény, hő, kopásálló, vegyi anyagoknak is ellenálló
- Feldolgozása nehéz: az olvadáspontján bomlik

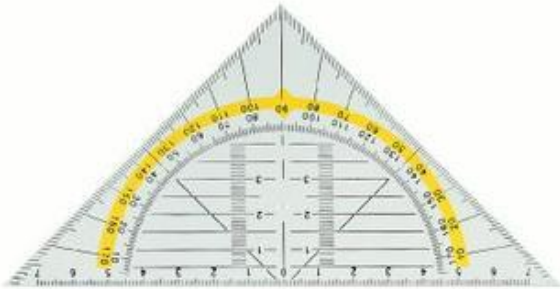
Poli(tetrafluor-etilén) (teflon) PTFE



Polisztirol (PS)



- Több ezer vinilbenzol molekulából felépülő polimerizációs műanyag
- Hőre lágyuló
- Kemény, merev, törékeny, átlátszó



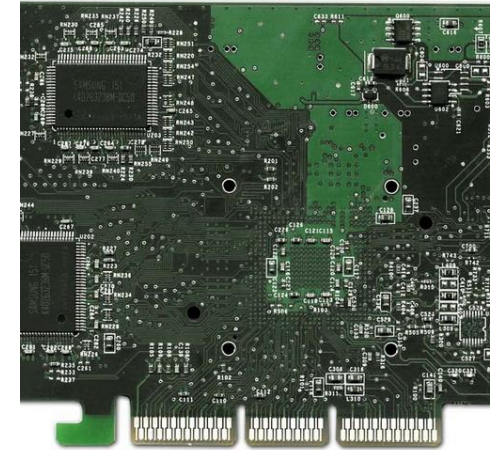
Polikondenzáció

- A monomer molekulák összekapcsolódását valamilyen kis molekulájú melléktermék kíséri
 - Leggyakrabban víz
- Példa
 - Fenoplasztok Pl.: bakelit
 - Szilikon, poli-észter

Bakelit



- Az egyik legrégebben használt műanyag
- A fenoplasztok közé tartozik: fenolból és formaldehidből polikondenzációval állítják elő nagy nyomáson és magas hőmérsékleten
- Tulajdonságai:
 - Hőre keményedő
 - Nem éghető
 - Nem olvad
 - Savaknak, lúgoknak ellenáll
 - Jó szigetelő



Nylon66



- Cél: természetes selyemhez hasonló anyag előállítása
- A *poliamid-6,6 (nylon66)* molekula láncá több ezer 1,6-diaminohexán és hexándisav molekulából áll.



- Tulajdonságai:
 - Hőre lágyuló
 - Nagy szakítószilárdságú
 - Önkenő
 - Kopásálló
 - Lúgos mosószerrel nem mosható



Poliaddíció

- Általánosan



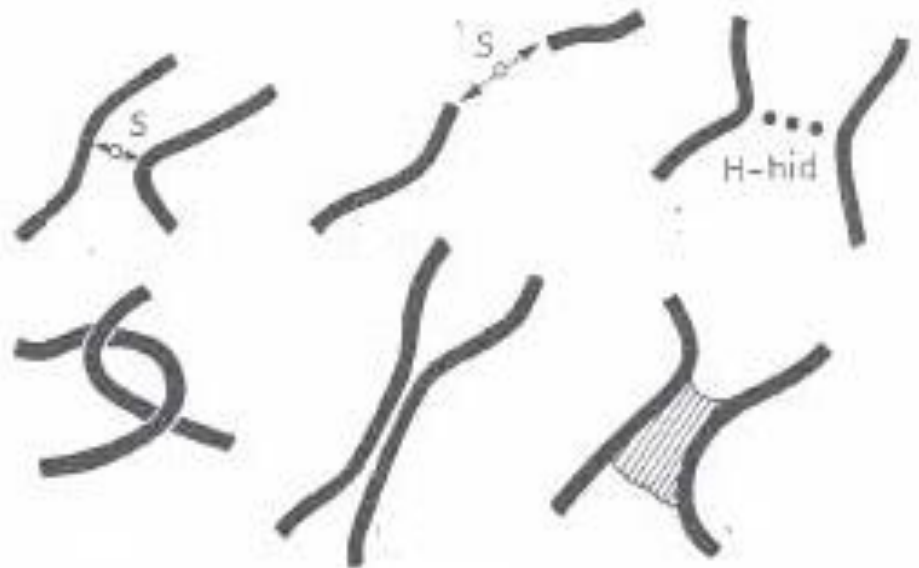
- Példa

- epoxi gyanta (műanyag kötésű beton)
- Poli-uretán (festék, lakk, hab)

Lineáris makromolekulák kapcsolódási lehetőségei

Kémiai kapcsolat

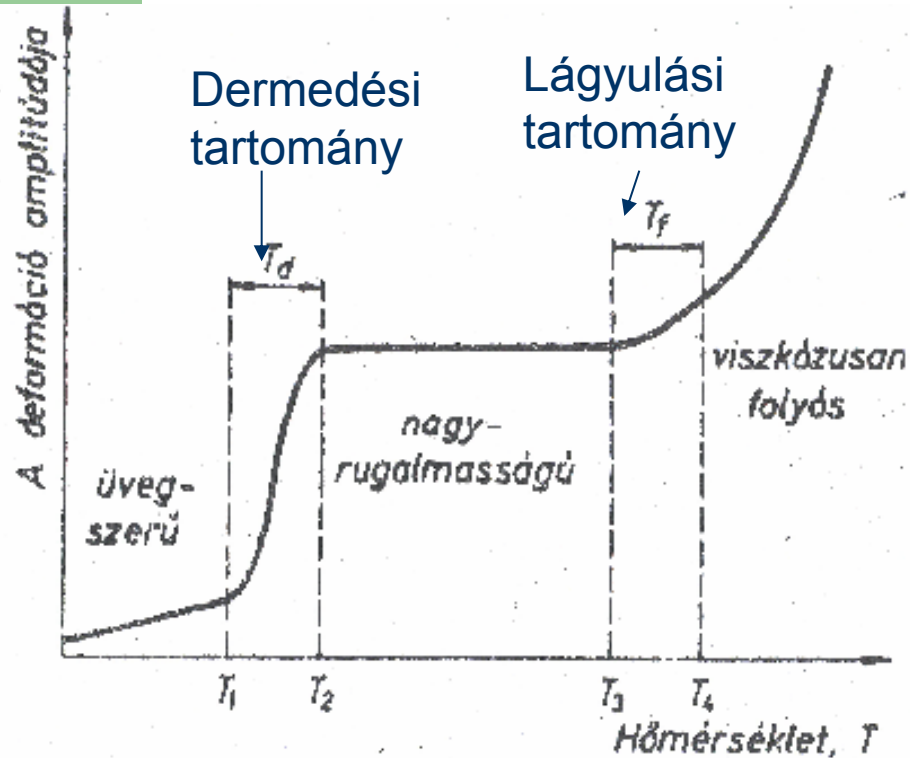
(ált. hőre keményednek)



Fizikai kapcsolat

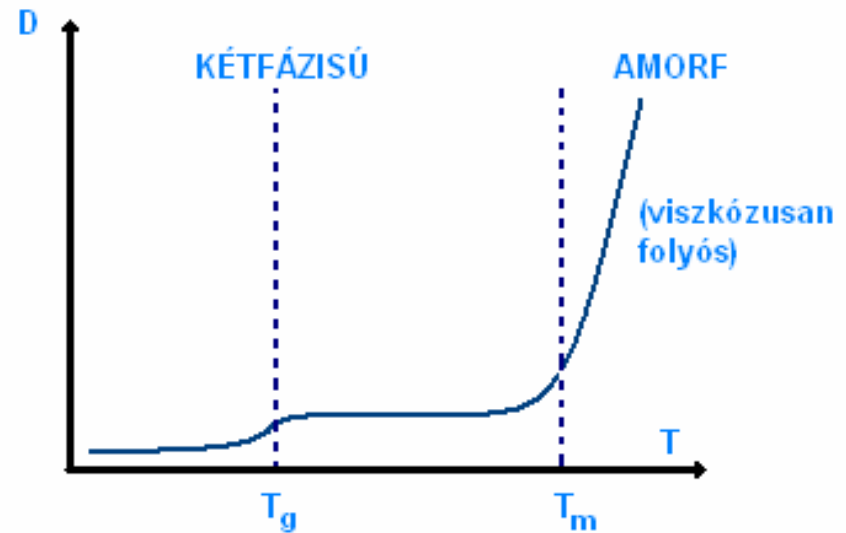
(ált. hőre gyengülnek)

Termomechanikai görbe



Amorf polimereké

Kristályos polimereké



kristályos + amorf, üvegszerű kristályos + amorf, nagyrugalmas

Irodalmak

- Dr. Berecz Endre: Kémia műszakiaknak. Tankönyvkiadó, Budapest, 1991
- Horváth Attila – Sebestyén Attila – Zábó Magdolna: Általános kémia, Veszprémi Egyetem, Veszprém, 1991
- Dr. Bot György: Általános és szerves kémia. Medicina, Budapest, 1987
- Dr. Németh Zoltán: Radiokémia. Veszprémi Egyetem, Veszprém, 1996
- Dr. Mészárosné dr. Bálint Ágnes (szerk.): Műszaki kémia. (pdf), SZIE Gépészmérnöki Kar, Gödöllő, 2008
- Csányi Erika: Oktatási segédanyag az építőkémia tárgyhoz. (pdf), BME



Köszönöm a figyelmet!