



Mikrostruktura i własności cynku oraz jego stopów

Ł. Siomin^a, E. Jonda^b

^a Absolwent Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny
email: luckyluke83@vp.pl

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny
Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Technologii Procesów
Materiałowych, Zarządzania i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie
Studenckie Koło Naukowe Nanotechnologii i Materiałów Funkcjonalnych
email: ewa.jonda@polsl.pl

Streszczenie: W artykule przedstawiono mikrostrukturę oraz własności cynku (Zn) i jego stopów (ZnAl15). W ramach pracy wykonano badania mikrostruktury z wykorzystaniem mikroskopii świetlnej i skaningowej, pomiary mikrotwardości, statyczną próbę rozciągania oraz badania odporności korozyjnej w środowisku imitującym warunki eksploatacyjne.

Abstract: The thesis presents the microstructure and properties of zinc and its alloys. Examinations of the materials microstructure on a light and in the electron microscope were made. The investigations of microhardness, static tensile test and corrosion resistance in exploitation environments were realized.

Słowa kluczowe: cynk, stopy cynku, mikrostruktura cynku i stopów, wytrzymałość na rozciąganie, mikrotwardość, korozja

1. WSTĘP

Współczesny obszar zastosowania cynku i jego stopów stale się powiększa, obecnie zajmuje on czwarte miejsce pod względem najpowszechniej używanych w świecie, po żelazie, aluminium i miedzi, a 30% cynku występującego na świecie to cynk odzyskany z recyklingu mosiądzu, odlewów, stali ocynkowanej, złomowanych samochodów, urządzeń gospodarstwa domowego oraz sprzętu elektrycznego. Cynk w odróżnieniu od produktów z tworzyw sztucznych w procesie recyklingu nie jest ani rozkładany, ani nie ulega zmianie, nie traci też swoich własności fizycznych i chemicznych [1]. Cynk i jego stopy znajdują coraz szersze zastosowanie w wielu przemysłowych obszarach, takich jak: przemysł budowniczy, przemysł stalowy w procesie cynkowania, przemysł motoryzacyjny, przemysł metalurgiczny i wiele innych. Stał się on składnikiem wielu stopów, a zwłaszcza: mosiądzu, brązu (wykorzystywane między innymi do produkcji monet), czy tombaku. Jest składnikiem takich produktów jak: baterie, gumy, białe farby i wielu innych, a jego zastosowanie stale rośnie

spowodowane ciągłym rozwojem nowych technologii otrzymywania i przetwarzania. Ważną zaletą cynku, po wytwarzaniu warstwy chroniącej przed korozją, jest możliwość odzysku tego metalu ze złomu, co w dzisiejszych czasach, przy kurczących się zasobach surowców jest miarą na wagę złota, przy wciąż dużym zapotrzebowaniu na cynk, które stale rośnie w ewolucji zastępowania jednych materiałów, innymi o lepszych własnościach [1-5].

W światowym przemyśle Polska zajmuje jedno z czołowych miejsc pod względem zasobów i produkcji cynku. Jego szerokie zastosowanie najlepiej świadczy o tym, że jako metal jest od dawna znany i stosowany. Oprócz najważniejszego zastosowania cynku, jakim są przeciwkorozyjne powłoki ochronne dla stali znajduje on też szerokie zastosowanie w budownictwie, przemyśle graficznym, a nawet spożywczym. Wytworzone z cynku związki chemiczne mają liczne zastosowanie w przemyśle chemicznym i farmaceutycznym. Najszersze zastosowanie znalazły stopy Zn z Al o zawartości $3,5 \div 30\%$ Al, zwane „**znalami**”. Znale zawierają zwykle prócz aluminium także do 5% Cu i 0,05 Mg, który zapobiega korozji międzykrystalicznej i hamuje starzenie. Prócz znali stosowane są również stopy cynku z miedzią i mikroelementami tytanu, nadające się do przeróbki plastycznej. Stopy cynku dwu i wieloskładnikowe ujęto w Polskich Normach [6, 7].

2. METODYKA BADAŃ

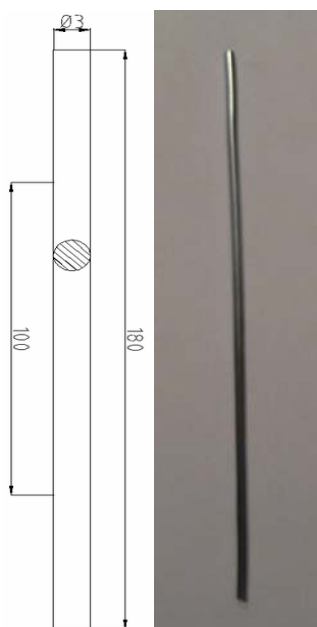
Do badań użyto próbek wykonanych z czystego cynku Zn oraz stopu cynku z aluminium ZnAl15 o składzie chemicznym podanym w tablicy 1 zgodnym z normą [8]. Materiały do badań zostały wytworzone zgodnie z normą i dostarczone w postaci drutu o średnicy 3 mm i długości 80 mm, 130 mm oraz 180 mm (w zależności od rodzaju badań), poddane obróbce plastycznej na zimno polegającej na ciągnięciu. Wytop ZnAl o symbolu 609007¹⁾ dodatkowo poddano obróbce cieplnej¹⁾. W celu przygotowania materiału do badań metalograficznych, druty cięto w płaszczyźnie prostopadłej do ich osi. Przecięte próbki inkludowano w duracrylu. Zainkludowane próbki poddano następnie obróbce mechanicznej podzielonej na dwa procesy: szlifowanie i polerowanie. Szlifowanie próbek wykonano na papierach ściernych od gradacji najgrubszej do najcieńszej o numerach w kolejności: 120, 220, 320, 500, 1200 (4000). Następnie wykonano dwustopniowe polerowanie na polerkach: wstępnej i końcowej, przy użyciu środka polerującego, pasty diamentowej lub Al_2O_3 (od gradacji największej do najmniejszej). Po przygotowaniu zglądów metalograficznych przystąpiono do ich trawienia. Trawienie próbek wykonano w odczynniku Filkenday'a i odczynnikiem chromowym. Wszystkie te odczynniki rozcieńczono wodą lub spirytusem w różnych proporcjach. Stężenie i czas trawienia został dobrany indywidualnie dla każdej próbki. Tak przygotowane zglądy poddano obserwacji na mikroskopie świetlnym. Obserwację struktur badanych materiałów przy użyciu mikroskopu świetlnego „F – My Olympus” wykonano przy powiększeniu: $50x \div 1000x$ oraz mikroskopu skaningowego Zeiss Supra 25 przy napięciu przyspieszającym 20 kV. Statyczną próbę rozciągania wykonano na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej TEST GMBH zgodnie z normą [9]. Do badań wykorzystano materiał w postaci drutów o średnicy pomiarowej 3 mm i długości 180 mm (rys. 1). Warunki badania umieszczono w tablicy 2, natomiast wyniki w tablicach 4 i 5. Badania mikrotwardości wykonano metodą Vickersa zgodnie z normą [10] na mikrotwardościomierzu GALILEO ISOSCAN. Pomiary wykonano przy obciążeniu 1,961 N. Warunki badania podano w tablicy 3.

¹⁾ Wyżarzanie odpężające w piecu komorowym przez 6 h w temperaturze 250 °C

Tablica 1.

Cynk i jego stopy - klasyfikacja w zależności od grupy i składu chemicznego [8]

Znak	Zawartość składników stopowych, Ułamek masowy, %		Dopuszczalne domieszki, Ułamek masowy, %	
	Zn99,99	Zn	min 99,99	razem Pb Cd Pb+Cd Sn Fe Cu inne razem
ZnAl15	Zn Al	od 84 do 86 od 14 do 16	razem Pb Cd Pb+Cd Sn Fe Cu inne razem	≤ 0,17 ≤ 0,005 ≤ 0,005 ≤ 0,006 ≤ 0,001 ≤ 0,05 ≤ 0,01 ≤ 0,12
* Metoda produkcji: metalurgiczne przetopienie i przeróbka plastyczna				
** Struktura jednorodny skład chemiczny				



Rys. 1. Próbką do badań własności mechanicznych

Badania odporności korozyjnej wykonano metodą grawimetryczną zgodnie z normą [11]. Do badań wykorzystano materiał w postaci drutów o średnicy pomiarowej 3 mm i długości 130 mm. Jako ośrodek korozyjny zastosowano 3% NaCl (symulacja wody morskiej). Badania polegały na określeniu ubytku masy i szybkości korozji, po różnych czasach korozji (24 ÷ 264 h).

Tablica 2.

Warunki badania statycznej próby rozciągania [9]

Parametry badania	Wartość
Zakres obciążenia, kN	0,5 ÷ 1,5
Prędkość trawersy, mm/min	8,75

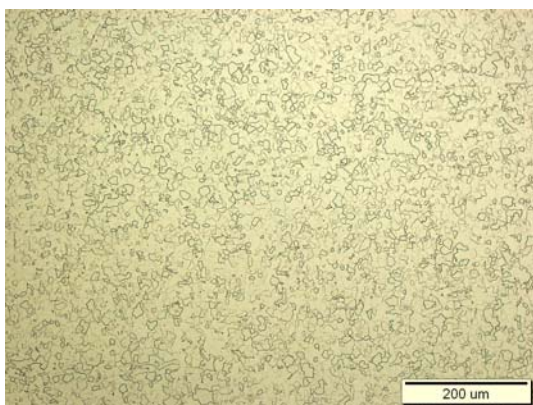
Tablica 3.

Warunki badania mikrotwardości [10]

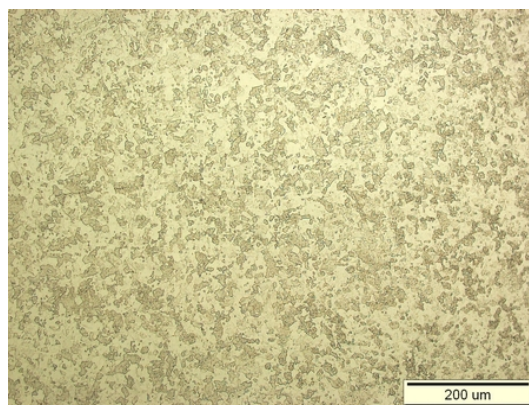
Parametry badania	Wartość
Rodzaj wglębniaka	Diamantowy ostrosłup prawidłowy o kącie rozwarcia między ścianami 136°
Siła obciążająca, N	1,961
Czas wytrzymania obciążenia, s	10
Skala twardości	HV 0,2

3. WYNIKI BADAŃ

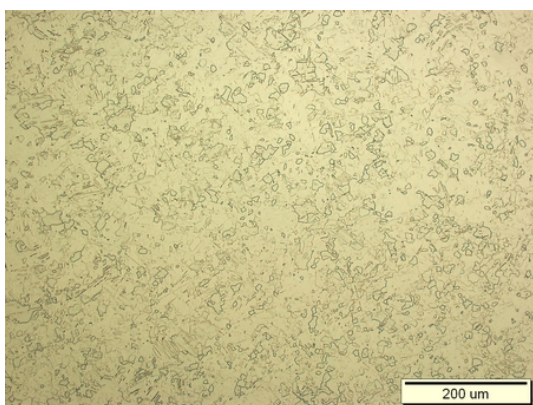
Na podstawie obserwacji w mikroskopie świetlnym stwierdzono, że struktury Zn posiadają duże nieregularne ziarna (rys. 2), w porównaniu ze strukturą stopów ZnAl15, które posiadają dużo drobniejsze ziarna zwane dendrytami (rys. 3). Spośród zanieczyszczeń występujących w cynku najbardziej niebezpieczne są Pb i Sn. Tworzą one z cynkiem niskotopliwą potrójną eutektykę (Zn+Pb+Sn), wydzielającą się na granicach ziaren. Stopy ZnAl15 składają się z dwóch roztworów, stałego η i eutektyki ($\eta + \alpha$). Roztwór stały η to roztwór stały graniczny aluminium w cynku. Eutektyka η i α rozmieszczona jest w przestrzeniach roztworu stałego η . W dendrytach występują drobne, wtórne wydzielienia fazy ε i przemiennej fazy α , które wydzielili się w wyniku przemian w stanie stałym. Faza α ulega przemianie eutektoidalnej i dlatego wydzielienia jej obserwowane w temperaturze otoczenia nie są jednorodne i ulegają zaciemnieniu podczas trawienia. Niewielkie dodatki Mg do stopów ZnAl15 powodują opóźnienie rozpadu eutektoidalnego α , ale go nie zatrzymują w dodatku Mg tylko nieznacznie wpływa na zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie. Natomiast dodatek Cu przyspiesza rozpad eutektoidalny. Stopy cynku ZnAl15 o zawartości do 15% Al znajdują się w grupie stopów średnioaluminiowych (8 ÷ 18% Al). Na rys. 2 ÷ 9 przedstawiono mikrostruktury badanych materiałów z cynku oraz jego stopów. Obserwacje przełomów w skaningowym mikroskopie ujawniły rodzaj przełomu próbki po statystycznej próbie rozciągania w temperaturze otoczenia oraz wpływ pierwiastków stopowych na własności badanych materiałów. Zarówno próbki czystego cynku Zn oraz jego stopów ZnAl15 charakteryzują się przekrojem regularnym (kołowym) po dekohezji w próbie rozciągania, co pokazano na makrofraktografiach (rys. 10 ÷ 17 (a)). Przełomy czystego cynku charakteryzują się przełomem mieszanym z przewagą przełomu kruchego. Na przełomie cynku stwierdzono występowanie kraterów i płaszczyzn o ostrych powierzchniach pękania łupliwego z widocznymi uskokami (rys. 10 ÷ 13). Stop cynku ZnAl15 (rys. 14 ÷ 16) charakteryzuje się przełomem ciągliwym, wyjątek stanowi przełom próbki ze stopu ZnAl15 wytop 609007¹⁾ (rys. 17). Charakterystyczną cechą tego przełomu jest zakończenie porowatej struktury ostrymi krawędziami. Przełom ciągliwy charakteryzuje się wgłębieniami o zróżnicowanej średnicy na dnie, których występują wydzielienia.



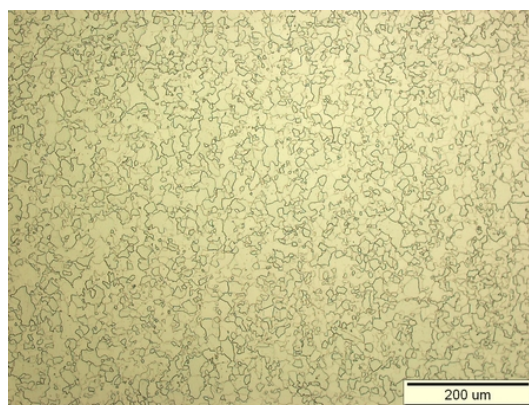
Rys. 2. Mikrostruktura ziarnista Zn wytopu 033, pow. 200x



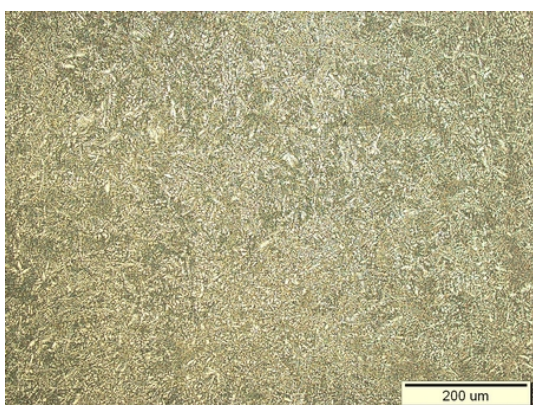
Rys. 3. Mikrostruktura ziarnista Zn wytopu 108, pow. 200x



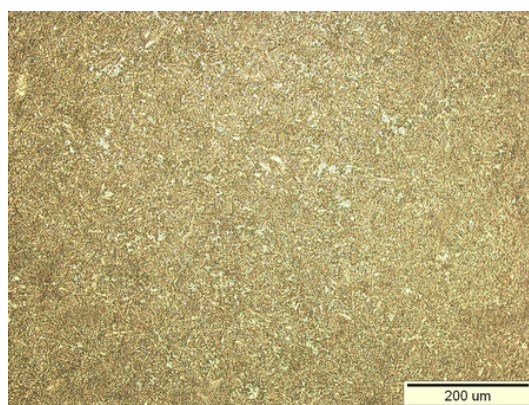
Rys. 4. Mikrostruktura ziarnista Zn wytopu 036, pow. 200x



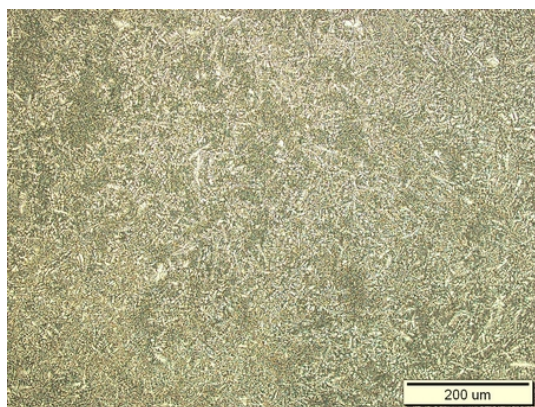
Rys. 5. Mikrostruktura ziarnista Zn wytopu 037, pow. 200x



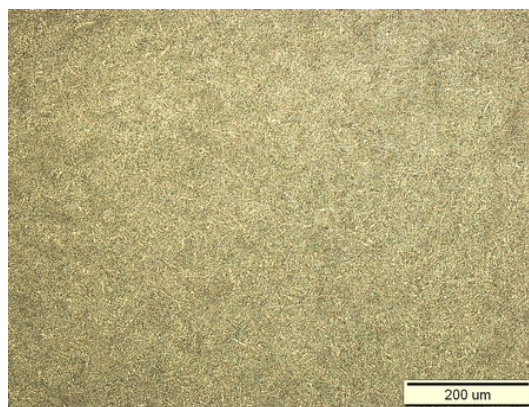
Rys. 6. Mikrostruktura stopu ZnAl15 wytop 609005 – dendryty roztworu stałego η . Eutektyka $(\eta+\alpha)$, pow. 200x



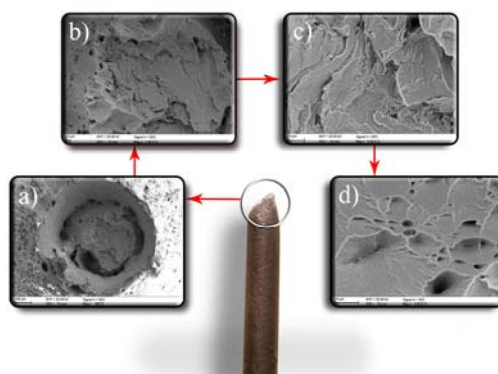
Rys. 7. Mikrostruktura stopu ZnAl15 wytop 609006 – dendryty roztworu stałego η . Eutektyka $(\eta+\alpha)$, pow. 200x



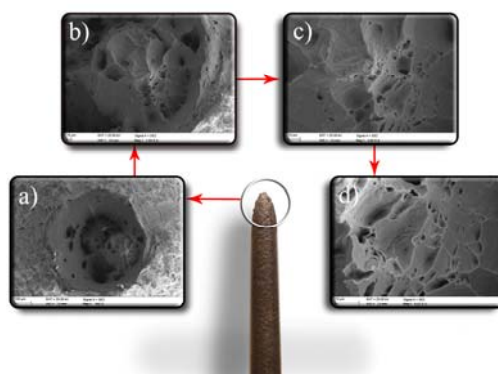
Rys. 8. Mikrostruktura stopu ZnAl15 wytop 609007 – dendryty roztworu stałego η . Eutektyka ($\eta+\alpha$), pow. 200x



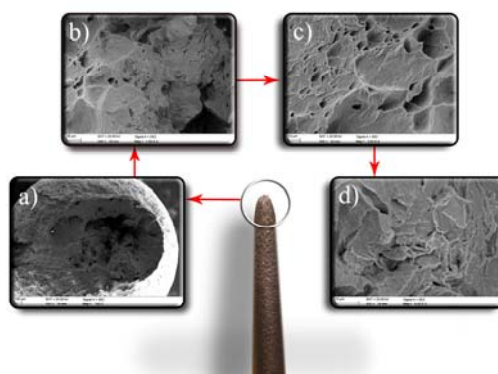
Rys. 9. Mikrostruktura stopu ZnAl15 wytop 609007¹⁾ – dendryty roztworu stałego η . Eutektyka ($\eta+\alpha$), pow. 200x



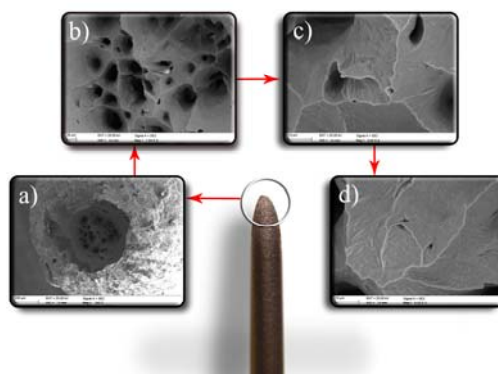
Rys. 10. Charakter przełomu próbki po statystycznej próbie rozciągania Zn wytopu 033: a) pęknięcie w obszarze silnego przewężenia, b) ÷ d) przełom mieszany z przewagą przełomu kruchego



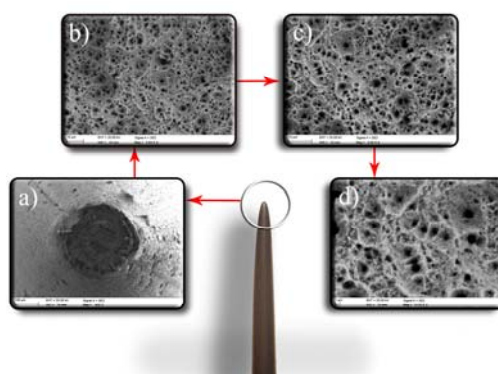
Rys. 11. Charakter przełomu próbki po statystycznej próbie rozciągania Zn wytopu 036: a) pęknięcie w obszarze silnego przewężenia, b) ÷ d) przełom mieszany z przewagą przełomu kruchego



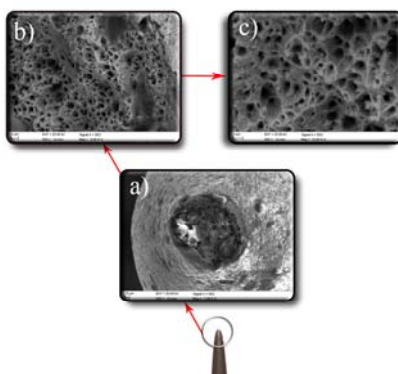
Rys. 12. Charakter przełomu próbki po statystycznej próbie rozciągania Zn wytopu 037: a) pęknięcie w obszarze silnego przewężenia, b) ÷ d) przełom mieszany z przewagą przełomu kruchego



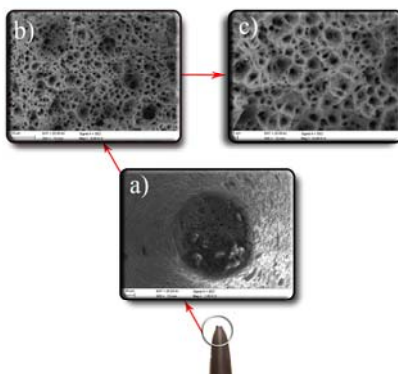
Rys. 13. Charakter przełomu próbki po statystycznej próbie rozciągania Zn wytopu 108: a) pęknięcie w obszarze silnego przewężenia; b) ÷ d) przełom mieszany z przewagą przełomu kruchego



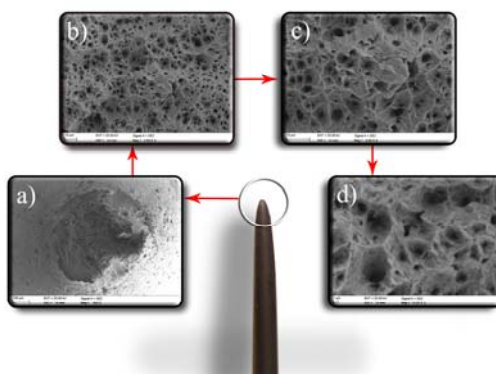
Rys. 14. Charakter przełomu próbki po statystycznej próbie rozciągania ZnAl15 wytopu 609005: a) pęknięcie w obszarze silnego przewężenia, b) ÷ d) przełom ciągliwy, krater na powierzchni pęknięcia



Rys. 15. Charakter przełomu próbki po statystycznej próbie rozciągania ZnAl15 wytopu 609006: a) pęknięcie w obszarze silnego przewężenia, b), c) przełom ciągliwy, kratery na powierzchni pęknięcia



Rys. 16. Charakter przełomu próbki po statystycznej próbie rozciągania ZnAl15 wytopu 609007: a) pęknięcie w obszarze silnego przewężenia, b), c) przełom ciągliwy, kratery na powierzchni pęknięcia



Rys. 17. Charakter przełomu próbki po statystycznej próbie rozciągania ZnAl15 wytopu 609007¹⁾: a) pęknięcie w obszarze silnego przewężenia, b) ÷ d) przełom mieszany, kratery na powierzchni pęknięcia zakończone ostrymi krawędziami

Wyniki badań statycznej próby rozciągania pozwoliły na określenie wpływu pierwiastków stopowych na własności wytrzymałościowe (R_m) i plastyczne (A) cynku oraz jego stopów, a także w przypadku wytopu 609007¹⁾ wpływu temperatury w procesie obróbki cieplnej polegającej na wyżarzaniu odprężającym. Na podstawie wykonanych badań stwierdzono, że najwyższe własności wytrzymałościowe (R_m) mają wytopy czystego cynku 033 i 036, które posiadają wysokie zawartości domieszek Mg, Al, Cu i Fe, a najniższe własności wytrzymałościowe (R_m) ma wytop cynku 037, który posiada niskie zawartości domieszki tych pierwiastków, przy czym w przypadku wytopu czystego cynku 036 zawartość domieszki Fe nie jest najwyższa. Wydłużenie wynosi odpowiednio dla wytopu: 108 ÷ 76%, 033 ÷ 44%, 036 ÷ 87% i 037 ÷ 45%. W stopach cynku ZnAl15 najwyższe własności wytrzymałościowe (R_m) ma wytop 607007¹⁾, nie tylko dzięki wysokim zawartościom domieszek procentowych Mg, Al, Cu i Fe, jak w przypadku wytopów czystego cynku (033 i 036), ale również dzięki obróbce cieplnej, polegającej na wyżarzaniu odprężającym walcówki przez 6 h. Najniższe natomiast własności wytrzymałościowe posiada stop cynku ZnAl15 wytop 609006, który ma niskie zawartości domieszek procentowych, a przede wszystkim 14,04744% Al w porównaniu z wytopami 609005 (14,10214% Al) i 609007 (14,37212% Al). Wydłużenie wynosi odpowiednio dla wytopu: 609005 - 140%, 609006 - 200%, 609007 - 187% i 609007¹⁾ - 117%. Wydłużenie w stopach cynku ZnAl15 (przedstawione także w tablicy 5), które przekracza 100% może świadczyć o nadplastyczności strukturalnej związanej z ograniczeniem odkształcenia podczas ciągnięcia [12]. Ponadto można zauważyć, że obróbka cieplna, jakiej został poddany wytop 609007¹⁾ wpłynęła na wzrost własności mechanicznych i spadek plastycznych w porównaniu do pozostałych wytopów.

Tablica 4.

Wyniki badań własności mechanicznych czystego cynku Zn

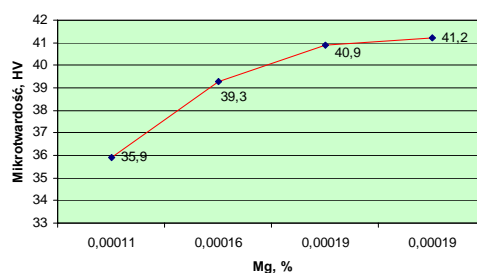
Cynk						
Wytop	Wymiary próbki				Własności mechaniczne	
	nominalna	mierzona	L_0	L_t	$\overline{R_m}$	A
	d					
	mm	mm	mm	mm	N/mm ²	%
037	3,00	2,97	100	180	96	45
033		2,97			109	44
036		2,97			109	87
108		2,96			106	76

Tablica 5.

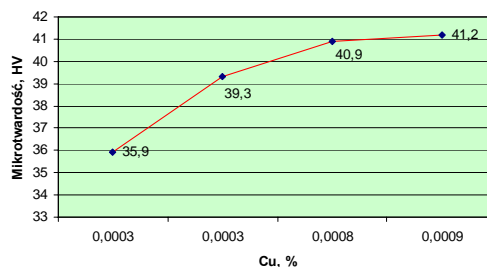
Wyniki badań własności mechanicznych stopu cynku ZnAl15

ZnAl15						
Wytop	Wymiary próbki				Własności mechaniczne	
	nominalna	mierzona	L_0	L_t	$\overline{R_m}$	A
	d					
	mm	mm	mm	mm	N/mm ²	%
609005	3,00	2,96	100	180	126	140
609006		2,96			100	200
609007		2,96			105	187
609007 ¹⁾		2,96			185	117

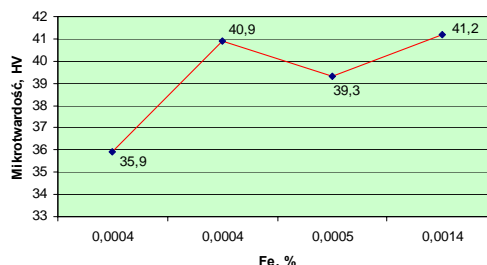
Badania mikrotwardości pozwoliły na określenie wpływu pierwiastków stopowych na cynk oraz jego stopy, a także wpływu temperatury w procesie wygrzewania na stop cynku ZnAl15 (wytopu 609007¹). Na podstawie badań stwierdzono, że największą mikrotwardość (HV) ma wytop cynku 033, który posiada najwyższe domieszki Mg, Cu i Fe, a najniższą wytop cynku 037, co pokazano na rys. 18 ÷ 20. Wraz z wzrostem zawartości domieszki kadmu zmniejsza się mikrotwardość wytopów cynku (rys. 21). Najwyższą mikrotwardość w stopach cynku ZnAl15 ma wytop 607007¹, który posiada najwyższe domieszki Al, Mg, Cu i Fe, podobnie jak wytop cynku 033, z tą różnicą, że walcówka wytopu 609007¹, została poddana obróbce cieplnej polegającej na wyżarzaniu odprężającym w temperaturze 250°C, w czasie 6 h. Najniższą mikrotwardość w stopach ZnAl15 ma wytop 609006, jest ona spowodowana najmniejszą zawartością Al i dużą zawartością domieszki kadmu.



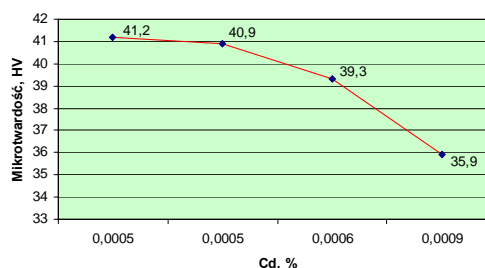
Rys. 18. Wpływ domieszki magnezu na mikrotwardość (HV) cynku, wytop: 033 (41,2 HV), 036 (40,9 HV), 037 (35,9 HV) i 108 (39,3 HV)



Rys. 19. Wpływ domieszki miedzi na mikrotwardość (HV) cynku, wytop: 033 (41,2 HV), 036 (40,9 HV), 037 (35,9 HV) i 108 (39,3 HV)



Rys. 20. Wpływ domieszki żelaza na mikrotwardość (HV) cynku, wytop: 033 (41,2 HV), 036 (40,9 HV), 037 (35,9 HV) i 108 (39,3 HV)



Rys. 21. Wpływ domieszki kadmu na mikrotwardość (HV) cynku, wytop: 033 (41,2 HV), 036 (40,9 HV), 037 (35,9 HV) i 108 (39,3 HV)

W tabelicy 6 przedstawiono ubytek masy próbek po 264 h. Analizując otrzymane wyniki badań, dotyczące ubytku masy w funkcji czasu korozji, nie zaobserwowano znacznego ubytku korozyjnego po 11 dniach obserwacji.

Tablica 6.

Ubytek masy próbek w zależności od trwania testu grawimetrycznego

Oznaczenie próbki	Czas trwania, h						Ubytek masy próbek, g
	24	72	120	168	216	264	
	Waga próbki, g						
	m_1	m_2	m_3	m_4	m_5	m_6	Δm
Cynk Zn							
108	6,47	6,47	6,47	6,47	6,47	6,47	0
033	6,39	6,39	6,39	6,39	6,39	6,39	0
036	6,47	6,47	6,47	6,47	6,46	6,46	0,01
037	6,45	6,45	6,44	6,44	6,44	6,44	0,01
Stop cynku ZnAl15							
609005	4,97	4,97	4,97	4,97	4,97	4,97	0
609006	5,11	5,11	5,11	5,11	5,11	5,11	0
606007	5,10	5,10	5,10	5,10	5,10	5,10	0
609007 ¹⁾	5,18	5,18	5,18	5,18	5,18	5,18	0

* $m_1, m_2, m_3, m_4, m_5, m_6$ - masa próbki po teście korozyjnym

4. PODSUMOWANIE

Obserwacje wykonane przy użyciu mikroskopu świetlnego pozwoliły na określenie mikrostruktur otrzymanych w procesie wytwarzania materiałów z czystego cynku oraz wybranych jego stopów, a także wzajemne ich porównanie, natomiast wyniki badań wykonanych przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego wykazały charakter przełomu tych materiałów i pozwoliły stwierdzić, że czysty cynk charakteryzuje się przełomem mieszanym z przewagą przełomu kruchego w porównaniu z jego stopami, których przełomy mają charakter ciągliwy. Określono własności wytrzymałościowe i mikrotwardość badanych materiałów. Na podstawie badań odporności korozyjnej w środowisku symulującym warunki eksploatacyjne stwierdzono, że materiały te charakteryzują się dobrą odpornością na korozję. Reasumując, otrzymane wyniki badań korozyjnych predestynują materiały z czystego cynku oraz jego stopów do zastosowań w środowisku korodującym, jakim jest woda morska.

LITERATURA

1. L.A. Dobrzański, Materiały inżynierskie i projektowanie materiałowe: Podstawy nauki o materiałach i materiałoznawstwo, Wydanie II, WNT, Warszawa, 2006.
2. S. Wolff, B. Mill, „Technologie otrzymywania cynku i jego związków z rud i surowców odpadowych, skrypt nr. 1470, Gliwice, 1989.
3. http://pl.rheinzink.de/media/RZ_PL_Historia_cynku.pdf
4. www.zgh.com.pl/pdf/wywiadBMP.pdf
5. www.ipo.pl/index2.php?option=com_content&do_pdf=1&id=11541
6. K. Przybyłowicz, J. Przybyłowicz, Repetytorium z materiałoznawstwa, część VI, WPS, Kielce, 1997.
7. A. Cieszewski, T. Radomski, A. Szummer, Materiałoznawstwo, WPW, Kraków, 2003.
8. Polska norma: PN-EN ISO 14919, Natryskiwanie cieplne – Druty, pręty i żyłki do natryskiwania płomieniowego i łukowego – Klasyfikacja - Techniczne warunki dostawy.
9. Polska norma: PN-EN 10002-1, Metale – Próba rozciągania – Część 1: Metoda badania w temperaturze otoczenia.
10. Polska norma: PN-EN 6507 - 1, Metale – Pomiar twardości sposobem Vickersa – Część 1: Metoda badań.
11. Polska norma: PN-EN ISO 7384, Badanie korozyjne w sztucznej atmosferze.
12. T. Knych, A. Mamuda, P. Eliaz, M. Spyra, J. Lejkowski, Badania nad procesem ciągnięcia nadplastycznego stopu ZnAl15 przeznaczonego do metalizacji natryskowej, Rudy i Metale Nieżelazne 11 (2007) 782-789.