

## 8. Miedź i stopy miedzi

Miedź jest metalem barwy czerwonej, o gęstości  $8,96 \text{ g/cm}^3$  i temperaturze topnienia  $1083^\circ\text{C}$ . Można ją przerabiać plastycznie na zimno i na gorąco, ale w przypadku przeróbki na zimno następuje utwardzenie metalu (w wyniku zgniotu), które usuwa się przez wyżarzanie rekrytalizujące (w temp.  $400\text{--}600^\circ\text{C}$ ). Przeróbkę plastyczną na gorąco przeprowadza się w temp.  $650\text{--}800^\circ\text{C}$ . Cennymi własnościami miedzi są wysoka przewodność elektryczna i cieplna oraz odporność na korozję.

### 8.1. Miedź technicznie czysta

Zawiera 0,01-1,0% zanieczyszczeń, zależnie od sposobu wytwarzania i oczyszczania. Dzieli się na miedź surową (konwertorową lub anodową), rafinowaną oraz przetopioną (beztlenową, tlenową i odtlenioną). Gatunki miedzi rafinowanej i przetopionej są w Polsce znormalizowane.

Oprócz tlenu wszystkie rodzaje miedzi technicznie czystej zawierają drobne ilości innych pierwiastków (Bi, Pb, Sb, As, Fe, Ni, Sn, Zn, S i Ag), które również uważane są za zanieczyszczenia (wyjątkiem jest srebro).

Miedź beztlenowa (zawierająca max 0,003% O) stosowana jest na elementy konstrukcyjne lamp elektronowych, aparatury próżniowej, przewody elektrotechniczne itd. Pozostałe rodzaje miedzi, zależnie od czystości, są stosowane do wyrobu różnych elementów konstrukcyjnych oraz przerabianych plastycznie i odlewniczych stopów miedzi. Duże ilości miedzi zużywa się do wytwarzania powłok galwanicznych na stali, zwykle jako podkładu pod powłoki niklowe lub niklowo-chromowe.

### 8.2. Stopy miedzi

Stopami miedzi nazywa się stopy, w których metalem podstawowym (głównym składnikiem) jest miedź, z wyjątkiem stopów zawierających złoto lub srebro, które uważa się za stopy złota lub srebra, jeśli zawartość tych metali wynosi co najmniej 10%.

Ogólnie stopy miedzi, będące obecnie najbardziej rozpowszechnionymi materiałami konstrukcyjnymi po stopach żelaza i stopach aluminium, dzielą się na:

- a) stopy wstępne miedzi,
- b) miedź stopową,
- c) mosiądze,
- d) miedzionikle,
- e) brązy,
- f) stopy oporowe miedzi.

W zależności od przeznaczenia stopy miedzi dzielą się na odlewnicze i do przeróbki plastycznej.

**Stopy wstępne miedzi** są pomocniczymi, dwu- lub trzyskładnikowymi stopami, wytwarzanymi w celu ułatwienia wprowadzenia dodatków stopowych lub technologicznych (odtlenianie). Na przykład, stop zawierający 50% Al stosowany jest jako dodatek stopowy przy produkcji brązów i mosiądzów aluminiowych, stop zawierający 12% P — jako dodatek stopowy lub jako odtleniacz itd.

**Miedź stopowa** jest ogólną nazwą stopów do przeróbki plastycznej, zawierających nie więcej niż 2% głównego dodatku stopowego. Znormalizowane gatunki obejmują miedź arsenową, chromową, cynową, kadmową, manganową, niklową, siarkową, srebrową, tellurową i cyrkonową. Miedź arsenowa, zawierająca  $0,3 \div 0,5\%$  As, jest stosowana na elementy aparatury chemicznej, miedź chromowa ( $0,4 \div 1,2\%$  Cr) - na elektrody zgrzewarek, miedź srebrowa ( $0,045 \div 2\%$  Ag) - na uzwojenia silników elektrycznych, luty, elektrody do spawania, druty wspierające siatki lamp elektrycznych itd. (PN-79/H-87053).

**Mosiądze** są stopami miedzi, w których głównym składnikiem stopowym jest cynk w ilości powyżej 2%. Dzielą się na mosiądze odlewnicze (tabl. 8.1) i do przeróbki plastycznej. Te ostatnie, zgodnie z PN-92/H-87025, dzielą się na dwuskładnikowe, zawierające  $0,4 \div 40,5\%$

cynku (gatunki M95, M90, M85, M80, M75, M70, M67, M65, M63 i M60, w symbolu M oznacza mosiądz, a liczba - nominalną zawartość miedzi w %), i wieloskładnikowe. Mosiądze wieloskładnikowe dzielą się z kolei na ołowiowe (tabl. 8.2) i bezołowiowe, zwane też mosiādzami specjalnymi (tabl. 8.3).

Tablica 8.1

**Skład chemiczny i własności mechaniczne odlewów piaskowych z mosiādzów odlewniczych (wg PN-91/H-87026)**

Gatunek mosiādzu		Skład chemiczny, % (reszta cynk)					R <sub>m</sub> MPa	A <sub>5</sub> %
znak	cecha	Cu	Mn	Fe	inne	zanieczyszczenia, max		
CuZn43Mn4Pb3Fe	MM47	48-50	3,0-4,0	0,5-1,2	2,0-3,5 Pb	1,0	360	10
CuZn37Mn4Fe1Sn1	MM54	54,5-57	3,0-4,2	0,7-1,6	0,6-1,5Sn	2,0	390	12
CuZn50Mn3Fe	MM55	53-58	3,0-4,0	0,5-1,5	-	1,2	450	15
CuZn38Mn2Pb2	MM58	57-60	1,5-2,5	-	1,5-2,5Pb	1,8	250	15
CuZn38Al12Mn1Fe	MA58	56-60	1,0-2,0	0,5-1,5	1,5-2,5Al	1,2	400	12
CuZn26Al6Mn3Fe2Ni1,5	MA62	61-63,5	2,5-3,5	1,0-2,5	5,0-6,5 Al	1,0	600	5
					1,0-2,0 Ni			
CuZn39Pb2	M059	57-60	-	-	1,0-2,5 Pb	1,8	250	12
CuZn38Pb2	M060	56-62	-	-	1,0-3,0Pb	2,2	250	10
CuZn16Si4	MK80	79-81	-	-	3,0-4,5 Si	2,0	300	15

Tablica 8.2

**Skład chemiczny i gęstość mosiādzów ołowiowych do przeróbki plastycznej (wg PN-92/H-87025)**

Gatunek mosiādzu		Skład chemiczny, % (reszta cynk)		Gęstość, g/cm <sup>3</sup>
znak	cecha	Cu	Pb	
CuZn37Pb0,5	M063	62,0 ÷ 64,0	0,3 ÷ 0,7	8,5
CuZn36Pb1,5	M062	62,0 ÷ 64,0	0,7 ÷ 2,5	8,5
CuZn36Pb3	M061	60,0 ÷ 62,0	2,5 ÷ 3,5	8,5
CuZn38Pb1,5	M060	59,5 ÷ 61,5	1,0 ÷ 2,0	8,4
CuZn39Pb2	M059	58,5 ÷ 60,0	1,5 ÷ 2,5	8,4
CuZn40Pb2	M058	56,0 ÷ 60,0	1,0 ÷ 3,5	8,5
CuZn39Pb3	M058A	57,0 ÷ 59,0	2,5 ÷ 3,5	8,5
CuZn40Pb2	M058B	57,0 ÷ 59,0	1,5 ÷ 2,5	8,5

Grupę mosiādzów do przeróbki plastycznej stanowią mosiādze wysokoniklowe, zawierające 11÷19,5% niklu. Osobną grupę znormalizowanych mosiādzów do przeróbki plastycznej (PN-93/H-87027) stanowią mosiādze wysokoniklowe, zwane często (od zabarwienia) nowym srebrem (tabl. 8.4).

Mosiādze odlewnicze cechuje rzadkoplątność i dobre wypełnianie form, tak że nadają się one na odlewy piaskowe, kokilowe i pod ciśnieniem (temperatura odlewania waha się od 950 do 1100°C). Ich wadą jest skłonność cynku do parowania (temperatura wrzenia cynku wynosi 907°C) i wiążące się z tym duże straty tego pierwiastka. Dlatego mosiādz należy topić pod przykryciem i w miarę możliwości bez przegrzewania. Inną wadą mosiādzów jest duży skurcz odlewniczy (1,8 ÷ 2%). Mosiādze stosowane są na wszelkiego rodzaju części maszyn, armatury, silników itd. Z mosiādzu MM55 odlewa się m.in. śruby okrętowe, mosiādz MA58 jest wykorzystywany przez przemysł lotniczy i okrętowy.

**Skład chemiczny i gęstość mosiądzów specjalnych do przeróbki plastycznej (wg PN-92/H-87025)**

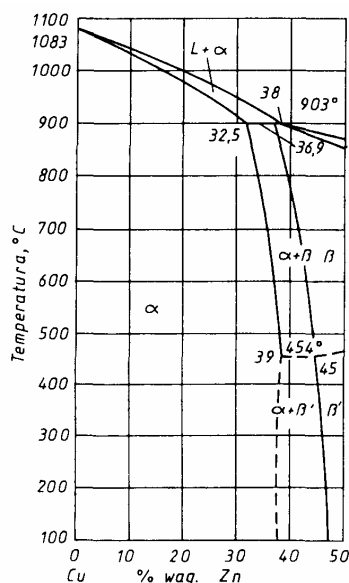
Gatunek mosiądzu		Skład chemiczny, % (reszta cynk)		Gęstość g/cm <sup>3</sup>
znak	cecha	Cu	inne	
CuZn28Sn1	MC70	70,0 ÷ 72,5	0,02 ÷ 0,06 As 0,9 ÷ 1,3 Sn	8,5
CuZn38Sn1	MC62	59,0 ÷ 62,0	0,5 ÷ 1,0 Sn	8,4
CuZn20Al2	MA77	76,0 ÷ 79,0	0,02 ÷ 0,06 As 1,8 ÷ 2,3 Al	8,4
CuZn39Al1Fe1Mn1	MA58	56,0 ÷ 61,0	0,2 ÷ 1,5 Fe 0,2 ÷ 1,5 Al 0,2 ÷ 2,0 Mn	8,3
CuZn4ZnMn1,5	MM58	57,0 ÷ 59,0	1,0 ÷ 2,0 Mn	8,3
CuZn31Si1	MK68	66,0 ÷ 70,0	0,7 ÷ 1,3 Si	8,4

Tablica 8.4

**Skład chemiczny i gęstość wysokoniklowych mosiądzów do przeróbki plastycznej  
(wg PN-93/H-87027)**

Gatunek mosiądzu		Skład chemiczny, % (reszta cynk)			Gęstość g/cm <sup>3</sup>
znak	cecha	Cu	Ni	Pb	
CuNi18Zn27	MZN18	53,5 ÷ 56,5	17,0 ÷ 19,0	-	8,7
CuNi18Zn20	MZ20N18	60,0 ÷ 63,0	17,0 ÷ 19,0	-	8,8
CuNi15Zn21	MZN15	63,0 ÷ 66,0	14,0 ÷ 16,0	-	8,7
CuNi12Zn24	MZN12	63,0 ÷ 66,0	11,0 ÷ 13,0	-	8,7
CuNi18Zn19Pb11	MZN181	59,0 ÷ 63,0	17,0 ÷ 18,0	0,5 ÷ 1,5	8,8
CuNi10Zn28Pb1	MZN101	59,0 ÷ 63,0	9,0 ÷ 11,0	1,0 ÷ 2,0	8,6

Mosiądze dwuskładnikowe, czyli stopy miedzi z cynkiem, są najczęściej stosowanymi



Rys. 8.1. Część układu równowagi miedź-cynk od strony miedzi

zawierające więcej niż 32% Zn, gdyż w wysokiej temperaturze struktura takich stopów składa

stopami miedzi. Jak wynika z układu równowagi miedź-cynk (rys. 8.1), stopy zawierające do 39% Zn mają strukturę roztworu stałego  $\alpha$  cynku w miedzi, powyżej tej zawartości - strukturę dwufazową, będącą mieszaniną roztworu stałego  $\alpha$  i roztworu stałego  $\beta$  ( $\beta'$  - uporządkowany roztwór stały  $\beta$  na podstawie fazy międzymetalicznej CuZn).

Roztwór stały  $\alpha$  odznacza się dobrymi właściwościami wytrzymałościowymi, łatwo poddaje się przeróbce plastycznej na zimno i jest odporny na działanie wielu ośrodków korozyjnych. Roztwór  $\beta$  jest bardziej twardy od roztworu stałego  $\alpha$ , mniej jednak ciągliwy i mniej odporny na korozję.

W zasadzie cynk zwiększa wytrzymałość i plastyczność stopu, ale maksymalną plastyczność ma stop zawierający około 30% Zn. Przekroczenie granicy obszaru jednofazowego powoduje gwałtowne pogorszenie plastyczności. Z tego powodu do przeróbki plastycznej na zimno (cienkie blachy i druty) stosuje się raczej mosiądze o maksymalnej plastyczności w temperaturze pokojowej, tj. mosiądze jednofazowe  $\alpha$  zawierające około 30% Zn (rys. 8.2). Natomiast do przeróbki plastycznej na gorąco lepiej nadają się mosiądze

się z kryształów  $\alpha + \beta$  (roztwór stały  $\beta$  w temp.  $300 \div 700^\circ\text{C}$  jest mniej wytrzymały i bardziej plastyczny niż roztwór stały  $\alpha$ ). Mikrostrukturę mosiądzu dwufazowego pokazano na rys. 8.3.

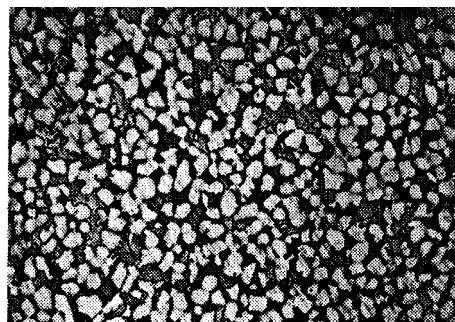
Mosiądze do przeróbki plastycznej są stosowane przeważnie w stanie utwardzonym przez zgniot, dzięki czemu uzyskuje się znaczne podwyższenie ich wytrzymałości, przy pewnym jednak pogorszeniu własności plastycznych. Z mosiądzów dwuskładnikowych wykonuje się rurki włoskowate i chłodnicowe, węzownice, membrany manometrów, łuski amunicyjne, części tłoczne i kute.

Mosiądze ołowiowe są przeznaczone na części obrabiane skrawaniem i dla przemysłu zegarowego, mosiądze specjalne, zależnie od składu chemicznego - na rury wymienników ciepła (MC70 i MA77), elementy aparatury, elementy ślizgowe (MA58 i MK68) itp.

Mosiądze wysokoniklowe są przeznaczone do wyrobów przedmiotów artystycznych, naczyń stołowych, widelców, łyżek (jako imitacja srebra), części sprężynujących aparatów, elementów głębokotłocznych. Gatunki zawierające ołów są przeznaczone na elementy obrabiane skrawaniem, szczególnie dla mechaniki precyzyjnej i optyki.



Rys. 8.2. Mikrostruktura mosiądzu jednofazowego (30% Zn). Widoczne kryształy roztworu stałego  $\alpha$ , częściowo bliźniacze. Traw. roztworem  $\text{NF}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ . Powiększ. 200x



Rys. 8.3. Mikrostruktura mosiądzu dwufazowego (40% Zn) po przeróbce plastycznej na gorąco. Widoczne jasne kryształy roztworu stałego  $\alpha$  i ciemne kryształy roztworu stałego  $\beta'$ . Traw. odczynnikami chromowym, 150x

**Miedzionikle** są przerabialnymi plastycznie stopami miedzi, w których głównym - składnikiem stopowym jest nikiel w ilości powyżej 2% (tabl. 8.5).

Tablica 8.5

**Skład chemiczny miedzionikli (wg PN-92/H-87052)**

Gatunek miedzioniklu		Skład chemiczny, % (reszta miedź)		
znak	cecha	Ni	Mn	Inne
CuNi25	MN25	$24,0 \div 26,0$	$0,10 \div 0,50$	-
CuNi9Sn2	MNC92	$8,5 \div 10,5$	-	$1,8 \div 2,8 \text{ Sn}$
CuNi10Fe1Mn	MNŻ101	$9,0 \div 11,0$	$0,5 \div 1,0$	$1,0 \div 2,0 \text{ Fe}$
CuNi30Mn1Fe	MNM301	$30,0 \div 32,0$	$0,5 \div 1,5$	$0,4 \div 1,0 \text{ Fe}$
CuNi30Fe2Mn	MNŻM3022	$29,0 \div 32,0$	$1,5 \div 2,5$	$1,5 \div 2,5 \text{ Fe}$
CuNi44Mn1	MNM441	$43,0 \div 45,0$	$0,5 \div 2,5$	-

Miedzionikle cechuje bardzo dobra odporność na korozję i ścieranie oraz dobra plastyczność, która umożliwia wytwarzanie z nich blach, taśm, prętów, rur i drutów. W szczególności miedzionikiel MN25 przeznaczony jest na monety, MNC92 – na elementy sprężynujące, połączenia wtykowe i przełączniki, MNŻ101, MNM301 i MNŻM – na rury wymienników ciepła zwłaszcza w urządzeniach okrętowych, elementy aparatury i urządzeń klimatyzacyjnych. MNM441 - na oporniki urządzeń pomiarowych i elementy elektroniczne. Gęstość wszystkich miedzionikli wynosi  $8,9 \text{ g/cm}^3$ .

**Brązy** są stopami miedzi, w których głównym składnikiem stopowym (ponad 2% jest cyna, aluminium, krzem, beryl, ołów i inne, z wyjątkiem cynku i niklu. W zależności od głównego

składnika stopowego (aluminium, beryl, cyna, krzem, kobalt, ołów, antymon, mangan, tytan) noszą nazwę brązów aluminowych, berylowych itd. Podobnie jak mosiądze, dzielą się na odlewnicze (tabl. 8.6) i do przeróbki plastycznej.

Tablica 8.6

**Skład chemiczny i własności mechaniczne odlewów piaskowych z brązów odlewniczych (wg PN-91/H-87026)**

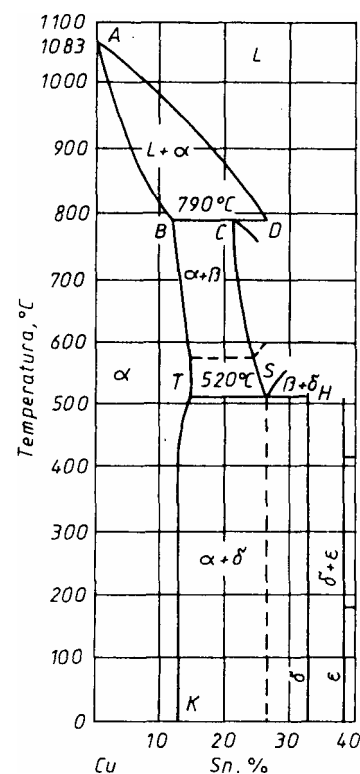
Gatunek brązu		Skład chemiczny, % (reszta miedź)						R <sub>m</sub> MPa	A <sub>5</sub> %
znak	cecha	Sn	Zn	Fe	Mn	inne	Zanie- czysz- czenia max		
CuSn10	B10	9 ÷ 11	-	-	-	-	1,0	240	12
CuSn10P	B101	9 ÷ 11	-	-	-	0,5 ÷ 1,0 P	0,8	220	3
CuSn10Zn2	B102	9 ÷ 11	1 ÷ 3	-	-	-	1,0	240	10
CuSn10Pb10	B1010	9 ÷ 11	-	-	-	8,5 ÷ 11 Pb	0,8	180	7
CuSn8Pb15Ni	B815	7,3 ÷ 9	-	-	-	13,5 ÷ 17 Pb 0,5 ÷ 1,5 Ni	1,2	150	7
CuSn5Zn5Pb5	B555	4 ÷ 6	4 ÷ 6	-	-	4 ÷ 6 Pb	1,0	200	13
CuSn4Zn7Pb6	B476	3 ÷ 5	6 ÷ 8	-	-	5 ÷ 7 Pb	1,0	200	15
CuSn5Pb20	B520	4 ÷ 6	-	-	-	18 ÷ 23 Pb	1,2	150	5
CuAl9Fe3	BA93	-	-	2 ÷ 4	-	8 ÷ 10 Al	1,0	500	13
CuAl10Fe3Mn2	BA1032	-	-	2 ÷ 4	1 ÷ 2	8,5 ÷ 10,5 Al	0,8	500	15
CuAl10Fe4Ni4	BA1044	-	-	3,6 ÷ 5,7	-	9 ÷ 11,2 Al 3,5 ÷ 5,5 Ni	1,5	590	5
CuSi3Zn3Mn	BK331	-	3 ÷ 5	0,5 ÷ 1,2	0,5 ÷ 1,5	3 ÷ 4 Si	1,0	280	8

Brązy cynowe należą do najstarszych znanych stopów i już w starożytności stosowane były do wyrobu mieczy, ozdób, naczyń i przedmiotów codziennego użytku.

Na rysunku 8.4 przedstawiono część układu równowagi miedź-cyna. Jak widać w stopach zawierających do około 14% Sn występuje roztwór stały  $\alpha$  cyny w miedzi, powyżej tej zawartości - mieszanina roztworu stałego  $\alpha$  i fazy  $\delta$  (faza elektronowa). Praktycznie jednak struktura lanych stopów miedzi z cyną ze względu na wzmożoną likwację znacznie odbiega od stanu równowagi. Przy zawartości 5 ÷ 6% Sn składa się ona z niejednorodnego roztworu stałego  $\alpha$ , mającego jak każdy metal lany budowę dendrytyczną. Przy większej zawartości cyny na tle niejednorodnego roztworu występuje eutektoid ( $\alpha + \delta$ ) mający niejednorodną budowę (rys. 8.5 i 8.6). Obecność kruchej fazy  $\delta$  wyklucza możliwość walcowania, dlatego brązy o większej zawartości cyny stosuje się wyłącznie na odlewy.

Brązy cynowe wykazują wyjątkowo mały skurcz odlewniczy, co umożliwia wykonywanie z nich odlewów o skomplikowanych kształtach (np. pomników). Jednak wskutek znacznej różnicy temperatur początku i końca krzepnięcia, brązy te mają małą rzadkopląnność i nie tworzą skupionej jamy usadowej. Rzadko więc można uzyskać odlew o dobrej ścisłości (bez rzadziszni i porów).

Dzięki dużej odporności chemicznej, zwłaszcza na działanie czynników atmosferycznych, dobrej wytrzymałości i odporności na ścieranie, z cynowych



Rys. 8.4. Część układu równowagi miedź-cyna od strony miedzi

brązów odlewniczych wytwarza się wszelkiego rodzaju armaturę wodną i parową, panewki do łożysk ślizgowych, odlewy artystyczne i inne o skomplikowanym kształcie (tabl. 8.7). Trzeba wspomnieć, że obecność wtrąceń twardego eutektoidu zapewnia dużą odporność na ścieranie i dlatego brąz zawierający ponad 10% Sn jest jednym z najlepszych materiałów przeciwciernych, znajdują zastosowanie jako stop łożyskowy. Brązy cynowe przerabialne plastycznie (tabl. 8.8) mają także dobrą wytrzymałość, są sprężyste oraz odporne na korozję i ścieranie (ze wzrostem zawartości cyny w brązie następuje wzrost tych własności). Wszystkie gatunki są dobrze skrawalne, podatne lutowanie i spawanie oraz przeróbkę plastyczną na zimno.

Tablica 8.7

**Przykłady zastosowania brązów odlewniczych (wg PN-91/H-87026)**

Cecha	Przykłady zastosowania
B10	silnie obciążone części maszyn, jak łożyska, panewki i napędy oraz osprzęt parowy, wodny; odporny na działanie niektórych kwasów
B101	wysoko obciążone, szybkoobrotowe, źle smarowane i narażone na korozję łożyska, części maszyn oraz armatura chemiczna
B102	wysoko obciążone i narażone na korozję części maszyn w przemyśle
B1010	łożyska i części trące maszyn pracujących przy dużych naciskach i
B815	panwie ślizgowe pracujące przy znacznych naciskach, pierścienie
B555	części maszyn, osprzętu aparatury pojazdów, silników i traktorów podlegające korozji w środowisku wodnym, ścieranie wytrzymujące ciśnienie do 2,5 MPa
B476	części maszyn, tuleje i łożyska pracujące przy obciążeniach statycznych i normalnej temperaturze, armatura wodna wytrzymująca ciśnienie 2,5 MPa
B520	łożyska i części maszyn narażone na ścieranie przy dużej szybkości i małych naciskach
BA1032	silnie obciążone części maszyn, silników oraz osprzętu i aparatury narażone na korozję i ścieranie przy równoczesnym obciążeniu mechanicznym w przemyśle komunikacyjnym, okrętowym, lotniczym, chemicznym itp.
BA93	
BA1044	
BK331	części maszyn i osprzętu (łożyska, elementy napędów, pompy) narażone na korozję, zmienne obciążenia i źle smarowanie

Tablica 8.8

**Skład chemiczny i gęstość przerabialnych plastycznie brązów cynowych (wg PN-92/H-87050)**

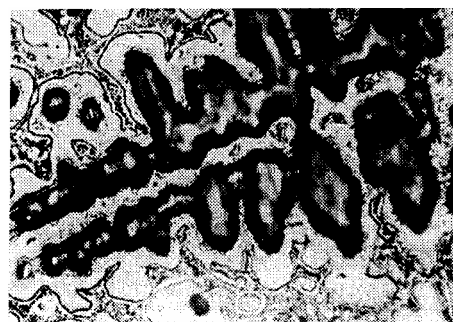
Gatunek brązu		Skład chemiczny, % (reszta miedź)				Gęstość g/cm <sup>3</sup>
znak	cecha	Sn	Zn	Pb	P	
CuSn2	B2	1,0 ÷ 2,5	-	-	0,01 ÷ 0,35	8,9
CuSn4	B4	3,5 ÷ 4,5	-	-	0,01 ÷ 0,35	8,8
CuSn6	B6	5,5 ÷ 7,0	-	-	0,01 ÷ 0,35	8,8
CuSn8	B8	7,5 ÷ 8,5	-	-	0,01 ÷ 0,35	8,8
CuSn4Pb4Zn3	B443	3,5 ÷ 4,5	1,5 ÷ 4,5	3,5 ÷ 4,5	0,01 ÷ 0,50	8,8

Z brązu B2 wytwarza się śruby i giętke węże, z brązu B4 - śruby, sprężyny manometryczne, elementy przyrządów kontrolno-pomiarowych i połączenia wtykowe z brązów B6 i B8 - sprężyny, membrany, sita papiernicze, rurki manometryczne elementy przyrządów, z brązu B443 - elementy ślizgowe. Brązy o zawartości 4 ÷ 6% Sn ze względu na dobre własności plastyczne i piękne zabarwienie znalazły zastosowanie m.in. do wyrobu monet i medali. Pod wpływem przeróbki plastycznej na zimno wzrasta bardzo ich twardość, co wpływa korzystnie na zwiększenie odporności na ścieranie. Brąz o zawartości 10% Sn jest stosowany do wyrobu kół zębatach.

Z brązów cynowych wieloskładnikowych trzeba wymienić stopy z cynkiem ( $5 \div 10\%$  Sn,  $2 \div 6\%$  Zn), zwane dawniej spżami. Mają one nieco mniejszą wytrzymałość i odporność na korozję niż brązy dwuskładnikowe, ale lepsze własności odlewnicze, co umożliwia wykonywanie z nich skomplikowanych odlewów cienkościennych (części maszyn, armatura, okucia budowlane, wyroby artystyczne).



Rys. 8.5. Mikrostruktura brązu cynowego (10% Sn) w postaci lanej. Widoczna budowa dendrytyczna. Traw. roztworem  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ . Powiększ. 100x



Rys. 8.6. Mikrostruktura brązu cynowego (10% Sn) w postaci lanej. Widoczna faza  $\alpha$  w postaci dendrytów (bogate w miedź środki dendrytów są ciemne, bogate w cynę brzegi tych dendrytów są jasne) i szare, kropkowane wydzielania eutektoidu  $\alpha + \delta$ . Traw. roztworem  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ . Powiększ. 500x

Brązy aluminiowe produkowane są zarówno jako odlewnicze (tabl. 8.6), jak przerabialne plastycznie (tabl. 8.9). Dzielą się na dwuskładnikowe, zawierające  $4 \div 8\%$  Al, i wieloskładnikowe, zawierające zwykle żelazo i mangan, żelazo i nikiel i inne dodatki. Główne ich cechy to wysoka wytrzymałość i plastyczność zarówno w temperaturze otoczenia, jak i w temperaturach podwyższonych, oraz dobra odporność na ścieranie i korozję (m.in. wody morskiej).

Tablica 8.9

**Skład chemiczny i gęstość przerabialnych plastycznie brązów aluminiowych (wg PN-92/H-87051)**

Gatunek brązu aluminiowego		Skład chemiczny, % (reszta miedź)			Gęstość $\text{g/cm}^3$
znak	cecha	Al	Fe	Inne	
CuAl5As	BA5	$4,0 \div 6,0$	-	$0,1 \div 0,4 \text{ As}$	8,2
CuAl 8	BA8	$7,5 \div 9,0$	-	-	7,8
CuAl8Fe3	BA83	$6,5 \div 8,5$	$1,5 \div 3,3$	-	7,7
CuAl10Fe3Mn2	BA1032	$8,5 \div 11,0$	$2,0 \div 4,0$	$1,5 \div 3,5 \text{ Mn}$	7,6
CuAl10Ni5Fe4	BA1054	$8,5 \div 11,0$	$2,0 \div 5,0$	$4,0 \div 6,0 \text{ Ni}$	7,6

W postaci lanej brązy aluminiowe stosuje się na silnie obciążone części maszyn, silników oraz części osprzętu i aparatury, narażone na korozję i ścieranie przy równoczesnym obciążeniu mechanicznym. Orientacyjne własności i przykładowe zastosowanie brązów aluminiowych przerabialnych plastycznie podano w tabl. 8.10. Brązy aluminiowe podlegają ulepszaniu cieplnemu (hartowanie z temp. ok.  $900^\circ\text{C}$ , odpuszczanie w temp.  $300 \div 450^\circ\text{C}$ ).

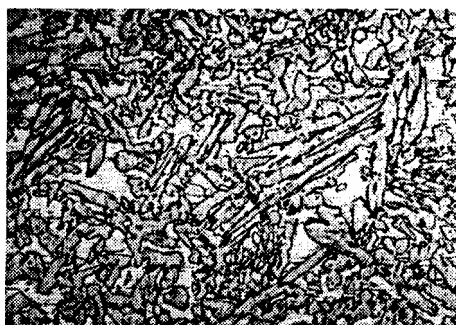
Mikrostrukturę brązu aluminiowego w postaci lanej pokazano na rys. 8.7.

Z pozostałych brązów znormalizowane są: odlewniczy brąz krzemowy BK331 (tabl. 8.6) oraz specjalne stopy miedzi do przeróbki plastycznej, w tym brązy krzemowe i berylowe (tabl. 8.11). Orientacyjne własności tych stopów i ich zastosowanie podano w tabl. 8.12.

Brązy berylowe podlegają obróbce cieplnej (umocnieniu wydzieleniowemu), złożonej z przesycania z temperatury  $800^\circ\text{C}$  i starzenia w temperaturze  $350^\circ\text{C}$ . Wadą ich jest stosunkowo wysoki koszt berylu.

**Orientacyjne własności i przykłady zastosowania brązów aluminiowych do przeróbki plastycznej  
(wg PN-92/H-87051)**

Cecha brązu	Orientacyjne własności	Przykłady zastosowania
BA5	duża odporność na korozję, dobra podatność na obróbkę plastyczną na zimno; BA5 jest szczególnie odporny na działanie gorących roztworów soli, BA8- na działanie kwasu siarkowego i octowego	elementy pracujące w wodzie morskiej, części aparatury chemicznej
BA8		części aparatury chemicznej
BA83	wysokie własności wytrzymałościowe (również w temperaturach podwyższonych), dobra odporność na korozję szczególnie w roztworach kwaśnych, wysoka odporność na erozję i kawitację wysoka odporność na obciążenia zmienne, dobra odporność na ścieranie, dobra podatność na obróbkę plastyczną na zimno	dna sitowe wymienników ciepła, części aparatury chemicznej
BA 1032		części aparatury kontrolno-pomiarowej i chemicznej, wały, śruby, części narażone na ścieranie
BA1054		dna sitowe wymienników ciepła, wały, śruby części narażone na ścieranie, części urządzeń hydraulicznych, gniazda zaworów, koła zębate



Rys. 8.7. Mikrostruktura brązu aluminiowego (9% Al w postaci lanej (szybko chłodzonego). Widoczne jasne kryształy roztworu stałego i nieco ciemniejsze iglaste kryształy roztworu stałego  $\beta$ . Traw. roztworem  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ . Powiększ. 200x

Tablica 8.11

**Skład chemiczny i gęstość specjalnych stopów miedzi  
do przeróbki plastycznej  
(wg PN-92/H-87060)**

Gatunek		Skład chemiczny, % (reszta Cu)			Gęstość $\text{g/cm}^3$
znak	cecha	Si	Be	inne	
CuSi1	BK1	0,8-2,0	-	-	8,5
CuSi3Mn1	BK31	2,7-3,5	-	1,0-1,5 Mn	8,5
CuBe1,7	BB1,7	-	1,6-1,8	-	8,4
CuBe2	BB2	-	1,8-2,1	-	8,3
CuBe2Pb	BB21	-	1,8-2,1	0,2-0,6 Pb	8,3
CuCo2Be	BC2	-	0,4-0,7	2,0-2,8 Co	8,8
CuNi2Si	BN2	0,5-0,8	-	1,6-2,5 Ni	8,8

Brązy ołowiane zawierają do 26% ołowiu oraz najczęściej mniejsze dodatki cyny, niklu, manganu itd. Odznaczają się dobrą odpornością na korozję dobrą obrabialnością, a przede wszystkim dobrą odpornością na ścieranie, w związku z czym wykonuje się z nich tulejki i panewki do silnie obciążonych maszyn. Ze względu na brak rozpuszczalności ołowiu w miedzi, w stanie ciekłym brązy ołowiane mają skłonność do likwacji składników. Warunkiem dobrych własności przeciwnych stopu jest równomierne rozmieszczenie ziarn ołowiu i miedzi.

Brązy manganowe są odporne na działanie wysokich temperatur, w których zachowują dużą twardość i ciągliwość. Znalazły zastosowanie w budowie maszyn parowych, turbin i silników spalinyowych, przemyśle elektrotechnicznym (sprężyny, kontakty, szczotki) itd. Stop o zawartości 85% Cu, 12% Mn i 3% Ni nosi nazwę manganinu. Cechuje go wysoki opór elektryczny.



**Orientacyjne własności i przykłady zastosowania specjalnych stopów miedzi do przeróbki plastycznej (wg PN-92/H-87060)**

Cecha	Orientacyjne własności	Przykłady zastosowania
BK1	wysokie własności wytrzymałościowe, duża odporność na korozję, dobra podatność na przeróbkę plastyczną na zimno; BK31 - duża podatność na spawanie	śruby, szczególnie w środowisku morskim
BK31		elementy konstrukcji spawanych
BB1,7 BB2 BB21 BC2	bardzo wysokie własności wytrzymałościowe i sprężyste, bardzo duża odporność na ścieranie i korozję, brak skłonności do iskrzenia, średnie przewodnictwo elektryczne, podatność na przeróbkę plastyczną na zimno, szczególnie w stanie przesyconym; BB21 - podwyższona skrawalność	sprężyny, elementy sprężynujące i narażone na ścieranie, narzędzia nieiskrzące
BN2	wysokie własności wytrzymałościowe, średnie przewodnictwo elektryczne, podatność na przeróbkę plastyczną na zimno	śruby, osprzęt

**Stopy oporowe** miedzi są stopami z niklem (do 41%), cynkiem (do 28%), manganem (do 13%), aluminium (do 3,6%) i żelazem (do 1,5%). Charakteryzują się stosunkowo wysokim oporem elektrycznym (rezystywnością) i małym współczynnikiem cieplnym oporu oraz stabilnością obu tych własności, dzięki czemu są stosowane do wyrobu elektrycznych oporników pomiarowych i rozruszników. Stopy te mają strukturę jednofazową. Najbardziej znane, to omówione wyżej konstantan, nikielina, manganin i nowe srebro (27% Zn, 18% Ni) oraz inmet albo nowokonstantan (12% Mn, 3% Al, 1% Fe).

## 9. Aluminium i stopy aluminium

Aluminium jest pierwiastkiem metalicznym, krystalizującym w układzie regularnym płaskocentrycznym Al, o gęstości  $2,7 \text{ g/cm}^3$ , temperaturze topnienia  $660^\circ\text{C}$  i temperaturze wrzenia  $2450^\circ\text{C}$ . Cechuje go dobra przewodność cieplna i elektryczna (ta ostatnia wynosi 66% przewodności elektrycznej miedzi), duży współczynnik rozszerzalności cieplnej ( $23,6 \cdot 10^{-6} \text{ } 1/^\circ\text{C}$ ) i dość dobra odporność na korozję atmosferyczną (aluminium samorzutnie tworzy na powierzchni cienką, ale bardzo szczelną i ściśle przylegającą warstwę tlenku aluminium, która zabezpiecza go przed dalszym utlenianiem) oraz na działanie wody, niektórych kwasów organicznych, dwutlenku siarki i wielu innych związków chemicznych.

Zwiększenie odporności korozyjnej aluminium (a także jego stopów) uzyskuje się przez sztuczne wytwarzanie powłoki tlenkowej bądź chemicznie (alodynowanie) bądź elektrochemicznie (eloksacja). Obecnie proces eloksacji jest powszechnie stosowany w budownictwie (blachy osłonowe, ramy okienne i drzwiowe), w przemyśle samochodowym, przy wyrobie naczyń i sprzętu gospodarstwa domowego. Warstwa tlenków  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ma grubość  $5 \div 30 \text{ }\mu\text{m}$ , a jej porowatość umożliwia barwienie na dowolny kolor.

### 9.1. Aluminium technicznie czyste

Zawiera 0,01-1,0% zanieczyszczeń (głównie żelazo, krzem, miedź, cynk i tytan, w mniejszych ilościach Mg, Mn, Cr, V, Pb i Ni), zależnie od sposobu oczyszczania. W Polsce, zgodnie z PN-79/H-82160, produkowane są dwa rodzaje aluminium technicznie czystego: rafinowane, o zawartości 99,995, 99,9 oraz 99,95% Al, i hutnicze, o zawartości 99,8, 99,7, 99,5 i 99,0% Al. Aluminium rafinowane stosuje się przede wszystkim do budowy specjalnej aparatury chemicznej oraz na wyroby dla elektrotechniki i elektroniki, aluminium hutnicze - do produkcji kabli i przewodów elektrycznych, do platerowania, budowy aparatury chemicznej, farb i produkcji stopów aluminium. Ostatni gatunek aluminium hutniczego służy ponadto do wyrobu

naczyni kuchennych i przedmiotów codziennego użytku. Przykłady oznaczania gatunków aluminium technicznego: Al 99,99 R (rafinowane), Al 99,8 H (hutnicze), 99,7 HE (hutnicze dla elektrotechniki).

Aluminium technicznie czyste jest metalem bardzo plastycznym, ale ma niewielką wytrzymałość, w związku z czym jego zastosowanie w budowie maszyn jest bardzo ograniczone.

## 9.2. Stopy aluminium

Stopy aluminium są obecnie po stopach żelaza najbardziej rozpowszechnionymi materiałami konstrukcyjnymi, znajdującymi zastosowanie we wszystkich gałęziach przemysłu. Szczególnie ważnym tworzywem są w budowie samolotów i statków ulicznych, przede wszystkim dzięki wysokim wskaźnikom własności wytrzymałościowych odniesionych do gęstości (wytrzymałości właściwej). Na przykład w samolocie „Caravelle” różne stopy aluminium stanowią 70% materiałów konstrukcyjnych, stale - 26%, a inne tworzywa tylko 4%.

Ogólnie stopy aluminium dzielą się na stopy odlewnicze i stopy do przeróbki plastycznej. Obie grupy są w Polsce znormalizowane (tabl. 9.1 i 9.2).

### 9.2.1. Stopy aluminium odlewnicze

Ta grupa stopów obejmuje 12 znormalizowanych gatunków. Cecha każdego stopu składa się z litery A (stop aluminium), z litery K, G lub M (odpowiednio krzemowy, magnezowy lub miedziowy) oraz liczby określającej zawartość procentową głównego lub dwóch głównych składników stopowych. Wśród odlewniczych stopów aluminium można wyróżnić stopy dwuskładnikowe (Al-Si, Al-Cu i Al-Mg) oraz wieloskładnikowe (Al-Si-Cu, Al-Si-Ms., Al-Si-Cu-Mg-Ni, Al-Cu-Ni i Al-Cu-Ni-Mg).

Stopy aluminium z krzemem jako głównym składnikiem stopowym noszą nazwę siluminów. Pod względem zawartości krzemu siluminy dzielą się na podeutektyczne (10% Si), eutektyczne (10 ÷ 13% Si) i nadeutektyczne (17 ÷ 30% Si).

Tablica 9.1

**Skład chemiczny i gęstość odlewniczych stopów aluminium (wg PN-76/H-88027)**

Cecha stopu	Skład chemiczny, % (reszta aluminium)					Gęstość g/cm <sup>3</sup>
	Si	Cu	Mg	Mn	inne	
AK20	20,0-23,0	1,1-1,5	0,5-0,9	0,1-0,3	0,8-1,1 Ni	2,60
AK12	11,5-13,0	0,8-1,5	0,8-1,5	-	0,8-1,3 Ni	2,72
AK11	10,0-13,0	-	-	-	-	2,65
AK9	8,5-10,5	-	0,2-0,4	0,25-0,5	-	2,65
AK7	6,0-8,0	-	0,2-0,4	0,1-0,5	-	2,68
AK64	5,0-7,0	3,0-5,0	-	0,3-0,6	-	2,77
AK52	4,0-6,0	1,5-3,5	0,2-0,8	0,2-0,8	-	2,70
AK51	4,5-5,5	1,0-1,5	0,35-0,6	0,2+0,5	-	2,67
AG10	-	-	9,0-11,0	-	-	2,55
AG51	0,8-1,3	-	4,0-6,0	0,1-0,4	-	2,60
AM5	-	4,0-5,0	-	-	-	2,80
AM4	—	4,2-5,0	0,15-0,4	-	0,15-0,30	2,80

**Skład chemiczny i gęstość stopów aluminium do przeróbki plastycznej (wg PN-79/H-88026)**

Cecha stopu	Skład chemiczny, % (reszta aluminium)*								Gęstość g/cm <sup>3</sup>
	Cu	Mg	Mn	Si	Ni	Fe	Zn	inne	
PA43	—	0,7÷1,2			—	-	-	-	2,69
PA15	-	0,9÷1,3	0,4÷0,7	-	-	0,4+0,7	-	-	2,74
PA16	-	0,2÷0,8	0,3÷0,8	-	-	-	-	-	2,72
PA2	-	1,7÷2,6	do 0,6	-	-	-	-	-	2,68
PA11	-	2,7÷3,6	do 0,6	-	-	-	-	-	2,66
PA13	-	4,0÷4,9	0,4÷1,0	-	-	-	-	0,05÷0,25 Cr	2,66
PA20	-	4,3÷5,8	0,2÷0,6	-	-	-	-	-	2,64
PA5	-	0,8÷1,5	1,0÷1,5	-	-	-	-	-	2,70
PA1	-	-	1,0÷1,5	-	-	-	-	-	2,73
PA38	-	0,4÷0,9	-	0,3÷0,7	-	-	-	-	2,69
PA4	-	0,7÷1,5	0,2-1,0	0,7÷1,5	-	-	-	-	2,70
PA45	0,15÷0,4	0,8÷1,2	-	0,4÷0,8	-	-	-	0,15÷0,35 Cr	2,71
PA10	0,1÷0,5	0,45÷0,9	0,15÷0,3	0,5÷1,2	-	-	-	-	2,72
PA6	3,8÷4,8	0,4÷1,0	0,4÷1,0	-	-	-	-	-	2,80
PA7	3,8÷4,9	1,2÷1,8	0,4÷0,9	-	-	-	-	-	2,77
PA21	3,8÷4,5	0,4÷0,8	0,4÷0,8	-	-	-	-	-	2,80
PA23	3,8÷4,5	1,2÷1,6	0,3÷0,7	-	-	-	-	-	2,77
PA24	2,0÷3,0	0,2÷0,5	-	-	-	-	-	-	2,75
PA25	3,9÷4,5	0,15÷0,3	0,3÷0,5	-	-	-	-	-	2,7-7
PA29	1,9÷2,5	1,4÷1,8	—	0,5÷1,2	0,8÷1,3	0,8÷1,3	-	-	2,80
PA30	1,9÷2,7	1,2÷1,8	-	-	0,8÷1,4	0,8÷1,4	-	0,02÷0,10 Ti	2,80
PA31	1,8÷2,6	0,4÷0,8	0,4÷0,8	0,7÷1,2	—	—	-	-	2,80
PA33	3,9÷4,8	0,4÷1,0	0,4÷1,0	0,6÷1,2	-	-	-	-	2,80
PA9	1,4÷2,0	1,8÷2,8	0,2÷0,6	—	—	—	5,0÷7,0	0,1÷0,25 Cr	2,80
PA47	-	1,15÷1,4	0,15÷0,4	-	-	-	4,3÷5,0	0,1÷0,25 Cr 0,1÷0,2 Zr 0,10÷0,13 Ti	2,75

\* Maksymalna ilość zanieczyszczeń — 0,15%.

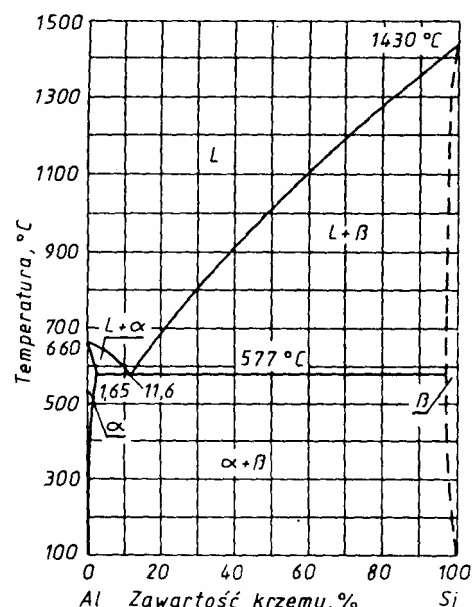
Podstawą tego podziału jest struktura stopów wynikająca z układu równowagi Al-Si (rys. 9.1). Niektóre siluminy oprócz krzemu zawierają niewielkie ilości miedzi i magnezu oraz niekiedy niklu, manganu i tytanu.

Stopy aluminium-krzem tworzą eutektykę o zawartości 11,6% Si, złożoną z kryształów roztworu stałego granicznego  $\alpha$  krzemu w aluminium i roztworu stałego granicznego  $\beta$  aluminium w krzemie. W temperaturze eutektycznej (577°C) rozpuszczalność krzemu w aluminium wynosi 1,65%, w temperaturze 300°C ok. 0,5%. Natomiast rozpuszczalność aluminium w krzemie nawet w temperaturze eutektycznej jest tak mała, że się jej nie określa, a w wielu publikacjach fazę  $\beta$  traktuje się jako czysty krzem.

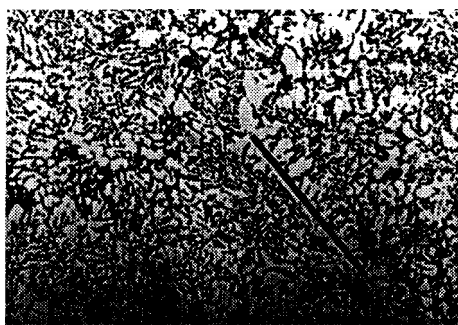
Siluminy charakteryzują się doskonałymi własnościami odlewniczymi (mały skurcz liniowy, dobra lejność, mała skłonność do pęknięcia na gorąco) i stosunkowo dobrymi własnościami mechanicznymi oraz dostateczną odpornością na korozję. Z tego względu są one szeroko stosowane na odlewy tłoków silników spalinowych AK 12), głowic cylindrów silników spalinowych (AK51, AK52), części maszyn (AK7, AK9, AK11, AK51, AK52 i AK64), armatury okrętowej (AK11) itd.

Siluminy praktycznie nie podlegają obróbce cieplnej, a ich własności mechaniczne polepsza się przez specjalne zabiegi w stanie ciekłym, zwane **modyfikowaniem**.

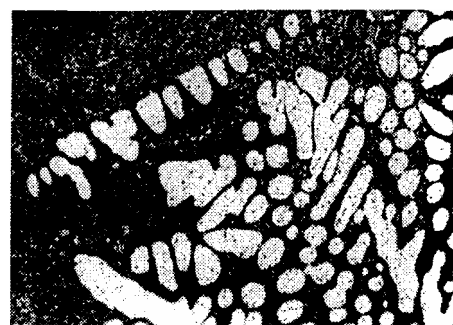
Celem modyfikacji jest z jednej strony rozdrobnienie ziarn, z drugiej - zmiana ich kształtu. Na przykład, przy zawartości 11,6% Si siluminy krzepną jako stopy eutektyczne, przy czym ich struktura składa się z grubych, iglastych lub pierzastych kryształów roztworu stałego  $\beta$  na tle kryształów roztworu stałego  $\alpha$  (rys. 9.2). Taka gruboziarnista struktura ujemnie wpływa na własności mechaniczne stopu. Przez dodanie w stanie ciekłym pewnej ilości sodu metalicznego lub soli sodu (z których na skutek reakcji wydziela się sód) uzyskuje się dużą liczbę aktywnych zarodków krystalizacji. Jednocześnie wywołuje się jakby przesunięcie punktu eutektycznego w kierunku wyższych zawartości krzemu, z jednoczesnym obniżeniem temperatury eutektycznej do 564°C. Dzięki temu silumin o składzie ściśle eutektycznym zachowuje się podczas krzepnięcia jak stop podeutektyczny i jego struktura składa się z dendrytycznych kryształów roztworu stałego  $\alpha$  oraz drobnoziarniste eutektyki, w której kryształy  $\beta$  mają kształt zaokrąglony (rys. 9.3).



Rys.9.1. Układ równowagi aluminium-krzem



Rys. 9.2. Mikrostruktura siluminu eutektycznego przed modyfikacją. Na tle roztworu stałego  $\alpha$  widoczne ciemne kształty fazy  $\beta$ . Traw. 0,5% roztworem wodnym HF (40%). Powiększ. 100x

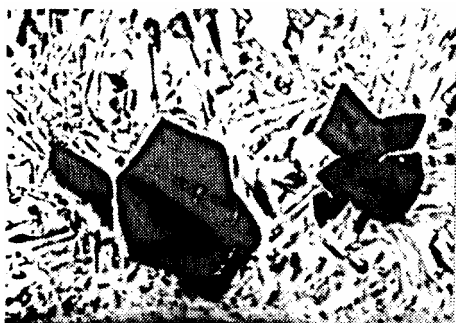


Rys. 9.3. Mikrostruktura siluminu eutektycznego po modyfikacji. Na tle ciemnej, drobnoziarnistej eutektyki widoczne dendrytyczne kryształy roztworu stałego  $\alpha$ . Traw. 0,5% roztworem wodnym HF (40%). Powiększ. 100x

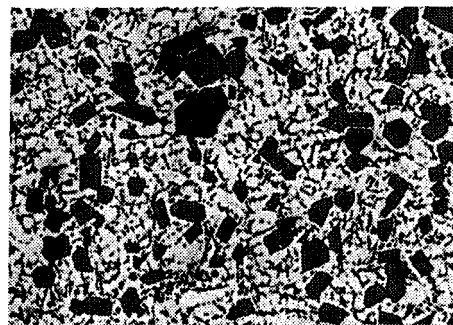
Dzięki opisanym zmianom strukturalnym wzrasta zarówno wytrzymałość, jak i plastyczność stopów. Na przykład stop niemodyfikowany o zawartości 13% Si ma  $R_m = 140$  MPa i  $A_5 = 3\%$ . Taki sam stop po modyfikacji ma  $R_m = 175$  MPa i  $A_5 = 8\%$ .

W procesie modyfikacji siluminów nadeutektycznych rolę modyfikatora spełnił fosfor, który tworzy z aluminium związek AlP. Związek ten charakteryzuje się dużym pokrewieństwem do krzemu pod względem struktury sieciowej i dzięki temu wytwarza aktywne zarodki krystalizacji. Praktycznie modyfikację przeprowadza się bądź czystym fosforem, bądź pięciochlorkiem fosforu, bądź też jego stopami z miedzią. W wyniku takiej modyfikacji otrzymuje się strukturę podobną do pierwotnej przed modyfikacją (rys. 9.4), ale kryształy roztworu  $\beta$  są znacznie drobniejsze i bardziej równomiernie rozłożone w eutektyce (rys. 9.5).

Rozdrobnienie kryształów roztworu stałego  $\beta$ , z jednej strony polepsza własności mechaniczne stopu, z drugiej umożliwia obróbkę skrawaniem. Przed modyfikacją pojedyncze kryształy  $\beta$  osiągają wymiary nawet kilku milimetrów. Jako twarde i bardzo kruche utrudniają, a nawet uniemożliwiają obróbkę skrawaniem odlewów, powodując bardzo szybkie niszczenie narzędzi. Niemożliwe jest także uzyskanie gładkiej powierzchni obrabianego przedmiotu z powodu łatwego wykruszania się dużych kryształów.



Rys. 9.4. Mikrostruktura siluminu nadeutektycznego (20% Si) przed modyfikacją. Na tle eutektyki widoczne duże kryształy fazy  $\beta$ . Traw. 0,5% roztworem wodnym HF. Powiększ. 100x



Rys. 9.5. Mikrostruktura siluminu nadeutektycznego (20% Si) po modyfikacji. Na tle eutektyki widoczne drobne kryształy fazy  $\beta$ . Traw. 0,5% roztworem wodnym HF. Powiększ. 100x

Dwuskładnikowe stopy Al-Cu charakteryzują się dobrą leżnością i stosunkowo dobrą plastycznością, ale niską wytrzymałością. Toteż ich zastosowanie z reguły ogranicza się do wytwarzania galanterii stołowej i innych odlewów, od których wymaga się dobrej plastyczności. Główne zastosowanie przemysłowe mają stopy wieloskładnikowe, z których wytwarza się m.in. odlewy części samochodowych maszynowych średnio i wysoko obciążonych. Stopy Al-Cu podlegają obróbce cieplnej, powodującej znaczny wzrost wytrzymałości, ale spadek plastyczności.

Stopy Al-Mg charakteryzują się wysoką odpornością na korozję, dość dobrą wytrzymałością i plastycznością. Podobnie jak stopy Al-Cu, podlegają przesycaniu i starzeniu. Stopy te są szczególnie odporne na obciążenia dynamiczne, mają ładny połysk i są stosowane na części aparatury chemicznej, a także w budowie okrętów i samolotów.

### 9.2.2. Stopy aluminium do przeróbki plastycznej

Stopy te można podzielić na dwie podgrupy:

- a) stopy stosowane bez obróbki cieplnej,
- b) stopy stosowane w stanie utwardzonym dyspersyjnie.

Pierwszą podgrupę tworzą stopy aluminium-mangan, aluminium-magnez i aluminium-magnez-mangan.

Stopy aluminium-mangan umacnia się jedynie przez obróbkę plastyczną na zimno (zgmiot). Wykazują one dużą plastyczność, dzięki czemu dobrze się tłoczą, ale ich wytrzymałość niewiele przewyższa wytrzymałość czystego aluminium. Cenną zaletą jest duża odporność na korozję atmosferyczną, na działanie wody morskiej, olejów, materiałów napędowych i in. (w odróżnieniu od innych pierwiastków stopowych mangan podwyższa odporność aluminium na korozję). Są stopami spawalnymi. W lotnictwie stosuje się je m.in. na zbiorniki, przewody i elementy łączące instalacji paliwowej i olejowej, owiewki, pływaki i pokrycia kadłubów hydroplanów.

Stopy aluminium-magnez można obrabiać cieplnie, ale efekt tej obróbki jest niewielki, toteż praktycznie umacnia się je również tylko przez obróbkę plastyczną a zimno. Własności mechaniczne stopów aluminium-magnez zbliżone są do własności stopów aluminium-mangan, przy mniejszej jednak ich gęstości ( $2,6 \text{ g/cm}^3$ ). Wadami są gorsza obrabialność skrawaniem i gorsza odporność na korozję, zwłaszcza przy większych zawartościach magnezu. Do stopów tego typu często wprowadza się dodatkowo mangan (kilka dziesiątych procentu), który podwyższa własności mechaniczne i polepsza odporność na korozję. Zastosowanie stopów aluminium-magnez i aluminium-magnez-mangan w lotnictwie jest podobne jak stopów aluminium-mangan.

Orientacyjne własności mechaniczne omówionych stopów podano w tabl. 9.3.

**Orientacyjne własności mechaniczne niektórych stopów aluminium do przeróbki plastycznej**

Cecha stopu	Typ stopu	Stan stopu	Własności mechaniczne		
			R <sub>m</sub> , MPa	R <sub>0,2</sub> MPa	A <sub>10</sub> , %
PA1	Al-Mn	wyżarzony	150	-	21
		zgnieciony	190	-	4
PA43	Al-Mg	wyżarzony	120	50	27
PA2		wyżarzony	190	80	23
		półzgnieciony	250	210	6
PA11		wyżarzony	240	100	20
PA20	Al-Mg-Mn	wyżarzony	300	160	17

Znacznie liczniejszą podgrupę stanowią stopy aluminium przerabialne plastycznie, stosowane po umacniającej obróbce cieplnej. Należą tu stopy Al-Mg-Si, Al-Cu-Mg, Al-Zn-Mg, Al-Zn-Mg-Cu, Al-Cu-Mn, Al-Cu-Mg-Mn, Al-Cu-Mg-Mn-Si wiele innych stopów wieloskładnikowych.

Niezależnie od składu chemicznego struktura tych stopów w stanie zbliżonym do równowagi składa się ze stosunkowo miękkiego i plastycznego roztworu stałego pierwiastków stopowych (ew. domieszek pochodzących z przerobu hutniczego) w aluminium i określonych faz międzymetalicznych utworzonych bądź przez aluminium i pierwiastki stopowe lub domieszki (np. Al<sub>2</sub>Cu, Al<sub>2</sub>CuMg, Al<sub>2</sub>Mg<sub>3</sub>Zn<sub>3</sub>, Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub>, Al<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>Fe i Al<sub>3</sub>Fe), bądź przez pierwiastki stopowe między sobą (Mg<sub>2</sub>Si, MgZn<sub>2</sub> i in). Wszystkie te fazy międzymetaliczne są twarde i kruche i spełniają w stopach rolę składnika utwardzającego. Oczywiście stopień utwardzenia stopu o danym składzie chemicznym i fazowym jest zależny od wielkości, kształtu i rozmieszczenia kryształów tych faz. Obróbka cieplna omawianych stopów polega więc na:

- wprowadzeniu do roztworu stałego wydzielonych faz międzymetalicznych i uzyskaniu jednorodnego roztworu stałego składników stopowych w aluminium (w temperaturze otoczenia będzie to oczywiście roztwór przesycony, stąd nazwa obróbki - przesycaanie),
- wydzieleniu z przesyconego roztworu stałego faz międzymetalicznych (czyli tzw. starzeniu). Wynika z tego, że podstawowym warunkiem tej obróbki cieplnej, zwanej **utwardzaniem wydzieleniowym**, jest zmienna rozpuszczalność składników stopowych w aluminium, wzrastająca w miarę podwyższania temperatury aż do temperatury przemiany eutektycznej lub eutektoidalnej.

Najważniejszym składnikiem stopowym tej podgrupy stopów aluminium jest miedź, podwyższająca wytrzymałość i twardość.

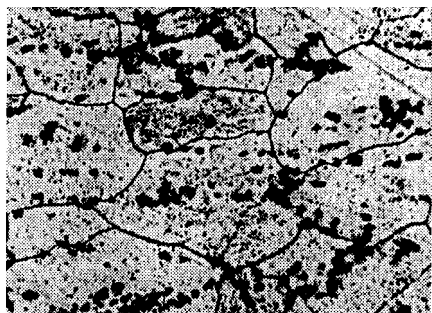
Z aluminium miedź tworzy eutektykę o zawartości 33% Cu (rys. 9.6), złożoną z kryształów roztworu stałego granicznego  $\omega$  miedzi w aluminium i kryształów roztworu stałego granicznego  $\theta$  aluminium w fazie międzymetalicznej Al<sub>2</sub>Cu. W temperaturze eutektycznej (548°C) rozpuszczalność miedzi w aluminium wynosi 5,7%, w temperaturze otoczenia zaledwie 0,5% (wg niektórych danych rozpuszczalność miedzi w aluminium w temperaturze otoczenia jest mniejsza od 0,1%). Wynika z tego, że stopy zawierające do 0,5% Cu są stopami jednofazowymi  $\omega$ , stopy zawierające 0,5-5,7% Cu są stopami dwufazowymi, składającymi się z roztworu stałego  $\omega$  i wydzielonych wtórnych kryształów fazy  $\theta$ . Stopy te można jedn. przez nagrzanie do odpowiedniej temperatury przekształcić w stopy jednofazowe, czyli można je obrabiać cieplnie. Przy zawartości miedzi przekraczającej 7% w strukturze stopów pojawia się eutektyka, której ilość jest oczywiście proporcjonalna do zawartości miedzi w stopie. Stopy te również można obrabiać cieplnie, ale efekt obróbki będzie mniejszy, gdyż pierwotne kryształy fazy  $\theta$  wchodzące w skład eutektyki nie uczestniczą w procesie dyspersyjnego utwardzania, a ponadto za  $\theta$  jest składnikiem kruchym i w większych ilościach w stopach niepożądanym dlatego zawartość miedzi w stopach do przeróbki plastycznej nie przekracza 5,5% (w stopach krajowych 4,8%).

W stopach wieloskładnikowych, a takimi są przerabialne plastycznie stopy aluminium utwardzane wydzieleniowo, jak już wspomniano, tworzą się określone fazy międzymetaliczne, których skład chemiczny i ilość są funkcją składu chemicznego stopu, a które również wykazują zmienną rozpuszczalność w tworzącym osnowę stopu roztworze stałym.

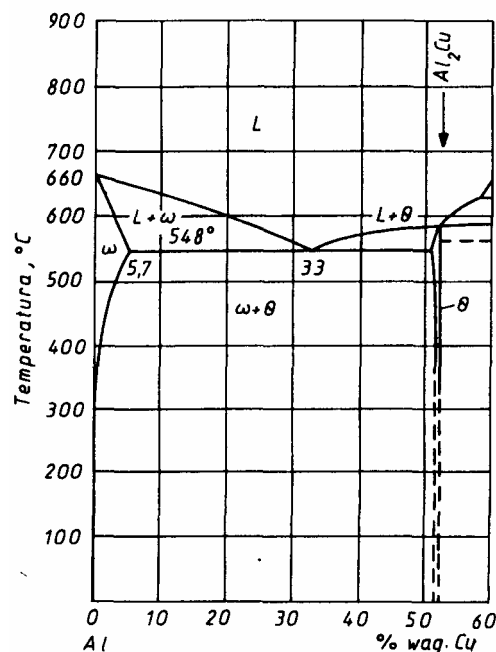
Najstarszymi stopami aluminium, mającymi zresztą do dziś szerokie zastosowanie przede wszystkim w lotnictwie, są duraly (nazwa *duraluminium* lub krótko **dural** oznacza „twarde aluminium”, z francuskiego *dur* — twardy). Rozróżnia się dwa rodzaje durali: bezcynkowe, których skład chemiczny zawiera się w granicach:  $1 \div 5,2\%$  Cu,  $0,4 \div 1,8\%$  Mg,  $0,3 \div 1,0\%$  Mn, max  $0,7\%$  Si, max  $0,5\%$  Fe max  $0,5\%$  Zn, oraz duraly zawierające cynk, o składzie:  $1,4 \div 2,0\%$  Cu,  $5 \div 2,8\%$  Mg,  $0,2 \div 0,9\%$  Mn,  $4,0 \div 8,0\%$  Zn, max  $0,5\%$  Si, max  $0,5\%$  Fe, ewentualnie kilka dziesiątych procentu chromu. Do pierwszej grupy należą stopy PA6, PA7, do drugiej - stop PA9. Do durali bezcynkowych należą również stopy PA21, P23, PA24 i PA25.

W duralach bezcynkowych głównymi dodatkami stopowymi umacniającymi są miedź i magnez. Mangan dodawany jest w celu polepszenia odporności na korozję, pozostałe pierwiastki są nieuchronnymi zanieczyszczeniami.

W stanie wyżarzonym, tj. w stanie zbliżonym do równowagi fazowej, struktura durali składa się z roztworu stałego i wydzielen różnych faz międzymetalicznych (rys. 9.7), w stanie przesyconym - z roztworu stałego na osnowie aluminium i nie rozpuszczonych związków żelaza.



Rys. 9.7. Mikrostruktura duralu (PA29) w stanie wyżarzonym. Widoczne duże kryształy roztworu stałego bogatego w aluminium oraz ciemne wydzielения międzymetalicznych faz umacniających ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ,  $\text{AlCuMg}$ ,  $\text{Al}_2\text{CuMg}$ ,  $\text{Mg}_5\text{Cu}$  i in.). Traw. odczynnikiem o składzie: 1 ml HF (30%) + 2,5 ml  $\text{HNO}_3$  + 1,5 ml  $\text{HCl}$  + 95 ml  $\text{H}_2\text{O}$  Powiększ. 200x



Rys. 8.6. Część układu równowagi miedź-cyna od strony miedzi

Duraly zawierające cynk są najbardziej wytrzymałymi stopami aluminium (po utwardzeniu dyspersyjnym  $R_m$  osiąga wartość do 600 MPa), wykazują jednak mniejszą podatność do przeróbki plastycznej i nieco obniżoną odporność na korozję naprężeniową.

Blachy zabezpiecza się przed korozją za pomocą platerowania specjalnym stopem (Al+Zn), co jednak powoduje zmniejszenie ogólnej ich wytrzymałości, tym większe, im większy procent przekroju blachy stanowi warstwa platerowana (o stosunkowo małej wytrzymałości). Platerowanie jako ochronę przed działaniem środowisk korodujących stosuje się zresztą również często i dla durali bezcynkowych. W tym przypadku platerowanie wykonuje się czystym aluminium, przy czym grubość warstwy ochronnej wynosi  $4 \div 8\%$  grubości blachy (odkuwki, pręty, rury, druty i kształtowniki zabezpiecza się przed korozją innymi metodami).

Charakterystykę i zastosowanie znormalizowanych stopów aluminium do przeróbki plastycznej podano w tabl. 9.4.

**Charakterystyka i zastosowanie stopów aluminium do przeróbki plastycznej (wg PN-79/H-88026)**

Cecha stopu	Wyroby*	Własności technologiczne**					Zastosowanie
		podatność			Odporność na korozję	spawalność	
		do przeróbki plastycznej	do polerowania	do wytwarzania anodowych powłok tlenkowych			
PA43	B, T, D Pr, R, K, Ok	5	5	5	4	4	w przemyśle chemicznym i spożywczym, elementy dekoracyjne, części głęboko tłoczone, odkuwki matrycowe
PA2	B, Pr, R, Rk, D, K	5	5	5	5	4	średnio obciążone elementy konstrukcji lotniczych, okrętowych i in., przemysł spożywczy i chemiczny, konstrukcje budowlane
PA11	B, Pr, R, D, K	5	5	3	5	4	elementy konstrukcyjne i nadbudówki okrętów, elementy konstrukcji lotniczych, przemysł spożywczy i chemiczny
PA13	B, Pr, R, D, K	4	3	3	5	4	obciążone konstrukcje okrętowe, transport, przemysł chemiczny
PA20	Pf, R, K, D	4	3	3	4	4	
PA1	B, T, D Pr, R, K	5	-		4	5	w przemyśle spożywczym i chemicznym, spawane zbiorniki do cieczy i gazów
PA38	Pr, R, D, K	5	5	3	4	-	elementy dekoracyjne w budownictwie i meblarstwie
PA4	B, Pr, R, D, K, Ok	5	5	3	4***	4	średnio obciążone elementy konstrukcji lotniczych i pojazdów mechanicznych, meble, ozdoby, części głęboko tłoczone, odkuwki matrycowe
PA45	B, Pr, R, D, K	5	5	5	4***	4	budownictwo, elementy dekoracyjne i konstrukcyjne
PA10	B, Pr, K R, D, Ok	5	5	5	4***	4	jak stopu PA4
PA6	B, Bpl, Pr, R,	4	-	-			w transporcie konstrukcje lotnicze, pojazdy mechaniczne konstrukcje budowlane
PA7	B, Bpl, Pr, R, D, K, Ok	4	-	-	3***	-	silnie obciążone elementy konstrukcji lotniczych i pojazdów mechanicznych, w transporcie, części maszyn, konstrukcje budowlane
PA21 PA23 PA24 PA25	D	4	-	-	-	-	nity lotnicze
PA29 PA30	Pr, Ok	4					konstrukcje lotnicze, części pracujące w temperaturze 200 do 300°C
PA31	Pr, Ok	4	-	-	-	-	konstrukcje lotnicze, odkuwki o skomplikowanych kształtach
PA33	Ok	4	-	-	-	-	konstrukcje lotnicze, odkuwki matrycowe
PA9	Bpl, Pr, K, Ok	4	-	-	3	-	bardzo silnie obciążone elementy konstrukcji lotniczych, środków transportu i maszyn
PA47	B, Pr, K	3	-	3	4	4	silnie obciążone spawane konstrukcje nośne, przemysł okrętowy, pojazdy mechaniczne, pawilony wystawowe, sprzęt sportowy
PA15	B, T	5	-	-	4	4	elementy pojazdów mechanicznych, urządzenia przemysłu spożywczego i chemicznego, elementy konstrukcji budowlanych

B - blachy, Bpl - blachy platerowane (stopy PA6 i PA7 - aluminium, stop PA9 stopem AlZn1) K - kształtowniki, Ok - odkuwki \*\* 5 - bardzo dobra, 4 - dobra, 3 - dostateczna \*\*\* Po utwardzaniu dyspersyjnym



## Stopy aluminium-lit

Najnowszą generacją stopów aluminium są stopy z litem, jako głównym składnikiem stopowym. Wykorzystanie litu do tego celu od dawna przyciągało uwagę metaloznawców, głównie jako możliwość uzyskania stopów o gęstości znacznie mniejszej niż gęstość metalu-bazy. Sukces osiągnięto w ostatnich latach.

Lit; jest najlżejszym metalem. Jego gęstość w temperaturze 20°C wynosi 0,536 g/cm<sup>3</sup>. Każdy procent litu wprowadzony do aluminium obniża gęstość stopu o ok. 0,1 g/cm<sup>3</sup>, co pozwala na uzyskanie stopów o dość wysokim stosunku wytrzymałości do gęstości. Ponadto stopy Al-Li cechuje wyższy moduł sztywności, niż konwencjonalne. Te właściwości powodują, że zainteresowanie stopami aluminium-lit stale rośnie.

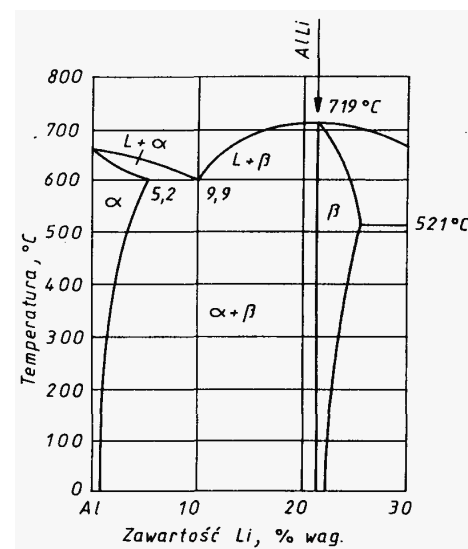
Optymalne połączenie wytrzymałości i plastyczności mają stopy podwójne zawierające 2,0-2,5% Li, po obróbce cieplnej składającej się z przesycania z temperatury 580°C i starzenia w temperaturze 130°C przez 48 godzin. Ich wytrzymałość na rozciąganie wynosi wówczas około 160 MPa, granica plastyczności 100 MPa, a wydłużenie 14%.

Zastosowanie obróbki plastycznej na zimno po przesycaniu, a przed starzeniem, powoduje wzrost wskaźników wytrzymałościowych, ale spadek plastyczności. Podobnie dzieje się przy zwiększaniu zawartości litu.

Zgodnie z układem równowagi (rys. 9.8), struktura stopów podwójnych aluminium-lit do zawartości 5,2% Li składa się z kryształów  $\alpha$  roztworu stałego granicznego litu w aluminium i wtórnych kryształów  $\beta$  roztworu na podstawie fazy międzymetalicznej AlLi.

Jak stwierdzono, zawartość litu do 5,2% nie wpływa praktycznie na odporność korozyjną stopów. Większa zawartość litu powoduje jednak spadek tej odporności, co wiąże się z pojawieniem się w strukturze eutektyki  $\alpha + \beta$ . Szczególnie interesujące są stopy zawierające 2-3% Li i do 5% Mg. Ich granica plastyczności po obróbce cieplnej osiąga 400 MPa. Wadą, podobnie jak wszystkich stopów aluminium-lit, jest wrażliwość na naprężenia zmienne.

Przewiduje się, że stopy aluminium z litem znajdą zastosowanie w budowie samolotów, przede wszystkim w postaci cienkich blach na powłoki skrzydeł i kadłuba.



Rys. 9.8. Fragment układu równowagi aluminium-lit od strony aluminium

## 9.3. Obróbka cieplna stopów aluminium

### 9.3.1. Przesycanie i starzenie stopów Al

Obróbka cieplna stopów aluminium, mająca na celu przede wszystkim podwyższenie ich wytrzymałości, polega na utwardzaniu dyspersyjnym, tj. na kolejnym przeprowadzeniu operacji przesycania roztworu stałego i starzenia.

Podstawowym warunkiem, na którym opiera się proces utwardzania wydzieleniowego stopów, jest zmniejszanie się granicznej rozpuszczalności składników stopowych w stanie stałym wraz z obniżaniem się temperatury.

Typowym przykładem układu równowagi faz, który może służyć jako model u wyjaśnienia procesów zachodzących podczas obróbki cieplnej stopów Al, jest układ Al-Cu, którego fragment widoczny jest na rys. 9.9. Układ Al-Cu, a właściwie jest część odpowiadająca układowi równowagi Al i fazy międzymetalicznej  $\theta$  o składzie bardzo bliskim Al<sub>2</sub>Cu, przedstawiono na rys. 9.6.

Na rysunku 9.9 widać, że maksymalna rozpuszczalność miedzi w temperaturze 548°C wynosi około 5,7%, natomiast w temperaturze pokojowej jest znikoma.

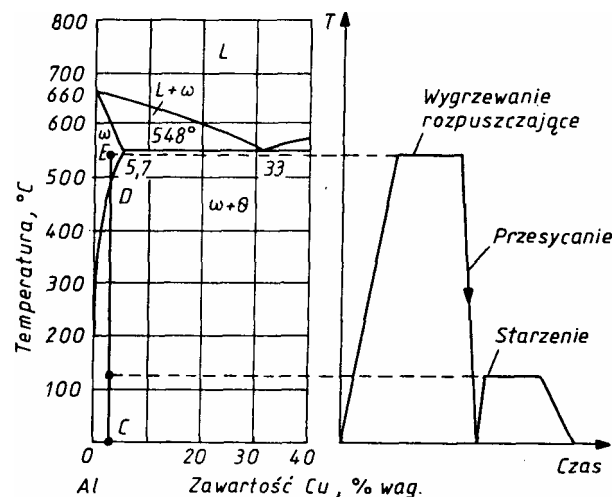
Rozpatrzmy na przykład stop o składzie C (rys. 9.9) o zawartości ok. 4% Cu. W stanie równowagi w temperaturze pokojowej składa się on z dwóch faz: kryształów roztworu stałego ( $\alpha$ ) stanowiącego ośnowę, i kryształów fazy międzymetalicznej  $\theta$ . Nagrzanie tego stopu do

temperatury  $E$  (powyżej punktu  $D$ ) spowoduje, że będzie on jednorodnym roztworem stałym  $\omega$ , gdyż kryształ fazy  $\theta$  ulegną rozpuszczeniu.

Jeżeli stop ten zostanie z kolei szybko ochłodzony od tej temperatury, wówczas faza  $\theta$  nie zdąży się wydzielić i otrzymamy roztwór stały przesycony. Stan taki jest nietrwały i jeżeli stop będzie starzony, czyli wygrzewany w nieco podwyższonej temperaturze (rys. 9.9), to zaczną w nim zachodzić zmiany, które poprzez szereg studiów pośrednich doprowadzą w końcowym wyniku do wydzielenia się fazy  $\theta$ , czyli do ustalenia się stanu równowagi.

Jednak jeżeli temperatura starzenia nie jest dostatecznie wysoka, a czas starzenia nie jest zbyt długi, zmiany zachodzące w przesyconym stopie nie przebiegają do końca, a proces starzenia ulega zatrzymaniu na pewnym stadium pośrednim i nie dochodzi do wydzielenia się fazy  $\theta$ .

Starzenie może zachodzić już w temperaturze pokojowej i wówczas nosi nazwę **starzenia naturalnego**, jeśli zaś odbywa się wskutek nagrzania stopu do określonej temperatury, nosi nazwę **starzenia przyspieszonego**.

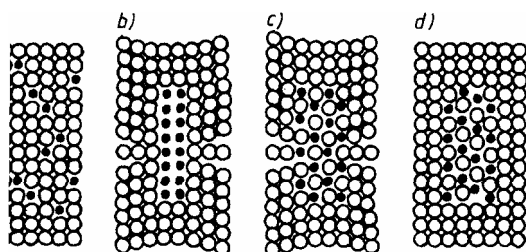


Rys. 9.9. Fragment układu równowagi Al-Cu oraz schemat przebiegu obróbki cieplnej polegającej na przesycaeniu i starzeniu

### 9.3.2. Procesy zachodzące podczas starzenia

W początkowym okresie procesu starzenia, nazywanym pierwszym stadium starzenia, atomy rozpuszczonego składnika (np. miedzi) rozmieszczone przypadkowo w przesyconym roztworze stałym (rys. 9.10a) skupiają się w określonych miejscach sieci krystalicznej (rys. 9.10b). W wyniku tego procesu powstają wewnątrz kryształu submikroskopowe strefy o dużej dyspersji o zwiększonej zawartości rozpuszczonego składnika, zwane strefami Guiniera-Prestona lub w skrócie - strefami G-P (rys. 9.10).

W stopach Al-Cu strefy G-P są skupieniami atomów miedzi o kształcie podobnym do płytek, które są ułożone wzdłuż płaszczyzn  $\{100\}$ . Grubość tych płytek jest rzędu zaledwie kilku odstępów międzyatomowych, a średnica ok. 100 Å. Ich obecność można wykryć metodą małokątowego rozpraszania promieni X lub za pomocą mikroskopu elektronowego. Tworzenie stref G-P powoduje powstawanie m.in. dużych naprężeń własnych w kryształach oraz rozdrobnienie bloków mozaiki. Obecność stref G-P o dużej dyspersji oraz związane z nimi zniekształcenia sieci krystalicznej, cznie utrudniają ruch dyslokacji, co w efekcie objawia się wzrostem twardości wytrzymałości stopu.

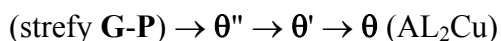


Rys. 9.10. Schemat zmian zachodzących w sieci przesyconego stopu AlCu4: a) rozmieszczenie atomów Cu (czarne kółka) po przesycaeniu, b) powstawanie stref G-P, c) tworzenie się koherentnych wydzieleni  $\theta''$  i  $\theta'$ , d) wydzielenia fazy  $\theta$  ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ )

Następne stadium stanowią koherentne<sup>1)</sup> wydzielenia pośrednie oznaczane symbolem  $\theta''$  (rys. 9.10c).

Wydzielenia te o maksymalnej grubości ok. 100 Å i średnicy ok. 1500 Å mają strukturę tetragonalną, której parametry  $a$  i  $b$  są zgodne z parametrem komórki elementarnej Al, natomiast parametr  $c$  jest znacznie większy. Wydzielenia te również powodują umocnienie starzonego stopu.

Kolejna faza pośrednia  $\theta'$  jest także tetragonalną, ale o innym parametrze  $c$  aniżeli faza  $\theta''$ . Tworzenie się wydzieliń  $\theta'$  powoduje już spadek twardości stopu. Faza  $\theta$  ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ) ma również strukturę tetragonalną, ale nie jest już koherentna z siecią osnowy. Jej tworzenie się zawsze prowadzi do spadku twardości stopu, poważnie zanikają naprężenia związane z koherencją (rys. 9.10d). Kolejne przeobrażenia struktury wydzieliń w stopach Al-Cu zachodzące w czasie starzenia można więc przedstawić następującym szeregiem:



Wszystkie powyższe stadia występują wówczas, gdy zawartość miedzi w stopie stosunkowo duża (ok. 4,5%), a temperatura starzenia niezbyt wysoka (do ok.  $190^\circ\text{C}$ ). Jeżeli starzenie odbywa się w wyższych temperaturach (np. ok.  $190^\circ\text{C}$ ) niektóre stadia pośrednie mogą nie wystąpić, co uwiadcza się w przebiegu zmiany twardości podczas starzenia.

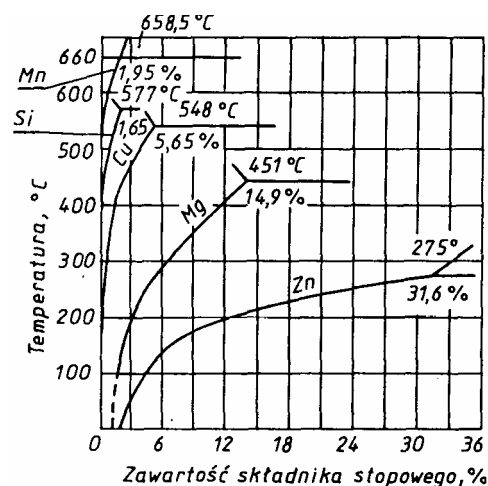
W stopach Al-Cu starzonych naturalnie, tj. w temperaturze pokojowej, występuje tylko pierwsze i drugie stadium starzenia, tj. utworzenie się stref G-P oraz koherentnej fazy  $\theta''$ . Dalsze stadia starzenia zachodzą w temperaturze wyższej od temperatury otoczenia.

Stopień utwardzenia stopu jest związany z krytyczną dyspersją stref G-P i koherentnych wydzieliń. Jeżeli w danej temperaturze proces starzenia ulegnie zbyt niemu przedłużeniu, następuje koagulacja i wzrost wielkości wydzieliń. Małe wydzielenia ulegają wtórnemu rozpuszczeniu, a ich kosztem rosną wydzielenia większe, których dyspersja jest mniejsza. Powoduje to zmniejszenie twardości i spadek umocnienia stopu, o którym mówimy wówczas, że jest przestarzony.

Składnikami konstrukcyjnych stopów aluminium, które mają techniczne znaczenie, są, jak już wspomniano poprzednio, takie pierwiastki jak Cu, Si, Mg, Mn, Zn. Metale te tworzą graniczne roztwory stałe w Al, charakteryzujące się spadkiem rozpuszczalności w stanie stałym wraz z obniżaniem się temperatury (rys. 9.11). Stopy te można więc umacniać, poddając je obróbce cieplnej polegającej na przesycaniu i starzeniu.

Oprócz stopów podwójnych również stopy potrójne i poczwórne na bazie Al można umacniać dyspersyjnie, przy czym obróbka cieplna takich stopów wieloskładnikowych jest z reguły bardziej skuteczna, aniżeli stopów podwójnych. Jako przykład można tu wymienić stopy: Al-Mg-Si, Al-Cu-Mg, Al-Zn-Mg.

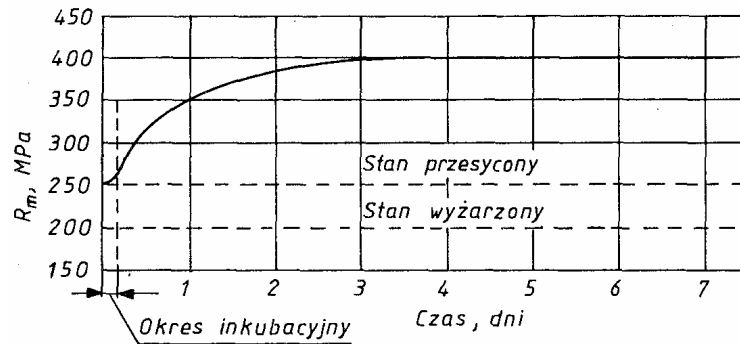
W przypadku wieloskładnikowych stopów Al zamiast fazy  $\theta$  ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ) tworzą się inne fazy międzymetaliczne, które spełniają analogiczną rolę. W stopach układu Al-Mg-Si tworzy się np. faza  $\beta$  ( $\text{Mg}_2\text{Si}$ ), w stopach Al-Cu-Mg — faza  $\delta$  ( $\text{Al}_2\text{CuMg}$ ), a w stopach Al-Zn-Mg — faza  $\text{M}$  ( $\text{Mg}_2\text{Zn}$ ).



Rys. 9.11. Krzywe granicznej rozpuszczalności poszczególnych składników stopowych w aluminium w stanie stałym

### 9.3.3. Zmiany własności mechanicznych stopów Al zachodzące pod wpływem obróbki cieplnej

W stanie wyżarzonym stop aluminium zawierający ok. 4% Cu ma wytrzymałość na rozciąganie  $R_m \approx 200 \text{ MPa}$ . Bezpośrednio po przesycaniu, tj. gdy zaraz po tej operacji następuje próba rozciągania, wytrzymałość jest nieco większa i w przybliżeniu wynosi  $250 \text{ MPa}$  (rys. 9.12). Szybkie chłodzenie po wygrzewaniu rozpuszczającym powoduje pewne niewielkie zmiany własności mechanicznych, przede wszystkim na skutek tego, że atomy składnika rozpuszczonego (tj. miedzi) oraz defekty punktowe znajdują się w osnowie w nadmiarze w stosunku do stanu równowagi w temperaturze pokojowej.



Rys. 9.12. Zmiana wytrzymałości stopu AlCu4 podczas starzenia naturalnego

Natomiast starzenie przesyconego stopu powoduje znaczne zmiany własności mechanicznych. Wytrzymałość na rozciąganie znacznie się zwiększa i dla stopu AlCu4 osiąga wartość ok. 400 MPa, a więc wzrasta prawie dwukrotnie, natomiast własności plastyczne (wydłużenie i przewężenie) oraz udurowienie maleją. Maksymalna wytrzymałość stop ten uzyskuje po starzeniu naturalnym (tj. w temperaturze 3°C) po upływie 4 ÷ 5 dni od chwili przesykania.

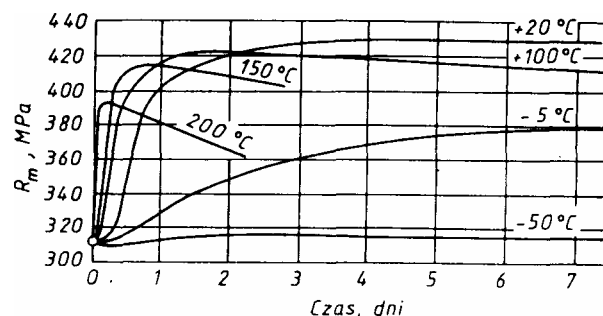
Typowy przebieg krzywej obrazującej zmianę wytrzymałości stopu Al-Cu podczas starzenia naturalnego pokazano na rys. 9.12.

W początkowym stadium starzenia istnieje okres inkubacyjny, w którym nie stwierdza się jeszcze wzrostu wytrzymałości. Dla procesów technologicznych okres ten ma duże znaczenie, ponieważ stop wykazuje w tym okresie dużą plastyczność, co umożliwia poddawanie przedmiotów przesykanych różnym operacjom technologicznym połączonym z odkształcaniem (zakuwanie nitów, gięcie, tłoczenie itp.). Długość okresu inkubacyjnego jest różna dla stopów aluminium o różnym składzie chemicznym i zależy od temperatury, w której stop jest starzony. Dla stopów Al-Cu okres ten w temperaturze pokojowej wynosi ok. 2 ÷ 3 godzin.

Szybkość starzenia i umocnienie stopów zależy w dużym stopniu od temperatury. Wykres widoczny na rys. 9.13 przedstawia zależność wytrzymałości na rozciąganie duralu, tj. stopu Al-Mg-Cu (o zawartości około 4% Cu i 1% Mg), od czasu starzenia w różnych temperaturach w zakresie 50 ÷ 200°C.

W niskich temperaturach (-5°, -50°C) zbyt małe strefy G-P i zbyt mała ich ilość nie daje dostatecznego umocnienia stopu.

W temperaturze zbyt wysokiej (+200°C) powstają już wydzielienia fazy  $\theta$ , a po dłuższym przetrzymywaniu w tej temperaturze następuje ich koagulacja i wytrzymałość stopu spada. Na rysunku 9.13 widać, że umocnienie stopu do 420 MPa można osiągnąć po około 24 godzinach starzenia w temperaturze 100°C, stosując jednak starzenie naturalne można po dłuższym okresie czasu uzyskać większe umocnienie.



Rys. 9.13. Krzywe starzenia duralu w różnych temperaturach

Stan stopu osiągnięty w wyniku starzenia naturalnego nie jest trwały. Jeśli stop tak umocniony zostanie nagrzwany do temperatury  $200 \div 250^{\circ}\text{C}$  i wytrzymaany przez krótki okres czasu ( $2 \div 3$  min) w tej temperaturze, to umocnienie zaniknie własności stopu będą odpowiadały tym, jakie stop miał w stanie świeżo przesyconym, przy czym stop zyskuje ponownie zdolność do starzenia naturalnego. Zjawisko to nazywa się **nawrotem**. Przyczyną nawrotu jest rozpuszczanie się nietrwałych stref G-P o małych rozmiarach i powrót do struktury pierwotnie przesyconego roztworu stałego o równomiernym rozłożeniu atomów rozpuszczonych. Po ostudzeniu stop może być powtórnie starzony i będzie ulegał umocnieniu.

### 9.3. 4. Wyżarzanie stopów aluminium

Stopy aluminium można poddawać następującym rodzajom wyżarzania:

- wyżarzaniu ujednorodniającemu,
- wyżarzaniu zmiękczającemu,
- wyżarzaniu rekrystalizującemu,
- wyżarzaniu odprężającemu.

**Wyżarzanie ujednorodniające** przeprowadza się głównie w celu ujednorodnienia struktury, zwłaszcza odlewów. Polega ono na nagrzwaniu stopu do temperatury, w której ma on strukturę roztworu stałego, wygrzaniu w tej temperaturze przez dłuższy okres czasu ( $2 \div 12$  godzin) i następnie powolnym chłodzeniu.

**Wyżarzanie zmiękczające** ma na celu zmniejszenie twardości i polepszenie plastyczności stopu poprzez koagulację wydzielonych faz. Przeprowadza się je w zakresie temperatur leżących poniżej krzywej granicznej rozpuszczalności. W praktyce stopy aluminium w zależności od składu wyżarza się w temperaturze  $320 \div 400^{\circ}\text{C}$  przez  $2 \div 3$  godziny. Stopy wyżarzone zmiękczająco mają niższą twardość i wytrzymałość niż stopy przesycone. Wysoka plastyczność stopów uzyskana w wyniku wyżarzania ułatwia ich walcowanie, kucie i inne rodzaje przeróbki plastycznej na zimno.

**Wyżarzanie rekrystalizujące** przeprowadza się w celu usunięcia niektórych skutków zgniotu zwykle w temperaturze nieco wyższej od temperatury rekrystalizacji ( $300 \div 400^{\circ}\text{C}$ ). Wyżarzanie to przeprowadza się jako zabieg międzyoperacyjny w czasie obróbki plastycznej na zimno lub jako zabieg końcowy, należy jednak pamiętać, że w niektórych przypadkach może ono spowodować nadmierny rozrost ziarn, np. gdy nastąpił zgniot krytyczny lub gdy temperatura wyżarzania była zbyt wysoka, względnie gdy czas wyżarzania był zbyt długi.

**Wyżarzanie odprężające** ma na celu usunięcie naprężeń własnych, zwłaszcza w odlewach kokilowych. Temperatura wyżarzania wynosi, zależnie od gatunku stopu,  $200 \div 300^{\circ}\text{C}$ . Po wyżarzaniu stosowane jest powolne chłodzenie.

## 10. Magnez i jego stopy

Ze względu na swoją gęstość ( $1,74 \text{ g/cm}^3$ ) magnez jest zaliczany do najlżejszych metali. Temperatura topnienia czystego magnezu wynosi  $650^{\circ}\text{C}$ , temperatura topnienia stopów magnezu  $460 \div 650^{\circ}\text{C}$ , w zależności od ilości i rodzaju składników stopowych.

Magnez jest metalem bardzo aktywnym chemicznie i podobnie jak aluminium, łatwo łączy się z tlenem, tworząc na powierzchni warstewkę tlenku MgO. Warstewka ta jest jednak mało szczelna i nie chroni metalu przed korozją. Z tego powodu magnez i jego stopy są na ogół nieodporne na korozję (wyjątek stanowi atmosfera suchego powietrza). W temperaturze  $600 \div 650^{\circ}\text{C}$  magnez zapala się i płonie osłepiająco białym płomieniem, co wywołuje konieczność stosowania specjalnych środków zabezpieczających przy jego topieniu i odlewaniu.

Czysty magnez ma niewielką wytrzymałość i plastyczność, np. w postaci lanej  $R_m = 78 \div 120 \text{ MPa}$ ,  $A_5 = 4 \div 6$  w postaci walcowanej  $R_m = 160 \div 180 \text{ MPa}$ ,  $A_5 = 5 \div 6\%$ . W związku z tym magnez nie znajduje zastosowania jako materiał konstrukcyjny. Wykorzystywany jest on natomiast w pirotechnice (do produkcji rakiet sygnalizacyjnych i lotniczych bomb zapalających), w przemyśle chemicznym, w energetyce jądrowej (jako ciekły nośnik ciepła w niektórych

typach reaktorów) oraz w metalurgii jako odtleniacz. W postaci stopów z miedzią i niklem używany jest także jako modyfikator żeliw.

W Polsce magnez otrzymuje się przez redukcję termiczną tlenku magnezu dolomitu. Zgodnie z PN-79/H-82161 produkowane są dwa gatunki magnezu: Mg 99,95 (zawierający 99,95% Mg, reszta to Al, Zn, Fe, Si, Cu i inne) i Mg 99,9 (zawierający 99,9% Mg). Pierwszy jest przeznaczony dla przemysłu chemicznego i celów specjalnych, drugi - do produkcji stopów magnezu i stopów z magnezem.

Znacznie szersze zastosowanie przemysłowe znajdują stopy magnezu, które często osiągają wytrzymałość  $R_m = 300 \div 340$  MPa. Głównymi składnikami tych stopów obok magnezu są:

- a) aluminium (do 11%), które podwyższa własności wytrzymałościowe i twardość, a w stopach odlewniczych polepsza leżność i zmniejsza skurcz; wzrost zawartości aluminium w stopie wywołuje jednak zwiększenie kruchości na gorąco;
- b) cynk (do 7%) polepszający zarówno własności wytrzymałościowe, jak i plastyczne;
- c) mangan zwiększający odporność na korozję i wywołujący rozdrobnienie ziarna; w stopach nie zawierających aluminium zawartość manganu dochodzi do 5%, w stopach z aluminium, które zmniejsza rozpuszczalność manganu w magnezie, wynosi kilka dziesiątych procentu;
- d) cyrkon (do 1%) polepszający własności mechaniczne i obrabialność stopów wywołuje rozdrobnienie ziarna);
- e) cer, tor i metale ziem rzadkich (lantan, neodym, praeodym) polepszające własności w temperaturach podwyższonych. Spotyka się również stopy magnezu zawierające takie dodatki stopowe, jak: krzem, wapń, kadm i nikiel, przy czym zawartość ich zwykle nie przekracza 1%. Inne pierwiastki występują w stopach magnezu w nieznacznych ilościach i poza berylem dodawanym w celu zmniejszenia skłonności magnezu do zapalania się podczas odlewania, pochodzenie ich jest przypadkowe.

Osobną, najmlodsza grupę stopów magnezu stanowią stopy z litem (zawierające do kilkunastu % Li), których gęstość ( $1,35 \div 1,62$  g/cm<sup>3</sup>) jest znacznie mniejsza niż pozostałych stopów magnezu (ok. 1,80 g/cm<sup>3</sup>).

Ogólnie stopy magnezu dzielą się na odlewnicze i do przeróbki plastycznej. W obu tych grupach podstawowymi typami są podwójne stopy magnez-mangan oraz wieloskładnikowe stopy magnez-aluminium-cynk-mangan i magnez-cynk-cyrkon. W krajach wysoko uprzemysłowionych (WNP, USA) na bazie tych podstawowych typów stopów opracowano i wprowadzono do przemysłu wiele stopów pochodnych, zawierających dodatkowo cer, tor, lantan, neodym i inne, a więc pierwiastki powodujące wyraźny wzrost własności mechanicznych w temperaturach podwyższonych. Skład chemiczny krajowych stopów magnezu podano w tabl. 9.1.

Stopy magnezu, podobnie jak większość stopów aluminium, można obrabiać cieplnie (przesycać i starzyć), gdyż rozpuszczalność głównych składników stopowych (aluminium, cynku i manganu) w magnezie jest ograniczona i zmniejsza się z obniżeniem temperatury. Obróbka ta jednak tylko w niewielkim stopniu polepsza własności mechaniczne stopów i rzadko jest stosowana. Wyjątkiem są stopy odlewnicze, zawierające powyżej 6% aluminium, które po obróbce cieplnej mają wytrzymałość o 40 ÷ 50% wyższą.

Na przykład, stop GA8 w stanie surowym ma wytrzymałość na rozciąganie 150 MPa. Po przesyceniu w temperaturze 415°C (w czasie 20h, chłodzenie na powietrzu) w starzeniu w temperaturze 175°C (w czasie 16 h) jego wytrzymałość wzrasta do 230 MPa.

Z reguły natomiast odlewy ze stopów magnezu poddaje się wyżarzaniu odprężającemu w temperaturze 200 ÷ 250°C.

Zastosowanie stopów magnezu zależy od ich składu chemicznego i własności. Na przykład stopy odlewnicze przeznaczone są na: GA3 - korpusy pomp i armatury, GA6 - odlewy części lotniczych i samochodowych, obudowy przyrządów aparatów, GA8 - silnie obciążone części lotnicze, części aparatów fotograficznych maszyn do pisania, GRE3 - skomplikowane odlewy pracujące w temp. do 250°C; stopy przerabialne plastycznie; GA6 - na obciążone elementy konstrukcji lotniczych, poszycia samolotów i śmigłowców itd. Dokładne własności i główne i zastosowania wszystkich krajowych stopów magnezu podają odpowiednie Polskie Normy.

Warto dodać, że zakres stosowania stopów magnezu jako tworzywa konstrukcyjno w lotnictwie, kosmonautyce, budowie raket i energetyce jądrowej, w przemyśle światowym stale wzrasta. Coraz szerzej stopy magnezu stosuje się w przemyśle elektronicznym i elektrotechnicznym, poligraficznym, samochodowym, transporcie kolejowym itp.

Tablica 9.1

### Skład chemiczny krajowych stopów magnezu

Cecha stopu	Rodzaj stopu	Skład chemiczny, % (reszta magnez)					
		Al	Zn	Mn	Zr	inne	zanieczyszczenia ogółem, max
GA8*	odlewniczy	7,5÷ 9,0	0,2÷ 0,8	0,15 ÷ 0,5	-	-	0,5
GA10		9,0÷ 10,2	0,6÷ 1,2	0,1÷ 0,5	-	-	0,5
GZ5		-	4,0÷ 5,0	-	0,6÷ 1,1	-	0,2
GZ6		-	5,5÷ 6,6	-	0,7÷ 1,1	0,2÷ 0,8Cd	0,2
GN3		-	0,1÷ 0,7	-	0,4÷ 1,0	2,2÷ 2,8Nd	0,2
GRE3		-	0,2÷ 0,7	-	0,4÷ 1,0	2,5÷ 4,0RE*	0,2
GM	do przeróbki plastycznej	-	-	1,3÷ 2,5	-	-	0,2
GA3		3,0÷ 4,0	0,2÷ 0,8	0,15÷ 0,5	-	-	0,5
GA6		5,5÷ 7,0	0,5÷ 1,5	0,15÷ 0,5	—	-	0,7
GA5		5,0÷ 7,0	2,0÷ 3,0	0,2÷ 0,5	-	-	0,7
GA8		7,8÷ 9,2	0,2÷ 0,8	0,15÷ 0,5	-	-	0,7
GZ3		-	2,5÷ 4,0	-	0,5÷ 0,9	-	0,5
GZ5		-	4,0÷ 5,5	-	0,5÷ 0,9	-	0,5
GME		-	-	1,5÷ 2,5	-	0,15÷0,35C	1,0

\* Norma zawiera jeszcze stop GA8A różniący się od stopu GA8 tylko dopuszczalną zawartością zanieczyszczeń, wynoszącą 0,13%.

\*\* RE — mieszanina pierwiastków ziem rzadkich, zawierająca min. 45% ceru.

## 11. Tytan i jego stopy

Tytan jest metalem o dużej wytrzymałości, zarówno w temperaturze otoczenia, jak i temperaturach podwyższonych, stosunkowo małej gęstości i dużej odporności na korozję w powietrzu, wodzie morskiej i wielu środowiskach agresywnych.

Tytan występuje w dwóch odmianach alotropowych  $\alpha$  i  $\beta$ . Odmiana  $\alpha$  ( $\text{Ti}_\alpha$ ) istniejąca do temperatury 882°C krystalizuje w sieci heksagonalnej zwartej, natomiast odmiana  $\beta$  ( $\text{Ti}_\beta$ ) istniejąca powyżej temperatury 882°C aż do temperatury topnienia (1668°C) krystalizuje w sieci regularnej przestrzennie centrowanej.

W temperaturze otoczenia czysty tytan ma kolor srebrzysty i przypomina wyglądem stal nierdzewną lub nikiel. Gęstość tytanu  $\alpha$  w temperaturze 20°C wynosi 4,507 g/cm<sup>3</sup>, tytanu  $\beta$  w temperaturze 900°C - 4,32 g/cm<sup>3</sup>. Tytan jest metalem paramagnetycznym.

Własności mechaniczne tytanu zależą przede wszystkim od jego czystości, a ta z kolei zarówno od rodzaju procesu metalurgicznego przerobu rudy tytanowej (proces jodkowy, proces Krolla, elektroliza), jak i od metody przerobu otrzymanych m procesie półwyrobów (topienie gąbki tytanowej, spiekanie proszku). Zwiększenie ilości zanieczyszczeń w tytanie zawsze prowadzi do podwyższenia jego wytrzymałości i twardości, a obniżenia własności plastycznych, przy czym bardzo poważny wpływ wywierają nawet setne części procentu zanieczyszczeń.

W przemyśle praktycznie wykorzystuje się głównie tytan produkowaną metodą Krolla, zawierającą 99,8 ÷ 98,8% Ti. Taki tytan nosi nazwę tytanu technicznego.

Szczególnie cenną własnością tytanu jest jego wielka odporność na korozję chemiczną, dorównująca, a w wielu przypadkach przewyższająca odporność korozyjną austenitycznych stali chromowo-niklowych.

Istotną również cechą tytanu jest jego silne powinowactwo w stanie nagrzanym i ciekłym do gazów atmosferycznych (tlenu, azotu i wodoru), co powoduje, że we wszystkich prawie procesach technologicznych, w których tytan zostaje ogrzany do temperatury umożliwiającej dyfuzję wymienionych gazów, należy stosować atmosfery ochronne lub próżnię. Praktycznie tytan jest odporny na działanie atmosfery tlenowej tylko do temperatury 120°C, powyżej tej temperatury na powierzchni metalu tworzą się tlenki. Absorpcja i dyfuzja wodoru zaczynają się w temperaturze powyżej 150°C. Z powietrzem tytan reaguje w temperaturze powyżej 500°C, przy czym jego powierzchnia pokrywa się szczelną warstewką tlenków i azotków. Trzeba jednak podkreślić, że w miarę wzrostu temperatury chemiczna aktywność tytanu silnie wzrasta i w powietrzu tytan zapala się płomieniem w temperaturze 1200°C w czystym tlenie - już w temperaturze 610°C.

### 11.1. Tytan techniczny

Jak już wspomniano, tytan techniczny zależnie od gatunku zawiera 0,2-1,2% zanieczyszczeń, na które składają się przede wszystkim tlen, azot, węgiel, żelazo, wodór i krzem. Zanieczyszczenia te powodują istotne zmiany własności mechanicznych, wyrażające się we wzroście wytrzymałości na rozciąganie, granicy plastyczności oraz twardości, a zmniejszeniu wskaźników własności plastycznych. Na przykład, wytrzymałość na rozciąganie tytanu technicznego zawierającego 0,8% zanieczyszczeń wynosi ok. 400 MPa, a tytanu zawierającego 1% zanieczyszczeń — ok. 550 MPa.

Tytan techniczny jest produkowany w skali przemysłowej w postaci odlewów, blach cienkich i grubych, taśm, prętów prasowanych wypływowo i kutyh, rur, części tłoczonych i kutyh. Podlega obróbce plastycznej na zimno i na gorąco (w temp. 1000-750°C) oraz obróbce skrawaniem (ostre narzędzia, obfite chłodzenie), nie podlega natomiast obróbce cieplnej, a umacnia się go jedynie przez zgniot. Można go spawać łukowo w osłonie gazów szlachetnych (argonu lub helu) i elektrożużlowo, poza tym zgrzewać punktowo, liniowo i doczołowo oraz lutować lutami miękkimi i twardymi.

Tytan techniczny jest stosowany przede wszystkim w przemyśle lotniczym, zarówno na elementy silników, jak i kadłubów samolotów. Wykorzystuje się go także w przemyśle okrętowym (części silników, armatura, pompy do wody morskiej), chemicznym (aparatura), w protetyce stomatologicznej i w chirurgii kostnej (nie jest toksyczny dla organizmu ludzkiego) itd. Maksymalna temperatura pracy nie może przekraczać 300 ÷ 350°C.

### 11.2. Stopy tytanu

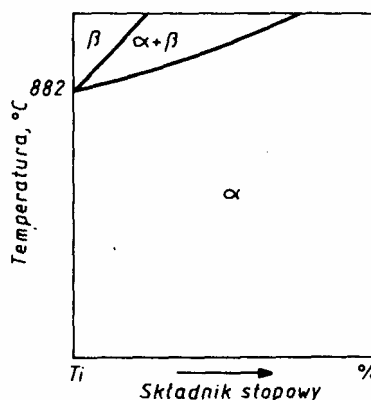
Wpływ pierwiastków stopowych na temperaturę przemiany alotropowej tytanu jest różny. Aluminium, tlen, azot i węgiel podwyższają temperaturę przemiany tym samym zwiększają obszar istnienia tytanu  $\alpha$ . Stąd często noszą one nazwę stabilizatorów fazy  $\alpha$ . Większość pozostałych pierwiastków stopowych (np. molibden, wanad, niob, tantal, chrom, mangan, żelazo, wodór) obniża temperaturę przemiany i rozszerza obszar istnienia tytanu  $\beta$ . Te pierwiastki noszą nazwę stabilizatorów fazy  $\beta$ . Osobną grupę stanowią pierwiastki, których wpływ na temperaturę przemiany alotropowej jest nieznaczny. Należą tu cyna, cyrkon, tor, hafn i inne. Te pierwiastki nazywa się zwykle neutralnymi.

Dwuskładnikowe układy równowagi faz tytanu z pierwiastkami wchodzącymi w skład stopów można podzielić na trzy główne typy, w zależności od wpływu pierwiastka stopowego na strukturę stopu w stanie równowagi.

Na rysunku 11.1 pokazano układ równowagi typu I, w którym pierwiastek stopowy rozszerza zakres istnienia roztworu stałego  $\alpha$  (międzywęzłowego w przypadku tlenu, azotu i węgla, różnowęzłowego w przypadku aluminium), stabilizując fazę  $\alpha$  w strukturze stopów. Jak widać,

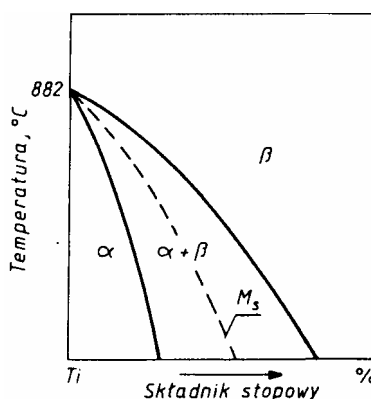


ze wzrostem zawartości pierwiastka stopowego granice obszaru dwufazowego  $\alpha + \beta$  przesuwają się w kierunku wyższych temperatur.



Rys. 11.1. Typ I układu równowagi tytan-pierwiastek stopowy (pierwiastek stopowy podwyższa temperaturę przemiany alotropowej)

Na rysunku 11.2 przedstawiono układ równowagi typu II, w którym pierwiastek stopowy rozszerza zakres istnienia roztworu stałego  $\beta$ , stabilizując w strukturze stopów fazę  $\beta$ . Tego typu układy równowagi występują dla molibdenu, wanadu, niobu i tantal, które znacznie lepiej rozpuszczają się w tytanie  $\beta$ , niż w tytanie  $\alpha$ , tworząc roztwory stałe różnowęzłowe. Przy bardzo małej zawartości tych pierwiastków w stopie, strukturą równowagi w temperaturze pokojowej będzie faza  $\alpha$ , przy dużej - faza  $\beta$ , przy zawartościach pośrednich - mieszanina faz  $\alpha + \beta$ . W tym ostatnim przypadku istnieje możliwość otrzymania w temperaturze pokojowej jednofazowej struktury  $\beta$  przez szybkie przechłodzenie stopu z temperatury istnienia obszaru trwałej fazy  $\beta$ , ale możliwość ta jest ograniczona występowaniem bezdyfuzyjnej przemiany typu martenzytycznego. W wyniku tej przemiany z przechłodzonej fazy  $\beta$  powstaje przesycona faza  $\alpha$ , oznaczana na ogół jako faza  $\alpha'$  i mająca budowę iglastą, podobną do martenzytu w stali, ale w przeciwieństwie do niego miękka i ciągliwa. Stanowi ona modyfikację fazy  $\alpha$  i krystalizuje również w sieci heksagonalnej zwartej, tylko o nieco innych parametrach.

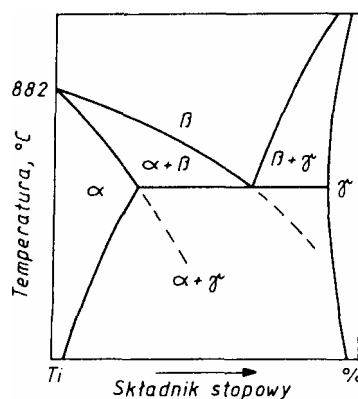


Rys. 11.2. Typ II układu równowagi tytan-pierwiastek stopowy (pierwiastek stopowy obniża temperaturę przemian alotropowej)

Temperaturę początku przemiany bezdyfuzyjnej dla różnych stężeń pierwiastka stopowego określa na rys. 11.2 kreskowa krzywa  $M_s$ . Jak widać, temperatura ta dla określonego stężenia pierwiastka stopowego (zw. stężeniem krytycznym) staje się niższa od pokojowej. Warunkiem więc uzyskania jednorodnej fazy  $\beta$  w temperaturze pokojowej przez przechłodzenie stopu z obszaru stabilnej fazy  $\beta$  jest zawartość pierwiastka stopowego przekraczająca stężenie krytyczne. Trzeba jednak podkreślić, że tak uzyskana faza  $\beta$  nie jest fazą stabilną i w temperaturach podwyższonych wykazuje skłonność do rozkładu (starzenia).

W niektórych stopach tytanu (m.in. z Mo, V, Nb, Ta, W i Re) może pojawić się faza martenzytyczna  $\alpha''$ , będąca także przesyconym roztworem stałym pierwiastka stopowego w tytanie, ale krystalizująca w układzie rombowym. Powstaje ona przy dużych zawartościach składników stopowych, jest drobniejsza niż faza  $\alpha'$  i bardziej plastyczna. Może współistnieć z fazą  $\alpha$  i metastabilną fazą  $\beta$ , nie występuje obok fazy  $\alpha'$ . Faz  $\alpha'$  i  $\alpha''$  często się nie rozróżnia, traktując je jako jedną fazę typu martenzytycznego.

Układem dwuskładnikowym tytan-pierwiastek stopowy III typu jest układ z przemianą eutektoidalną (rys. 11.3), podczas której następuje rozkład roztworu stałego pierwiastka stopowego w tytanie  $\beta$ . Zgodnie z wykresem równowagi produktem przemiany eutektoidalnej powinna być mieszanina faz  $\alpha + \gamma$  (faza międzymetaliczna). Okazuje się jednak, że w stopach tytanu z niektórymi metalami (tzw. przejściowymi), przy ich ochładzaniu z obszaru istnienia trwałej fazy  $\beta$ , dla pewnego zakresu stężeń przemiana eutektoidalna jak gdyby nie zachodzi i poniżej temperatury eutektoidu utrwała się mieszanina faz  $\alpha + \beta$  (linie kreskowe na rys. 11.3). Taki nieprawidłowy przebieg przemiany eutektoidalnej wykazują przede wszystkim podwójne stopy tytanu z chromem, manganem, kobaltem lub żelazem, na skutek bardzo małej prędkości reakcji rozkładu eutektoidalnego, toteż przy odpowiednim stężeniu pierwiastka stopowego i określonej prędkości chłodzenia łatwo można w nich uzyskać dwufazową strukturę  $\alpha + \beta$ .



Rys. 11.3. Typ III układu równowagi tytan-pierwiastek stopowy (pierwiastek stopowy wywołuje przemianę eutektoidalną)

Jak więc z powyższych rozważań wynika, stopy tytanu w zależności od struktury występującej w temperaturze pokojowej (uzyskanej przez odpowiedni dobór składników stopowych oraz ewentualną obróbkę cieplną) można podzielić na trzy główne grupy:

- jednofazowe stopy  $\alpha$ ,
- dwufazowe stopy  $\alpha + \beta$ ,
- jednofazowe stopy  $\beta$ .

Każda z tych grup wykazuje charakterystyczne połączenie własności mechanicznych i technologicznych, decydujące o ich przeznaczeniu. Wszystkie stopy tytanu stosowane są przede wszystkim w przemyśle lotniczym i chemicznym.

Skład chemiczny ważniejszych przemysłowych stopów tytanu podano tabl. 11.1.

**Stopy  $\alpha$ .** Głównym składnikiem stopowym w stopach  $\alpha$  jest aluminium, które podwyższa wytrzymałość i zmniejsza gęstość, ale pogarsza plastyczność, dlatego, jego zawartość ogranicza się zwykle do 8%. Również cyna podwyższa wytrzymałość stopów, nie zmniejszając jednak ich plastyczności i zdolności do odkształceń plastycznych w wysokich temperaturach. Jej zawartość w stopach  $\alpha$  nie przekracza 6%. Podobne własności wykazuje cyrkon.

Niektóre stopy  $\alpha$  obok aluminium zawierają małe ilości (1-2%) niektórych pierwiastków stabilizujących fazę  $\beta$  (Nb, Ta, V, Mo). Dodatek tych pierwiastków z jednej strony podwyższa wytrzymałość stopów, z drugiej - polepsza ich zdolność do obróbki plastycznej na gorąco, co jest szczególnie ważne w przypadku stopów zawierających większą ilość aluminium. Jednocześnie wysoka zawartość aluminium równoważy ich wpływ na strukturę, tak że stopy zachowują jednofazową strukturę  $\alpha$ .

Wszystkie stopy  $\alpha$  cechuje dobra spawalność i żarowytrzymałość. Pierwsza własność jest wynikiem jednofazowej struktury, druga - obecności aluminium. Stopy  $\alpha$  nie podlegają obróbce cieplnej poza wyżarzaniem rekrystalizującym i wyżarzaniem odpężającym, stosowanymi oczywiście w razie potrzeby. Umacnia się je jedynie przez zgmiot, podobnie jak tytan techniczny.

Tablica 11.1

### Skład chemiczny ważniejszych stopów tytanu

Oznaczenie stopu	Typ stopu	Skład chemiczny, % (reszta tytanu)					
		Al	Mo	Sn	Si	V	inne
Ti-5Al-2,5Sn, BT5-1*	$\alpha$	5	-	2,5	-	-	-
RMI 5621		5	1	6	-	-	2 Zr
RMI 3A1-2,5V	$\alpha + \beta$	3	-	-	-	2,5	-
Ti.4Al-3Mo.IV		4	3	-	-	1	-
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo		6	2	2	-	-	4 Zr
Ti-6Al-4V, BT6*		6	-	-	-	4	-
Ti-6Al-6V-2Sn		6	-	2	-	6	-
Ti-7Al-4Mo		7	4	-	-	-	-
BT3-1*		5,5	2	-	0,2	-	2 Cr, 1 Fe
BT4*		4	-	-	-	-	1,5 Mn
BT8*		6,5	3,5	-	0,2	-	-
BT9*		6,5	3,5	-	0,2	-	2 Zr
BT20*		6	1	-	-	1	2 Zr

\* Stopy rosyjskie, pozostałe amerykańskie.

**Stopy  $\alpha + \beta$ .** Warunkiem uzyskania dwufazowej struktury  $\alpha + \beta$  jest obecność w stopie odpowiedniej ilości pierwiastków stabilizujących fazę  $\beta$ . Najbardziej odpowiednimi zarówno ze względu na własności ich roztworów w tytanie, jak i cenę są mangan, wanad, molibden, chrom i żelazo. Wszystkie te pierwiastki rozpuszczają się bardzo dobrze w tytanie  $\beta$  i bardzo słabo w tytanie  $\alpha$ , w związku z czym ich wpływ na własności mechaniczne występuje przede wszystkim w fazie  $\beta$ . Własności mechaniczne stopów tej grupy zależą więc od ilości i własności fazy  $\beta$ .

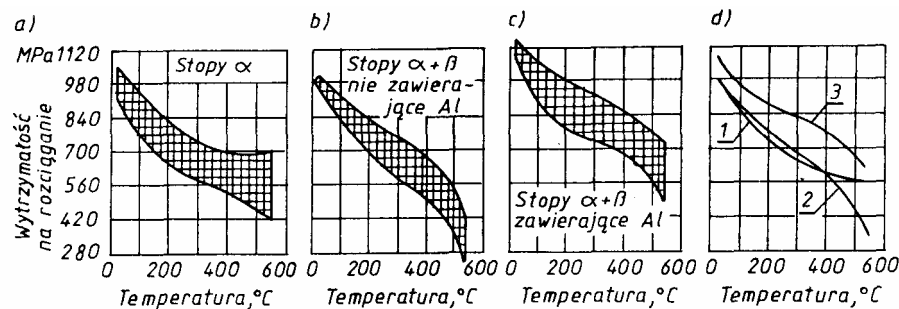
Większość jednak stopów  $\alpha + \beta$  oprócz wymienionych pierwiastków zawiera jeszcze aluminium, które dobrze rozpuszcza się zarówno w tytanie  $\alpha$ , jak i w tytanie  $\beta$ . W takim przypadku własności stopu są wypadkową własności obu faz.

Ogólnie więc stopy  $\alpha + \beta$  można podzielić na dwie podgrupy:

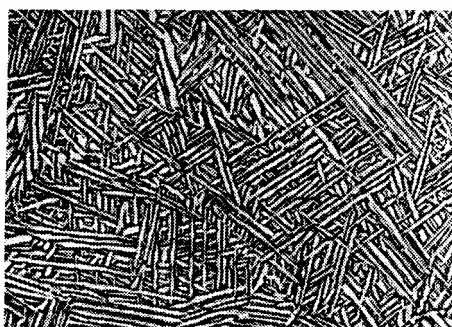
- stopy zawierające tylko pierwiastki stabilizujące fazę  $\beta$ ,
- stopy zawierające pierwiastki stabilizujące fazę  $\beta$  i aluminium.

Stopy  $\alpha + \beta$  zawierające aluminium cechują wysokie wskaźniki własności mechanicznych. Na rys. 11.4a, b i c pokazano zakresy wytrzymałości na rozciąganie w podwyższonych temperaturach dla poszczególnych typów stopów tytanu, a na rys. 11.4d - krzywe reprezentujące średnie wartości tej wytrzymałości. Wyraźnie widać, że stopy  $\alpha + \beta$  zawierające aluminium są stopami najbardziej wytrzymałymi i w temperaturze pokojowej i w temperaturach podwyższonych. Natomiast pozostałe stopy  $\alpha + \beta$  i stopy  $\alpha$  do temperatury około 370°C mają wytrzymałość zbliżoną, powyżej tej temperatury bardziej wytrzymałe są stopy  $\alpha$  (wpływ aluminium).

Wytrzymałość zmęczeniowa i udurowość stopów  $\alpha + \beta$  zawierających aluminium są mniej więcej takie same, jak stopów bez aluminium, wytrzymałość na pełzanie nieco wyższa. Ponadto stopy  $\alpha + \beta$  zawierające aluminium cechuje mniejsza gęstość, lepsza obrabialność skrawaniem i niższa temperatura przemiany martenzytycznej. Przykładową mikrostrukturę stopu  $\alpha + \beta$  (BT3-1) po przeróbce plastycznej okazano na rys. 11.5.



Rys. 11.4. Wytrzymałość na rozciąganie w stanie wyżarzonym: a) stopów  $\alpha$ , b) stopów  $\alpha + \beta$  nie zawierających aluminium, c) stopów  $\alpha + \beta$  zawierających aluminium; d) średnia wytrzymałość na rozciąganie: 1 — stopów  $\alpha$ , 2 — stopów  $\alpha + \beta$  nie zawierających aluminium, 3 - stopów  $\alpha + \beta$  zawierających aluminium



Rys.11.5. Mikrostruktura stopu tytanu  $\alpha + \beta$  (BT3-1) po obróbce plastycznej. Na tle ciemnych kryształów  $\beta$  widoczne jasne, iglaste kryształy  $\alpha$ . Traw. odczynnikiem Krolla. Powiększ. 250x

Wytrzymałość większości stopów  $\alpha + \beta$  może być dodatkowo podwyższona przez odpowiednią obróbkę cieplną, składającą się z przechłodzenia i starzenia. Pierwszy proces polega na nagraniu do temperatury istnienia stabilnej fazy  $\beta$  lub nieco poniżej (tzn. do obszaru dwufazowego  $\alpha + \beta$ , ale w pobliżu jego górnej granicy), wygrzaniu w tej temperaturze i następnie szybkim ochłodzeniu. W wyniku otrzymuje się bądź fazę  $\beta$  w stanie nierównowagi, bądź mieszaninę faz  $\alpha + \beta$ , w której faza  $\beta$  jest także w stanie nierównowagi. W żadnym przypadku nie wolno jednak dopuścić do przemiany martenzytycznej i wydzielania się fazy  $\alpha'$ .

Proces starzenia polega na nagraniu do temperatury  $450 \div 600^\circ\text{C}$ , zależnie od składu chemicznego obrabianego stopu. Czas wygrzewania i sposób chłodzenia (powietrze, woda) również zależą od składników stopu. W czasie starzenia następuje częściowy rozkład nietrwałej fazy  $\beta$  na  $\alpha + \beta$ . Bez względu na pierwotną strukturę stopu podlegającego starzeniu ( $\beta$  czy  $\alpha + \beta$ ), własności mechaniczne po starzeniu zależą od postaci wydzielen fazy  $\alpha$  powstającej w wyniku rozkładu fazy  $\beta$  oraz od ilościowego stosunku faz  $\alpha$  i  $\beta$ .

Przechłodzenie i starzenie zwykle powodują spadek wskaźników własności plastycznych, natomiast wytrzymałość wzrasta o około 35% w stosunku do wytrzymałości stopów w stanie wyżarzonym.

Stopów  $\alpha + \beta$  podlegają również wyżarzaniu rekrytalizującemu i odprężającemu, podobnie jak stopy  $\alpha$ .

Spawalność stopów  $\alpha + \beta$  jest zależna przede wszystkim od procentowej zawartości pierwiastków stabilizujących fazę  $\beta$ . Przy zawartości do 3% stopy  $\alpha + \beta$  są mniej czułe na szybkość chłodzenia po spawaniu i wykonane z nich złącza spawane mają zadowalające własności mechaniczne. Jeśli jednak zawartość pierwiastków stopowych (bez aluminium) przekracza 3%, złącza bezpośrednio po spawaniu są kruche i wymagają odpowiedniej obróbki cieplnej.

**Stopy  $\beta$ .** Trzecią grupę stopów tytanu stanowią jednofazowe stopy  $\beta$ , które można uzyskać bądź przez odpowiednią zawartość pierwiastków stabilizujących fazę  $\beta$ , bądź przez przechładzanie z obszaru stabilnej fazy  $\beta$  w wyższych temperaturach, przy stężeniach składnika stopowego niższych od stanu równowagi. Praktycznie wykorzystuje się drugą metodę, otrzymując jednak stopy  $\beta$  o strukturze niestabilnej.

Obecnie znanych jest kilka seryjnie produkowanych stopów tytanu o strukturze  $\beta$  (niestabilnej): amerykańskie Ti-13V-11Cr-3Al, Beta 3 (11,5% Mo, 4,5% Sn, 6% Zr) i RMI 1Al-8V-5Fe oraz rosyjskie BT14 (4% Al, 3% Mo, 1% V), BT15 (3% Al, 8% Mo, 11% Cr) i BT16 (2,5% Al, 7,5% Mo).

Stopy  $\beta$  cechuje bardzo wysoka wytrzymałość, zwłaszcza po obróbce cieplnej. Na przykład, stop Ti-13V-11Cr-3Al w stanie wyżarzonym wykazuje wytrzymałość na rozciąganie  $R_m = 930$  MPa, w stanie przechłodzonym i starzonym  $R_m = 1275$  MPa, a po walcowaniu na zimno i starzeniu  $R_m = 1750$  MPa, co czyni go metalem o najwyższej wytrzymałości właściwej ze wszystkich tworzyw konstrukcyjnych (gęstość stopu wynosi  $4,85 \text{ g/cm}^3$ ).

Stopy  $\beta$  są spawalne zarówno w stanie wyżarzonym, jak i starzonym. Również ich obróbka skrawaniem nie przedstawia większych trudności.

## 12. Stopy łożyskowe

Stopy łożyskowe stanowią specjalną grupę materiałów stosowanych do wytwarzania i wylwania panewek łożysk ślizgowych. Ze względu na specyficzne warunki pracy tych łożysk, materiał na panewki musi spełniać następujące warunki:

- współczynnik tarcia między powierzchnią czopu wału a panewką powinien być możliwie mały,
- materiał panewki powinien być odporny na ścieranie,
- materiał panewki powinien mieć dostateczną wytrzymałość w temperaturze  $-200^\circ\text{C}$ .

Panadto stopy łożyskowe powinny być dostatecznie odporne na korozję oraz nie wykazywać przy odlewaniu skłonności do likwacji składników. Dlatego stopy łożyskowe powinny wykazywać własności twardych materiałów w celu zapewnienia dostatecznej wytrzymałości i uzyskania małego współczynnika tarcia, oraz miękkich materiałów w celu umożliwienia panewce dostosowania się kształtu czopu wału. Takie skojarzenie przeciwnych sobie własności można uzyskać jedynie w stopach złożonych z dwóch lub więcej faz o różnych własnościach.

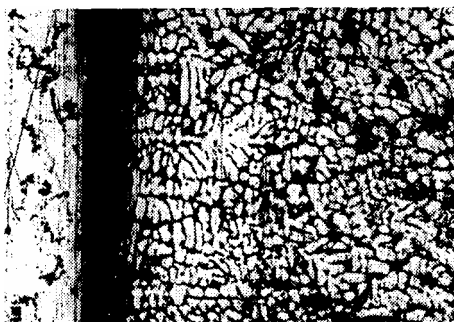
Struktura takich stopów powinna składać się z miękkiego podłoża i możliwie równomiernie rozłożonych w nim twardych kryształów. W czasie pracy twarde kryształy przejmują obciążenie i przekazują je na całą panewkę. Jednocześnie ich ilość powoduje wytworzenie między powierzchnią wału i powierzchnią panewki pewnej przestrzeni, w której umieszcza się smar. W przypadku, gdy poszczególne części panewki zostaną przeciążone, twarde kryształy wgniatają się w tych miejscach w miękkie podłoże i następuje wyrównanie obciążenia.

Jako stopy łożyskowe w praktyce przemysłowej stosuje się żeliwa, brązy oraz łatwo topliwe stopy na osnowie cyny, ołowiu, cynku i aluminium. Panewki żeliwne wytwarza się z szarego żeliwa perlitycznego, które jest materia najtańszym i może przenosić dość duże naciski jednostkowe, ale ze względu na stosunkowo duży współczynnik tarcia nie nadaje się do pracy przy dużej liczbie obrotów.

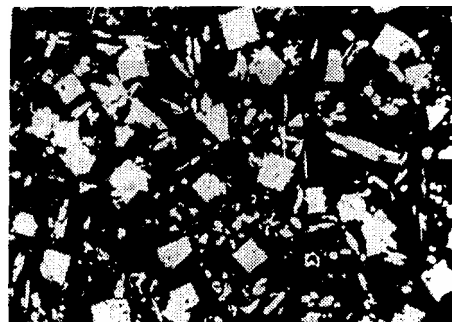
Do wyrobu panewek brązowych wykorzystuje się omówione już (rozd. 8) brązy cynowe, ołowiowe, krzemowe itd. Do tego celu stosuje się także niektóre mosiądze zawierający  $3,0 \div 4,5\%$  Si i  $2,5 \div 4,0\%$  Pb). Materiały te mają dość dobrą wytrzymałość, toteż panewki z nich wykonane mogą pracować przy dużych naciskach jednostkowych i dużej liczbie obrotów. Mikrostrukturę panewki łożyskowej wylanej brązem ołowiowym pokazano na rys. 12.1.

Zgodnie z Polską Normą PN-82/H-87111 (tabl. 12.1), stopy łożyskowe na osnowie cyny (zwane także **babitami cynkowymi**) zawierają  $7 \div 12\%$  antymonu i  $2,5 \div 6,5\%$  miedzi. Struktura tych stopów (rys. 12.2) składa się z kryształów roztworu stałego  $\alpha$  antymonu w cynie (tworzących miękkie podłoże) oraz twardych kryształów fazy międzymetalicznej SnSb (krzepnących w postaci regularnych sześciątów) i twardych kryształów fazy międzymetalicznej

$\text{Cu}_3\text{Sn}$  (krzepnących w połaci igieł). Te ostatnie, charakteryzując się największą temperaturą topnienia, krzepną pierwsze, tworząc jak gdyby rodzaj szkieletu, który utrudnia przesuwanie się krzepnących kryształów  $\text{SnSb}$  i zapewnia ich równomierne rozmieszczenie w roztworze  $\alpha$ .



Rys. 12.1. Panewka łożyska. Od lewej: stal, ciemna warstewka stopu Sn-Pb oraz brąz ołowiowy składający się z jasnych kryształów miedzi i ciemnych kryształów ołowiu (osnowa). Nie trawione. Powiększ. 100x



Rys. 12.2. Mikrostruktura stopu łożyskowego na osnowie cyny (Ł83), zawierającego 11% Sb i 6% Cu. Na ciemnym tle roztworu stałego antymonu w cynie widać jasne regularne kryształy fazy międzymetalicznej  $\text{SnSb}$  oraz iglaste kryształy fazy międzymetalicznej  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . Traw. 5% roztworem  $\text{HNO}_3$ . Powiększ. 100x

Tablica 12.1

**Skład chemiczny łożyskowych stopów cyny i ołowiu (wg PN-82/H-87111)  
oraz stopów cynku (wg PN-80/H-87101)**

Cecha stopu	Skład chemiczny, %						
	Sn	Sb	Cu	As	Pb	2n	inne
Ł89	reszta	7,25-8,25	2,5-3,5	-	-	-	-
Ł83	reszta	10,0-12,0	5,5-6,5	-	-	-	-
Ł83Te	reszta	10,0-12,0	5,5-6,5	-	max 1,5	-	0,2-0,5 Te
Ł808	reszta	11,0-13,0	5,0-6,5	0,2-0,5	-	-	1,0-1,5Cd 0,3-0,6 Ni 0,03-0,2 Cr
Ł16	15,0-17,0	15,0-17,0	1,5-2,0	-	reszta	-	-
Ł10As	9,0-11,0	13,0-15,0	1,0-2,0	0,5-0,9	reszta	-	-
Ł6	5,0-7,0	5,5-7,5	-	-	reszta	-	-
Z105	-	-	4,5-5,8	-	-	reszta	9,0-11,5 Al
Z284	-	-	3,0-5,4	-	-	reszta	26,0-30,0 Al 0,02-0,05 Mg

Łożyskowe stopy na osnowie cyny mają bardzo dobre własności, w związku z czym wykonane z nich panewki mogą pracować zarówno przy obciążeniach statycznych, jak i dynamicznych. Ze względu jednak na wysoką cenę i deficytowość cyny, w wielu przypadkach stosuje się zastępcze stopy na osnowie ołowiu, w których zawartość cyny jest ograniczona do kilku lub kilkunastu procent, a nawet stopy bezcynowe, zawierające wapń, sód, lit, aluminium i inne metale.

Krajowe stopy łożyskowe na osnowie ołowiu zawierają antymon, cynę, miedź, czasem arsen lub tellur (tabl. 12.1). W stopach tych miękką osnowę stanowią roztwory stałe pierwiastków stopowych w ołowiu lub eutektyki, twarde wtrącenia – odpowiednie fazy międzymetaliczne, np.  $\text{SnSb}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ ,  $\text{SnAs}_2$  itd. – rys.12.3.

Łożyskowe stopy na osnowie cynku (PN-80/H-87101) zawierają głównie aluminium i miedź.

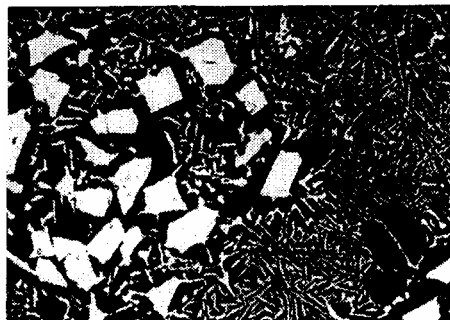
Orientacyjne warunki pracy i zastosowanie znormalizowanych w Polsce stopów łożyskowych na osnowie cyny, ołowiu i cynku podano w tabl. 12.2.

Spośród stopów aluminium na panewki łożysk ślizgowych stosuje się stopy z antymonem i magnezem, z niklem, a także z miedzią i krzemem. Ich znaczenie jest jednak niewielkie.

Tablica 12.2.

**Orientacyjne warunki pracy i zastosowanie stopów łożyskowych (wg PN-82/H-87111 i PN-80/H-87102)**

Cecha stopu	Orientacyjne warunki pracy	Zastosowanie
Ł89	obciążenia statyczne i dynamiczne: naciski do 10 MPa, prędkość obwodowa powyżej 5 m/s, iloczyn nacisku i prędkości poniżej 50 MPa • m/s	odlewane odśrodkowo taśmy bimetalowe na panewki łożysk ślizgowych mocno obciążonych
Ł83		wylewane panewki łożysk ślizgowych mocno obciążonych
Ł83Te	obciążenia statyczne i dynamiczne: naciski do 10 MPa, prędkość obwodowa powyżej 3 m/s, iloczyn nacisku i prędkości 15 ÷ 50 MPa • m/s	panewki łożysk ślizgowych mocno obciążonych
Ł80S	obciążenia statyczne i dynamiczne: naciski do 19 MPa, prędkość obwodowa do 20 m/s, iloczyn nacisku i prędkości do 38 MPa • m/s	panewki łożysk turbin parowych oraz wysoko obciążonych przekładni zębatych
Ł16	obciążenia statyczne: naciski do 10 MPa, prędkość obwodowa powyżej 1,5 m/s, iloczyn nacisku i prędkości do 15 MPa • m/s	panewki łożysk średnio obciążonych
Ł10As	obciążenia statyczne: naciski do 10 MPa, prędkość obwodowa powyżej 1,5 m/s, iloczyn nacisku i prędkości do 30 MPa • m/s	panewki łożysk średnio obciążonych
Ł6	obciążenia uderzeniowe	taśmy bimetalowe na panewki łożysk samochodowych
Z105	małe i średnie naciski, małe i średnie prędkości obwodowe	w warunkach pracy niekorozyjnej zastępuje brąz B555, a nawet stop Ł 10As
Z284	naciski do 20 MPa, maks. temperatura pracy 100°C	w warunkach pracy niekorozyjnej zastępuje brązy B10, B101 i B555



Rys. 12.3. Mikrostruktura stopu łożyskowego na osnowie ołowiu, zawierającego 16% Sb i 6% Sn. Na tle eutektyki ołów-antymon-cyna widoczne jasne kryształy fazy międzymetalicznej SnSb i ciemne kryształy ołowiu. Traw. 5% roztworem HN03. Powiększ. 200x

### 13. Stopy żarowytrzymałe

Stopami żarowytrzymałymi nazywa się stopy wykazujące:

- a) dużą wytrzymałość doraźną w temperaturze otoczenia i temperaturach wysokich,
- b) odporność na długotrwałe działanie obciążeń stałych w wysokich temperaturach (wytrzymałość na pełzanie),
- c) odporność na długotrwałe działanie obciążeń zmiennych w wysokich temperaturach (wytrzymałość zmęczeniowa),
- d) odporność na wielokrotne zmiany temperatury związane lub nie związane z zmianą obciążeń (wytrzymałość na zmęczenie cieplne),
- e) odporność na korozyjne działanie gazów w wysokich temperaturach (żaroodporność).

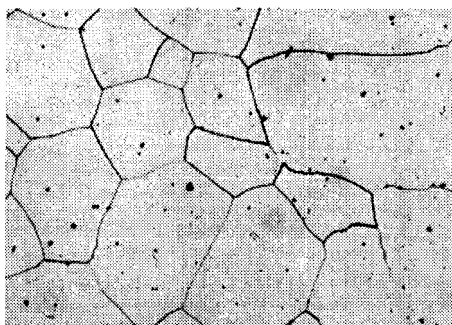
Oczywiście poszczególne stopy żarowytrzymałe spełniają powyższe warunki w różnym stopniu.

Zasadniczym czynnikiem określającym przydatność stopu żarowytrzymałego do danego zastosowania jest jego optymalna temperatura pracy. Temperatura ta zależy przede wszystkim od składu chemicznego stopu, ale również od wielkości i rodzaju losowanych obciążeń, dopuszczalnych odkształceń i założonego czasu pracy (np. czas pracy elementów turbin lotniczych wynosi około 1000 h, czas pracy turbin stacjonarnych - 10000 do 100000 h).

Najważniejsze grupy stopów żarowytrzymałych to stopy niklu, stopy kobaltu stopy żelazowo-niklowe, które łącznie nazywane są często nadstopami lub superstopami. Perspektywicznymi materiałami żarowytrzymałymi są stopy metali trudno topliwych (molibdenu, wolframu, niobu, tantalu, wanadu), a także stopy berylu.

#### 13.1. Żarowytrzymałe stopy niklu

Do tej grupy materiałów należą stopy niklu z chromem, molibdenem, kobaltem, wolframem, tytanem, aluminium, borem, żelazem i inne, charakteryzujące się wysoką żaroodpornością i żarowytrzymałością, a przeznaczone głównie do budowy turbin gazowych i silników odrzutowych, na elementy pracujące w warunkach w wysokich naprężeniach i temperaturze  $550 \div 1030^{\circ}\text{C}$ . Na rynkach światowych stopy te znane pod różnymi nazwami (np. Hastelloy, Inconel, MAR, Nimocast, Nimonic, Rene, Udimet itd.), przy czym jeśli pod jedną nazwą produkowanych jest kilka stopów, różniących się składem chemicznym i właściwościami, nazwa ta jest uzupełniana dodatkowym oznaczeniem liczbowym lub literowym (tabl. 13.1). Dzieli się stopy odlewnicze i do przeróbki plastycznej.



Rys. 13.1. Mikrostruktura żarowytrzymałego stopu niklu do przeróbki plastycznej w stanie wyżarzonym. Widoczne jasne kryształy roztworu stałego  $\gamma$  i drobne ciemne wydzielения faz międzymetalicznych. Traw. elektrolitycznie w 10% roztworze kwasu szczawiowego. Powiększ. 500x

Większość żarowytrzymałych stopów niklu podlega obróbce cieplnej złożonej z przesycania i starzenia (utwardzanie dyspersyjne). Po takiej obróbce struktura stopów składa się z jednorodnych ziarn roztworu stałego pierwiastków stopowych w niklu i równomiernie rozłożonych, bardzo drobnych wydzieleni faz umacniających np.  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ti})$  (rys. 13.1).



Tabl.13.1.

**Skład chemiczny niektórych żarowytrzymałych stopów niklu**

Nazwa stopu	Rodzaj stopu	Skład chemiczny, % (reszta nikiel)												
		C	Mn max	Si max	Cr	Mo	Nb	Co	W	Al	Ti	Zr	Fe	inne
Nimonic 90*	prze-rabia	max 0,13	1,0	1,0	19,5	-	-	18	-	1,5	2,5	0,15	1,5	max 0,02 B
Nimonic 105*	-lny	max 0,12	1,0	1,0	14,8	5	-	20	-	4,7	1,2	0,15	1,0	0,003-0,010 B
Nimonic 115*	sty-czni	0,16	1,0	1,0	14,2	3,2	-	15	-	4,8	3,7	-	1,0	0,2 Cu
Inconel X-750	e	0,04	0,5	0,25	15,5	-	1,0	-	-	0,7	2,5	-	7,0	-
Udimet 700		0,15	-	-	15	5,2	-	18,5	-	4,25	3,5	-	0,5	0,05 B
Renę 85		0,27	-	-	9,3	3,25	-	15	5,35	5,25	3,25	0,03	-	0,015 B
MAR-M246	odle-	0,15	0,5	0,5	9	10	-	10	10	5,5	1,5	0,05	-	0,015 B 1,5 Ta
WAZ-20	wni-	0,15	-	-	-	-	-	-	18,5	6,2	-	1,5	-	-
IN-6201	czy	0,03	-	-	20	0,5	1,0	20	2,3	2,4	3,6	0,05	-	1,5 Ta
TAZ-8B		0,125	-	-	6	4	1,5	5	4	6,0	-	1,0	-	8,0 Ta
Nimocast 258*		0,2	0,3	0,4	10	-	-	20	-	4,8	3,7		2,0	-

\* Stopy angielskie, pozostałe amerykańskie.

**13.2. Żarowytrzymałe stopy kobaltu**

Stopy kobaltu stanowią dużą grupę stopów przeznaczonych do pracy w wysokich temperaturach. Wytrzymałość ich w wysokich temperaturach ( $860 \div 1090^{\circ}\text{C}$ ) jest jednak niższa niż stopów niklu, co w pewnym stopniu ogranicza ich zastosowanie. Poważną natomiast zaletą stopów kobaltu jest tańsza technologia produkcji (nie wymagają topienia próżniowego) i duża odporność na zmęczenie cieplne. Ta ostatnia cecha powoduje, że znalazły one zastosowanie na łopatkę kierujące w dyszach inne części silników turbodrzutowych.

Tablica 13.2

**Skład chemiczny niektórych żarowytrzymałych stopów kobaltu produkcji USA**

Nazwa stopu	Rodzaj stopu	Skład chemiczny, % (reszta kobalt)								
		C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	W	Fe	inne
HS-25	prze-rabia-	0,10	1,5	0,4	20	10	-	15	3	-
S-816	ny	0,38	1,2	0,4	20	20	4	4	4	4,0 Nb
V-36	plasty-	0,27	1,0	0,4	25	20	4	2	3	2,0 Nb
Haynes 188	cznie	0,10	1,25	0,4	22	22	-	14	3	0,03 La
Stellite 6		1,0	1,4	0,7	30	2,5	1,5	4	3	-
HS-21	odle-	0,25	0,6	0,6	27	3	5	-	1	-
HS-31	wni-	0,50	0,5	0,5	25	10	-	7,5	1,5	-
X-45	czy	0,25	1,0	-	25,5	10,5	-	7	2	0,01 B
Stellite 12		1,4	1,0	2,0	30	3	1	8,3	3	-
Sellite F		1,75	1,0	2,0	25	22	1	12,3	3	-
Sellite 1		2,4	1,0	2,0	31	3	1	12,5	3	-
Stellite 190		3,3	1,0	2,0	26	3	1	14,5	3	-

Wszystkie przemysłowe stopy kobaltu zawierają chrom, który podwyższa ich odporność na korozję, a ponadto - zależnie od gatunku - różne ilości wolframu, niklu, niobu, tantalu,

molibdenu, aluminium i in. (tabl. 13.2)..

W obecności dostatecznej ilości węgla niektóre z tych pierwiastków tworzą trudno topliwe węgliki (np. V, Mo, Ta, Nb), inne wpływają na własności osnowy.

Dzieli się na stopy do przeróbki plastycznej i odlewnicze. Te ostatnie wykazują bardzo dużą odporność na ścieranie i pod nazwą stellitów są wykorzystywane także jako materiały narzędziowe oraz do napawania powierzchni części maszyn. Stopy kobaltu są stosowane bądź w stanie surowym (niektóre odlewy), bądź obrobionym cieplnie (przesycanie i starzenie).

### 13.3. Żarowytrzymałe stopy żelazowo-niklowe

Stopy żelaza z niklem i chromem oraz - zależnie od gatunku - z molibdenem, wolframem, niobem, kobaltom, tytanem, aluminium, borem i in. (tabl. 13.3) charakteryzują się wysoką żarowytrzymałością i żaroodpornością, niższą jednak niż omówione wyżej stopy niklu i kobaltu. Są natomiast od nich o wiele tańsze (dzięki znacznej zawartości żelaza).

Stopy żelazowo-niklowe są stosowane zarówno w postaci lanej, jak i przerobionej plastycznie, zwykle po obróbce cieplnej (przesycanie i starzenie).

Tablica 13.5

#### Skład chemiczny niektórych żarowytrzymałych stopów żelazowo-niklowych produkcji USA

Nazwa stopu	Rodzaj stopu	Skład chemiczny, % (reszta żelazo)								
		C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	W	Ti	inne
Discaloy	przerobialny plastycznie	0,04	0,9	0,8	13,5	26	2,75	-	1,75	0,1 Al
Incoloy 800		0,05	0,75	0,5	21	32,5	-	-	0,38	0,38 Al
Incoloy 901		0,05	0,45	0,4	13,5	42,7	6,2	-	2,5	0,25 Al, 0,015 B
S-590		0,46	1,25	0,4	20,5	20	4	4	-	20 Co, 4Nb
Refractaloy 26		0,03	0,8	1	18	38	3,2	-	2,6	0,2 Al, 20 Co
CRM 60	odlewniczy	1,05	5	0,5	22	5	1	1	-	1 Nb, 0,003 B
Duraloy		0,50	0,8	1	25,5	45,5	3,25	3,25	-	3,25 Co
Illium PD		0,08	-	-	27	5	2	-	-	7 Co

### 13.4. Molibden i jego stopy

Molibden jest metalem o temperaturze topnienia 2610°C i gęstości 10,2 g/cm<sup>3</sup>. Cechują go:

- wysoki moduł sprężystości,
- dobra odporność na gwałtowne zmiany temperatury (dzięki małemu współczynnikowi rozszerzalności cieplnej i wysokiej przewodności cieplnej),
- dobra przewodność elektryczna (około 33% przewodności Cu),
- stosunkowo mały przekrój czynny pochłaniania neutronów.

Do jego zalet należy również dość szerokie rozpowszechnienie w przyrodzie i dobrze opracowaną technologię wytwarzania.

Zasadniczą natomiast wadą molibdenu i stopów na jego osnowie jest brak odporności w podwyższonych temperaturach (powyżej 650°C) na korodujące działanie gazów atmosferycznych, a szczególnie tlenu, tak że stosowanie w wysokich temperaturach jest uwarunkowane specjalnymi ochronnymi pokryciami ceramicznymi.

Jako materiały konstrukcyjne wykorzystuje się obecnie molibden techniczny zawierający około 0,02% C), stop molibden-tytan (zawierający 0,04% C i 0,5% Ti), stop molibden-wolfram (30% W), stop molibden-ren (41% Re), stop TZC 1,2% Hf i 0,05% C) i stop TZM (0,015% C, 0,5% Ti i 0,08% Zr). Ten ostatni w temperaturze 1315°C ma  $R_m = 310$  MPa.

Molibden i jego stopy są stosowane w lotnictwie i kosmonautyce na dysze raket, części silników, przednie części skrzydeł itd.

### 13.5. Wolfram i jego stopy

Szczególnymi zaletami wolframu są bardzo wysoka temperatura topnienia ( $3415^{\circ}\text{C}$ ) i wyjątkowa wytrzymałość w wysokich temperaturach, ujemnymi cechami - duża gęstość ( $19,3\text{ g/cm}^3$ ) i kruchość w niskich temperaturach. Poza tym wolfram, jak większość metali trudno topliwych, łatwo utlenia się w wysokich temperaturach, co powoduje konieczność stosowania pokryć ochronnych. Te same własności cechują stopy wolframu z tlenkiem toru (1 lub 2%  $\text{ThO}_2$ ), wolframu z renem (4% lub 25% Re) i molibdenem (15% Mo).

Wolfram i jego stopy stosowane są doświadczalnie w konstrukcjach lotniczych i kosmonautycznych.

### 13.6. Niob i jego stopy

Niob i jego stopy z molibdenem, wolframem, tantalem, cyrkonem, hafnem, tytanem, wanadem i in. są zaliczane do najcenniejszych tworzyw żarowytrzymałych, głównie dzięki wysokiej temperaturze topnienia niobu ( $2468^{\circ}\text{C}$ ), jego małej gęstości ( $8,57\text{ g/cm}^3$ ) i małemu przekrojowi czynnemu pochłaniania neutronów.

Inne cenne własności niobu to plastyczność w temperaturach obniżonych i obrabialność, lepsze niż molibdenu i wolframu. W podwyższonych temperaturach niob staje się miękki i plastyczny, ale za pomocą pierwiastków stopowych można jego wytrzymałość podwyższyć do tego stopnia, że stopy niobu z powodzeniem mogą konkurować z innymi metalami żarowytrzymałymi do temperatury  $1815^{\circ}\text{C}$ . Poważną wadą niobu i jego stopów jest mała odporność na utlenianie w wysokich temperaturach i związana z tym konieczność stosowania specjalnych pokryć ochronnych.

Stopy niobu są stosowane na elementy konstrukcyjne sztucznych satelitów, osłony i elementy przegrzewaczy reaktorów jądrowych, zbiorniki i rurociągi na ciekłe metale, dysze silników raketowych, elementy komór spalania i części poszycia samolotów naddźwiękowych, np. C 103 (10% Hf, 1% Ti, 0,7% Zr), B 66 (5% Mo, 5% V, 1% Zr), C 129Y (10% W, 10% Hf, 0,1% Y), B 99 (22% W, 2% Hf, 0,07% C), Cb 132M (20% Ta, 15% W, 5% Mo, 1,5% Zr, 0,1% C), F-48 (15% W, 5% Mo, 1% Zr, 0,05% C).

### 13.7. Tantal i jego stopy

Tantal cechuje bardzo wysoka temperatura topnienia ( $2996^{\circ}\text{C}$ ) doskonała obrabialność i plastyczność, także w temperaturze poniżej  $-255^{\circ}\text{C}$ , oraz dobra spawalność. Wadą tego pierwiastka jest duża gęstość ( $16,6\text{ g/cm}^3$ ), mała odporność na utlenianie w wysokich temperaturach (powyżej  $650^{\circ}\text{C}$ ) i co najważniejsze niewielkie zapasy w skorupie ziemskiej (ok. 1,5% znanych zapasów niobu).

Stopy tantalu oprócz wymienionych własności cechuje wysoka żarowytrzymałość. Stosowane są na elementy konstrukcyjne pojazdów kosmicznych i dysze silników raketowych, np. FS 61 (7,5% W), PS 63 (2,5% W, 0,15% Nb), T-III (8% W, 2% Hf), KBI 41 (37,5% Nb, 2,5% W, 2% Mo).

### 13.8. Beryl

Bardzo ciekawym i perspektywicznym materiałem dla lotnictwa i techniki raketowej jest metaliczny beryl. Charakteryzuje się on bardzo małą gęstością ( $1,85\text{ g/cm}^3$ ), dość wysoką temperaturą topnienia ( $1282^{\circ}\text{C}$ ), wysokim modułem sprężystości, wysoką wartością stosunku wytrzymałości do gęstości oraz wysoką pojemnością i przewodnością cieplną. Wady berylu to toksyczność, ograniczona plastyczność w niskich temperaturach i stosunkowo wysoka cena. Jak dotąd, przemysłowe zastosowanie znalazł beryl technicznie czysty o kontrolowanej zawartości tlenu (w postaci tlenku  $\text{BeO}$ ). W postaci kutej w temperaturze otoczenia materiał ten ma  $R_m$  ok. 700 MPa, w temperaturze  $600^{\circ}\text{C}$  -  $R_m = 330\text{ MPa}$ .