

10. METALE NIEŻELAZNE I ICH STOPY

Opracował: dr inż. Adam Bunsch

Metalami nieżelaznymi nazywa się wszystkie metale nie będące żelazem, a stopy metali nieżelaznych to stopy utworzone na bazie innych metali niż żelazo. Zastosowanie metali nieżelaznych i stopów metali nieżelaznych wynika z ich szczególnych właściwości fizykochemicznych. Najszersze zastosowanie przemysłowe, szczególnie na części maszyn i elementy konstrukcyjne, mają aluminium i miedź oraz ich stopy. Powszechne zastosowanie mają również inne spośród metali nieżelaznych: nikiel, kobalt, wolfram, chrom, cynk, cyna, tytan, magnez, a także molibden, beryl i bizmut. Zastosowanie poszczególnych metali nieżelaznych i ich stopów wynika z dobrych właściwości mechanicznych tych tworzyw, ich szczególnej odporności korozyjnej lub odporności termicznej a także z innych właściwości fizycznych. Szczególną grupą metali nieżelaznych są metale szlachetne. Są to m. in. srebro, złoto i platyna. Wyróżnia je szczególnie wysoka odporność chemiczna. Ze względu na wysoką cenę metale szlachetne w technice są stosowane tylko tam gdzie nie mogą być zastąpione innym tworzywem (przemysł elektroniczny, chemiczny). Ich wysoka wartość i odporność korozyjna decydują o tym, że głównie są stosowane do wyrobu biżuterii, przedmiotów ozdobnych oraz jako środek płatniczy w postaci monet lub sztabek.

Zasady oznaczania metali nieżelaznych i ich stopów są znormalizowane i ujęte w normach. Przyjęte dotychczas w Polsce normy europejskie obejmują jedynie zasady oznaczeń stopów aluminium (PN-EN 1780-2; 2003, PN-EN 573-1: 1997, PN-EN 573-2; 1997). Przewidują one, że po symbolu EN następuje litera A oznaczająca aluminium, dalej jedna z liter A, B, C, M lub W oznaczająca przeznaczenie stopu i kolejno numer stopu, a w nawiasie ograniczone do czterech pozycji symbole chemiczne składników stopowych zgodne z zasadami międzynarodowego oznaczania pierwiastków. (np. EN AW-2014 [Al Cu4SiMg] to stop aluminium zawierający 4% miedzi, krzem i magnez przeznaczony do przeróbki plastycznej). Zgodnie z wciąż obowiązującymi polskimi normami (PN-87/H-01705) oznaczenia pozostałych stopów metali nieżelaznych to ich znaki i cechy. W znakach na początku podaje się symbol zasadniczego składnika stopu a dalej kolejno symbole chemiczne pierwiastków po których podaje się liczby wskazujące ich średnią zawartość w stopie jeżeli jest ona większa od 1,5%. Cecha stopu stanowi umowny znak literowy lub literowo-cyfrowy określający gatunek stopu. Brak jest jednak jednolitej i konsekwentnej zasady nadawania cech stopom. Stosuje się zarówno litery odpowiadające głównym składnikom jak i oznaczenia odpowiadające nazwom stopów (B - brązy, M - mosiądze).

10.1. Miedź i jej stopy

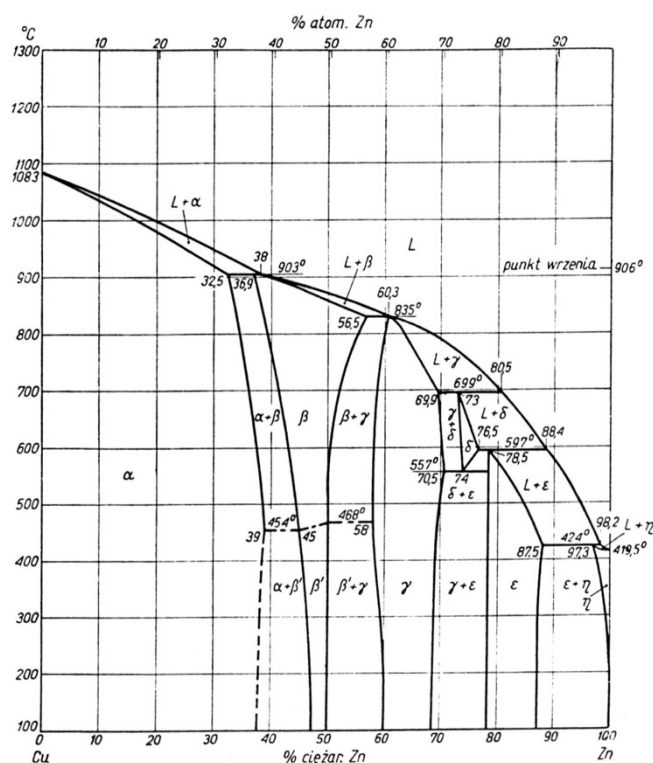
Miedź krystalizuje w układzie regularnym o sieci ściennie centrowanej i nie ma odmian alotropowych. Temperatura topnienia miedzi wynosi 1085°C a jej masa właściwa 8,9 g/cm³. Do właściwości miedzi decydujących o jej zastosowaniach należą: wysoka przewodność elektryczna oraz przewodnictwo cieplne (sześciokrotnie większe od żelaza) a także jej duża plastyczność oraz zdolność do tworzenia licznych stopów o dużym znaczeniu technicznym. Na powietrzu czysta miedź pokrywa się warstwą zasadowego węglanu miedzi $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ – koloru zielonego zwaną patyną, która chroni ją przed dalszą korozją. Obecność w powietrzu dwutlenku siarki powoduje powstawanie na powierzchni miedzi zasadowego siarczanu miedzi $\text{CuSO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, który jednak już nie chroni jej przed korozją.

Miedź w postaci metalicznej uzyskuje się z rud miedzi najczęściej z chalkopiryty (CuFeS_2) w procesie pirometalurgicznym lub hydrometalurgicznym. Otrzymana w tych procesach miedź

jest dalej oczyszczana na drodze rafinacji ogniowej (do czystości 99,9%) lub na drodze elektrolitycznej (do czystości 99,99%). Jednym z głównych zanieczyszczeń miedzi jest tlen powodujący tak zwaną „chorobę wodorową”. Tlen do miedzi dostaje się podczas jej topienia. Ze względu na małą rozpuszczalność tlenu w miedzi występuje on w postaci tlenku miedziawego Cu_2O lub w postaci tlenku miedziowego CuO . Wyżarzanie miedzi zawierającej tlenki w środowisku redukcyjnym w którym występuje wodór, powoduje jej kruchość zwaną „chorobą wodorową”. Wodór dyfundując w głąb miedzi reaguje z tlenkami wg. reakcji: $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2 = 2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$. Powstała para wodna nie może dyfundować w strukturze krystalicznej. Znajdując się pod wysokim ciśnieniem podczas przeróbki plastycznej na gorąco może powodować powstawanie mikropęknięć. Inne zanieczyszczenia miedzi to bizmut i ołów, które tworzą niskotopliwe eutektyki na granicach ziarn. Ich obecność jest przyczyną kruchości miedzi na gorąco. Wszystkie domieszki i zanieczyszczenia miedzi powodują obniżanie przewodności elektrycznej i dlatego istotnym jest otrzymywanie miedzi o możliwie wysokiej czystości. Gatunki miedzi wytwarzane w Polsce są ujęte w normie PN-77/H-82120.

10.1.1. Mosiądze

Mosiądze są to stopy miedzi, w których głównym składnikiem stopowym jest cynk. Wzrost zawartości cynku w mosiędzach powoduje wzrost własności wytrzymałościowych a także zmianę zabarwienia od czerwonego do prawie żółtego. Ze względu na bardzo dużą plastyczność oraz dobrą odporność korozyjną mosiądze znajdują szerokie zastosowanie przemysłowe. Techniczne znaczenie mają mosiądze o zawartości do 44% cynku. Zależność struktury mosiądzu od zawartości cynku można prześledzić na układzie równowagi - **rys. 10.1**.

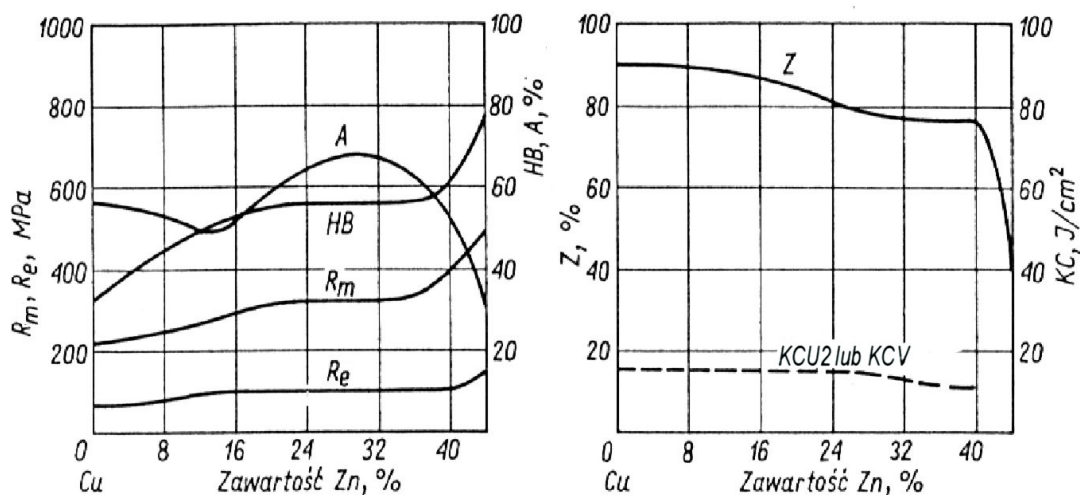


Rys. 10.1. Układ równowagi Cu-Zn, wg T.B. Massalskiego

Mosiądze dzielimy na grupy ze względu na strukturę, skład chemiczny lub zastosowanie. W zależności od zawartości cynku mosiądze dzielimy na jednofazowe α (do zawartości 32%Zn), przejściowe (32% do 39%Zn) lub dwufazowe $\alpha + \beta$ (39 do 44%Zn). Zmiana struktury mosiądzu

wynikająca ze zmiany zawartości cynku w stopie, powoduje znaczące zmiany własności mechanicznych stopu – rys. 10.2.

Oprócz mosiądzów dwuskładnikowych Cu-Zn zwanych zwykłymi, istnieją także mosiądze wieloskładnikowe zwane specjalnymi lub stopowymi. Zawierają one oprócz miedzi i cynku dodatki stopowe innych metali, np. ołów, aluminium, krzem, nikiel. Ze względu na sposób wytwarzania gotowego wyrobu rozróżnia się mosiądze odlewnicze (PN-91/H-87026) i do przeróbki plastycznej (PN-92/H-87025 i PN-93/H-87027).



Rys. 10.2. Wpływ zawartości cynku na własności wytrzymałościowe i plastyczne mosiądzów, wg. K. Wesołowskiego

10.1.1.1. Mosiądze dwuskładnikowe

Mosiądze jednofazowe zawierają do 32% cynku. Zbudowane są z ziarn tylko jednej fazy α . Jest to grupa mosiądzów o bardzo dobrych własnościach plastycznych. Z tego względu przerabia się je plastycznie na zimno. Mosiądze jednofazowe wykorzystywane są w przemyśle motoryzacyjnym, okrętowym i maszynowym w formie blach, rur, taśm, odkuwek, prętów i różnego rodzaju kształtowników. Znajdują zastosowanie na rury do wymienników ciepłych w kotłach. Mosiądze o zawartości 10 do 15% cynku noszą nazwę tombaków. Mają złotistą barwę i z tego względu stosuje się je do wyrobu ozdób w przemyśle jubilerskim. Szczególnie dobrą plastycznością wykazuje się mosiądz CuZn30 oraz zbliżony do niego CuZn32 zwany mosiądzem łuskowym gdyż wrabia się z niego łuski pocisków.

Mosiądze przejściowe są to mosiądze o zawartości od 32% do 39% cynku. W zależności od obróbki cieplnej mogą mieć strukturę jednofazową α lub dwufazową $\alpha+\beta$. Obecność fazy β w strukturze mosiądzu powoduje wyraźny wzrost jego wytrzymałości. Mosiądze przejściowe stosuje się na odkuwki, druty i do głębokiego tłoczenia.

Mosiądze dwufazowe $\alpha+\beta$ to mosiądze zawierające od 39% do 44% cynku. Ze względu na znacznie mniejszą plastyczność fazy β przy temperaturze pokojowej a znaczną przy temperaturze powyżej 500°C, mosiądze dwufazowe są przerabiane plastycznie na gorąco. Ich zaletą jest ułatwiona wskutek powstawania kruchego i łamliwego wióra, obróbka skrawaniem. Mosiądze dwufazowe stosuje się najczęściej na odlewy części maszyn i armaturę.

10.1.1.2. Mosiądze stopowe

Poszczególne dodatki stopowe mają bardzo istotny wpływ na własności mosiądzów. Z tego powodu na konkretne zastosowania wykorzystuje się mosiądze stopowe. Jako dodatki stopowe stosuje się głównie ołów, aluminium, żelazo, krzem, cyna i nikiel:

- Ołów dodaje się do mosiądzów w ilości 1% do 3,5%. Ołów poprawia lejność mosiądzów oraz ich skrawalność powodując powstawanie kruchego wióra przy obróbce skrawaniem (mosiądze automatowe). Niestety, obecność ołowiu obniża wytrzymałość mosiądzów, szczególnie w podwyższonych temperaturach, powodując między innymi kruchość przy przeróbce plastycznej na gorąco.
- Aluminium dodaje się do mosiądzów w ilości 0,5% do 3,5%. Aluminium zwiększa odporność na korozję mosiądzów i znacznie zwiększa własności wytrzymałościowe.
- Żelazo dodaje się do mosiądzów w ilości od 0,5% do 1,5%. Powoduje rozdrobnienie ich struktury a przez to zwiększenie własności wytrzymałościowych oraz umożliwia ich obróbkę cieplną (utwardzanie dyspersyjne).
- Krzem dodaje się w ilościach od 2,5% do 4%. Wpływa korzystnie na lejność mosiądzów zwiększając równocześnie własności wytrzymałościowe.
- Cynę dodaje się w ilościach 0,25% do 1,4%. Cyna zwiększa twardość mosiądzów powodując jednak równoczesne zmniejszenie własności plastycznych. Cyna zmniejsza tendencję do odcynkowania mosiądzów (por. rozdz. 9.1.1.5).
- Nikiel dodaje się w ilościach 2% do 6,5%. Zwiększa własności wytrzymałościowe i plastyczne oraz zwiększa odporność na odcynkowanie.

Zdecydowanie szkodliwymi składnikami, których obecności w stopie należy unikać, są: bizmut, antymon, kadm, siarka, selen i tellur. Pierwiastki te zwiększają kruchość mosiądzów.

10.1.1.3. Mosiądze wysokoniklowe

Mosiądze wysokoniklowe, zwane również nowymi srebrami, są mosiądzami wieloskładnikowymi zawierającymi oprócz cynku nikiel. Zawartość niklu w nowych srebrach waha się od 11 do 19% a cynku od 20 do 27%. Nowe srebra mają budowę jednorodnego roztworu stałego. Odnaczają się srebrzystym zabarwieniem, są bardzo plastyczne, mają dużą odporność na korozję atmosferyczną, dużą oporność elektryczną i małe przewodnictwo cieplne. Nowe srebra znajdują zastosowanie na nakrycia stołowe, odznaki, części aparatów pomiarowych a także w architekturze i urządzeniach sanitarnych.

10.1.1.4. Obróbka cieplna mosiądzów

Mosiądze można obrabiać cieplnie. W stanie lanym w mosiądzach występuje struktura dendrytyczna, która charakteryzuje się niejednorodnym rozmieszczeniem miedzi w stopie. Rdzenie dendrytów są bogatsze w miedź. Wyżarzanie ujednoladniające prowadzone przy temperaturze 800-850°C prowadzi do pewnego wyrównania rozmieszczenia miedzi w stopie. Innym rodzajem obróbki cieplnej mosiądzów jest wyżarzanie rekrytalizujące prowadzone po uprzednim odkształceniu na zimno. Wykonuje się je celem usunięcia efektów zgniotu i likwidacji umocnienia. Wymaga ono wyższych temperatur wyżarzania niż rekrytalizacja czystej miedzi. Dla całkowitej likwidacji efektu umocnienia, wyżarzanie wykonuje się przy temperaturach 450÷660°C. Poprzez zgniot na zimno i odpowiedni dobór temperatur wyżarzania rekrytalizującego można uzyskiwać znaczne zróżnicowanie własności mosiądzów. Z tego względu mogą one być produkowane w stanie miękkim czyli wyżarzonym, półtwardym lub twardym i sprężystym.

Na strukturę mosiądzów przejściowych można w pewnym stopniu wpływać poprzez przesycanie zwane zwyczajowo hartowaniem mosiądzów.

10.1.1.5. Korozja mosiądzów

Ważną cechą mosiądzów jest ich odporność na korozję atmosferyczną. W pewnych warunkach mosiądze ulegają jednak korozji. Do najgroźniejszych jej form można zaliczyć odcynkowanie i sezonowe pękanie.

- Odcynkowanie zachodzi w obecności niektórych elektrolitów, zwłaszcza zawierających jony chloru. Cynk i miedź przechodzą wtedy do roztworu z którego następnie wydziela się z powrotem miedź w postaci gąbczastej. Po wytrąceniu się miedzi korozja dodatkowo się nasila i po dłuższym okresie znaczną część przekroju wyrobu zajmuje gąbczasta miedź. Prowadzi to w efekcie do powstawania pęknięć. Niebezpieczny jest fakt, że ta forma korozji nie uwidacznia się na powierzchni elementów konstrukcyjnych, która do momentu pęknięcia zachowuje pierwotny wygląd.
- Sezonowe pękanie polega na selektywnym oddziaływaniu czynników korozyjnych na granice ziarn elementów z mosiądzu w których występują naprężenia wewnętrzne czyli jest międzykrystaliczną korozją naprężeniową. Skłonność mosiądzów do sezonowego pęknięcia można ograniczyć poprzez wyżarzanie odprężające przy $200\div 300^{\circ}\text{C}$.

10.1.1.6. Miedzionikle

Miedzionikle są to stopy miedzi z niklem. Najszerze zastosowanie znalazł stop o zawartości około 20% niklu (CuNi19) zwany nikieliną oraz stop o zawartości 40% niklu (CuNi40Mn1) zwany konstantantem. Nikielina ma dobre własności plastyczne. Stopy miedzi z niklem charakteryzują się również dużą odpornością korozyjną. Z tego względu ze stopu CuNi25 wyrabia się monety. Konstantant jest stosowany w elektrotechnice oraz na termoelementy.

10.1.2. Brązy

Stopy miedzi w których głównymi pierwiastkami stopowymi nie są cynk i nikiel nazywamy brązami. Brązy bywają również nazywane spiżami, chociaż spiż jest to tylko jeden z brązów cynowych z dodatkiem ołowiu w którym część cyny zastąpiono cynkiem (CuSn5Zn7Pb). Brązy były najstarszym stopem znanym i stosowanym przez człowieka. Epoka brązu to okres 5000-2000 lat p.n.e. Wcześniej czyli około 6000 lat p.n.e. wykonywano jedynie wyroby z czystego złota i miedzi.

W porównaniu z mosiądzami brązy są materiałem o większej odporności korozyjnej, większej wytrzymałości i odporności na ścieranie oraz lepszych własnościach ślizgowych. Ze względu na bardzo dobre własności odlewnicze brązy stosowano w przeszłości na rzeźby, dzwony, armaty. itp. Poważnym ograniczeniem zastosowań brązów jest ich wysoka cena ze względu na cynę, która jest metalem drogim i deficytowym. Dlatego brązy zawierające cynę są wypierane przez brązy będące stopami miedzi z innymi metalami (krzemem, aluminium lub ołowiem).

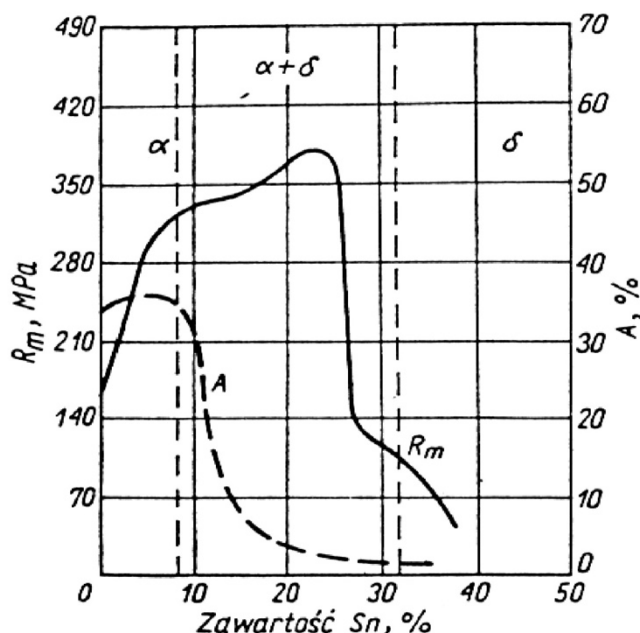
W zależności od głównego składnika stopowego rozróżnia się brązy: cynowe, aluminiowe, berylowe, cynowo-cynkowo-ołowiowe itd. Ze względu na przeznaczenie brązy dzielimy na brązy odlewnicze (PN-EN 1982) i brązy do przeróbki plastycznej (PN-92/H-87050). Brązy odlewnicze są przeważnie stopami wieloskładnikowymi a brązy do przeróbki plastycznej stopami dwuskładnikowymi o mniejszych zawartościach składników stopowych.

10.1.2.1. Brązy cynowe

Cyna w sposób istotny wpływa na własności brązu – **rys. 10.3**. Cyna do zawartości około 8% w stopie powoduje wzrost jego wytrzymałości i plastyczności. Przy większych zawartościach

wydłużenie gwałtownie maleje a powyżej 25% cyny następuje dodatkowo silny spadek wytrzymałości. Dlatego na ogół zawartość cyny w brązach cynowych nie przekracza 20%.

Brązy cynowe dzieli się w zależności od przeznaczenia na odlewnicze i do przeróbki plastycznej. Powszechniejsze zastosowanie mają brązy odlewnicze. Cechuje je mały skurcz (poniżej 1%) co powoduje brak jamy skurczowej w odlewach. Towarzyszy temu jednak występowanie rzadziń i porów. Brązy odlewnicze zawierają zazwyczaj do 10% cyny oraz dodatek do 1,2% fosforu. Ze względu na wpływ fosforu, brązy cynowo-fosforowe są twardsze i wykazują mniejszą plastyczność. Stosuje się je na odlewy, od których oczekuje się dobrej odporności na ścieranie. Są to panewki, koła ślimakowe, sprężyny i sita. Do przeróbki plastycznej stosuje się brązy o zawartości około 4÷6% cyny. Brązy przed przeróbką plastyczną wymagają wyżarzania ujednoradniającego, które wykonuje się przy temperaturze 720-750°C. Brązy o niższej zawartości cyny przerabia się plastycznie na zimno a te o większej zawartości cyny na gorąco, przy temperaturach około 700°C. Wyroby z brązów dostarcza się w różnych stanach: zrekrystalizowanym (miękkim) lub utwardzonym przez zgniot (sprężystym, twardym). Wytrzymałość brązu w stanie twardym może być dwukrotnie większa od wytrzymałości tego samego brązu w stanie miękkim.



Rys. 10.3. Wpływ zawartości cyny na właściwości brązu, wg. A.P. Gulajewa

Brązy cynowe stosuje się w przemyśle okrętowym, papierniczym, chemicznym i maszynowym. Są stosowane na panewki i łożyska ślizgowe, na armaturę w tym również armaturę kotłów parowych a także elementy napędów, pracujące w środowiskach korozyjnych i słabego smarowania.

Obróbka cieplna brązów cynowych polega na wyżarzaniu ujednoradniającym lub wyżarzaniu rekrytalizującym. Wyżarzanie ujednoradniające ma na celu wyrównanie składu chemicznego odlanego stopu, który wykazuje dużą skłonność do mikro- i makrosegregacji. Wyżarzanie ujednoradniające wykonuje się przy wysokich temperaturach 720÷750°C przez okres kilku godzin. W wyniku dyfuzji składników stopowych uzyskuje się wyrównanie składu chemicznego na przekroju materiału. Podobnie jak mosiądze również brązy po przeróbce plastycznej na zimno wyżarza się rekrytalizująco celem usunięcia skutków zgniotu.

10.1.2.2. Brązy aluminowe

Brązy aluminiowe zawierają 5÷11% aluminium. Dawniej brązy aluminiowe były zwane brązalami. W porównaniu do brązów cynowych mają lepsze własności wytrzymałościowe i plastyczne, większą odporność chemiczną i żaroodporność, lepszą rzadkoplątność i mniejszą skłonność do segregacji. Jako ich wady należy wymienić: duży skurcz (ok. 2%), skłonność do tworzenia dużych kryształów w odlewach, skłonność do pochłaniania gazów i tworzenia wtrąceń tlenkowych (Al_2O_3) w czasie odlewania.

Wzrost zawartości aluminium w miedzi aż do 10% aluminium powoduje dwukrotny wzrost własności wytrzymałościowych. Równocześnie, do zawartości 6% aluminium w stopie rośnie wydłużenie. Przy większych zawartościach aluminium wydłużenie maleje ale wciąż zachowuje duże wartości (20÷40%). Brązy aluminiowe stosuje się jako brązy odlewnicze (o większej zawartości aluminium) i do przeróbki plastycznej (zawierające 2÷4% aluminium). Brązy aluminiowe przerabia się plastycznie przeważnie na gorąco przy temperaturze około 870°C.

Brązy aluminiowe poddaje się ulepszaniu cieplnemu. Jest to obróbka cieplna polegająca na połączeniu zabiegu hartowania brązu od temperatury 850÷950°C i następnym odpuszczeniu przy temperaturze poniżej 550°C. W ten sposób, w wyniku zmian struktury brązu, uzyskuje się wyraźną poprawę jego własności wytrzymałościowych.

10.1.2.3. Brązy krzemowe

Brązy krzemowe są stopami zastępującymi brązy cynowe, w których droga i deficytowa cyna zostaje zastąpiona krzemem. Zawierają one do 4,5% krzemu gdyż przy większych jego zawartościach następuje wyraźny spadek własności plastycznych i wytrzymałościowych brązu. Zaletami brązów krzemowych są dobre własności wytrzymałościowe, duża sprężystość i duża odporność na korozję. Wadami tych stopów jest duży skurcz (1,6%), skłonność do mikro- i makrosegregacji oraz absorpcja gazów w stanie ciekłym.

Brązy krzemowe poddaje się wyżarzaniu ujednoradniającemu, odpężającemu oraz rekrytalizującym w przypadku brązów wcześniej przerabianych plastycznie na zimno - rekrytalizującym. Niektóre brązy krzemowe nadają się do utwardzania wydzieleniowego (przesycania i starzenia). Utwardzanie wydzieleniowe brązu krzemowego z dodatkiem niklu może prowadzić do ponad dwukrotnego wzrostu jego wytrzymałości na rozciąganie.

10.1.2.4. Brązy ołowiowe

Brązy ołowiowe zawierają do 35% ołowiu i z wyjątkiem jednego brązu CuPb30 inne składniki stopowe jak cynę, cynk, nikiel lub mangan a czasem fosfor. Dodatki te zwiększają wytrzymałość i przeciwdziałają makrosegregacji. Brązów ołowiowych nie obrabia się cieplnie. Ze względu na swoje własności są stosowane na panewki łożysk ślizgowych pracujących przy małych naciskach i dużych prędkościach. To zastosowanie jest możliwe dzięki strukturze tych brązów w których wtrącenia ołowiu rozsmarowują się na wale, a faza bogata w miedź jest elementem nośnym panewki.

10.1.2.5. Brązy berylowe

Brązy berylowe zawierają około 2,1% berylu oraz nikiel lub kobalt a także około 0,1÷0,25% tytanu. Pośród brązów posiadają najwyższe własności mechaniczne oraz odporność na ścieranie i odporność korozyjną. Równocześnie są podatne do przeróbki plastycznej na zimno i na gorąco. Brązy berylowe posiadają dużą przewodność cieplną i elektryczną, a dodatkowo ich ważną cechą jest brak skłonności do iskrzenia. Brązy berylowe obrabia się cieplnie poprzez utwardzanie wydzieleniowe składające się z przesycania z temperatury około 700 °C i starzenia w temperaturach 300÷400°C.

Opisane własności brązów berylowych decydują o ich zastosowaniu na szczotki silników elektrycznych, przewody trakcji elektrycznych, części maszyn w wytwórniach materiałów wybuchowych a także sprężyny, elementy pomp i narzędzia chirurgiczne.

10.2. Aluminium i jego stopy

Aluminium jest pierwiastkiem, którego udział procentowy w skorupie ziemskiej jest bardzo znaczący i wynosi 8% co jest trzecią pozycją wśród wszystkich pierwiastków. Aluminium występuje w przyrodzie w glinie, kaolinie i boksycie w postaci tlenku aluminium Al_2O_3 . Metaliczne aluminium uzyskuje się w procesie składającym się z dwóch etapów: otrzymywania czystego tlenku aluminium z boksytu oraz redukcji tlenku aluminium poprzez termoelektrolizę. Gatunki wytwarzanego aluminium o różnym stopniu czystości są ujęte w normach PN-EN 573-3: 1998 i PN-EN 576: 1998 (dawniej PN-79/H-82160 i PN-79/H-82163).

Aluminium krystalizuje w układzie regularnym o sieci ściennie centrowanej i nie ma odmian alotropowych. Temperatura topnienia aluminium wynosi 660°C a jego masa właściwa równa $2,70\text{ g/cm}^3$ jest trzykrotnie mniejsza od żelaza, co kwalifikuje aluminium do grupy metali lekkich. Do własności aluminium decydujących o jego zastosowaniu należy dobre przewodnictwo elektryczne odporność korozyjna oraz mały ciężar właściwy.

Przewodnictwo elektryczne aluminium, mimo iż wysokie, stanowi tylko 66% przewodnictwa elektrycznego miedzi. Jest ono jednak na tyle wysokie, że ze względu na większą dostępność i mniejszą cenę, aluminium jest stosowane na przewody energetyczne. Wskutek dużego powinowactwa aluminium do tlenu, na powietrzu aluminium bardzo szybko pokrywa się cienką, warstwą tlenku Al_2O_3 . Warstwa ta jest bardzo zwarta oraz szczelnie i silnie przylega do metalu chroniąc go przed dalszą korozją. Zjawisko to, zwane pasywacją, powoduje dużą odporność aluminium na korozję. Fakt, że warstwa tlenku pokrywająca wyroby z aluminium jest przezroczysta, decyduje o ich estetycznym wyglądzie. Dodatkowe zwiększenie odporności korozyjnej aluminium i jego stopów można osiągać poprzez anodowe utlenianie metodami elektrolitycznymi. Polega to na wytwarzaniu na powierzchni wyrobów pogrubiętej warstwy tlenkowej Al_2O_3 . Zabieg utleniania anodowego może być połączony z nadawaniem odpowiednich kolorów tej warstwie. Odporność korozyjna aluminium oparta na pasywacji to odporność na działanie atmosfery, kwasów tlenowych, suchych gazów jak amoniak, chlor, dwutlenek siarki i dwutlenek węgla. Aluminium nie jest jednak odporne na działanie zasad, kwasów beztlenowych oraz związków siarki a także wody morskiej. Duża odporność korozyjna decyduje o zastosowaniu aluminium w przemyśle spożywczym zarówno na naczynia jak i na opakowania oraz folię, a także w budownictwie i konstrukcji maszyn. Najważniejszą własnością stopów aluminium jest jednak jego mała gęstość przy stosunkowo dużej wytrzymałości. Połączenie tych własności najlepiej opisuje wskaźnik będący ilorazem wytrzymałości na rozciąganie i gęstości. Wskaźnik ten dla aluminium jest znacznie większy niż dla stali i powoduje, że aluminium jest stosowane wszędzie tam gdzie chcemy osiągnąć określoną wytrzymałość konstrukcji przy możliwie małej masie. Z tego względu aluminium i jego stopy są stosowane w konstrukcjach lotniczych.

10.2.1. Stopy aluminium

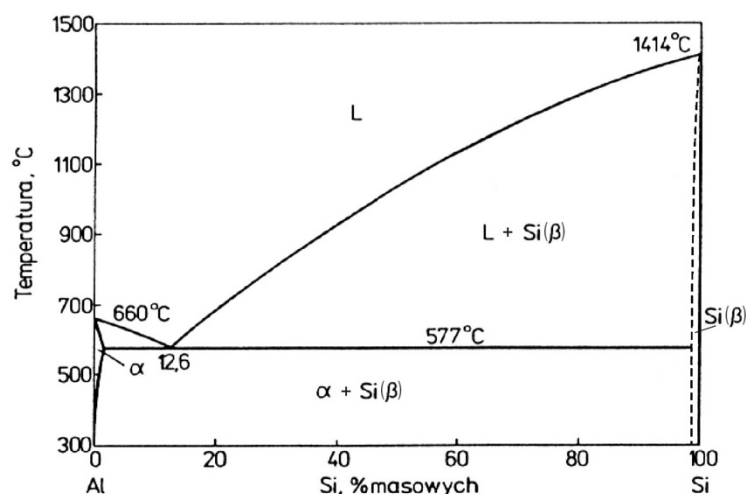
Małe własności wytrzymałościowe czystego aluminium ograniczają jego zastosowanie w postaci czystej jako materiału konstrukcyjnego. Wprowadzając do czystego aluminium dodatki stopowe uzyskuje się jednak cenne stopy o znacznie większych własnościach wytrzymałościowych. Do najczęściej stosowanych dodatków należą: miedź, krzem, magnez, mangan i cynk. Opracowano bardzo wiele stopów aluminium zwanych stopami lekkimi o różnych składach i własnościach. Stopy te można podzielić ze względu na technologię ich dalszego przerabiania na stopy odlewnicze (PN-EN 1706: 1998, dawniej PN-76/H-88027) i stopy do przeróbki plastycznej (PN-EN 573-3: 1998, dawniej PN-79/H-88026).

10.2.1.1. Stopy odlewnicze aluminium

Największe znaczenie i najbardziej rozpowszechnione spośród stopów odlewniczych aluminium są siluminy będące stopami aluminium zawierającymi 4÷30% krzemu. Układ równowagi Al-Si przedstawia **rys. 10.4**.

Siluminy cechują się bardzo dobrymi własnościami odlewniczymi. Bardzo dobra leśność oraz mały skurcz i mała skłonność do pęknięcia sprawia, że można z nich uzyskiwać drogą odlewania elementy o skomplikowanych kształtach i cienkich ściankach. Siluminy są stosowane na odlewy części maszyn, w tym również w przemyśle okrętowym, do budowy aparatury chemicznej oraz wyrobów galanteryjnych. Największe zastosowanie stopy te mają jednak w przemyśle motoryzacyjnym, gdyż są podstawowym materiałem na elementy silników spalinowych (tłoki, głowice). Przykładowymi stopami odlewniczymi aluminium są wg PN-EN 1706; 1998 stopy z grup AlSi10Mg, AlSi, AlSi5Cu. Według dawnych oznaczeń najszerzej stosowane były stopy o oznaczeniach AK11 (AlSi11) na armaturę okrętową, AK64 (AlSi6Cu4) stosowany na głowice silników i AK20 (AlSi21CuNi) stosowany na tłoki. Odlewy stopów uzyskuje się najczęściej w formach piaskowych, kokilach lub drogą odlewania ciśnieniowego.

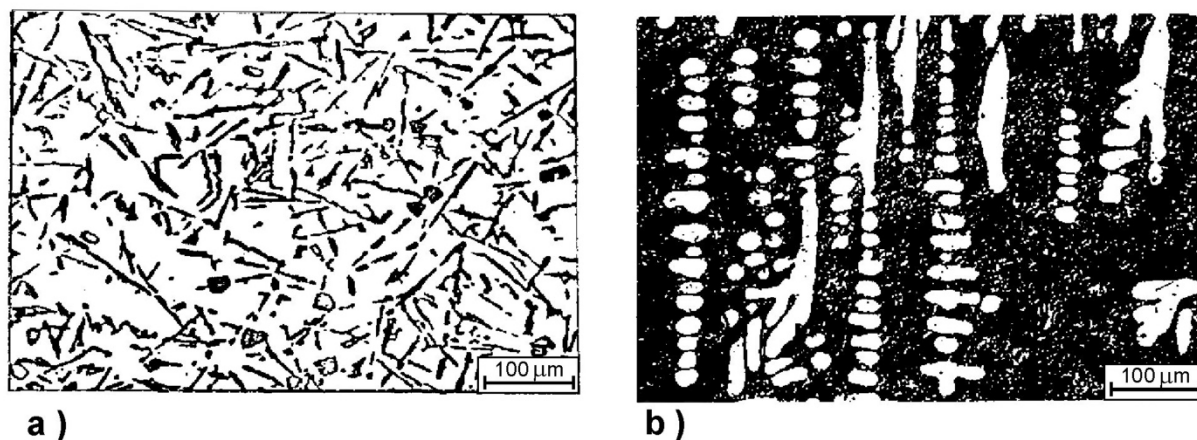
Modyfikacja siluminów jest procesem prowadzonym dla poprawy ich własności. Stopy te poddaje się procesowi modyfikacji polegającej na oddziaływaniu na proces krystalizacji odpowiednimi dodatkami wprowadzanymi do ciekłego stopu. Siluminy mają gruboziarnistą strukturę eutektyki α +Si na tle której, w przypadku stopów nadeutektycznych, dodatkowo występują iglaste kryształy krzemu – **rys. 10.5a**. Jest to powodem obniżonych własności wytrzymałościowych tych stopów gdyż grube kryształy eutektyki oraz wydzielenia krzemu mogą być zarodkami mikropęknięć. Drobnociarnistą strukturę odlewów uzyskuje się drogą modyfikacji, poprzez wprowadzenie do ciekłego stopu dodatków zwanych modyfikatorami. Ten proces powoduje przeszło dwukrotny wzrost wytrzymałości stopu a także bardzo istotny wzrost plastyczności.



Rys. 10.4. Układ równowagi Al-Si

Modyfikację siluminów podeutektycznych i eutektycznych prowadzi się dodając najczęściej do stopu sód w postaci fluorku sodu w ilości nie przekraczającej 0,1%. W przypadku siluminów nadeutektycznych modyfikację przeprowadza się za pomocą fosforu. Modyfikacja siluminu powoduje obniżenie temperatury przemiany eutektycznej oraz przesunięcie punktu eutektycznego w stronę większych zawartości krzemu. W takim przypadku stopy poprzednio eutektyczne lub nadeutektyczne będą się zachowywały jak stopy podeutektyczne to znaczy

krzepnąc uzyskają strukturę, w której na tle drobnoziarnistej eutektyki α +Si – **rys. 10.5b** występować będą kryształy roztworu α a nie kryształy krzemu.



Rys. 10.5. Mikrostruktura siluminu (a) niemodyfikowanego oraz (b) po modyfikacji

Modyfikacja sodem i fosforem ma swoje wady. Po pierwsze pogarsza lejność stopu, powoduje jego zagazowanie oraz niszczy wymurówkę pieca. Dodatkowo aby uzyskać w odlewie efekt modyfikacji jego odlanie musi nastąpić w ciągu 20 do 40 minut po wprowadzeniu modyfikatorów do ciekłego siluminu a po ponownym przetopieniu stopu efekt modyfikacji nie występuje. Trwałą modyfikację siluminów zapewnia natomiast stront lub antymon. Stop modyfikowany strontem ma jeszcze bardziej drobnoziarnistą strukturę eutektyki, niż modyfikowany sodem. Trwałą modyfikację uzyskuje się wprowadzając do stopu nie więcej niż 0,01% strontu.

10.2.1.2. Stopy aluminium do przeróbki plastycznej

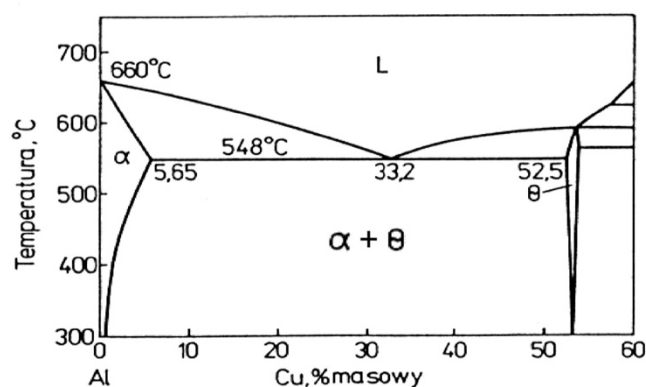
Stopy do przeróbki plastycznej są to przeważnie stopy wieloskładnikowe zawierające najczęściej magnez i mangan lub magnez, mangan i miedź. Cenną cechą większości tych stopów jest możliwość utwardzania wydzieleniowego w procesie obróbki cieplnej. Obróbka ta prowadzi do prawie dwukrotnego wzrostu wytrzymałości tych stopów w stanie po utwardzeniu względem stanu wyżarzonego. Istnieje bardzo wiele stopów aluminium do przeróbki plastycznej spośród których na uwagę zasługują:

- Aldrey EN AW-6101A [AlMgSi(A)] (dawna cecha PA38) - stop ten zawiera oprócz 0,5% manganu dodatkowo około 0,5% krzemu. Ma bardzo dobre przewodnictwo elektryczne a w procesie utwardzania wydzieleniowego, połączonego z odkształceniem plastycznym, osiąga wysoką wytrzymałość na rozciąganie. Dzięki tym własnościom jest stosowany na przewody w napowietrznych liniach elektrycznych bez wzmacniających drutów stalowych.
- Aluman EN AW-3103 [AlMn1] (dawna cecha PA1) - Stop ten zawiera 1,0-1,5% manganu. Mangan silnie umacnia ten stop i podnosi jego odporność korozyjną. Stop ten jest stosowany w przemyśle spożywczym i chemicznym
- Hydronalium EN AW-5251 [AlMg₂] - Zawiera 2-5% magnezu i 0,1-0,4% manganu. Stop ten wykazuje odporność na działanie korozyjne wody morskiej i dlatego jest stosowany w przemyśle okrętowym ale też i chemicznym oraz spożywczym
- Anticorodal EN AW-6082 [AlSiMgMn] (dawna cecha PA4) - w jego składzie jest po 1% magnezu i manganu oraz 1% krzemu. Stop ten ma dużą odporność korozyjną osiąganą w stanie po utwardzaniu wydzieleniowym.
- Duraluminium EN AW-2024 [AlCu4Mg1] (dawna cecha PA7) - jest to stop zawierający 4% miedzi, około 1% magnezu i 1% manganu a także żelazo i krzem w ilości do 0,7%.

Duraluminium spośród wszystkich stopów aluminium ma najlepsze właściwości wytrzymałościowe. Stąd jego nazwa (durus w języku łacińskim oznacza twardy). Wytwarza się szereg innych gatunków durali (różniące się zawartością miedzi, magnezu i manganu a także dural cynkowy zawierający 5-7% cynku). Wszystkie te stopy uzyskują wysokie właściwości wytrzymałościowe w wyniku utwardzania wydzieleniowego.

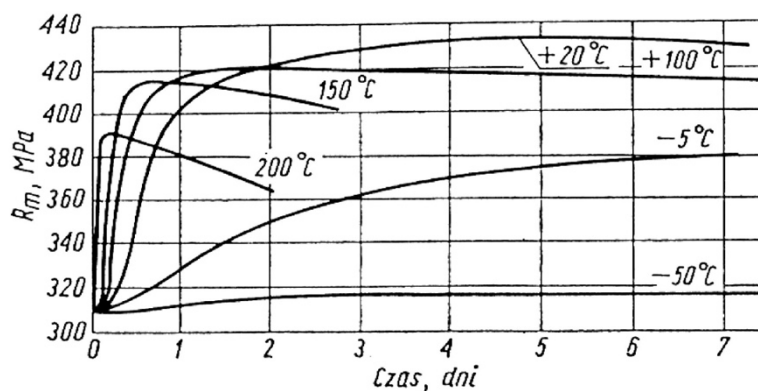
10.2.1.3. Obróbka cieplna stopów aluminium

Utwardzanie wydzieleniowe jest obróbką cieplną, której podlega szereg stopów aluminium. Możliwość prowadzenia obróbki cieplnej tych stopów wynika z własności roztworów jakie tworzy aluminium z miedzią (ale także magnezem i manganem). Stop ten cechuje zmienna rozpuszczalność miedzi w aluminium – **rys. 10.6**. Rozpuszczalność ta rośnie wraz ze wzrostem temperatury stopu aż do osiągnięcia przemiany eutektycznej. Istotą utwardzania wydzieleniowego jest doprowadzenie do utworzenia w stopie drobnych wydzieleni koherentnych z osnową, które są przeszkodą dla ruchu dyslokacji a zatem umacniających stop czyli podnoszących jego wytrzymałość i twardość. Obróbka ta składa się z dwóch następujących bezpośrednio po sobie procesów: przesycania i starzenia (por. również rys. 8.22 w rozdz. 8).



Rys. 10.6. Układ równowagi Al-Cu

- Przesycanie jest to proces polegający na uzyskiwaniu przesyconego roztworu stałego (stopu). Osiąga się to poprzez nagrzanie stopu (do temperatury, przy której następuje rozpuszczenie wydzieleni w roztworze stałym) i następnie szybkim jego schłodzeniu tak aby te wydzielenia nie powstały podczas chłodzenia. Uzyskuje się w ten sposób roztwór (stop) w stanie nierównowagowym (przesyconym). Jest to roztwór, w którym rozpuszczone jest więcej składnika stopowego niż to odpowiada warunkom równowagi w danej temperaturze.



Rys. 10.7. Zmiana wytrzymałości na rozciąganie przesyconego duraluminium w czasie starzenia, wg A. P. Gulajewa

- Starzenie jest procesem zachodzącym wskutek dążenia przez stop znajdujący się w stanie metastabilnym (przesyconym) do stanu równowagi. Osiągnięcie stanu równowagi jest możliwe poprzez wydzielenie z przesyczonego roztworu stałego nadmiaru rozpuszczonego składnika stopowego (miedzi). Wydzielanie to może zachodzić samorzutnie przy temperaturze otoczenia i wtedy nosi nazwę starzenia naturalnego. Jeżeli chcemy przyspieszyć ten proces należy podgrzać stop i wtedy starzenie zachodzi szybciej. Powstające w czasie starzenia wydzielania są bardzo drobne i równomiernie rozmieszczone w roztworze (stopie). Obecność takich wydzieleni umacnia stop podnosząc jego wytrzymałość. Starzenie naturalne przy 20°C jest najefektywniejsze chociaż zachodzi powoli. Porównując efekty starzenia przyspieszonego widać, że starzenie przy wyższych temperaturach zachodzi szybciej ale daje mniejszy efekt umocnienia – **rys. 10.7**.

10.3. Stopy łożyskowe

Stopy łożyskowe są to stopy przeznaczone na panewki łożysk ślizgowych. Najczęściej są to stopy cyny i ołowiu (PN-ISO 4381 1997 dawna PN-82/H-87111). Własności jakie są wymagane od tych stopów są osiągane dzięki ich szczególnej budowie (strukturze). Przedstawienie tych własności i wskazanie w jaki sposób wynikają one ze struktury stopu jest dobrym przykładem jak własności materiałów metalicznych zależą od struktury.

Wymagania stawiane stopom łożyskowym obejmują szereg własności, z których najważniejsze to:

- dobra smarowność,
- wysoka odporność korozyjna,
- niewrażliwość na zacieranie się,
- dobre przewodnictwo cieplne,
- odporność na ścieranie i mały współczynnik tarcia,
- dobra plastyczność i wytrzymałość na ściskanie,
- odporność na zmęczenie i duża udarność,
- dobre własności odlewnicze.

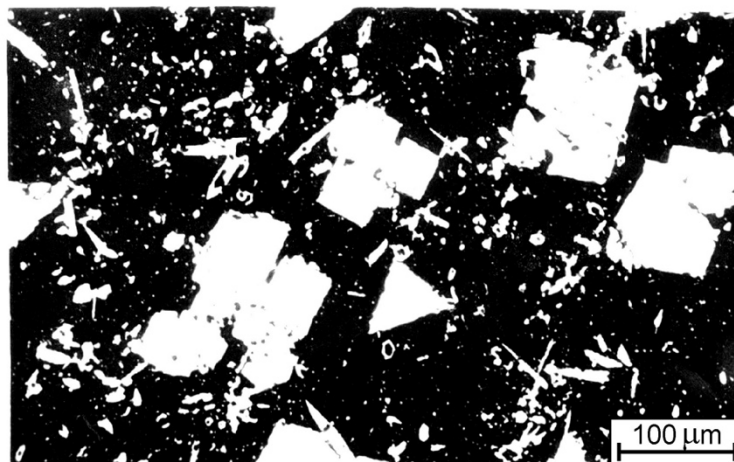
Wymienione własności ma szereg stopów metali nieżelaznych, spośród których najczęściej jako stopy łożyskowe stosuje się:

- stopy na osnowie cyny (babbity),
- stopy na osnowie ołowiu,
- stopy na osnowie miedzi (brązy),
- stopy na osnowie aluminium,
- stopy na osnowie cynku.

Typowymi stopami łożyskowym są babbity (np. SnSb8Cu3 lub SnSb11Cu6) zawierające 80÷90% cyny, 4÷13% antymonu i 3÷6% miedzi. W stanie lanym mają one miękką, osnowę będącą roztworem stałym antymonu i miedzi w cynie, w której rozmieszczone są twarde kryształy SnSb oraz iglaste kryształy Cu_6Sn_5 – **rys. 10.8**.

Taka struktura stopów zapewnia wymagane własności stawiane materiałom na łożyska ślizgowe. Każdy z elementów mikrostruktury odgrywa w tym stopie istotną funkcję. Drobnodziarnista i miękka osnowa zapewnia dobrą smarowność, ma dobrą plastyczność i dobre przewodnictwo cieplne. Odporność na ścieranie wynika z obecności w strukturze twardych kryształów SnSb i Cu_6Sn_5 . Stop ten ze względu na skład chemiczny ma wysoką odporność korozyjną. Dodatkową, istotną rolę w tym stopie odgrywają iglaste kryształy Cu_6Sn_5 zapobiegając tzw. segregacji grawitacyjnej. Zjawisko to polega na wypływaniu na powierzchnię lub opadaniu na dno, krzepnących w odlewach w pierwszej kolejności, kryształów o ciężarze właściwym odpowiednio mniejszym lub większym od ciężaru właściwego wciąż płynnego stopu. W babbitech tendencję do wypływania na powierzchnię mają lżejsze kryształy SnSb .

Przeciwdziała temu obecność w stopie miedzi, która tworzy krzepnącą w pierwszej kolejności siatkę iglastych kryształów Cu_6Sn_5 . Jej obecność w stopie uniemożliwia wypływanie krzepnącym później kryształom SnSb i tym samym zapewnia jednorodną strukturę stopu w całej objętości odlewu.



Rys. 10.8. Struktura stopu łożyskowego - babbitu

W niniejszym rozdziale omówiono tylko wybrane metale nieżelazne i ich stopy. Obszerne informacje na temat innych metali nieżelaznych i ich stopów oraz ich własności a także zastosowania, można znaleźć w specjalistycznej literaturze.