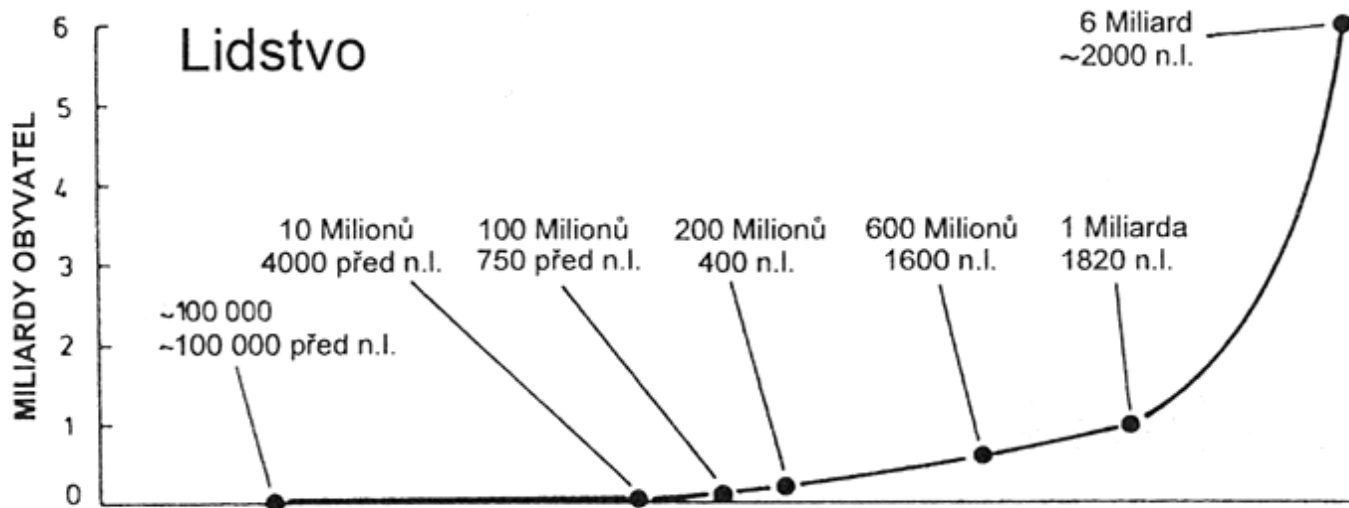


Neželezné kovy

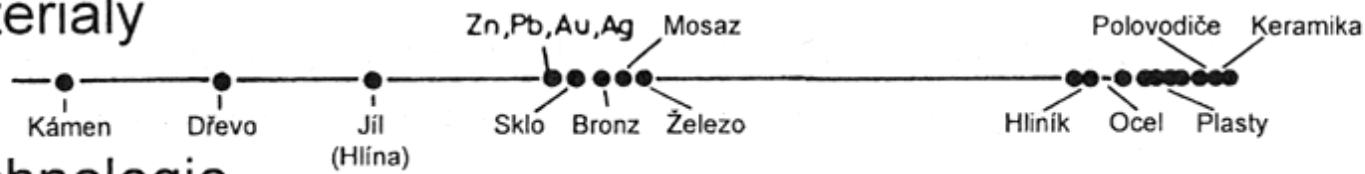
*Pavel Švanda
University of Pardubice
DFJP – KMMČS*

Vývoj materiálů

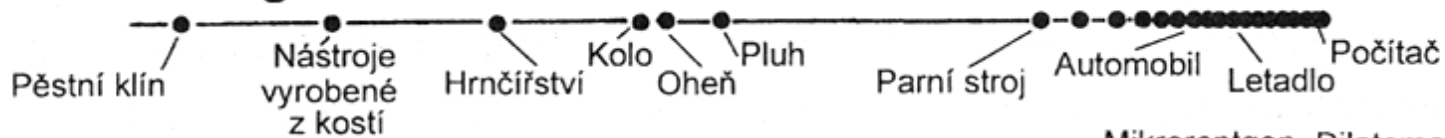
- nejstarší používané materiály - *kámen a dřevo*
- *cihly* - Sumerové v Mezopotámii již před více než 4000 lety
- *beton* - znovuobjevený materiál v novověku, již staří Egypťané přibližně 2 500 let př. n. l.
- *mosaz* - již asi 1000 let př. n. l. (výroba obtížná a byla drahá ⇒ pouze šperky a mince) ⇒ rozmach až v 18. stol
- *svařování* – nejprve kovářské; 18. stol. plamen, konec 19. stol. elektrický oblouk
- *litina* - významná metalurgická inovace středověku (15. stol.); ALE! v Číně se litina vyráběla již od 4. století př. n. l.



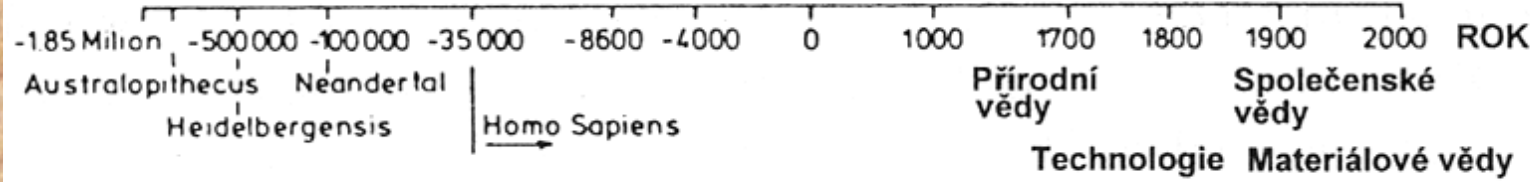
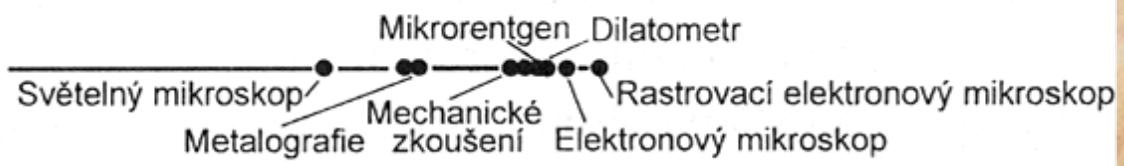
Materiály



Technologie



Experimentální techniky



Čistota kovů

- surový kov: 3-5 % nečistot
- technicky čistý kov: do 1 % nečistot (žárová rafinace)
- el. rafinovaný kov: do 0,5 % nečistot (kat. Cu, Ni, Co, Zn)
- pro speciální účely: čistota spektrální, fyzikální, polovodičová (p.p.), pro analýzu (p.a.), nukleární, ČSL, ...
- jednotky pro vyjádření nízkých koncentrací
 - ppm...6 N ... 10^{-4} % nečistot
 - ppb ...9 N ... 10^{-7} % nečistot

Neželezné kovy – Charakteristika - rozdělení - použití

- **neželezné kovy** – ostatní kovy z periodické tabulky a jejich sliny kromě Fe
- ze všech dosud známých prvků tvoří asi tři čtvrtiny kovy
- řadu neželezných kovů lze označit jako deficitní - nedostatek rud nebo obtížná výroba ⇒ vysoká cena
- neželezné kovy používají v případech, kdy lze plně využít jejich specifických vlastností
- pokud je to možné, nahrazují se neželezné kovy a jejich slitiny nekovovými materiály ⇒ cena
- neželezné kovy se uplatňují především jako legující prvky ve slitinách Fe, dále v elektrotechnice, tepelné technice, ve šperkařství a v řadě dalších speciálních aplikací

➤ **ROZDĚLENÍ NEŽELEZNÝCH KOVŮ**

- čisté kovy v podstatě představují jednotlivé kovové prvky, proto lze k rozdělení kovů využít periodickou soustavu prvků
- z technického hlediska je však nejčastější dělení kovů
 1. kovy s nízkou teplotou tání: Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Bi
 2. lehké kovy : Al, Mg, Be, Ti
 3. kovy se střední teplotou tání: Cu, Ni, Mn, Co
 4. ušlechtilé kovy : Au, Ag, Pt, Rh, Pd, Ir, Os
 5. kovy s vysokou teplotou tání: Cr, W, V, Mo, Ta, Nb
 6. rozptýlené kovy Sc, Y, La a lanthanoidy at.č. 58-71
 7. radioaktivní kovy, transurany, aktinoidy
 - přirozené: U, Th, Ra, Pa, Ac, Fr, Po, (At)
 - transurany a aktinoidy: at.č. 93-103
 - transaktinidy: at.č. 104- ???

KOVY S NÍZKOU TEPLOTOU TÁNÍ

➤ technicky nejvýznamnější jsou olovo, cín, zinek

OLOVO - Pb

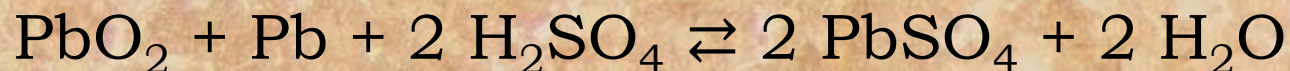
➤ 11340 kg/m^3 , $T_{\text{tá}} = 327^\circ\text{C}$

➤ Pb je kov šedé barvy, velmi měkký a dobře tvárný, dobře odolává silným anorganickým kyselinám

➤ je to špatný vodič tepla a elektrického proudu

➤ Pb je jedovaté, proto se nesmí používat v potravinářství

➤ hlavní oblasti použití Pb - ochrana nádob a potrubí při výrobě H_2SO_4 , elektrody v autobateriích, ochrana proti radiaci (rentgenové záření, některé radioizotopy), slitiny Pb - měkké pájky



CÍN - Sn

- 7265 kg/m^3 , $T_{\text{tá}} = 232^\circ\text{C}$
- Sn je stříbrobílý kov, dobře tvárný, poněkud tvrdší než Pb, ale stále velmi měkký
- Sn dobře odolává korozi, je stálý na vzduchu i ve vodě, neodolává kyselinám
- hlavní oblasti použití Sn - asi polovina vyrobeného Sn se spotřebovává na povrchovou ochranu předmětů zejména pro potravinářské účely (staniol, pocínovaný plech),
- druhá polovina vyrobeného Sn se spotřebuje na slitiny s nízkou teplotou tání (měkké pájky, cínové kompozice) a spolu s Cu na výrobu bronzů
- cínový mor - kovová β -modifikace stabilní nad $13,2^\circ\text{C}$, pod touto teplotou stabilní šedý, práškový α -cín; autokatalytický proces, není chemická destrukce; možné omezení přídavkem Sb, Bi (brání rekrystalizaci)

ZINEK - Zn

- 7140 kg/m^3 , $T_{\text{tá}} = 419^\circ\text{C}$
- Zn je bílý kov s modrošedým odstínem, středně tvrdý a za normální teploty křehký
- dobře odolává atmosférickým vlivům, mořské vodě i organickým látkám
- hlavní oblasti použití Zn - povrchová ochrana zejména ocelí (žárové pozinkování)
- mosazi
- významné jsou sloučeniny Zn jako např. oxid zinečnatý ZnO (zinková běloba) či tzv. bílá skalice (použití v lékařství, při galvanickém pozinkování)

LEHKÉ KOVY

➤ technicky nejvýznamnější jsou hořčík, hliník, titan

HOŘČÍK - Mg

- 1738 kg/m^3 , $T_{\text{tá}} = 650^\circ\text{C}$
- Mg je nejlehčí z konstrukčních kovů, za studena špatně tvárný, snadno koroduje
- zejména při vyšších teplotách je velmi reaktivní a jeho výroba a zpracování jsou tudíž obtížné
- hlavní oblasti použití Mg
 - redukční činidlo při výrobě Ti,
 - modifikátor při výrobě tvárné litiny,
 - přísada do slitin Al (dobrá pevnost a odolnost proti korozi),
 - vlastní slitiny Mg (zejména slévárenské slitiny pro automobilový a letecký průmysl, kde se používají v omezené míře jako náhrada slitin Al)

HLINÍK - Al

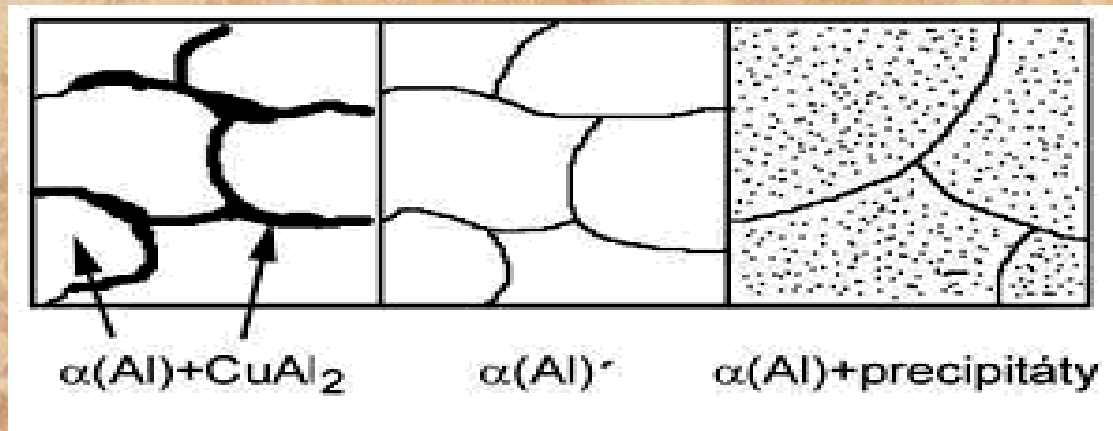
- $T_t = 660^\circ\text{C}$, 2698 kg/m^3
- Al je stříbrobílý, lehký a tvárný kov, dobrý vodič elektrického proudu (asi 60 % vodivosti Cu) a tepla
- Al je nejrozšířenější kov v zemské kůře a spotřebou druhý nejvýznamnější po Fe
- za normálních podmínek je Al velmi stálý, při zahřátí se však stává silně reaktivním
- pro výrobu Al je nejvýznamnější ruda bauxit, což je v podstatě Al_2O_3 s neurčitým obsahem vázané vody
- z taveniny tohoto oxidu ve směsi s kryolitem se elektrolyticky získává kovový hliník
- 1886 - patentována výroba hliníku
- od roku 1890 zahájena výroba v průmyslovém měřítku
- hliník může být vyráběn i v práškové formě — je vyráběn z hliníku čistoty min. 99%

- hlavní oblasti použití Al
 - elektrotechnický průmysl (elektrovodný materiál, kondenzátory),
 - chemický a potravinářský průmysl (dobrá tepelná vodivost a odolnost proti korozi v kyselém prostředí),
 - obaly a ochranné povlaky (Alobal),
 - velká část Al se spotřebuje při výrobě slitin Al (slitiny k tváření a slévárenské slitiny se širokým použitím zejména v automobilovém a leteckém průmyslu)

- Al lze pájet měkkou i tvrdou pájkou popř. s použitím ultrazvuku
- při obrábění se maže
- pozor na spoje Cu + Al (cupalové [70% Al + 30% Cu], příp. pozinkované spojky)

- **Slitiny hliníku**
 - **slévárenské**
 - **k tváření (vytvrditelné \times nevytvrditelné)**

- **Tepelné zpracování hliníkových slitin**- účelem je získat určitý nerovnovážný stav struktury, který zajišťuje požadované vlastnosti výrobku.
- u tvářených slitin převažuje ve struktuře primární tuhý roztok hliníku, u slévárenských slitin ve struktuře převažuje eutektikum.
- skládá se z:
 - a) rozpouštěcího žíhání
 - b) rychlého ochlazení
 - c) vytvrzování (stárnutí)



ad a) rozpouštěcí žíhání

Tímto pojmem rozumíme ohřev a dostatečnou výdrž na takové teplotě, při které dojde k maximálnímu převedení přísady do tuhého roztoku hliníku. Při homogenizačním ohřevu nesmí dojít k překročení teploty solidu, aby nedošlo k natavení hranic zrn slitiny. V takovém případě dochází k degradaci mechanických vlastností materiálu. Nejčastěji se používá žíhání rekrystalizační

ad b) rychlé ochlazení

Provádí se nejčastěji do vody. Cílem je vznik přesyceného tuhého roztoku při teplotě okolí, u kterého je obsah rozpuštěné příměsi vyšší než odpovídá její rovnovážné rozpustnosti při dané teplotě. Veškerá manipulace se slitinou se musí provádět co nejrychleji, aby nedocházelo k částečnému rozpadu tuhého roztoku hliníku. U masivnějších součástí, kde hrozí nebezpečí deformací se používají jiná, méně razantnější ochlazovací média.

ad c) vytvrzování (stárnutí)

Přesycený tuhý roztok je termodynamicky nestabilní, dochází k jeho rozpadu. U některých slitin dochází k rozpadu, přesyceného tuhého roztoku již při teplotě okolí - pochod označujeme jako *přirozené stárnutí*. Při *umělém stárnutí* se proces urychlí ohřevem.

Při delší výdrži na teplotě stárnutí dochází k nežádoucímu hrubnutí rovnovážného precipitátu, klesá tvrdost. Toto stádium označujeme jako přestárnutí

➤ **Sériově vyráběná celohliníková karosérie**

- Audi A8 (1994) – prostorový rám AFS
- Lotus Elise (1996) – hliníkový rám, karoserie plastová
- Audi A2 (1999)
- Honda Insight (1999)
- Ferrari 360 (1999) – rám i karoserie
- Lamborghini Gallardo (2003)
- Rolls-Royce Phantom (2003)



TITAN – Ti

- $T_{\text{tá}} = 1660^{\circ}\text{C}$, 4560 kg/m^3
- nemagnetický polymorfní kov, jehož význam značně vzrostl po II. světové válce
- rudy – ilmenit (FeTiO_3) a rutil (TiO_2)
- hlavními výhodami Ti - nízká měrná hmotnost a zároveň vysoká pevnost (α - do 800 MPa, α/β do 1600 MPa, β do 1800 MPa; ocel až 2800 MPa), dobrá vrubová houževnatost i za nízkých teplot a dobrá odolnost proti korozi
- vysoký poměr mezi pevností a hustotou (i v rámci kovových materiálů)
- hlavní nevýhodou Ti je obtížné zpracování, způsobené hlavně vysokou reaktivitou Ti za teplot nad 700°C , možnost vznícení titanového prachu a třísek

- Ti má špatnou obrobitelnost (nízká tepelná vodivost \Rightarrow nalepování na břit obráběcího nástroje)
- špatné třecí vlastnosti – zadírá se
- 2 krystalové modifikace –
 - α hexagonální – pevnost 250 až 500 MPa
 - β kubická plošně centrovaná - pevnost 1000 až 1200 MPa
- α - β (Ti 6Al-4V, 70% všech legovaných slitin) pevnost cca 900 MPa
- hlavní oblasti použití Ti –
 - chemický, papírenský a textilní průmysl (využívá se zejména odolnost proti Cl a jeho sloučeninám),
 - součásti lodí (využívá se výborná odolnost proti mořské vodě),

- hlavní oblasti použití Ti (pokrač.)–
 - letecký a automobilový průmysl,
 - zdravotní nezávadnost Ti dovoluje jeho použití v potravinářském a farmaceutickém průmyslu, v chirurgii (nástroje, šrouby, implantáty),
- slitiny Ti - používají se zpravidla tehdy, nevyhovují-li slitiny Al

➤ **KOVY SE STŘEDNÍ TEPLOTOU TÁNÍ**

- technicky nejvýznamnější jsou měď, nikl, mangan

MĚĎ - Cu

- $T_{\text{tá}} = 1084^{\circ}\text{C}$, 8940 kg/m^3
- Cu - kov načervenalé barvy s výbornou tepelnou i elektrickou vodivostí, velmi dobrou tvárností za tepla i za studena - tvárnost si zachovává i při záporných teplotách
- vyznačuje se dobrou korozní odolností jak vůči atmosférickým vlivům (měděnka x CuO) tak i vůči řadě chemikálií
- k přednostem Cu patří též dobrá obrobitelnost a svařitelnost, naopak špatná je slévatelnost
- Cu je po Fe a Al třetí nejpoužívanější kov

- hlavní oblasti použití Cu –
- v elektrotechnice jako elektrovedný materiál,
 - zařízení vystavená nízkým teplotám,
 - střešní krytina, okapové žlaby a svody,
 - nádoby v potravinářském průmyslu,
 - plátování ocelových plechů,
 - asi polovina vyrobené Cu se používá k výrobě slitin, a to buď mosazí nebo bronzů

Historie mědi - měď je jedním z mála kovů, které znal člověk už v dobách prehistorických. Nejprve byla měď užívána samotná, později v podobě slitin (As, Pb, Zn, Sn atd.). Tyto slitiny byly velmi proměnlivého složení a jsou společně nazývány bronz. Byly užívány tak hojně, že daly název celé historické epoše - doba bronzová.

Počátek znalosti bronzu sahá v různých zemích do dob velmi různých. Např. v Egyptě byla měď známa už 4000 př.n.l., ve střední a severní Evropě se počátek doby bronzové datuje teprve kolem roku 2000 př.n.l.

Název mědi - cuprum - je odvozen od římského názvu *aes cyprium* (dle ostrova Kypru), kde se ve značném množství těžila. Označována tak nebyla pouze měď čistá, ale i její slitiny. Pojem bronz (*bronzo*) se objevuje poprvé ve spise *Pirotechnica* (Vannucio Biringoccio).

- **Slitiny mědi - mosazi**
- mosazi tvoří asi 80% všech slitin mědi
- dělení do několika skupin
 - dle chemického složení na dvousložkové a vícesložkové
 - dle způsobu zpracování na tvářené a slévárenské
- **dvousložkové mosazi** - zinek tvoří s mědí jednak primární tuhé roztoky (α , γ), ale také řadu intermediárních fází
- některé jsou velmi křehké \Rightarrow k tváření slitiny s obsahem Zn max. 42% a to pouze vícesložkové
- vliv příměsí na vlastnosti mosazí je podobný, jako u mědi
 - zpravidla ale neobsahují vodík a kyslík
 - železo zjemňuje zrno při rekrystalizaci, ale snižuje odolnost proti korozi
 - s rostoucím obsahem zinku se nejprve zvyšuje pevnost i tažnost
 - maximum pevnosti je při 46% obsahu Zn
 - maximum tažnosti ovšem mosaz dosahuje při 30% obsahu Zn
 - olovo snižuje tvářitelnost, ale zlepšuje obrobitelnost
 - na vzduchu korodují tyto mosazi pomalu
 - koroze ve vodě je závislá na jejich složení. Naproti tomu velmi rychle působí na mosaz HCl a HNO₃

➤ **Slitiny mědi – bronzы** ostatní slitiny Cu s výjimkou mosazí – Sn, Pb, Al, ...

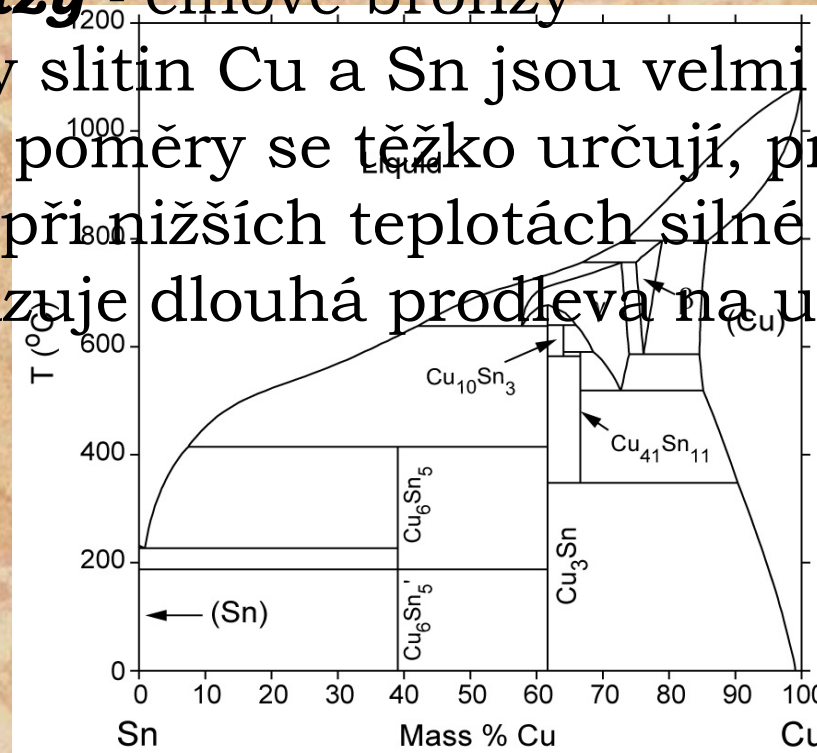
➤ ⇒ Zn není nikdy v bronzu hlavní přísadou

➤ dělení

- dvousložkové a vícesložkové
- slévárenské a tvářené

➤ **dvousložkové bronzы** - cínové bronzы -

krystalizační poměry slitin Cu a Sn jsou velmi složité a rovnovážné poměry se těžko určují, proto vyžaduje především při nižších teplotách silné tvářenání, na něž navazuje dlouhá prodleva na určité teplotě



- již malé přísady Sn zvyšují pevnost mědi
- maximum pevnosti bronzy s obsahem 10 až 15% Sn
- bronzová tyč se při tahové zkoušce přetrhne vždy v místě s max. napětím, tzn. bez místní kontrakce, proto s větší pevností roste i tažnost
- **Hliníkové bronzy** - technické hliníkové bronzy obsahují do 10% Al, ale zpravidla mají ještě 2 až 8% přísad (Mn, Ni a Fe)
- lepší odolnost proti korozi než mosazi nebo cínové bronzy (ochranné povrchové vrstvy tvořené oxidy hliníku a mědi)
- dobře odolávají mořské vodě, atmosférické korozi, minerálním kyselým vodám a mnoha organickým kyselinám

➤ některé bronzy se mohou kalit a popouštět

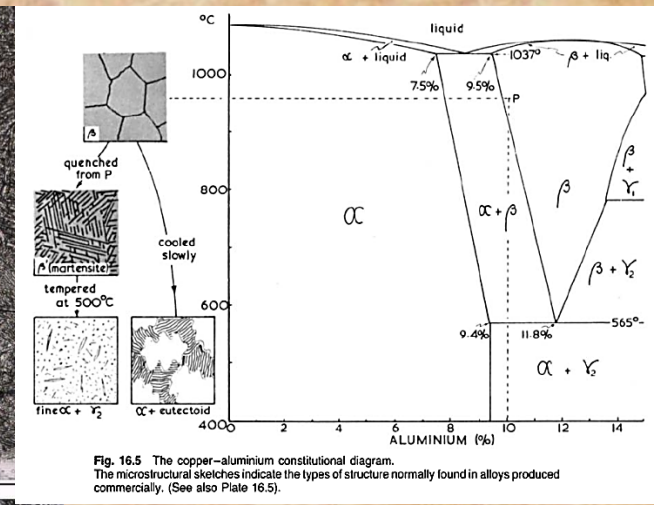
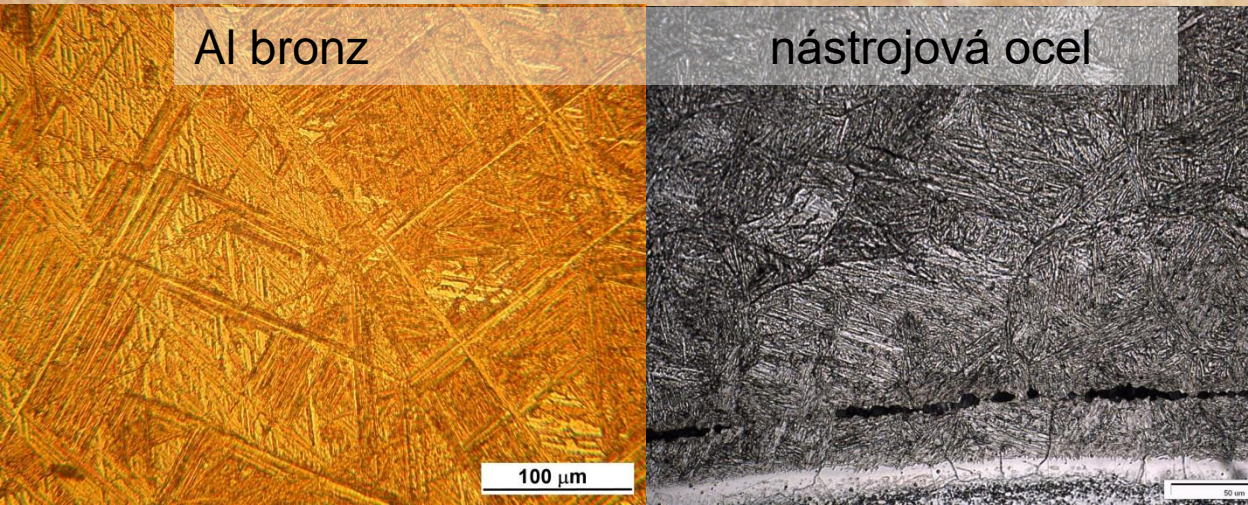
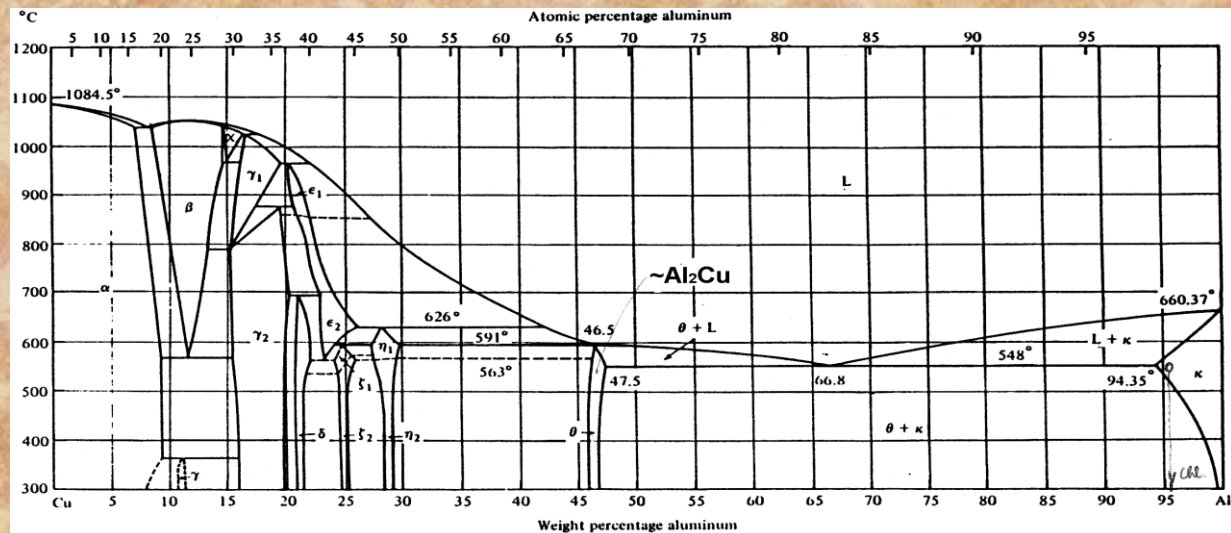


Fig. 16.5 The copper-aluminium constitutional diagram. The microstructural sketches indicate the types of structure normally found in alloys produced commercially. (See also Plate 16.5).

➤ další běžné bronzy – fosforové, manganové, niklové, kadmiové, křemíkové, olověné, ...

➤ **duraly**



NIKL - Ni

- $T_{\text{tá}} = 1455^{\circ}\text{C}$, 8908 kg/m^3
- Ni je drahý feromagnetický kov s velmi dobrou korozní odolností a dobrými mechanickými vlastnostmi i v čistém stavu
- hojně zastoupený v kovových meteoritech; deficitní kov
- významnou vlastností Ni je vysoká vrubová houževnatost i při nízkých teplotách
- hlavní oblasti použití Ni
 - asi 60 % Ni se spotřebuje jako přísada do slitinových ocelí,
 - v elektrotechnice se Ni využívá pro regulační odpory či odporové teploměry,
 - elektrolytické a chemické pokovování
 - asi 25% spotřeby představují vlastní Ni slitiny (slitiny se zvláštními fyzikálními vlastnostmi a slitiny žárovzdorné a žárovevné)

MANGAN - Mn

- 7210 kg/m^3 , $T_{\text{tá}} = 1246^\circ\text{C}$
- Mn je kov šedé barvy, tvrdý a křehký
- na vzduchu poměrně rychle oxiduje, rozpouští se v kyselinách, rozkládá vodu
- hlavní oblasti použití Mn - většina se spotřebuje jako přísada do ocelí - jedná se o jednu z nejběžnějších přísad většinou u levných legovaných ocelí, kde působí především na zvýšení pevnosti
- Mn bývá často součástí železné rudy (izomorfní), proto se dostává do oceli i jako přirozená příměs podobně jako Si, P či S

Pozn.: Zatímco Mn a Si jsou v určitých množstvích považovány při výrobě oceli za užitečné příměsi, P a S jsou obecně považovány za příměsi škodlivé, a proto se musí jejich obsah minimalizovat. Obsah Mn nebo Si, spolu s rychlostí ochlazování, je zároveň rozhodující pro to, zda proběhne krystalizace podle stabilního či metastabilního diagramu soustavy Fe - C

UŠLECHTILÉ KOVY

- technicky nejvýznamnější jsou zlato, stříbro, platina

ZLATO-Au

- 19300 kg/m^3 , $T_{\text{tá}} = 1064^\circ\text{C}$
- kov žluté barvy - je nejznámější z ušlechtilých kovů, zejména proto, že bylo dříve využíváno i jako platidlo a je považováno za nejcennější kov ve šperkařství
- **zcela normální kov bez současné nadhodnocené ceny**
- je výborným vodičem elektrického proudu a tepla, není příliš pevné
- velmi tvárné (za studena jej lze vytepat na fólii o tloušťce až $0,0001 \text{ mm}$)
- má vynikající korozní odolnost - po Pt je Au chemicky nejodolnějším kovem

- hlavní oblasti použití Au –
 - elektrotechnický průmysl (vodiče, zlacené kontakty),
 - šperkařství,
 - slitiny Au (využití rovněž v elektrotechnickém průmyslu a ve šperkařství)

STŘÍBRO - Ag

- 10490 kg/m^3 , $T_{\text{tá}} = 962^\circ\text{C}$
- kov bílé barvy s velmi dobrou korozní odolností
- má nejlepší tepelnou a elektrickou vodivost ze všech kovů (měrný odpor [$\mu\Omega\text{cm}$] Au - 2,35; Ag - 1,629; Cu - 1,75)
- hlavní oblasti použití Ag
 - elektrotechnický průmysl (vodiče, pojistky, kontakty),
 - šperkařství,
 - ochranné vrstvy pro chemický průmysl,
 - slitiny Ag (využití v elektrotechnickém průmyslu a jako **tvrdé pájky**)

PLATINA-Pt

- 21450 kg/m^3 , $T_{\text{tá}} = 1768 \text{ °C}$
- hlavním představitelem skupiny tzv. platinových kovů (Pt, Pd, Rh, Ir, Os)
- charakteristická především vysokou chemickou stálostí a odolností proti oxidaci za vysokých teplot (pozor na uhlík za vys. T)
- stejně jako všechny ušlechtilé kovy patří k nejdražším kovovým materiálům
- hlavní oblasti použití Pt
 - elektrotechnický průmysl (speciální elektronky, kontakty, potenciometry, elektrody zapalovacích svíček)
 - laboratorní kelímky a misky,
 - trysky k výrobě skelných a syntetických vláken,
 - katalyzátor v chemickém, ... průmyslu,
 - slitiny Pt (topné spirály, termočlánky)

KOVY S VYSOKOU TEPLOTOU TÁNÍ

➤ technicky nejvýznamnější chrom, molybden, wolfram

CHROM-Cr

➤ $T_{\text{tá}}=1907^{\circ}\text{C}$, 7150 kg/m^3

➤ bílý kov s nádechem do modra, lesklý a tvrdý, na vzduchuje velmi stálý

➤ sloučeniny Cr jsou jedovaté a zpravidla výrazně zabarvené, proto se často používají jako barviva

➤ hlavní oblasti použití Cr

- přísada do tzv. korozivzdorných ocelí - aby se však ocel dala označit jako korozivzdorná musí teoreticky obsahovat více než 11,5% volného Cr (prakticky více než 14% Cr),
- v menších množstvích zvyšuje Cr výrazně prokalitelnost ocelí,
- galvanické pokovování různých součástí a předmětů, které jsou takto chráněny před oxidací a mají hladký a lesklý povrch \Rightarrow dekorativní nebo funkční povlaky

MOLYBDEN – Mo

- $T_{\text{tá}}=2623^{\circ}\text{C}$; 10280 kg/m^3
- tvrdý, křehký kov, chemicky stálý, s vysokou teplotou tání
- hlavní oblasti použití Mo
 - legování při výrobě ocelí, kde působí na zvýšení žáropevnosti, prokalitelnosti, korozní odolnosti atd.,
 - výroba slinutých karbidů pro řezné nástroje,
 - v elektrotechnice na kontakty, magneticky měkké slitiny, elektronky, rentgenové lampy, odporové materiály ve vakuu pro teploty 1600 až 2000°C ,
 - dobrá odolnost proti korozi \Rightarrow při výrobě armatur, míchadel a nádob v chemickém průmyslu

WOLFRAM-W

- $T_{\text{tá}} = 3422^{\circ}\text{C}$; 19250 kg/m^3
- má podobné vlastnosti jako Mo, jeho teplota tání je nejvyšší mezi kovy
- tvoří velmi tvrdé a stálé karbidy
- hlavní oblasti použití W
 - typickým přísadovým kovem u nástrojových ocelí, zejména pak u tzv. rychlořezných ocelí (zvyšuje odolnost proti otěru a řezivost nástroje), dále se používá u ocelí pro práci za vyšších teplot
 - kontakty s dobrou odolností proti opotřebení, pro vlákna žárovek, elektronky, speciální lampy,
 - svařovací elektrody (TIG),
 - topné odpory vakuových pecí pro vysoké teploty apod.
 - karbidy – velmi tvrdé, základem slinutých tvrdokovů