

Materiałoznawstwo i korozja

Metale i korozja: metale, cz. 5

Dr hab. inż. Leszek Niedzicki, prof. PW

Dr inż. Marta Kasprzyk

Podział typów stopów

- odlewnicze – te, które zwykle zawierają eutektyki z uwagi na niską T topnienia i dużą rzadkość, zapewniają łatwiejsze przenoszenie materiału do form;
- do obróbki plastycznej – zwykle nie zawierają eutektyków; zawierają mniej pierwiastków stopowych (żeby były łatwiejsze w formowaniu; mają mniej faz międzymetalicznych);
- mieszane – te, które mogą być zarówno poddane obróbce plastycznej, ale z uwagi na niską temp. topnienia/napięcie powierzchniowe/kąt zwilżalności/wysoką gęstość nadają się również do odlewania.

Stopy odlewnicze

Zwykle ich formowanie polega na krystalizacji z fazy ciekłej. Później mogą być modyfikowane w trakcie obróbki cieplnej.

Stopy nieżelazne

Wszelkie materiały metalowe, których głównym składnikiem nie jest żelazo.

Obecnie nadal stanowią szybko rozwijającą się gałąź przemysłu.

Są stosowane bardzo często z uwagi na swoje specyficzne właściwości np. stopy Al są wyjątkowo lekkie, co powoduje, że są bardzo interesującym materiałem użytkowym.

Dodatkowy podział

W każdej z uprzednio wymienionych grup można dokonać dodatkowego podziału na materiały utwardzalne wydzieleniowo i nieutwardzalne.

Stopy do obróbki plastycznej

Podczas procesu np. walcowania, jest niszczona struktura grubokrystaliczna i dzięki temu można wytworzyć materiał o strukturze drobnokrystalicznej i niezwykle jednorodny.

Typ uzyskiwanego materiału przekłada się oczywiście na właściwości uzyskiwanych produktów.

Glin i jego stopy

Mają małą gęstość około $2,7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, co wynika z tego, że glin jest niemal 3 razy lżejszy od żelaza. Wykazują bardzo dużą plastyczność. Są dobrymi przewodnikami ciepła i elektryczności. Wykazują wysoką odporność na korozję z uwagi na wytwarzanie bardzo cienkiej, szczelnej warstwy Al_2O_3 w obecności tlenu (np. z powietrza). Warstwy te jednak nie są odporne na obecność kwasów.

Glin i jego stopy – c.d.

Niektóre stopy Al charakteryzują się znacznym umocnieniem wydzieleniowym.

Niektóre stopy glinu można z łatwością odlewać, ponieważ:

- są rzadko płynne;
- dobrze wypełniają formę odlewniczą;
- wykazują mały skurcz w czasie krystalizacji.

Dodatkowo stopy glinu mają dobrą wytrzymałość właściwą na rozciąganie (bardzo ważne dla stopów używanych w konstrukcji samolotów, samochodów itp.).

Wady stopów Al

Stopy Al są niestety słabo wytrzymałe na wyższe temperatury, gdyż temp. Topnienia glinu to ok. 660°C .

W wyższych temperaturach następuje szybkie pogorszenie właściwości mechanicznych. Stąd tak dużym problemem jest wystąpienie nawet niewielkiego pożaru w pobliżu konstrukcji wykonanych ze stopów glinu.

Najczęstsze pierwiastki stopowe

Krzem, miedź i magnez są najczęściej stosowanymi pierwiastkami stopowymi w połączeniu z Al.

Stopy z krzemem są nazywane siluminami i dzielimy je na: podeutektyczne ($4\div 10\% \text{ Si}$); eutektyczne ($10\div 13\% \text{ Si}$), nadeutektyczne ($13\div 30\% \text{ Si}$).

Siluminy – stopy do odlewania

Wykazują niską temperaturę odlewania, mają dobrą lejność i mały skurcz w czasie studzenia (krystalizacji). Mają gruboziarnistą strukturę, co jest wadą tych stopów.

Można je modyfikować z pomocą Na, gdyż dzięki temu można uzyskiwać drobnoziarnistą strukturę. Dodatek sodu pozwala na przesunięcie punktu eutektycznego w kierunku wyższej zawartości % Si (o ok. 1 p.p.), poza tym wpływa również na obniżenie temperatury topnienia, co pozwala na łatwiejsze odlewanie materiału.

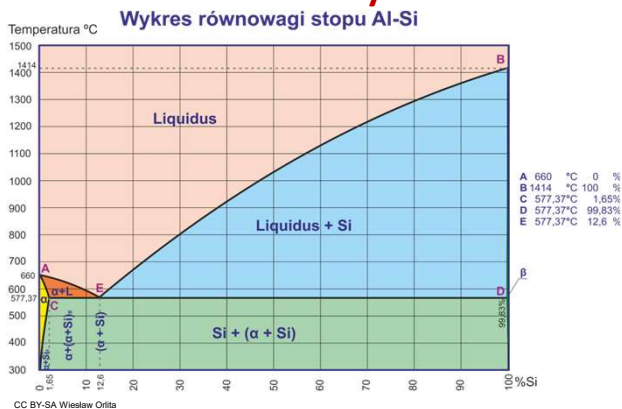
Siluminy

Stopy te są żarowytrzymałe, mają dobrą rzadko płynność, pewien zakres plastyczności (odporność na pękanie), odporność na korozję (można ulepszyć poprzez dodatek niklu).

Ten typ stopów może dodatkowo zawierać Mg i Cu, które mogą być utwardzane wydzieleniowo.

Zastosowanie w elementach w przemyśle motoryzacyjnym (tłoki/cylindry – mała rozszerzalność cieplna), lotniczym (niska gęstość) i okrętowym (odporność na korozję w wodzie morskiej)

Siluminy



Stopy Al do obróbki plastycznej

Durale – są stopami Al, wieloskładnikowymi (zawierają: Cu (4÷5%), Mg (1÷6%), Mn (1÷1,5%) oraz Fe i Si (obydwa do 0,7%); niektóre mogą zawierać Zn), które pozwalają na obróbkę plastyczną.

Stopy Al z Li

Z uwagi na niską gęstość litu, te stopy są niezwykle lekkie (do 10% niższa gęstość, niż standardowych stopów Al). Stąd często są wykorzystywane do konstrukcji samolotów. Mają taką samą lub większą wytrzymałość, co inne stopy z Al. Rozpuszczalność Li w Al maleje z obniżeniem temperatury, co pozwala na umocnienie wydzieleniowe. Typowy udział litu to 2,5%, maksymalny to 4,2%. Większy udział litu to większa sztywność.

Stopy Al z Li – c.d.

Są bardzo odporne na zmęczenie i na udarność w niskich temperaturach, co jest szczególnie ważne w przypadku samolotów i pojazdów kosmicznych.

Z nich robi się pokrycia, podłogi i żebrowanie, ale także elementy poszycia, skrzydeł, a nawet elementy turbin silników.

W przypadku dodatku większej zawartości Li (ponad 4,2-5%), należy zapewnić bardzo szybkie chłodzenie układu podczas krzepnięcia w celu uniemożliwienia wytrąceń.

Stopy Al o zachowaniu tiksotropowym

Zachowanie tiksotropowe – gdy materiał zawierający fazę ciekłą i stałą zachowuje się jak ciało stałe, gdy nie ma naprężeń, ale gdy przyłożymy naprężenia, zaczyna mieć cechy cieczy.

W ten sposób można (poprzez intensywne mieszanie w trakcie krzepnięcia) uzyskiwać materiał pozbawiony dendrytów Al, z minimalną porowatością, o niewielkich, zaokrąglonych ziarnach (bardzo jednorodny).

Takie odlewanie wymaga wtłaczania materiału pod dużym ciśnieniem.

Stopy Al o zachowaniu tiksotropowym

Typowe zachowanie ma miejsce dla minimum 30-40% ciekłej formy (por. diagram fazowy).

Stopy ulegające takiemu zachowaniu to Al-Si-Mg, Al-Mg-Si, Al-Zn-Mg, itd.

Miedź i jej stopy

Mają bardzo dobrą plastyczność.

Są dobrymi przewodnikami ciepła i elektryczności.

Wykazują dużą odporność na korozję (na powietrzu dość szybko tworzy się cienka warstwa pasywna).

Miedź ma dużą gęstość (ok. $8,9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), stąd jest cięższa od żelaza (ok. $7,9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

Dodatki stopowe

Niektóre dodatki stopowe mogą zmieniać kolor końcowego produktu.

Np. w celach dekoracyjnych można stosować:

- Zn – zabarwienie żółte (w ten sposób uzyskuje się mosiądz);
- Ni – zabarwienie srebrzyste (stąd miedzionikiel);
- inne pierwiastki – Sn, Al, Si (uzyskuje się brązy)

Dodatki stopowe - Pb

Ołów bardzo słabo rozpuszcza się w Cu. Stąd podczas chłodzenia, Pb krystalizuje na samym końcu. Ma to ogromną zaletę, bo krystality są bardzo małe, co poprawia znacząco obróbkę skrawaniem (krótkie wióry).

Stopy do obróbki plastycznej mają do 4,5% Pb, gdyż ciekły ołów powoduje kruchość materiału w czasie obróbki na gorąco.

Dla równowagi stopy odlewnicze mają nawet do 40% Pb, wykonuje się z nich panewki łożysk.

Dodatki stopowe – Pb – c.d.

Panewki łożysk wykonane z takiego materiału zapewniają bardzo dobre działanie mechanizmu. Wynika to ze stopniowego uwalniania Pb, który stanowi również środek smarujący. Dzięki temu stosowanie smaru staje się bardziej wydajne. Obecność Pb w smarze może świadczyć o stopniowym zużywaniu panewki łożyska.

Dodatki stopowe - Be

Beryl bardzo często jest stosowany jako dodatek stopowy do wytwarzania narzędzi, które są stosowane w pobliżu palnych cieczy i gazów. Wynika to z dużej sztywności, wytrzymałości tych stopów, a także faktu, że nie iskrzą przy tarcu, czy uderze.

Tzw. brąz berylowy to zwykle to stop Cu, Zn, Be.

Tytan jako metal

Jest:

- bardzo odporny na korozję (na powierzchni tworzy się TiO_2)
- stosunkowo wytrzymały (również w wysokich temperaturach do 535°C ; powyżej następuje pękanie warstwy TiO_2)
- stosunkowo plastyczny
- stosunkowo lekki $4,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Stąd jego stopy są stosowane w przemyśle samolotowym.

Tytan - odporność na korozję

Tytan w czystej postaci jest bardzo odporny na korozję, dodatki stopowe nieco pogarszają odporność. Dodatki stopowe, np. tlen poprawiają znacząco wytrzymałość materiału.

Z Ti wykonuje się różne elementy, które muszą być bardzo odporne na korozję np. reaktory, wymienniki ciepła, zawory do przemysłu petrochemicznego i chemicznego.

Tytan - dodatki stopowe

Jak już wspomniano Ti ma najlepszą odporność na korozję, gdy jest w czystej formie, bez dodatków. Dlatego ilości stosowanych dodatków w stopach są bardzo małe, rzędu do kilku-kilkunastu %.

Wśród dodatków można wymienić:

V, Cr, Mo, Al, Sn, O, Zr, Si

Dodatki te znacząco zmniejszają wartości wydłużenia materiału przy obciążeniu.

Tytan - biokompatybilność

Bardzo często Ti jest stosowany do budowy np. panewek biodrowych. Z uwagi na bardzo dobrą odporność na korozję, może wytrzymać warunki wewnątrz organizmu ludzkiego.

Z Ti wykonuje się śruby do łączenia kości np. udowej po złamaniu. Tytan jest wytrzymały, ale jednocześnie na tyle elastyczny, że łatwo dopasowuje się do właściwości naturalnej kości (nie powoduje dalszych uszkodzeń np. z powodu zbyt dużej sztywności).

Metody łączenia metali

Łączenie metali lub fragmentów takiego samego metalu można wykonać poprzez spajanie, czyli:

- Lutowanie
- Spawanie
- Zgrzewanie
- Klejenie

Łączenie metali

Może być spowodowane chęcią naprawy uszkodzonego elementu.

Pozwala też na konstruowanie bardzo dużych obiektów, których wykonanie nie byłoby możliwe innymi technikami np. tory kolejowe, łodzie itp.

Stosujemy, gdy użycie tradycyjnych metod (śruby, nity) nie jest technicznie wskazane np. z uwagi na możliwość powstawania korozji szczelinowej.

Łączenie metali – c.d.

W przypadku łączenia metali zawsze istotne jest prawidłowe przygotowanie powierzchni:

1. Ukształtowanie powierzchni np. poprzez użycie materiałów ściernych
2. Oczyszczenie powierzchni - mechaniczne
3. Odtłuszczenie powierzchni – często z użyciem czynników chemicznych
4. Osuszenie powierzchni przed procesem

Łączenie metali – c.d.

Spajanie metali musi uwzględniać m.in.:

- jakie metale (stopy) łączymy ze sobą
- jakie warunki łączenia powinny być dobrane, by nie powodować np.:
 - zmian mikrostruktury, właściwości mechanicznych łączonych metali;
 - nadmiernych naprężeń (ryzyko szybkiego zniszczenia obszaru łączenia);
 - nadmiernych odkształceń cieplnych (szczególnie w przypadku elementów, które muszą być dobrze dopasowane albo gładkie).

Lutowanie – c.d.

Proces, który jest bardzo łatwy do przeprowadzenia w warunkach laboratoryjnych, czy domowych (za pomocą lutownicy).

Metale przed połączeniem powinny być nagrzane do temperatury bliskiej T_{topn} lutu. Następnie nakłada się topnik, roztopia lut i wprowadza się go między łączone powierzchnie. Na tym etapie dochodzi do wzajemnej dyfuzji metali. Potem następuje chłodzenie i krzepnięcie lutownicy.

Lut – wymagania – c.d.

- musi mieć podobną odporność na korozję, co łączone materiały
- nie powinien się utleniać w stanie roztopionym (może tworzyć tlenki, ale tylko gdy są dobrze rozpuszczalne)
- nie powinien zawierać drogich i trudnodostępnych pierwiastków (lut nie może być droższy od łączonych materiałów)
- nie może zawierać szkodliwych pierwiastków, gdy przeznaczony do kontaktu z żywnością
- kolor lutu powinien być zbliżony do koloru łączonych materiałów (kwestie estetyczne – nie zawsze istotne)

Lutowanie

Łączenie metali za pomocą dodatkowego ciekłego metalu (lutu), którego temperatura topnienia jest znacznie niższa niż T_{topn} łączonych materiałów. Dzięki temu nie dochodzi do nadtopiania łączonych metali. Proces polega głównie na łączeniu materiałów głównie dzięki wzajemnej dyfuzji lutu w łączone metale, w mniejszym stopniu również dzięki adhezji (przyczepności/zwilżalności).

Lut – wymagania

- T_{topn} lutu musi być niższa niż T_{topn} łączonych metali
- musi dobrze zwilżać łączone powierzchnie
- mieć duże powinowactwo chemiczne do łączonych metali (tworzenie roztworów stałych i zw. międzymetalicznych)
- mieć dobrą lejęność w stanie roztopionym
- współczynniki rozszerzalności cieplnej lutu i łączonych metali powinny być zbliżone (eliminacja naprężeń przy zmianach temp.)

Luty miękkie

Mają stosunkowo niską T_{topn} (rzędu 400°C), co pozwala na obniżenie kosztów lutowania i uproszczenie procesu (nie jest wymagane użycie źródeł ciepła o dużej mocy).

Pozwala na lutowanie elementów, które pracują w stosunkowo niskiej temp. (do 50÷200°C).

Mają niską twardość i dobrą plastyczność.

Niestety charakteryzują się niską wytrzymałością.

Ta klasa lutów jest w stanie zwilżać powierzchnie większości metali.

Luty miękkie – c.d.

Dzielimy je ze względu na skład chemiczny, na luty w osnowie :

- cyny (najbardziej popularne), często z dodatkiem Pb (obniża cenę i T_{topn} lutu, brak ryzyka skurczu przy stygnięciu, większa odporność na naprężenia)
- ołowiu (w tym cynowo-ołowiowe) – czyste luty ołowiowe nie mogą być stosowane do łączenia z:
 - Cu, Fe, Co, Al, Zn (stąd luty Zn-Pb);
 - Mogą zawierać kadm (obniża T_{topn} lutu);
 - Mogą być wieloskładnikowe np. Pb-Cd-Zn (też obniża T_{topn} lutu).

Wadą obydwu ww. lutów jest szeroki zakres krystalizacji składników lutu (nawet do 100°C).

Luty miękkie na osnowie

- cynku – dość rzadko używany w czystej postaci; częściej jako stop z Al, Cd, Sn, Cu, rzadziej z Pb, Mn i Ag; Stosowane do łączenia materiałów pracujących do T 250÷350°C (chłodnice, kolektory silników elektrycznych itp.)
- kadmu – toksyczne; gdy są wieloskładnikowe mogą służyć do łączenia Al, Mg.

Luty miękkie na osnowie – c.d.

- bizmutu – czysty Bi nie jest stosowany z uwagi na dużą kruchość; mają niskie T_{topn} (gdy wieloskładnikowe, to 50-144°C); mogą być wykorzystane do łączenia metali, które nie mogą być mocno nagrzewane, np. sprężyny ze stali lub brązu.
- indu – mają dobrą zwilżalność szkła i kwarcu; mają świetną odporność na korozję w środowiskach zasadowych; nie wymagają stosowania topników; mogą być stosowane do łączenia np. części szklanych i kwarcowych w urządzeniach próżniowych.

Luty twarde

Wykazują znacznie wyższe T_{topn} (600÷1400°C).

Są stosowane do połączeń wymagających dużej wytrzymałości.

- Cu do lutowania stali, żeliwa, stopów żarowytrzymałych (w konstrukcjach turbin gazowych) i brązów
- Ag do lutowania stali, stopów Ag, Au, Ni i Ti; mają dobrą odporność na korozję, dobrą lejność, co pomaga w wypełnianiu szczelin;
- Au – bardzo rzadko stosowany (głównie w jubilerstwie)

Luty twarde na osnowie

- Al – głównie do lutowania części aluminiowych; są to najczęściej stopy Al z Si, Cu, Zn
- Mg – są stosowane tylko do lutowania magnezu, w innych przypadkach połączenia są kruche i nietrwałe
- inne: na osnowie Ni, Pd, Mn, Fe i Co – można wykorzystać do lutowania stali i stopów żaroodpornych

Spawanie

Proces, który jest stosunkowo trudny z uwagi na konieczność wykorzystania źródeł ciepła o wysokiej mocy.

Najczęściej realizowane za pomocą spawania łukiem elektrycznym.

Ważne, żeby źródło ciepła pozwalało na jak największą koncentrację energii cieplnej. Dzięki temu proces przebiega sprawniej, następuje głębsze wtopienie w spawany metal, zwiększa to szybkość całego procesu i pozwala na zawężenie obszaru oddziaływania ciepła.

Spawanie

Pozwala na łączenie dużych konstrukcji.

Im lepiej wykonane spawanie, tym gładszy powinien być spaw. Np. współcześnie spawanie torów pozwala na uzyskiwanie idealnie gładkiej powierzchni szyn.

Dzięki zastosowaniu silnych źródeł ciepła, jest możliwe prowadzenie procesu w bardzo utrudnionych warunkach, np. pod powierzchnią wody; szczególnie istotne w przypadku konieczności wykonania napraw.

Spawanie

Miejsce łączenia jest nazywane spoiną.

Podczas spawania dochodzi do stopienia metalu łączonego i spoiwa (o ile jest dodawane), w ten sposób tworzy się jeziorko spawalnicze.

Własności jeziorka spawalniczego wpływają istotnie na właściwości otrzymywanego połączenia.

Jeziorko powinno charakteryzować się małą objętością (0,5-5 ml) i bardzo dużą szybkością krystalizacji.

Zgrzewanie

Jest wykonywane z użyciem:

- docisku
- docisku i ciepła
- docisku i innych zjawisk fizycznych (np. z pomocą ultradźwięków)

Docisk jest elementem niezbędnym i dzięki temu można łatwo rozróżnić spawanie od zgrzewania.

Zgrzewanie – c.d.

Można w ten sposób łączyć praktycznie wszystkie metale i niektóre niemetale.

W wyniku tego procesu powstaje połączenie wynikające z łączenia silnie odkształconych plastycznie cząstek materiału w stanie stałym lub przemieszanie nadtopionych materiałów w miejscu ich łączenia.

Miejsce złączenia nazywa się zgrzeiną.

Klejenie

Następuje z użyciem specjalistycznych klejów, które w przypadku przemysłowych zastosowań, zawierają dodatkowe elementy pozwalające na zwiększenie wytrzymałości połączenia.

Zwykle dotyczy połączeń metalu z innymi materiałami (ceramiką, szkłem, elementami polimerowymi).

Stosuje się je wówczas, gdy wymiary dwóch łączonych elementów znacząco różnią się od siebie i gdy zastosowanie innych metod nie jest możliwe.