

VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ – TECHNICKÁ  
UNIVERZITA OSTRAVA  
FAKULTA METASLURGIE A MATERIÁLOVÉHO  
INŽENÝRSTVÍ

STUDIJNÍ OPORA

Název opory/předmětu: Neželezné kovy

Číslo předmětu: 636-0804

Autor/Autoři: Doc. Ing. Eva Mazancová, CSc.

Katedra: Materiálového inženýrství

Tato studijní opora vznikla v rámci rozvojového projektu Tvorba ekonomických studijních opor pro studijní programy FMMI v r. 2008

# 1. SLITINY MĚDI



## Členění kapitoly:

### Základní dělení slitin mědi

#### Mosazi

- Binární diagramu-Zn a jeho jednotlivé fáze;
- Uspořádaná a neuspořádaná fáze beta;
- Změny mechanických vlastností se změnou podílů Cu a Zn;
- Nejčastější zpracování technických mosazí a jejich aplikace;

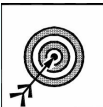
#### Bronzy

- Binární diagram Cu-Sn a typy bronzů s cínem;
- Hliníkové a křemíkové bronzy;
- Beryliové bronzy;

#### Slitiny mědi s niklem.



Čas potřebný ke studiu: 200 minut



## Cíl: Po prostudování této kapitoly

- získáte přehled o základních typech slitin mědi a jejich zpracování;
- pochopíte rozdíly mezi fází  $\beta$  a  $\beta'$  a dovíte se co je to antifázová hranice a antifázová doména;
- uvědomíte si jak různé přísady ovlivňují vlastnosti daných slitin;
- získáte informace o možnostech zpracování daných slitin
- budete seznámeni s aplikacemi slitin mědi;



## Výklad

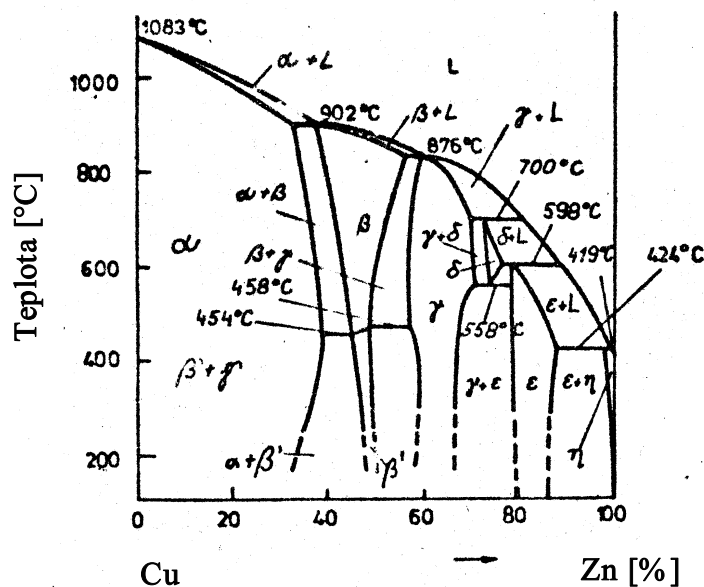
### Základní dělení slitin mědi

Slitiny mědi lze rozdělit do následujících základních skupin:

- mosazi** (slitiny mědi se zinkem)
- bronzy** (slitiny mědi s prvky jako cín, hliník, chrom, křemík, berylium, mangan atd.)
- slitiny mědi s niklem** (cupronikl, niklové stříbro a konstantan)

Technické mosazi dělíme na mosazi:

- tvařitelné** (zhotovují se z nich plechy, pásy, trubky, profily atd.)
- lité** (uplatnění při tvarovém lití)



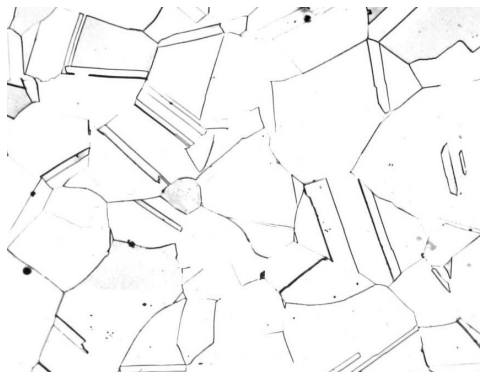
Obr. 1.1 Binární diagram Cu - Zn

### Mosazi

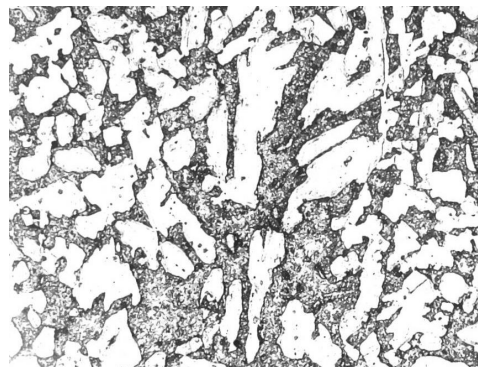
#### Binární diagram Cu-Zn a jeho jednotlivé fáze

Binární diagram Cu-Zn je znázorněn na obr. 1.1. Vedle tuhého roztoku  $\alpha$  (cca do 39% Zn při teplotě zhruba 450 °C) vznikají elektronové sloučeniny  $\beta$  typu CuZn s poměrem valenčních elektronů k celkovému počtu atomů **3 : 2** (modifikace  $\beta$  - neuspořádaná fáze od

teploty 454 - 468 °C výše a modifikace  $\beta'$  - uspořádaná od daných teplot níže),  $\gamma$  typu  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  s poměrem valenčních elektronů ku celkovému počtu atomů **21 : 13**, dále elektronová sloučenina  $\epsilon$  typu  $\text{CuZn}_3$  s poměrem valenčních elektronů ku celkovému počtu atomů **7 : 4**. Při vysokých obsazích Zn se vylučují i malá množství fází  $\delta$  a  $\eta$ . Nejvýznamnější technické uplatnění nacházejí tuhý roztok  $\alpha$  (mřížka FCC, jinak také nábojnicová mosaz) a směs fází ( $\alpha + \beta$ ) – viz **obr. 1.1 až 1.3**.



**Obr. 1.2 Mikrostruktura mosazi  $\alpha$  (28% Zn)**



**Obr. 1.3 Mikrostruktura mosazi se 40% Zn (tmavé oblasti odpovídají fázi  $\beta$ , světlé  $\alpha$ )**

Při ochlazování mosazi s cca 40 % Zn z teploty pod 800 °C se vylučuje z mosazi  $\beta$  fáze  $\alpha$  (viz **obr. 1.2**). Je-li podchlazení malé (tj. rychlost ochlazování je nízká, resp. příslušná volná entalpie pro vznik mezifázového povrchu je nízká), pak mikrostruktura vyloučené fáze  $\alpha$  je poměrně hrubá, s méně vyvinutou acikulární morfologií na rozdíl od vyšší rychlosti ochlazování, kdy mikrostruktura fáze  $\alpha$  vykazuje Widmanstättenovu morfologii a přednostně nukleuse na hranicích zrn fáze  $\beta$ . Při vyšší rychlosti ochlazování, kdy jsou potlačeny difúzní procesy ovlivňující kinetiku růstu vyloučené fáze  $\alpha$ , má tato tvar jemných desek nebo jehlic.

Ze studia orientovaných vztahů fáze  $\alpha$  a  $\beta$  vyplynulo, že jsou shodné jako vztahy mezi feritem a austenitem v ocelích. Nej hustěji obsazené roviny a směry obou fází jsou rovnoběžné.

Uvažuje-li se vylučování fáze  $\alpha$  z  $\beta$  u slitiny Cu-Zn s vyšším obsahem Zn (např. 44%) než je uvedeno výše, vylučování fáze  $\alpha$  je realizováno za nižších teplot (viz **obr. 1.1**), cca o 200 °C níže než u mosazi s 39 % Zn. Za daných podmínek probíhá difúze také pomaleji. U soustav s vyšším obsahem zinku je nutno docílit vyššího stupně podchlazení, aby došlo k vyloučení fáze  $\alpha$  z přesycené fáze  $\beta$ . Výsledkem je pak i vyšší stupeň jemnozrnnosti struktury než je tomu v případě mosazi s 39% Zn.



### Uspořádaná a neuspořádaná fáze beta

Velmi vysoké rychlosti ochlazení (u mosazi s cca 36 až 39 % Zn) vedou ke vzniku dvou typů bezdifúzní fázové přeměny. Vzniká specifický typ morfologie fáze  $\alpha$  vyvolaný masivní fázovou přeměnou  $\beta \rightarrow \alpha$ , a to za nízké teploty (zřejmě jde o bezdifúzní fázovou přeměnu bez pohybu atomů na velkou vzdálenost), ale morfologicky má tato fáze charakter masivních útvarů fáze  $\alpha$ . V matici s vyšším obsahem zinku lze zachovat při rychlém ochlazení při normální teplotě homogenní metastabilní fázi  $\beta'$  (stejné chemické složení i krystalografické struktura jako fáze  $\beta$  - FCC) s uspořádanými atomy mědi i zinku (atomy mědi mají nejbližší sousedy pouze atomy zinku a opačně), která při dalším ochlazení (i pod  $-100\text{ }^\circ\text{C}$ ) je schopna transformovat martensiticky za vzniku acikulární morfologie.

Uváží-li se, že krystalografická mřížka typu BCC je tvořena ze dvou jednoduchých kubických mřížek posunutých navzájem o vektor  $a/2[111]$ , pak uspořádaná varianta (fáze  $\beta$ ) pro (Cu-50 % Zn) je tvořena atomy mědi, které obsazují jednu kubickou mřížku a atomy zinku druhou (typ mřížky B2). Fáze  $\beta'$  vzniká při obsahu zinku nižším než 50 % a to znamená, že nadbytečné atomy mědi obsazují i některá místa v submřížce zinku (typ mřížky A2), což je energeticky vhodnější než aby zůstala některá místa v submřížce vakantní (prázdná), jak připouštějí i druhá varianta.

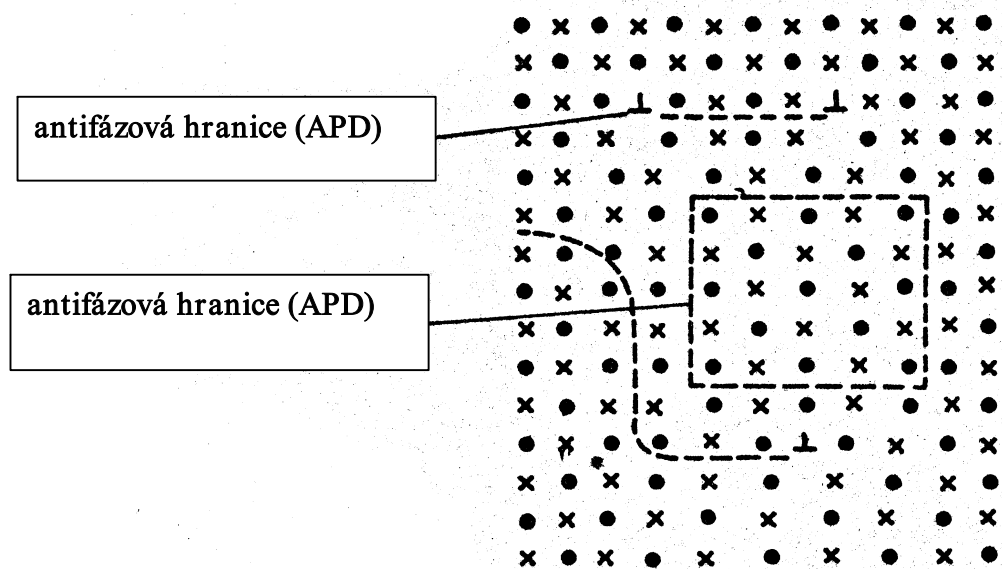
Vznik neuspořádané fáze  $\beta$  z čisté mědi a zinku znamená z termodynamického hlediska nárůst entropie dané soustavy, protože atomy jsou náhodně uspořádány a existuje celá řada reálně možné distribuce atomů mědi a zinku v mřížce (A2) dané fáze. Konfigurační entropie tvorby uspořádané struktury (fáze  $\beta'$ ) z čisté mědi a zinku je nulová, protože uspořádání jednoho atomu v příslušné submřížce jednoznačně definuje uspořádání dalších atomů. Jak z rovnice pro volnou entalpii  $G = H - T.S$  (kde H prezentuje entalpii, T teplotu a S entropii), uspořádaný stav je stabilní za nízkých teplot. Při vyšších teplotách se stává výraz  $-T.S$  dominantní. Vyšší entropie odpovídá obecně neuspořádanému stavu a vede k nižší úrovni volné entalpie.

Přes kvalitativní správnost dané úvahy nezahrnuje hodnocení změny uspořádání s teplotou. Ztráta uspořádanosti (na velkou vzdálenost) v malých oblastech nevyžaduje vznik fázového rozhraní s vysokou úrovní energie, avšak několik takových oblastí, resp. příp. uložení atomů mědi v submřížce zinku, zvyšuje entropii dané soustavy. Výsledkem je mírný rozvoj neuspořádanosti za nízkých teplot. Stupeň neuspořádanosti narůstá se zvyšující se teplotou, přestože se neztrácí uspořádanost na velkou vzdálenost, a to až do kritické teploty  $T_c$ . Důsledkem této kontinuální ztráty uspořádanosti v daném teplotním intervalu je

nezajištění diskontinuity při teplotě  $T_c$  v teplotní závislosti pro volnou entalpii. V teplotní závislosti specifického tepla  $C_p = dH/dT$  je ale zaznamenána diskontinuita.

Výše předložená úvaha vychází z předpokladu existence rovnováhy při každé teplotě. Ve skutečnosti ale změny ve stupni uspořádání jsou závislé na difúzi atomů mědi i zinku, což znamená časově závislý proces. U fáze  $\beta$  při teplotě  $T_c$  je uspořádání atomů náhodné, i když i v tomto stavu roztoku budou existovat malé, lokalizované oblasti, v nichž mají atomy mědi nejbližší sousedy atomy zinku, z čehož plyne, že v daném roztoku existuje uspořádání na krátkou vzdálenost. Je-li daná soustava (Cu-Zn) podchlazena pod teplotu  $T_c$ , diskutované uspořádané oblasti se rozšíří za vzniku uspořádané struktury okolo původních rychlostí kontrolovanou danou difúzní kapacitou a v objemu tak vznikne velký počet výše uváděných uspořádaných oblastí. Z pohledu nukleační teorie je energie fázového rozhraní fáze uspořádaná-fáze neuspořádaná velmi nízká, takže kritická velikost zárodku  $r^*$  je poměrně vysoká.

V uspořádané struktuře fáze  $\beta'$  obsazují atomy mědi jednu z koexistujících kubických mřížek. Je možno ale předpokládat, že v určitých oblastech začíná proces uspořádání tím, že atomy jsou na příslušných místech jedné mřížky (typ I), ale v jiných oblastech jsou na místech odpovídající druhé submřížce (typ II), takže vznikají dva typy uspořádaných oblastí (I a II).



Obr. 1.4 Schematické zobrazení antifázové hranice (APB)

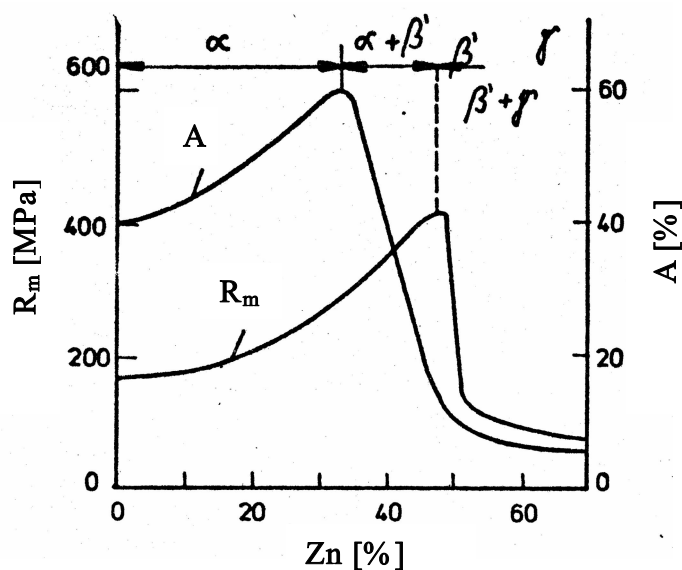
V místě styku obou oblastí nastává koexistence párů s vyšší energií Cu-Cu, Zn-Zn (označeno A-A, resp. B-B – viz obr. 1.4, kde kolečko reprezentuje atom A a křížek atom B) za vzniku příslušné hranice s odpovídající úrovní mezifázového napětí. V soustavě Cu-Zn

platí, že  $V_{AB} < [(V_{AA} + V_{BB})/2]$ , kde  $V_{AB}$  představuje energii páru nejbližších sousedů typu Cu-Cu, resp. Zn-Zn. Hovoříme pak o **antifázové hranici (APB)** ve dvojdimenzionální mřížce. Schematické znázornění antifázové hranice (APB) je zobrazeno na **obr. 1.4**.

Oblast uzavřená touto hranicí je nazývána **antifázovou oblastí – doménou (APD)**. APB může být uzavřena uvnitř mřížky anebo může být ukončena i dislokací. V mřížce tvořené dvěma typy antifázových domén (APD) a oddělené hranicemi s definovanou úrovní mezifázového rozhraní, mají hranice tendenci migrovat směrem k jejich středu zakřivení, což má v dané soustavě za následek snížení celkové plochy této hranice a tím i snížení energie dané soustavy. Za předpokladu existence dvou typů antifázových domén (tedy např. I a II), budou domény I obklopeny doménami II, budou nabývat kulovitého tvaru, postupně se budou zmenšovat v dalším stádiu zmenšovat až dojde k jejich úplné eliminaci. na základě uvedeného není možné při normální teplotě neuspořádanou fázi  $\beta$  zakalit. Všechny typy slitin jsou charakterizovány přeměnou fáze  $\beta$  na fázi  $\beta'$  při normální teplotě, protože realizaci uspořádanost postačuje pouze několik přeskoků atomů, což zajišťuje rychlý růst APD. daný proces růstu, tedy zhrubnutí APD redukuje plochu jejich hranic v jednotce objemu, což je další příspěvek k rozvoji procesu uspořádání.

### Změny mechanických vlastností se změnou podílu Cu a Zn

V závislosti na obsahu zinku dochází u mědi také ke změnám mechanických hodnot, jak je znázorněno na **obr. 1.5**. Nižší objemový podíl fáze  $\beta'$  zvyšuje úroveň pevnostních



Obr. 1.5 Změny v úrovních pevnosti a tažnosti v závislosti na obsahu Zn

vlastností, ale houževnatost matrice začíná významně klesat. Při vyloučení další fáze  $\gamma$  oba zmíněné parametry drasticky klesají.

### Nejčastější zpracování technických mosazí a jejich použití

Technické mosazi obsahují okolo 48-50 % Zn. Podle obsahu Zn se rozlišuje mosazi  $\alpha$  a  $(\alpha + \beta')$ . Mosazi  $\alpha$  vykazují velmi dobrou tvařitelnost jak za tepla, tak i za studena. Mosazi  $(\alpha + \beta')$  jsou obtížně tvařitelné (fáze  $\beta'$  je křehká) za normální teploty a obvykle se proto deformují při teplotě odpovídající mosazi typu  $(\alpha + \beta)$ .

Mosazi typu  $(\alpha + \beta')$  se obvykle legují přísadami Al, Ni, Fe, Mn, Sn. eventuálně i dalšími a jedná se pak o speciální mosazi. Uvedené přísady s výjimkou Ni snižují rozpustnost Zn v Cu a tím podporují vznik fáze  $\beta$ . Naopak Ni zvyšuje rozpustnost jak Cu, tak i Zn, a tím je podporován vlastně vznik mosazi typu  $\alpha$ . Legováním obecně se zvyšuje také pevnost na úkor houževnatosti dané slitiny (kromě Pb, které nenachází z ekologických důvodů širší uplatnění).

Mosazi v deformačně zpevněném stavu (vysoký stupeň vnitřního pnutí) s více než 20 % Zn vykazují při působení vlhkosti, kyslíku a čpavku náchylnost k praskání po hranicích zrn. Tomuto jevu lze zabránit finálním žíháním při teplotě 400-600 °C po dílčích technologických operacích, resp. při teplotě okolo 260 °C v případě hotového výrobku.

Mosazi  $\alpha$  s vysokým obsahem Cu (okolo 90 %) jsou vhodné pro výrobky s požadavkem na vysokou plasticitu, odolnost proti náchylnosti ke koroznímu praskání a vysokou tepelnou vodivost. Mosaz typu  $(\alpha + \beta')$  např. se 40 % Zn vykazují vyšší úroveň pevnosti, nižší plasticitu a úroveň proti koroznímu praskání. Neplastičtější je mosaz se 30 % Zn, tzv. nábojnicová mosaz (vhodná pro lisování a hluboký tah). Tvařitelnost mosazí je závislá na velikosti zrn a podle zkušeností by se měla tato pohybovat mezi 30 až 60  $\mu\text{m}$ . Hrubší zrna podporují u hlubokotažného materiálu nerovnosti povrchu, tzv. pomerančovou kúru a malá zrna zase trhliny.

Mezi speciální mosazi lze zařadit mosaz legovanou 0,5-1,5 % Sn (vykazuje významně vyšší korozní odolnost v prostředí mořské vody). Příklad Mn zvyšuje mechanické vlastnosti mosazi a přispívá ke zvýšené korozní odolnosti. Mosazi s přísadou Mn lze aplikovat i v litém stavu (pumpy).

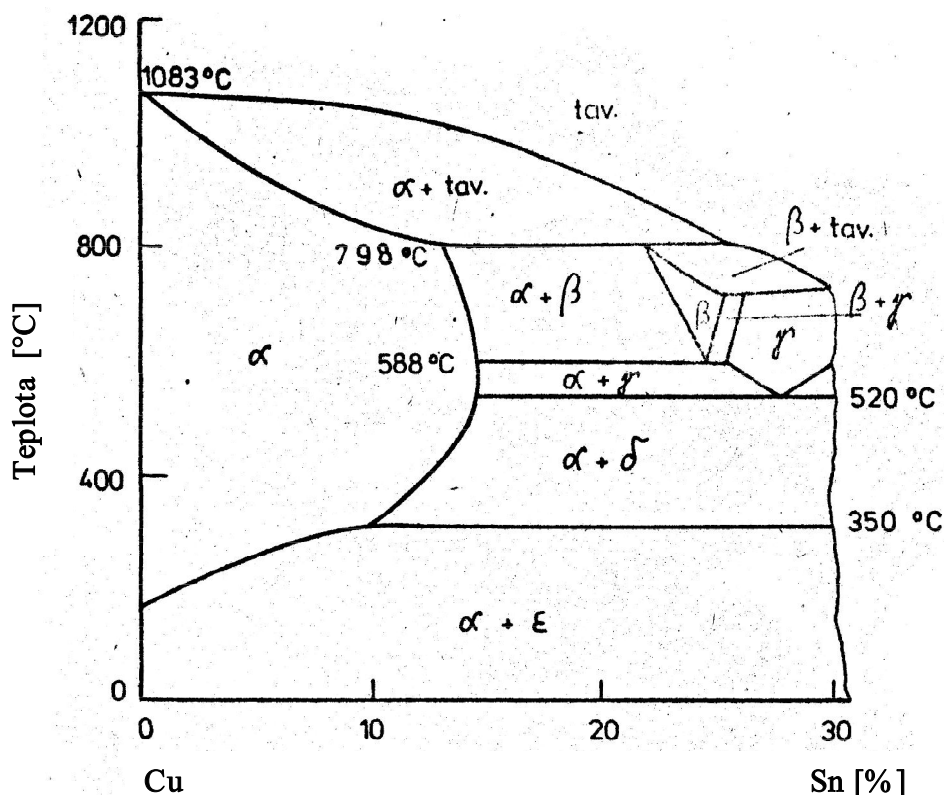
Před zpracováním tvářením za studena je nutno pro snížení tvrdosti aplikovat rekrystalizační žíhání při teplotě 600 až 700 °C s ochlazením na vzduchu nebo vody. pro získání jemnozrnnější struktury je doporučeno žíhat materiál na teplotě okolo 450 až 550 °C,

protože při vysokých teplotách ohřevu může vznikat v mosazi rekrystalizační textura a silně hrubně zrno, což se odrazí na snížení pevnostních i plastických vlastností. Při říhání mosazi tvořené fází ( $\alpha + \beta'$ ) se realizují procesy fázové přeměny i mimo proces rekrystalizace. Charakter vylučování fáze  $\alpha$  závisí na rychlosti ochlazování z oblasti fáze  $\beta$ . Vyšší rychlost ochlazování je spojena se zvýšeným výskytem fáze  $\beta'$  (podporuje vyšší pevnost matrice, někdy i obrobiteľnosť), zatímco nižší rychlost ochlazování vede k vyššímu objemovému podílu fáze  $\alpha$  a tím i k lepší tvařitelnosti za studena. Lité varianty mosazí, od nich se očekávají vysoké mechanicko-metalurgické vlastnosti jsou zpravidla komplexně legovány.

## Bronzy

### Binární diagram Cu-Sn a typy bronzů s cínem

Základnímu typu bronzů odpovídají slitiny, kde k Cu je přidána přísada Sn. Slitiny se vyznačují vysokou úrovní pevnostních charakteristik, otěruvzdorností a odolností proti korozi. Část binárního diagramu je zobrazena na obr. 1.6.



Obr. 1.6 Část binárního diagramu Cu-Sn

Nejvýznamnějšími fázemi je fáze  $\alpha$ , která představuje tuhý roztok Sn v Cu s FCC strukturou. Fáze  $\beta$  odpovídá chemickému složení elektronové sloučeniny  $\text{Cu}_5\text{Sn}$  (počet

elektronů ku počtu atomů je **3 : 2**), fáze  $\delta$  reprezentuje složení  $\text{Cu}_{31}\text{Sn}$  s elektronovou koncentrací **21 : 13** a fáze  $\varepsilon$   $\text{Cu}_3\text{Sn}$  o elektronové koncentraci **7 : 4**. Fáze  $\gamma$  je označována za tuhý roztok.

Při teplotě 588 °C dochází k eutektoidní reakci, kdy se fáze  $\beta$  rozpadá na fáze  $\alpha$  a  $\gamma$ . Fáze  $\gamma$  se pak rozpadá pod teplotou 520 °C na ( $\alpha + \delta$ ). Při teplotě nižší než 350 °C a při pomalých rychlostech ochlazování dochází k dalšímu rozpadu na fázi ( $\alpha + \varepsilon$ ). V reálných podmínkách ochlazování jsou bronzí tvořeny směsí fáze ( $\alpha + \delta$ ). Je nutno mít na zřeteli, že v důsledku širokého teplotního intervalu mezi solidem a likvidem jsou bronzí náchylné k likvacii. Při vyšší rychlosti ochlazování je možno pozorovat výraznou dendritickou strukturu.

V technické praxi existuje celá plejáda bronzů, které jsou odstupňovány přísadou Sn, která se pohybuje od 8 % do 25 %. Bronzí se 4-5 % Sn mají po deformaci a žíhání polyedrickou strukturu a jsou tvořeny tuhým roztokem  $\alpha$ . V litém stavu (v důsledku likvace) je možno pozorovat eutektoid tvořený fázi ( $\alpha + \gamma$ ). Vyšší obsah Sn vede ke struktuře tvořené směsí fáze  $\alpha$  a eutektoidu ( $\alpha + \gamma$ ). Podle obsahu Sn lze dané bronzí rozdělit do čtyřech skupin:

- 1) **Slitiny s obsahem Sn do 8 %**, které jsou tvařitelné i za studena. Zpracovávají se např. na dráty, plechy a armatury pracující v podmínkách sladké i mořské vody a páry za mírně vyšších tlaků. Z litých variant lze vyrábět šneky, šrouby.
- 2) **Slitiny s obsahem 8-12 % Sn** nacházejí aplikaci pro strojní součásti, vysoce namáhané armatury a ložiska, které jsou i odolné vůči koroznímu prostředí (např. mořské vody).
- 3) **Slitiny obsahující 12-20 % Sn** jsou používány nejčastěji na výrobu ložisek
- 4) **Slitiny s 20-25 % Sn** nacházejí použití jako zvonovina. Vysoký obsah Sn zvyšuje významně pevnostní charakteristiky matrice (dáno přítomností křehké fáze  $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ ), avšak na úkor houževnatosti. Zpracovávají se v litém stavu.

Technické typy bronzů jsou často legovány ještě dalšími přísadami (Zn, Fe, P, Ni atp). Zinek zlepšuje technologické vlastnosti i cenu materiálu, Fe zjemňuje zrna, ale degraduje částečně úroveň plastických vlastností a antikorozi odolnost. Přísada Ni zvyšuje mechanické vlastnosti, korozní odezvu a snižuje likvacii u litých variant. Přísada P (nad 0,3 %) vede ke vzniku fosfidu typu  $\text{Cu}_3\text{P}$ , který ovlivňuje pozitivně licí vlastnosti a zároveň se zvyšuje úroveň tvrdosti a antifrikčních vlastností.

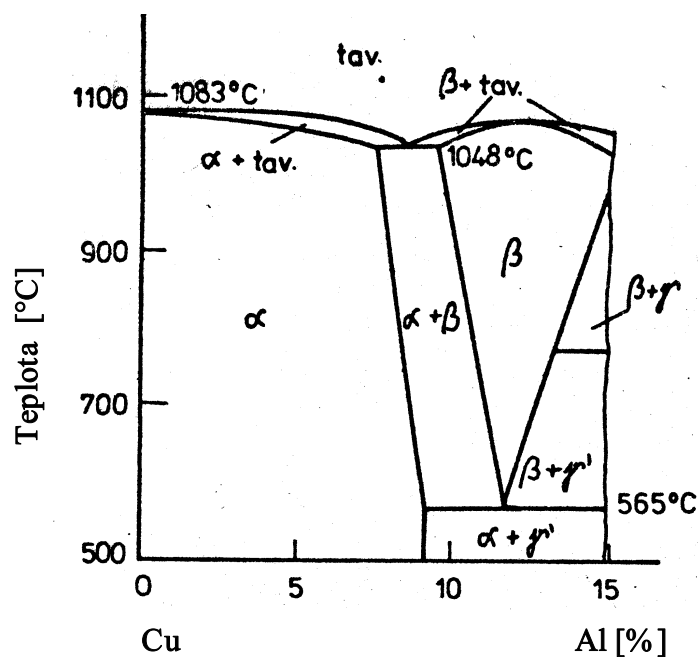
Dvojfázové bronzí vykazují vysoké antifrikční vlastnosti. Při tuhnutí vzniká totiž výrazná dendritická struktura. V osách dendritů je nižší obsah cínu než v mezidendritických

polohách a vzniká v těchto místech tvrdá intermetalická fáze  $\delta$  ( $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ ). V důsledku tření se měkká fáze částečně vydírá, vytvářejí se tak kanálky, jimiž se dostává mazadlo k třecím plochám a tvrdá fáze tvoří nosný základ.

Pro vyšší úroveň mechanických vlastností jsou bronzы homogenizačně žháný (cca 700-750 °C) a následně rychlé ochlazovány. Potlačí se tak rozsah dendritické likvace. Struktura se blíží rovnovážným podmínkám. pro snížení vnitřního pnutí je vhodné použít žhánání na teplotě okolo 350 °C.

### Hliníkové a křemíkové bronzы

Hliníkové bronzы obsahují okolo 5-7 % Al s dalšími přísadami např. manganu, niklu železa atp. Jsou nejčastěji používány jako ložiskový materiál, komponenty čerpadel nejiskřící ruční nástroje atd. Binární diagram Cu-Al je uveden na obr. 1.7, z něhož je patrné, že do 9%



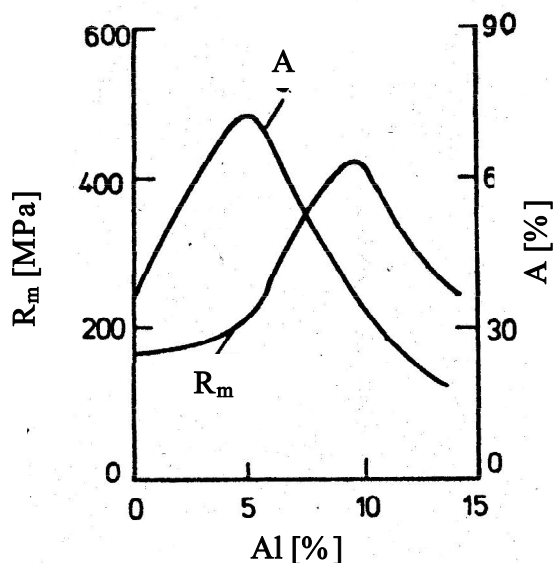
Obr. 1.7 Část binárního diagramu Cu-Al

hliníku existuje tuhý roztok plastické fáze  $\alpha$ . Při vyšších obsazích Al vzniká elektronová sloučenina fáze  $\beta$  ( $\text{Cu}_3\text{Al}$ ) s koncentrací elektronů 3 : 2 anebo eutektoid  $\alpha + \gamma'$ . Fáze  $\gamma'$  prezentuje velmi tvrdou elektronovou sloučeninu s elektronovou koncentrací 21 : 13 s nízkou houževnatostí.

Jak je vidět z obr. 1.8 (vyžháný stav), hliníkový bronz s cca 5 – 6 % Al dosahuje dobrou vyrovnanost mezi úrovní pevnostních a plastických vlastností. Do obsahu cca 10 % Al za přítomnosti fáze  $\gamma'$ , tj. existence ( $\alpha + \gamma'$ ) dochází sice k nárůstu pevnostních vlastností, ale



současně klesá významně plasticita. V případě 10 – 12 % Al degraduje také i pevnost, jak je možno vidět z obr. 1.7 a 1.8.



Obr. 1.8 Vliv přísady Al na mechanické vlastnosti

Přísada železa (cca 1-3 %) zjemňuje u litých variant hliníkových bronzů zrna a zvyšuje úroveň jejich mechanických a antifibračních vlastností. Přísada niklu (okolo 7 %) rovněž zvyšuje pevnostní vlastnosti i otěruvzdornost při normální i zvýšené (až 500-600 °C) teplotě. Hliníkové bronzy vykazují obecně zvýšenou antikorozi a vysoké mechanické a technologické vlastnosti. Tyto bronzy (7-8 % Al) jsou tvařitelné jak za tepla, tak i za studena a vykazují dobré slévárenské vlastnosti. Hliníkové bronzy s 9-11 % Al, eventuálně s přísadou např. niklu, manganu a železa lze používat ve stavu po zušlechtnění a stárnutí.

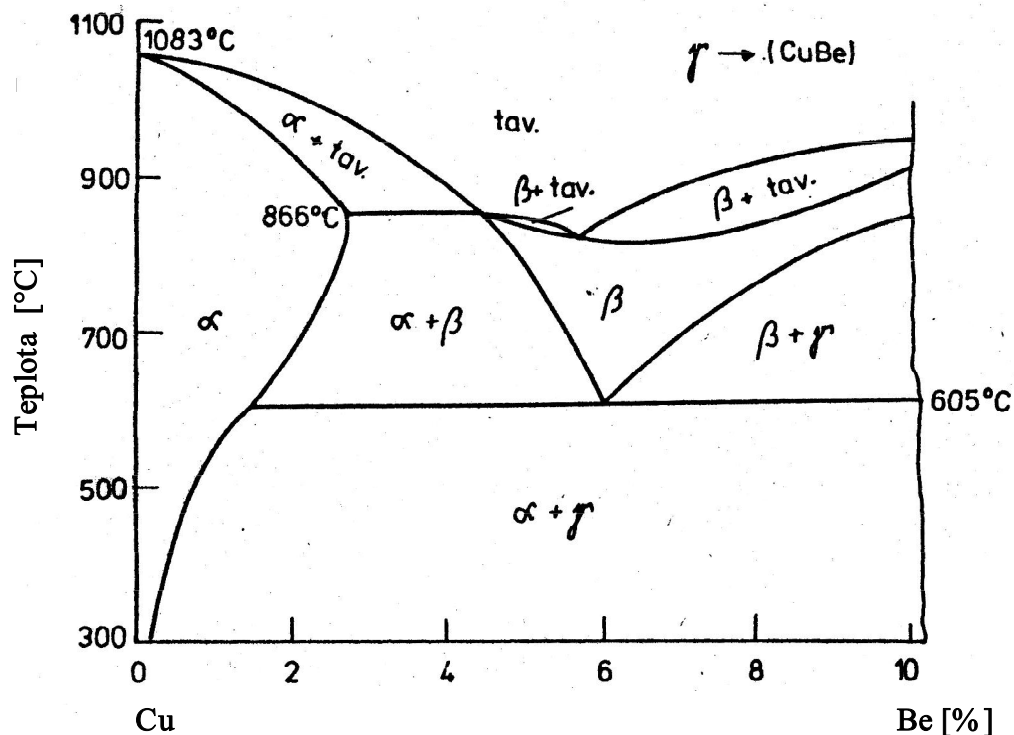
Přísada křemíku v křemíkovém bronzu (cca 3,5 %) vyvolává zvýšení pevnosti i plasticity. Přísady manganu a niklu vedou k dalšímu zvýšení mechanicko-metalurgických vlastností. Předností křemíkových bronzů je jejich dobrá obrobiteľnost, svařitelnost, tvařitelnost a zvýšené pružné charakteristiky. Aplikují se tedy při výrobě pružin, různých pružících podložek, které pracují za zvýšených teplot (do 250 °C) anebo v agresivním prostředí sladké i mořské vody. Vykazují totiž i zvýšené antikorozi vlastnosti.

### Beryliové bronzy

Beryliové bronzy jsou používány ve zušlechtněném stavu. Jak ukazuje část binárního diagramu Cu-Be na obr. 1.9, maximální rozpustnost Be je 2,7 %, a to při teplotě 866 °C, při eutektoidní teplotě pouze 1,6 % Be a při teplotě 300 °C se rozpustí v Cu pouze 0,2 % Be. Při



ohřevu beryliového bronzu s 1,8 – 2 % Be na teplotě okolo 770 °C a následným rychlým ochlazením (do vody) se získá výchozí tuhý roztok  $\alpha$ , který může za normální teploty existovat jako stabilní přesycený roztok, který dosahuje pevnosti okolo 450 MPa a tažnosti okolo 40%. Při teplotě 300 °C po dobu zhruba 2-3 hodin lze tento disperzně zpevnit v důsledku vyloučení disperzní fáze  $\gamma$ , jak plyne z obr. 1.9 a docílí se významného zpevnění (okolo 1250 MPa), avšak na úkor tažnosti ( $A_5$  dosahuje pouze 3-5 %).



Obr. 1.9 Část binárního diagramu Cu-Be

Beryliové bronzy se obvykle legují přísadou niklu a titanu (okolo 0,1-0,25 %). Vedle vysoké pevnosti, pružnosti, svařitelnosti a tvařitelnosti mají vysokou korozní odolnost. Tento materiál nachází uplatnění při výrobě pružinových kontaktů, pružin, membrán, různých konstrukčních dílů únavově namáhaných a v elektrotechnice. Berylium je velmi drahou surovinou, a proto jeho aplikace je tam, kde konvenčnější, lacinější materiály selhávají.

### Slitiny mědi s niklem

Měď a nikl jsou navzájem dokonale rozpustné v tekutém i pevném stavu. Se zvýšeným obsahem Ni se zvyšuje korozivzdornost slitin. Základní varianty slitin lze rozdělit do následujících skupin:

- 1) **Konstantan** – obsahuje 45% Ni
- 2) **Cupronikl** – obsahuje až 30% Ni

3) **Niklové stříbro** – obsahuje 30% Ni, 5-20% Zn

Přísada niklu ovlivňuje původní zbarvení mědi. V případě **Konstantanu** již při 20 % Ni je slitina Cu – Ni bíle zbarvená. Se zvyšujícím se obsahem Ni (až zhruba do 55 %) roste hodnota elektrického odporu a naopak klesá teplotní koeficient elektrického odporu. Konstantan se využívá jako termočlánekový materiál.

**Cupronikl** se používá v různých variantách, podle obsahu Ni (15 %, 20 % a 30 %). Slitina vyniká dobrou korozivzdorností za současně dobré pevnosti. Cupronikl s 30% Ni (po válcování za tepla dosahuje pevnost okolo 400 MPa, tažnost zhruba 40 %) se používá pro výrobu kondenzátorových trubek, potrubí pro transport slané vody, resp. dopravu korodujících substancí. Cupronikl s 20 % Ni lze použít na turbínové lopatky a komponenty, které vyžadují vysokou odolnost proti erozi a korozi. Cupronikl lze válcovat jak za tepla, tak i za studena.

U **Niklového stříbra** se využívá bílého zbarvení slitiny a dosahované úrovně korozivzdornosti. mědi zpravidla bývá ve slitině okolo 60-65 %. Se zvyšujícím se obsahem Ni snižuje se přísada zinku. Plechy ve vyžehaném stavu dosahují pevnosti až 400 MPa a tažnost až 45 %. Niklové stříbro se dodává jak v litém stavu, tak i deformovaném. Aplikací je např. plátování stříbra.

## 2. SLITINY NIKLU



### Členění kapitoly:

#### Rozdělení slitin niklu

- Technický nikl;
- Niklové slitiny typu Monel;
- Niklové slitiny se specifickými magnetickými a dalšími fyzikálními vlastnostmi;
- Niklové slitiny o vysokých mechanicko-metalurgických parametrech používané za zvýšených teplot a mající vysokou antikorozi odolnost;

#### Zpevnění niklových superslitin

- Zpevnění niklových superslitin vlivem fáze  $\gamma'$ ;
- Stabilita fází detekovaných v niklových superslitinách;
- Modifikace vlastností hranic zrn;
- Zásady optimalizace fyzikálně-metalurgických charakteristik niklových superslitin.



Čas potřebný ke studiu: 240 minut



### Cíl: Po prostudování této kapitoly

- dozvíte se o základních typech niklových slitin;
- seznámíte se s možnostmi, jak řízeně ovládat zpevnění superniklových slitin;
- získáte přehled o vlastnostech niklových superslitin;
- budete informováni o možnostech aplikace různých typů niklových slitin.



## Výklad

### Rozdělení slitin niklu

Tyto lze rozdělit prakticky do čtyřech skupin:

- 1) Na tzv. **technický nikl**
- 2) **Niklové slitiny typu Monel**
- 3) **Niklové slitiny se specifickými magnetickými a dalšími fyzikálními vlastnostmi**
- 4) **Niklové slitiny o vysokých mechanicko-metalurgických parametrech používané za zvýšených teplot a o vysoké odolnosti proti korozi.**

### Technický nikl

Materiály s více než 99 % Ni jsou představiteli komerčně čistého niklu, mnohdy označované jako varianta A-niklu a mohou obsahovat také přísadu kobaltu. Slitiny, které obsahují přísadu manganu (např. okolo 4,5 %) jsou vhodné pro antikorozi účely i v prostředí sirných sloučenin až do teploty 550 °C. Jde o tzv. D-nikl. Niklová slitina, u níž je vyžadována při technologickém zpracování vysoká plastická deformace má zpravidla nízký obsah uhlíku je označována jako L-nikl a dosahuje zpravidla nízké úrovně deformačního zpevnění.

### Niklové slitiny typu Monel

Základní slitina Monel obsahuje okolo 67 % Ni, okolo 30 % Cu, dále nízký obsah železa (1,4 %) a manganu (cca 1 %). Vyznačuje se vysokou odolností proti účinku kyselin, slané vody, potravin atd. Od výše uvedeného základního typu jsou odvozeny další čtyři varianty Monelů. Jde o tzv. R-Monel s 0,025 – 0,060 % S, která zajišťuje zvýšenou obrobitelnost. Typ K-Monelu obsahuje cca 66 % Ni, 2,5 – 30 % Al a lze ho tak disperzně zpevňovat (po žháním 870 °C/voda + 590 °C/8-16h/pec). Pevnostní úroveň dosahuje 900-950 MPa. Korozivzdornost je srovnatelná se základním typem Monelu.

Slitina označovaná jako S-Monel (hlavně slévárenská varianta) má okolo 63 % Ni a přísadu 4 % Si. Zpracování se zpravidla realizuje při rozpouštěcím žháním na teplotě okolo 870 °C/1h/vzduch do 650 °C/voda nebo olej + precipitační zpevnění na teplotě 595 °C/4 - 6h/pec. Materiál pak dosahuje pevnosti okolo 950 MPa, tažnost je samozřejmě nízká ( $A_5 = 3\%$ ). Materiál lze aplikovat např. pro sedla ventilů, kde je vyžadována vysoká úroveň

otěruvzdornosti v kombinaci s antikorozi. Dalším typem je H-Monel s maximálním obsahem 3 %Si. Tato varianta je prakticky shodná jako S-Monel. Dosahuje se u ní hlavně nižším pevnostních parametrů.

### Niklové slitiny se speciálními magnetickými vlastnostmi a dalšími fyzikálními vlastnostmi

Niklové slitiny se používají jako speciální magnetický materiál. Se zvyšujícím se obsahem Ni se také zvyšuje počáteční permeabilita matrice niklové slitiny. Optimální vlastnosti se dosahují při obsahu niklu okolo 80 %. Jedná se o slitinu typu **PERMALLOY** (s 20 %Fe). Ještě lepších vlastností lze dosáhnout u typu tzv. **SUPERMALLOY**, který obsahuje pouze 16 %Fe a 5 % Mo.

Slitiny s cca 50 % Ni, s cca 0,15 %C a zbytek Fe patří do skupiny slitin typu **KOVAR**, které jsou charakterizovány koeficientem tepelné roztažnosti prakticky shodným s koeficientem tepelné roztažnosti různých typů skel a porcelánu.

Vysoký měrný elektrický odpor vykazuje slitina typu **NICHROM**, která dosahuje při normální teplotě měrný elektrický odpor na úrovni 105  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  a při teplotě 1000 °C pouze mírně vyšší (120  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ). Obsahuje 80 % Ni, 19 %Cr, 0,5 % Fe, 0,1 % Mn, 0,2%Si a 0,05%C. Dalším typem slitiny s podobnými vlastnosti jako výše jmenovaná slitina má **CHROMEL** s 90 % Ni a 10 % Cr.

### Niklové slitiny o vysokých mechanicko-metalurgických parametrech používané za zvýšených teplot, které mají vysokou antikorozi odolnost

Jde o celou plejádu niklových slitin nazývaných často niklovými superslitinami, které vykazují za vysokých teplot vynikající pevnostní charakteristiky a v řadě případů i vysokou korozní odolnost. Mohou být lité i tvářené. Jejich významnou aplikací je letecký průmysl, energetika a potravinářství. Všechny tyto slitiny jsou založeny na základní bázi Ni – Cr a dodatečně legovány přísadami jako Co, W, Fe, V, Nb, Ta, B, Zr, Ti, Al, Mg atd. Obsah uhlíku, podle varianty, se pohybuje v rozmezí 0,03-0,18%, i když častější je dolní mez.

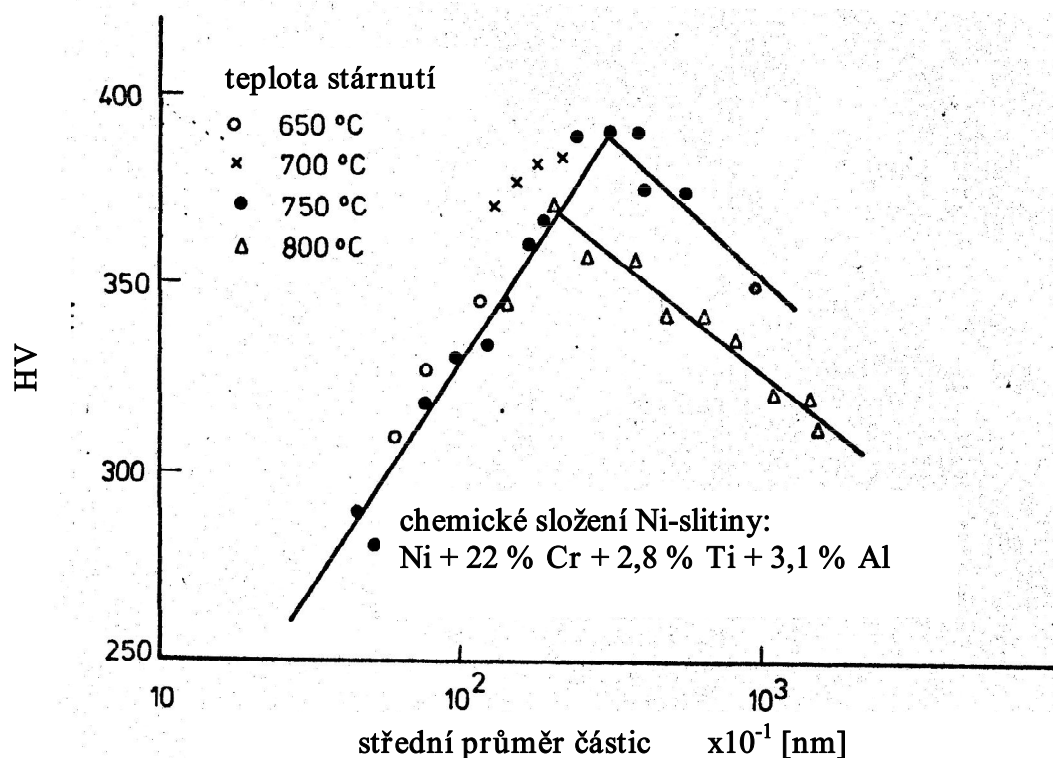
Slitiny Ni se nevyznačují vysokou úrovní modulu pružnosti, ani nízkými difúzními charakteristikami, což jsou parametry typické pro vysokou odolnost proti creepu, ale i přesto jsou používány v podmínkách dlouhodobého namáhání při velmi vysokých teplotách (do teplot odpovídající cca 0,8 $T_m$  a doby expozice mohou dosahovat až 10<sup>5</sup> hodin při mírně snížených teplotách). Toto je dáno strukturní stabilitou niklových slitin v důsledku vysokého zaplnění 3d-sféry elektrony a spolupůsobením antikorozi ochranné vrstvy Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o nízké

koncentraci vakancí, která tak omezuje difúzi atomů kovu ze slitiny a difúzi kyslíku a síry do objemu superslitiny. Jejich aplikace je značně široká. Jsou např. používány pro konstrukční části turbín, trysky turbomotorů, přesně lité odlitky, turbodmýchadla, na různé ventilové filtry, redukční ventily, letadlové převodovky, výměníky turbochladičů, odlučovače vody, palivo-olejové výměníky, tlakové přípojky, uzavírací ventily atd.

## Zpevnění niklových super slitin

Na vlastnostech tuhého roztoku se mohou podílet přísadové prvky jako kobalt, chrom, molybden, železo, wolfram, vanad, titan niob, hliník atd. Tyto prvky se liší svými atomárními poloměry od atomárního poloměru Ni o 1 – 13 % (13 % u W, o něco málo méně u Mo a Cr), takže mohou matici významně zpevňovat a také počtem vakancí elektronů ( $N_v$ ), a to od 1 – téměř do 8. (např.  $N_v$  pro Al je 7,6, pro Ti 6,6).

Přísadové prvky také výrazně ovlivňují mechanicko-metalurgické charakteristiky základní matrice FCC austenitu díky snížení energie vrstevné chyby (SFE). Tento efekt roste od Ti, V, (Cr, Mo, W), Mn, Fe až po Co. Nízká SFE vede k omezení příčného skluzu v základní matici austenitu a tím ke zvýšení jeho mechanických charakteristik i za vyšších teplot (creepu). Z hlediska aplikace Ni- slitin při vysokých teplotách působí příznivě přísada Mo a W.



Obr. 2.1 Vztah mezi středním průměrem fáze  $\gamma'$  a dosahovanou tvrdostí

Významným zpevňujícím faktorem je vyloučení intermetalické fáze  $\gamma'$  s uspořádanou strukturou typu  $L1_2$ , která je vázána na vysoký obsah niklu. Omezená kompresibilita atomů niklu podporuje přednostní precipitaci zmíněné fáze  $\gamma'$ . Zpevňující účinek této fáze roste se zvyšující se teplotou. Podle chemické konstituce má tato fáze chemické označení  $Ni_3Al$ , resp.  $Ni_3(AlTi)$ . Na **obr. 2.1** je ukázána závislost tvrdostí na velikosti fáze  $\gamma'$  ve vztahu k teplotě stárnutí.

Přísada kobaltu v niklových superslitinách vede ke zlepšení jejich tvařitelnosti za tepla i při vysokých obsazích hliníku a titanu, protože podporuje jejich rozpustnost při teplotě okolo 1100 °C. Při nižších teplotách ale omezuje Co rozpustnost Al i Ti v základní matici, což vede ke zvýšení objemového podílu fáze  $\gamma'$ .

### Zpevnění niklových superslitin vlivem fáze $\gamma'$

Vliv fáze  $\gamma'$  na zpevnění niklových superslitin zahrnuje účinek antifázové hranice, modifikaci energie vrstevné chyby, zpevnění vyvolané koherentní precipitací, rozdíly v modulech pružnosti austenitu a fáze  $\gamma'$ , včetně modifikace zpevnění v závislosti na objemovém podílu a velikosti vyloučených částic fáze  $\gamma'$ .

### Zpevnění vlivem antifázové hranice (APB)

V dané souvislosti je možno předpokládat pohyb dislokací s Burgersovým vektorem  $a/2\langle 111 \rangle$  v párech precipitátem. Daný skluz dislokací je omezen tím, že vedoucí dislokace páru tvoří APB, zatímco pohyb druhé dislokace páru vede k anihilaci APB. Důsledkem těchto procesů je zpevnění matrice. Závisí na objemovém podílu fáze  $\gamma'$ , na velikosti jejich částic a na úrovni energie APB.

### Efekt protnutí fáze $\gamma'$ dislokacemi

Uplatňuje se omezení pohybu dislokací ve fázi  $\gamma'$ . Nárůst meze kluzu může být až vícenásobný. V podmínkách creepového namáhání (za teplot nad  $0,6T_m$ ) je rychlost creepu řízena rozvojem difúzních procesů ve fázi  $\gamma'$ , šplhem dislokací, resp. vlečením stupňů na šroubových dislokacích ve fázi  $\gamma'$ . Na zpomalení creepového procesu pozitivně působí nízká difúzní kapacita Mo, W, Nb a Ta.

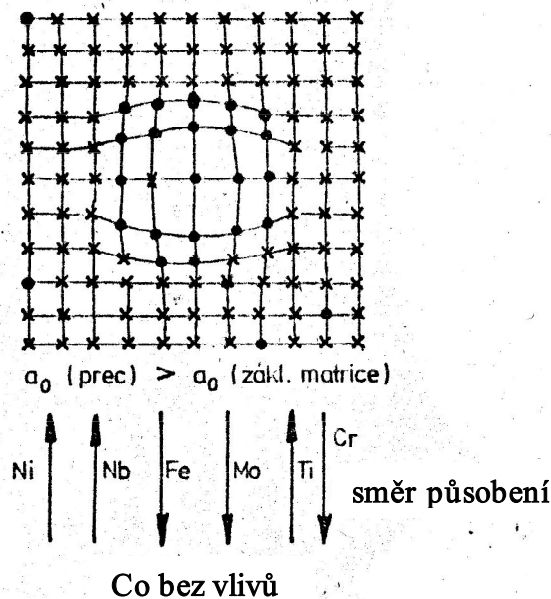
Koherentní precipitace se může uplatnit jako zpevňující parametr. Ke zpevnění může docházet jak při protínání, tak i při obcházení precipitátů dislokacemi. Úroveň koherentní



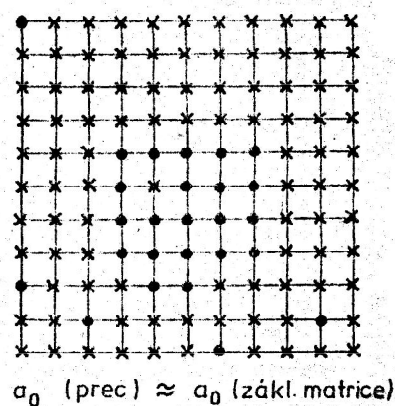
precipitace závisí na velikosti rozdílu mřížek matrice a fáze  $\gamma'$ . Se zvyšujícím se rozdílem tvrdost stoupá. Vliv přísad na koherentní precipitaci u niklových superslitin je schematicky dokumentován na obr. 2.2.

Titan a niob zvyšují úroveň koherentní precipitace svým účinkem ve fázi  $\gamma'$  tím, že zvyšují parametr mřížky dané fáze. Chrom, molybden a železo snižují zpevnění při koherentní precipitaci svým účinkem v základní mřížce tím, že zvětšují mřížkový parametr austenitu. Nikl může nahrazovat chrom a železo v základní mřížce. Zvyšuje deformaci při koherentní precipitaci, protože zmenšuje parametr mřížky austenitu. Kobalt má zanedbatelný účinek. Tantal vykazuje podobné účinky jako niob, zatímco molybden obdobné wolframu.

### slitiny o vysoké úrovni koherence precipitátu



### slitiny o nízké úrovni koherence precipitátu



Obr.2.2 Schematické znázornění vlivu přísad na koherentní deformaci u niklových slitin



Niklové superslitiny, které mají mít prvořadě vysokou pevnost za přispění precipitačního zpevnění (typ **NIMONIC**) jsou komplexně legovány především Ti/Al, zatímco superslitiny typu **INCONEL** (mají být prvořadě vysoce antikorozně odolné a základní matrice je tvořena homogenním tuhým roztokem) i s vyšším objemovým podílem přísady niobu. Druhá jmenovaná superslitina nachází použití při teplotách do 850 °C. Přísada Mo tvoří v matici významnou konstituční část vysoce odolných niklových superslitin, protože mírně snižuje úroveň vlivu koherentní precipitace, ale omezuje rychlost růstu fáze  $\gamma'$ . Významným rozdílem mezi typy NIMONIC a INCONEL je obsah železa v matici. U typu NIMONIC železo musí být na co nejnižší úrovni, zatímco u INCONELu je přípustný obsah až 15-25%.

### Stabilita fází detekovaných v niklových superslitinách

Jedná se o fázi  $\gamma'$ , dále bude zmíněna fáze sigma,  $\gamma''$ , vyloučené Lavesovy fáze a jednotlivé typy karbidických fází.

Niklové superslitiny disperzně zpevněné se zpracovávají stabilizací při teplotě až 1200 °C s výdrží a ochlazením do vody. Následuje žíhání na teplotě okolo 700 °C, kdy se vylučuje nižší objemový podíl Lavesových fází a při následujícím ochlazení, zhruba o 50-80 °C níže vypadávají intermetalické fáze typu  $\gamma'$ .

### **Fáze $\gamma'$ a fáze $\gamma''$**

Jedná se obecně o fázi  $\text{Ni}_3\text{X}$ , kde X prezentuje nejčastěji Al, Ti. Její hrubnutí nastává při teplotě vyšší než  $0,6T_m$  s poklesem hodnoty  $2/\lambda \cdot \ln h/2b$  ( $\lambda$  = střední vzdálenost mezi precipitáty,  $h$  = střední průměr precipitátu). Důsledkem je snazší proces obcházení těchto částic dislokacemi a snížení úrovně creepové životnosti. V případě přítomnosti Nb v základní konstituci může vznikat také fáze  $\gamma''$  ( $\text{Ni}_3\text{Nb}$ ). Niob výrazně snižuje jak rovnovážnou molární koncentraci prvků rozpuštěných ve fázi  $\gamma'$  nebo v základní matici austenitu, tak i difúzní koeficient prvků, což částečně eliminuje zvýšení koherentní precipitace, jinými slovy zvýšení volné entalpie  $\Delta G$  fáze  $\gamma'$  a austenitu.

Creepová deformace má při objemu fáze  $\gamma'$  do cca 30% malý účinek na rozvoj procesu stárnutí a interakce dislokací s precipitátem probíhá procesem obcházení. Při vyšším objemovém podílu fáze  $\gamma'$  (až okolo 50%) je účinek creepové deformace na proces hrubnutí fáze  $\gamma'$  výrazný a při interakci se uplatňuje proces protínání precipitátu dislokacemi. Samozřejmě, čím jsou částice fáze  $\gamma'$  hrubší, tím je také creepová odolnost nižší. Opatřením

k omezení procesu zhrubnutí fáze  $\gamma'$  je dostatečný objemový podíl této fáze a přísada prvků, které se rozpouštějí ve fázi  $\gamma'$  a které mají v základní matici austenitu nízký koeficient difúze.

Fáze  $\gamma'$  je méně stabilní, je-li obsah Ti, Nb a Ta vysoký. Za daných podmínek vzniká fáze typu  $\text{Ni}_3\text{X}$ , resp. metastabilní fáze  $\gamma'$  se může změnit na fázi  $\gamma''$  ( $\text{Ni}_3\text{Ti}$ ), jak je typické např. v soustavě Ni-22%Cr, když poměr Ti/Al se změní z 1 např. na 5. Semikoherentní fáze  $\gamma''$  precipituje na hranicích zrn a důsledkem je snížení úrovně creepových charakteristik (doby do lomu). Oblast precipitace fáze  $\gamma''$  se vyskytuje v rozmezí 400 - 980 °C. Vysoká úroveň tvrdosti (okolo HV 600) je dosahována při mezilamelární vzdálenosti (fáze  $\gamma''$  - austenit)  $10^{-6}$  cm, přičemž mezilamelární vzdálenost obecně roste s nárůstem teploty žíhání (stárnutí).

Další variantou je intragranulární precipitace fáze  $\gamma''$  s Widmanstättenovou morfologií. Dosahovaná pevnost se snižuje a tažnost není významněji ovlivněna. Fáze  $\gamma''$  je zřejmě nukleována na vrstevných poruchách fáze  $\gamma'$ . Zárodky fáze  $\gamma''$  se spojují přes základní matici austenitu a pohlcují částice fáze  $\gamma'$ . Vzdálenost mezi vzniklými částicemi fáze  $\gamma''$  je poměrně vysoká (okolo  $5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$  mm).

Jak zpomalit možný proces destabilizace fáze  $\gamma'$  a proces její transformace na fázi  $\gamma''$ ? Pozitivně působí např. přísada bóru, který je schopen rovnovážně segregovat na hranicích zrn a tak zvyšovat úroveň mechanických (creepových) charakteristik niklových superslitin.

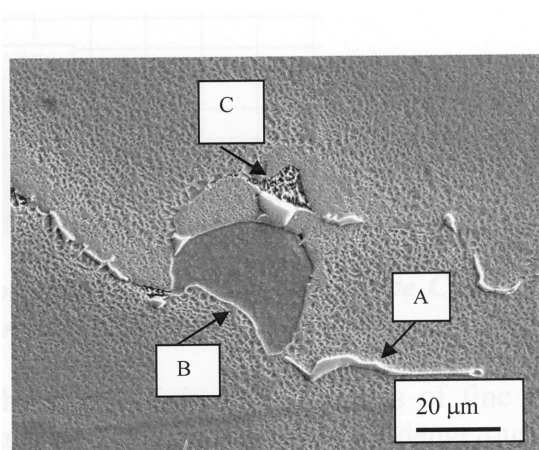
## Fáze $\sigma$

Může se vyskytnout v teplotním intervalu 650 – 925 °C. Často se vyskytuje v uzavřených oblastech fáze  $\gamma'$ . Obecně působí degradačně, zejména v superpozici s působícím napětím. Vede k poklesu creepové pevnosti a již při normální teplotě i ke snížení tažnosti. Náchylnost ke vzniku fáze  $\sigma$  se zvyšuje s nárůstem střední hodnoty vakancí elektronů ( $N_v$ ). V niklových superslitinách se vyskytují precipitáty fáze  $\gamma'$  karbidů a boridů, které modifikují chemickou konstituci základní kovové matrice. Lze předpokládat, že polovina obsahu uhlíku je vázána na karbidy typu TaC, NbC, TiC a druhá polovina na karbidy typu  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  nebo  $\text{Cr}_{21}(\text{MoW})_2\text{C}_6$ ). Ve formě karbidů jsou dále vázány legující prvky  $(\text{Mo}_{0,5}\text{Ti}_{0,15}\text{Cr}_{0,25}\text{Ni}_{0,10})_3\text{B}_2$  a na fázi  $\gamma'$  legující prvky  $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti}, \text{Ta}, \text{Nb}, \text{Zr}, \text{Cr})$ . uvedené obsahy legujících prvků je nutno odečíst od základní chemické konstituce niklové superslitiny a zbylé chemické složení je vlastně základem pro výpočet hodnoty  $N_v$ . Fáze  $\sigma$  vzniká v případě, kdy  $N_v \geq 2,5$ .

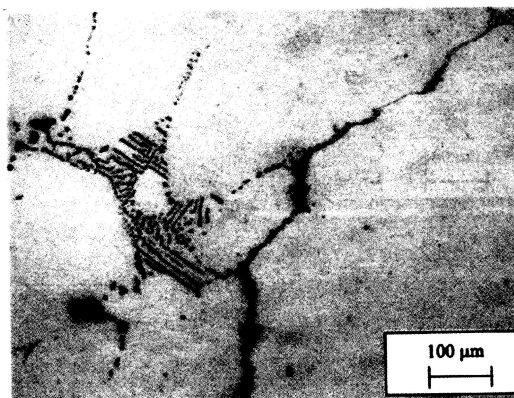
## Lavesovy fáze

Tyto fáze mají obecný vzorec  $(\text{Fe, Cr, Mn, Si})_2 (\text{MoTiNb})$  a mohou precipitovat v niklových slitinách, které obsahují Fe (méně než 20 %) nebo Co (méně než 30%) a dále Mo nebo W o obsahu vyšším než 3%. Mají zpravidla hodnotu  $N_v \geq 2,5$ . Vznikají v teplotním intervalu 650 - 1100°C a obvyklá forma jejich vyloučení odpovídá hrubé interkrystalické precipitaci. Lavesovy fáze vznikají v případě rozdílů poloměrů atomů nad 15 %. Často bývají ale tyto rozdíly 20 až 30 %.

Na **obr. 2.3** a **2.4** je prezentována mikrostruktura jedné varianty niklové superslitiny kde na prvním zmíněném obrázku prezentuje A karbonitridy Ti a Nb, písmeno B intermetalické částice typu  $\text{Ni}_3\text{Al}$  a písmeno C produkt eutektoidní reakce. Na **obr. 2.4** je možno detekovat v detailu podél hranic zrn karbonitridy Ti a Nb.



Obr. 2.3 Mikrostruktura v litém stavu (SEM)



Obr. 2.4 Mikrostruktura po tepelném zpracování (1250 °C/2h/H<sub>2</sub>O)

## Modifikace vlastností hranic zrn

Vliv na mechanicko-metalurgické vlastnosti niklových superslitin má přísada bóru, zirkonu nebo i hořčíku. Jejich velmi nízké obsahy významně zvyšují tažnost a životnost superniklové slitiny. Přísada Mg může do značné míry doplňovat přísadu bóru i zirkonu. Vliv jmenovaných přísad lze spojit s jejich účinkem na vlastnosti hranic zrn, kde mohou přednostně segregovat díky také své velikosti atomů a jsou schopny účinně potlačit vznik trhlin na hranicích zrn.

Je třeba také zmínit možný vznik denudace u hranic austenitických zrn, která vyvolává pokles pevnostních vlastností po hranicích zrn austenitu. Je spojována se zvýšenou hustotou dislokací po hranicích, tedy se zvýšenou plastickou deformací v dané oblasti.

Důsledkem lokalizovaných poklůsů po hranicích zrn austenitu je iniciace trhlin typu  $r$ -na fázovém rozhraní fáze  $\gamma'$ -karbid.

Omezují totiž precipitaci karbidů na hranicích zrn (např. bór brání na hranicích zrn dosáhnout vyšší koncentrace uhlíku). Výše zmíněné přísadové prvky brzdí difúzi po hranicích zrn díky povrchově aktivnímu účinku.

Pevnost niklových superslitin značně závisí na charakteru struktury hranic zrn. Optimálních vlastností lze dosáhnout i po aplikaci usměrněného tuhnutí niklových superslitin, zejména je-li eliminován nepříznivý vliv příčně orientovaných hranic zrn.

### Zásady optimalizace fyzikálně-metalurgických charakteristik niklových superslitin

Základní principy zvyšování úrovně pevnostních a plastických vlastností niklových superslitin je možno shrnout do níže uvedených bodů:

- 1) zpevnění tuhého roztoku matrice (austenitu);
- 2) zvýšení objemového podílu fáze  $\gamma'$ ;
- 3) zvýšení energie antifázové hranice v austenitické matici ( $\gamma_{APB}$ ), resp. energie vrstevných chyb (SFE) ve fázi  $\gamma'$ ;
- 4) zpevnění fáze  $\gamma'$ ;
- 5) zvýšení koherentní deformace (při teplotách  $< 0,6 T_m$ );
- 6) snížení rychlosti hrubnutí fáze  $\gamma'$  (při teplotách  $> 0,6 T_m$ );
- 7) omezení vzniku denudovaných oblastí u hranic zrn, vznik kontinuální precipitace  $M_{23}C_6$  po hranicích zrn a precipitace karbidu  $M_6C$  v objemu zrn s Widmanstättenovou morfologií;
- 8) omezení vzniku gáze  $\sigma$ , Lavesových fází a fáze  $\gamma''$ ;
- 9) stabilizace vlastností hranic zrn.

## 3. SLITINY HLINÍKU



### Členění kapitoly:

**Technický hliník a jeho využití**

**Základní klasifikace hliníkových slitin**

**Tepelné zpracování hliníkových slitin**

- Kalení hliníkových slitin;
- Stárnutí hliníkových slitin;
- Žihací režimy (homogenizační, rekrytalizační a na „změkčení“);

**Hliníkové slitiny pro tvářeni**

- Slitiny zpevněné tepelným zpracováním;
- Slitiny nezpevňující při tepelném zpracování;

**Hliníkové slitiny určené k odlévání**

- Slitiny typu Al-Si, Al-Cu a Al-Mg;
- Žáropevné hliníkové slitiny;

**Speciální hliníkové slitiny.**



**Čas potřebný ke studiu: 280 minut**



### Cíl: Po prostudování této kapitoly

- dozvíte se o základních typech hliníkových slitin;
- seznámíte se s možnostmi, jak lze řízeně tepelným zpracováním ovlivnit vlastnosti hliníkových slitin;
- podrobněji budete informováni o Guinier-Prestonových zónách a pochopíte podstatu stárnutí hliníkových slitin;
- budete mít přehled o možnostech aplikace různých typů hliníkových slitin.



## Výklad

### Technický hliník a jeho využití

Z technického hliníku se vyrábějí plechy, profily, tyče atp., ale nejširší požití mají hliníkové slitiny legované např. křemíkem, zinkem, mědí, hořčíkem, manganem, titanem atd., resp. jejich kombinacemi. Technický hliník o vyšší čistotě nachází uplatnění při výrobě fólií, kabelů a jejich součástí, tam, kde je vyžadována vysoká elektrická vodivost a pro zařízení chemického průmyslu. Je také používán pro konstrukční účely, pro komponenty, které nejsou silně mechanicky namáhány, ale vyžaduje se od nich vysoká úroveň plastických vlastností, svařitelnosti, odolnosti proti korozi a dobré parametry tepelné vodivosti.

### Základní klasifikace hliníkových slitin

Nejčastější typy hliníkových slitin jsou následující: Al-Cu, Al-Si, Al-Mg anebo komplexně legované varianty jako např. Al-Cu-Mg-Si, Al-Cu-Mg, Al-Mg-Si, Al-Zn-Mg-Cu atp. Při rovnovážných podmínkách jsou tvořeny tuhým roztokem Al a příslušným legujícím prvkem a intermetalickými fázemi typu  $\text{CuAl}_2$  (fáze  $\theta$ ),  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  (fáze S),  $\text{Al}_6\text{CuMg}_4$  (fáze T),  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$ , která je isomorfní s intermetalickou fází typu  $\text{Al}_6\text{CuMg}_4$  v soustavě Al-Cu-Mg.

Slitiny hliníku lze rozdělit do tří základních skupin:

- 1) **slitiny určené ke tváření**, jejich vlastnosti je možno zvýšit po aplikaci vhodného tepelného zpracování. Vyrábějí se z nich např. trubky, plechy, profily, tyče a výrobky zpracovávané kováním a lisováním;
- 2) **slitiny určené ke slévání**;
- 3) **slitiny vyrobené metodou práškové metalurgie**.

### Tepelné zpracování hliníkových slitin

Cílem je zvýšit mechanicko-metalurgické vlastnosti hliníkových slitin. Realizuje se zpravidla **zušlechtění**, tj. **kalení s následným procesem stárnutí (žihání) základní matrice**, kdy se využívá omezené rozpustnosti příměsí se snížením teploty. K odstranění výskytu nerovnovážných struktur a defektnosti struktury po tváření (vede zpravidla ke snížení

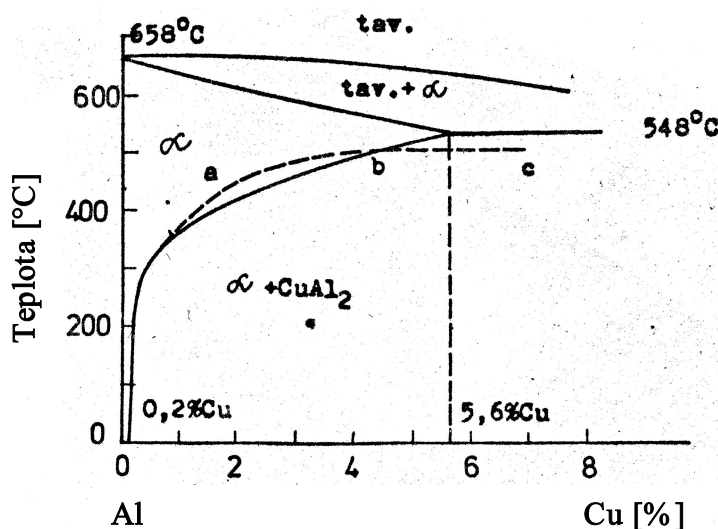


charakteristik plasticity) se používají vhodné režimy žihání. Tyto režimy můžeme rozčlenit do tří skupin:

- 1) **homogenizační žihání;**
- 2) **rekrytalizační žihání;**
- 3) **žihání na eliminaci účinků předcházejícího kalení a stárnutí-žihání na „změkčení“ hliníkových slitin.**

### Kalení hliníkových slitin

Sestává z ohřevu, při níž dochází k rozpuštění intermetalické fáze (zcela nebo z větší části) v hliníkové matici (tuhém roztoku hliníku a příměsí) a následného rychlého ochlazení na normální teplotu. Výsledkem je zachování přesyceného tuhého roztoku za normální teploty.



Obr. 3.1 Část binárního diagramu Al-Cu

Např. teplota ohřevu slitiny Al-Cu (s obsahem Cu pod 5,56 %) před kalením je znázorněna na **obr. 3.1** čárkovanou čarou a-b-c, která leží nad závislostí vyjadřující mezni rozpustnost a níže než je eutektická teplota (548 °C) u slitin s vyšším obsahem mědi. U slitin s nižším obsahem Cu než je mezni rozpustnost, intermetalická fáze  $\text{CuAl}_2$  se prakticky celá rozpustí v tuhém roztoku  $\alpha$ . Při vyšším obsahu Cu bude struktura slitiny tvořena přesyceným tuhým roztokem  $\alpha$  o složení korespondující bodu -b- z **obr. 3.1** a částí nerozpuštěné intermetalické fáze  $\text{CuAl}_2$ .

Doba výdrže na teplotě před kalením (pro rozpuštění intermetalické fáze) je závislá na výchozích strukturních parametrech hliníkové slitiny, na geometrii zpracovávaných výrobků a na typu pece (např. ohřev v solné lázni nebo elektrická pec s nucenou cirkulací

atmosféry atp.). U odlitků se volí zpravidla delší doba ohřevu (vzhledem k obtížnější rozpustnosti intermetalických fází). Následné ochlazení je voleno zpravidla do vody u materiálů určených ke tváření. U slitiny určených k odlévání (např. tvarových odlitků) je prováděno ochlazování do ohřáté vody (50 – 100 °C), aby se zabránilo případné deformaci a vzniku trhlin. Výsledkem kalení je materiál s vysokými plastickými vlastnostmi, avšak nízkou úrovní pevnosti, kterou lze zvýšit následným stárnutím.

### Stárnutí hliníkových slitin

Provádí se následně po kalení. Může být přirozené, tj. stárnutí probíhá při normální teplotě dlouhodobě (několik dnů) anebo umělé, tj. za zvýšených teplot, kdy je možno dobu výrazně zkrátit. při procesu stárnutí dochází k rozpadu přesyceného tuhého roztoku matrice tvořené fází  $\alpha$ , což vede ke zvýšení pevnostních vlastností hliníkových slitin.

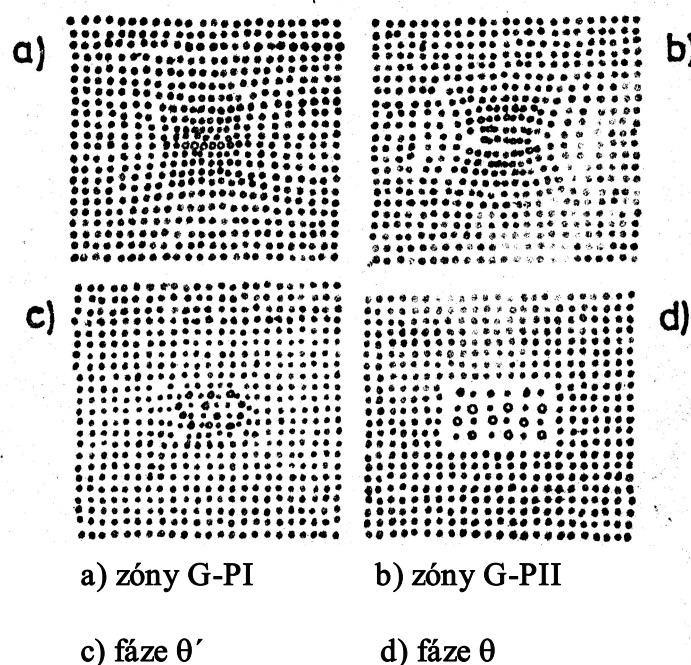
Objasnění principů procesu stárnutí, je dále objasněno na binárním systému Al-Cu (technické slitině dural). V této soustavě jsou původní atomy mědi statisticky rovnoměrně rozděleny v základní matici. Při ohřevu na teplotu pod 100 – 130 °C není detekována ještě žádná nová fáze. Atomy Cu pouze segregují v základní matici (tj. v tuhém roztoku  $\alpha$ ) na malé vzdálenosti. Dochází k jejich lokalizované koncentraci na rovinách  $\{100\}$  základní matrice za vzniku Guinier-Prestonových zón (označovány G-PI) – viz obr. 3.2. Tyto zóny mají délku okolo 3 až 5 nm a tloušťku okolo 0,5 až 1 nm. Koncentrace Cu v těchto zónách je nižší než v intermetalické fázi  $\text{CuAl}_2$  (tj. cca 54%).

Je-li takto vystárnutá slitina Al-Cu krátkodobě zahřívána (několik minut) na teplotu vyšší než 190 °C (do cca 250 až 270 °C) a následně ochlazena do vody, je vzniklé zpevnění eliminováno a vlastnosti slitiny budou v podstatě odpovídat stavu po zakalení (čerstvě zakalenému stavu). Jde vlastně o vratnost procesu stárnutí, která dokazuje, že G-P zóny (**G-PI**) jsou při daných teplotách nestabilní a rozpustí se v tuhém roztoku. Po tomto vratném procesu jsou atomy Cu v podstatě rovnoměrně rozděleny v základní matici. Při dlouhodobé výdrži na teplotě 20 °C anebo při zvýšených teplotách G-PI zóny opětně vznikají za současného zpevnění tuhého roztoku. Po procesu vratnosti a následném stárnutí dochází k degradaci antikoročních vlastností, což snižuje i účinnost tohoto procesu z hlediska praktických aplikací.

Pokračující dlouhodobá izotermická výdrž na teplotě 100 °C, resp. několikahodinové stárnutí na teplotě 150 °C vede k růstu G-P zón za vzniku uspořádané struktury, která se od tuhého roztoku liší-viz obr. 3.2. G-P zóny mají tvar destiček o délce cca 200 až 300 Å a



tloušťce 20 až 40 Å. Koncentrace Cu odpovídá zde již složení intermetalické fáze  $\text{CuAl}_2$  a hovoříme v dané souvislosti o zónách **G-PII**. Čím vyšší teplota stárnutí, difúzní procesy i procesy fázové transformace probíhají rychleji. Několikahodinová výdrž na teplotách 150 °C až 200 °C vede v oblastech existence zón G-PII ke vzniku disperzních částic fáze  $\theta'$  (jejich chemické složení odpovídá fázi  $\theta$  ( $\text{CuAl}_2$ )), které jsou se základní maticí koherentní. Tyto disperzní částice se vylučují v matici opět ve tvaru destiček. Fáze  $\theta'$  má krystalografickou strukturu tetragonální, zatímco fáze  $\theta$  je kubická a není koherentní se základní maticí. Fáze  $\theta$  vzniká koagulací fáze  $\theta'$  při ohřevu na teplotu 200 až 250 °C – viz **obr. 3.2**.



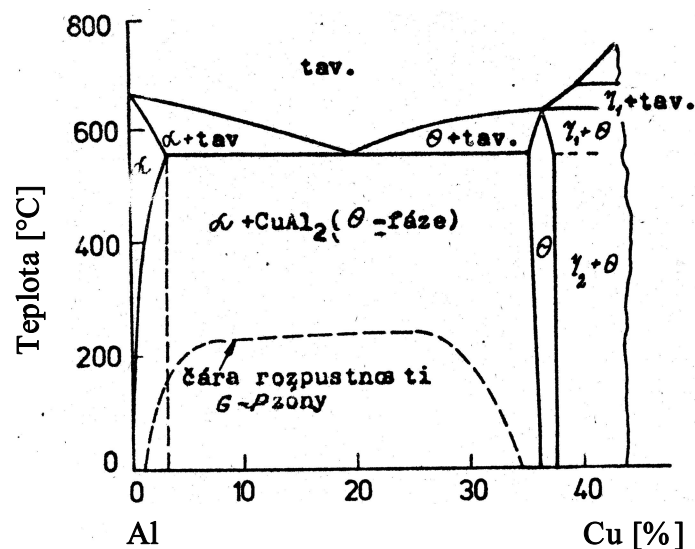
**Obr. 3.2** Schematické zobrazení vzniku G-P zón a precipitace fází  $\theta'$  a  $\theta$  u slitiny Al-Cu

Z výše uvedeného plyne, že zóny G-PI vznikají pouze v procesu přirozeného stárnutí, zatímco při umělém stárnutí vzniká následující sled fází:  $\text{G-PI} \rightarrow \text{G-II} \rightarrow \theta' \rightarrow \theta$  ( $\text{CuAl}_2$ ).

Jak plyne z uvedeného schématu, jednotlivé fáze kontinuálně přecházejí (vznikají „in situ“). Obdobné platí také pro jiné soustavy hliníkových slitin jako např. Al-Zn, Al-Ag atd. Rozdíl je pouze v charakteru vznikajících zón (vzhledem k jejich chemickému složení a struktuře), typech vzniklých intermetalických fází (dáno opět chemickým složením), teplotách a dobách výdrží (pro optimalizovaný vznik zón G-PI a G-II). Úroveň zpevnění hliníkových slitin závisí na typu vzniklé disperzní fáze, na její geometrii, objemovém podílu a distribuci

v matici. Nejintenzivněji na zpevnění působí u hliníkových slitin vyloučení  $MgZn_2$ ,  $Mg_2Si$  a  $Al_2CuMg$  (tzv. fáze S). Tyto fáze se výrazně odlišují od charakteristik tuhého roztoku  $\alpha$ .

Pokud jde o G-P zóny v systému Al-Cu oblasti jejich reálné existence jsou ukázány na obr. 3.3. Obdobné lze znázornit i pro jiné systémy hliníkových slitin.



Obr. 3.3 Binární diagram Al-Cu s vyznačením výskytu metastabilních G-P zón

Vznik G-P zón není doprovázen modifikací mikrostruktury základní matrice, i když úroveň pevnostních vlastností narůstá. Je zaznamenána pouze změna parametru mřížky tuhého roztoku  $\alpha$  a jeho elektrické vodivosti. Pomocí RTG analýzy lze posoudit v základní matici. Tato lokální nahromadění jsou u zón G-P koherentní s tuhým roztokem  $\alpha$  (tj. se základní maticí). V důsledku různých atomárních poloměrů hliníku a přísadového prvku (např. Cu v systému Al-Cu) indukují se v matici vlivem lokalizovaného nakupení vysoká vnitřní pnutí (poloměr Cu je větší než u Al), což se projevuje na úrovni deformační volné entalpie ( $\Delta G_e$ ). Zóny Guinier-Prestonové vznikají v přesyceném tuhém roztoku při poměrně vysoké nukleační rychlosti, s největší pravděpodobností procesem homogenní nukleace, což by korespondovalo se základní představou o jejich dokonalé koherenci s maticí. Co se týče vzdáleností mezi jednotlivými zónami G-P, tyto se pohybují okolo 50-80 Å (zhruba odpovídá koncentraci  $10^{18}$  až  $10^{12}$  nahromadění.cm<sup>-3</sup> v rovině řezu).

Po stárnutí (kdy začnou vznikat zóny G-P) dojde ke zvýšení meze kluzu a mírně i pevnosti, takže poměr  $R_e/R_m$  dosahuje hodnoty okolo 0,6 za současného zachování velmi dobrých plastických vlastností a korozní odolnosti. Důvodem pozitivních vlastností je snadný průchod dislokací zónami G-P, které tvoří pouze malou překážku v jejich pohybu a dobrá

úroveň koherence mezi maticí a G-PI, resp. G-PH. Po disperzním stárnutí, kdy se vyloučí fáze  $\theta'$  ( $\text{CuAl}_2$ ), dochází ke zvýšení hodnoty poměru  $R_e/R_m$  až na 0,90, resp. 0,95 za současného poklesu plasticity, odolnosti proti křehkému porušení a antikoročních vlastností. Pohyb dislokací je v daných podmínkách obtížnější a proces zpevnění probíhá Orowanovým mechanismem (obcházení precipitátů intermetalických fází) za vzniku dislokačních smyček a lokálního nahromadění dislokací. V další fázi dochází ke koagulaci metastabilních fází spojené nejprve se vzrůstem pevnostní úrovně hliníkové slitiny, posléze dochází k jejich poklesu za současného nárůstu houževnatosti a plastických vlastností a korozní odolnosti.

Režimy žhání hliníkových slitin je možno rozdělit do tří následujících skupin:

- 1) **homogenizační žhání**
- 2) **rekrytalizační žhání**
- 3) **žhání s cílem eliminovat účinky předcházejícího kalení a stárnutí (žhání) na „změkčení“ hliníkových slitin.**

1) **Homogenizační žhání** je např. aplikováno při ohřevu ingotů před tvářením s cílem odstranit dendritické likvace, které vyvolávají nehomogenity v chemické konstituci základní matrice, způsobují vylučování křehkých eutektik (intermetalické fáze např. typu  $\text{CuAl}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{CuMg}$ -fáze S,  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ,  $\text{Al}_3\text{Mg}_2\text{Zn}_2$  – fáze T mezi větvemi dendritů a na hranicích zrn). Homogenizační žhání zajišťuje vyrovnání chemického složení základní matrice a rozpouštění intermetalických fází. Po následném ochlazení se opět mohou intermetalické fáze vyloučit, avšak v podstatně jemnější formě a s rovnoměrnou disperzí, což je spojeno se zlepšením plastických vlastností a možností použít vyšších stupňů deformace i rychlostí při dalším zpracování za tepla. Teplota ohřevu při homogenizačním žhání se realizuje obvykle okolo 450 °C až 520 °C s délkou výdrže 4 až 40 hodin s následným ochlazením na vzduchu, v některých případech v peci.

2) **Rekrytalizační žhání** se provádí většinou okolo 350 °C až 500 °C s výdrží 0,5 až 2 hodiny. Počátek rekrytalizace (podle stupně deformace) se nachází u většiny hliníkových slitin okolo 290 °C až 400 °C.

Do této skupiny lze také zařadit tzv. neúplné rekrytalizační žhání, které umožňuje dosažení intermediální úrovně mechanicko metalurgických vlastností hliníkových slitin (mezi zpevněným stavem a stavem po rekrytalizačním žhání). Neúplné rekrytalizační žhání se realizuje při teplotě nižší než je teplota úplného rozvoje rekrytalizačních (vede k polonizované struktuře – rozvoji procesu zotavení). Jedná se v podstatě o částečnou rekrytalizaci, kdy je pouze částečně snížen účinek deformačního zpevnění. Aplikace této

varianty zpracování se používá zpravidla u deformovaných hliníkových slitin, které nejsou dále zpracovávány kalením a návazným stárnutím.

3) **Žihání na „změkčení“** hliníkových slitin tepelně zpracovaných kalením a stárnutím se provádí při teplotách v rozmezí 350 °C až 450 °C s 1 až 2 hodinovou prodlevou. Dochází k rozpadu přesyceného tuhého roztoku základní matrice a ke koagulaci vyloučených zpevňujících intermetalických fází. Z tohoto důvodu by neměla být rychlost finálního ochlazení vyšší než 30 °C.h<sup>-1</sup>. Výsledkem jsou nižší hodnoty meze kluzu a pevnosti, ale uspokojivé charakteristiky plasticity a velmi dobrá odolnost proti korozi pod napětím.

## Hliníkové slitiny pro tvářeni

### Slitiny zpevněné tepelným zpracováním

Patří sem slitiny typu **dural (duraluminium)**. Typickým představitelem je slitina typu Al-Cu, resp. Al-Cu-Mg, u níž lze použít jakožto alternativní přísadu také ještě mangan. Základními typy variant duralových slitin jsou:

- 1) Al-Cu → 3,8 až 4,8 % Cu; 0,5 % Mg; 0,5 % Mn a méně než 0,7 % Si
- 2) Al-Cu-Mg → 3,5 až 4,5 % Cu; 1,2 až 1,8% Mg, 0,5 % Mn a méně než 0,5 % Si

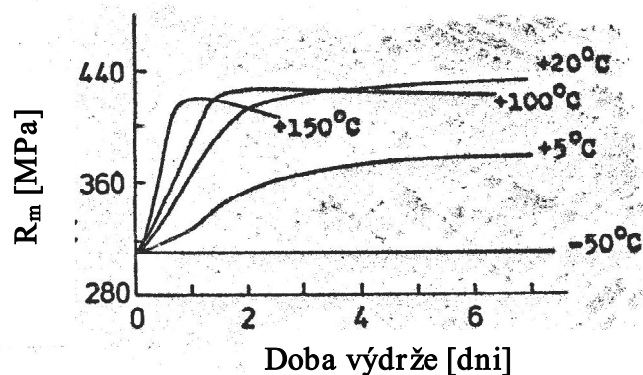
U typu 1) lze dosáhnout po zušlechtní (tj. kalení a následném stárnutí) následujících parametrů:  $R_e$  okolo 250 MPa,  $R_m$  okolo 410 MPa a  $A_5$  okolo 15 %. U slitiny 2) se pohybuje  $R_e$  okolo 380 MPa,  $R_m$  zhruba na úrovni 52 MPa a  $A_5$  okolo 11 %. Zdrojem zpevnění je u obou variant duralových slitin existence zón G-P, resp. metastabilních fází  $\theta$  eventuálně i S ( $Al_2CuMg$ ).

Přísada Mn zvyšuje především odolnost proti korozi, teplotu rekrystalizace a méně významně se podílí na zpevnění matrice. V některých případech byla i detekována intermetalická fáze  $Al_{12}Mn_2Cu$ .

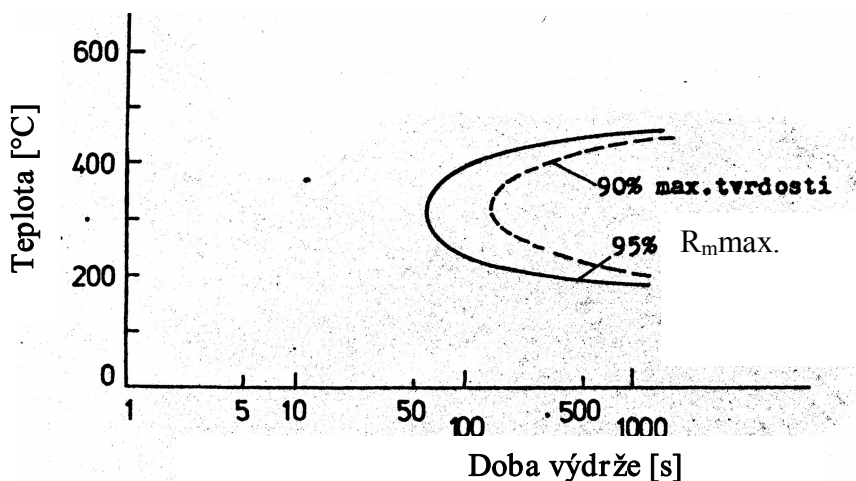
Přísada Fe vytváří intermetalickou fázi  $(MnFe)Al_6$  ve tvaru desek, která ke snížení pevnostních i plastických vlastností. Může se také tvořit intermetalická fáze typu  $Al_7Cu_2Fe$ , která je nerozpustná v hliníku a váže měď. Železo tedy snižuje celkový efekt zpevnění při stárnutí, a proto se nedoporučuje obsah železa vyšší než 0,5(0,7) %.

Přísada Si vede ke vzniku fáze  $Mg_2Si$  anebo komplexní typu  $AlMg_5Cu_4Si_4$ . Obě se rozpouštějí v hliníkové matici a lze je obě částečně použít při disperzním zpevnění hliníkových slitin v procesu stárnutí. Přísada Si tak snižuje možnost výskytu disperzně zpevňujících fází ( $\theta$  a S). Křemík nepříznivě ovlivňuje dosahovanou úroveň mechanických vlastností.

Slitiny duralů jsou dobře tvařitelné jak za tepla, tak i za studena. Při deformaci za studena se obvykle realizuje intermediální žíhání (350 °C až 370 °C). při kalení slitiny typu Al-Cu se volí teploty ohřevu na úrovni okolo 500 °C, zatímco u slitiny Al-Cu-Mg je tato teplota mírně snížena (490 °C). Po kalení musí následovat rychlé ochlazení (do vody), aby nedocházelo k vypadávání intermetalických fází podél hranic zrn, které by byly takto značně zeslabeny (vyšší náchylnost k interkrystalické korozi). Obě slitiny jsou tvořeny po zakalení přesyceným tuhým roztokem (fází  $\alpha$ ), v němž zůstávají nerozpuštěné částice typu  $Al_7Cu_2Fe$ . Následuje stárnutí (přirozené nebo umělé). Přirozené probíhá cca dva dny a po 4 až 5 dnech se dosáhne stacionárního stavu. Při zvýšených teplotách se daný proces okamžitě urychluje, jak je patrné z obr. 3.4. Pro vyšší korozní odolnost duralů jsou tyto plátovány velmi čistým Al (např. plechy) anebo se používá i různých elektrochemických úprav. Slitiny duralu se používají pro výrobu konstrukčních dílů o střední a vyšší pevnosti s dobrými únavovými vlastnostmi a s uspokojivou antikorozní odolností.



Obr. 3.4 Vliv teploty a doby stárnutí duralu na změny  $R_e$



Obr. 3.5 Vliv teploty a doby izotermického stárnutí slitiny Al-Mg-Si na dosahované zpevnění

Další skupinou tepelně zpracovaných hliníkových slitin patří slitiny typu **Avial**. Tyto jsou hlavně legovány hořčíkem. Obsah Cu (okolo 0,2-0,6 %) je v daném případě nižší než u duralu typu Al-Cu a obsah křemíku (0,3-1 %) mírně zvýšen. Slitiny mají nižší pevnostní úroveň než duraly, ale vykazují vyšší plasticitu jak při normální, tak i zvýšené teplotě. Jsou dobře svařitelné a vyznačují se dobrou korozivzdorností i úrovní proti únavovému porušení. Zpevnění slitiny zajišťuje vyloučení intermetalické fáze  $Mg_2Si$ . Na **obr. 3.5** je znázorněn vliv procesu stárnutí na dosahované zpevnění.

Slitiny typu Avial se kalí z teploty cca 520 °C do vody a následně se zpevňují buď stárnutím přirozeným nebo umělým (při teplotě 160 °C po dobu 12 hodin). Slitina Avial je vhodná pro výrobu plechů, profilů trubek atd. Používá se na konstrukční díly, které nejsou mimořádně pevnostně namáhány a kde je vyžadována vysoká plasticita (za normální i zvýšené teploty).

Samostatnou skupinou tepelně zpracovaných hliníkových slitin jsou **vysokopevné hliníkové slitiny** s úrovní  $R_m$  okolo 500 až 600 MPa a tažností  $A_5$  okolo 8 % (obecně nižší než u typu dural). Daný typ slitin je legován vedle Cu (okolo 1,5 až 3 %) a Mg (cca 2 až 3 %) i zinkem (cca 5 až 8%). Na základě chemické konstituce dochází k precipitaci následujících intermetalických fází:  $MgZn_2$ ,  $Al_2Mg_3Zn_3$  (fáze T), resp.  $Al_2CuMg$  (fáze S). Zvýšený obsah Zn a Mg vede ke zvýšení pevnostní úrovně i antikorozi odolnosti a snížení plastických vlastností. Přísada Cr a Mn (0,2-0,6 %) podporuje zvýšení antikorozi vlastností.

Zpracování daných slitin je realizováno kalením z teplot okolo 470 °C s následným ochlazením do studené nebo teplé vody, dalším procesem stárnutí při teplotě okolo 130 °C po dobu 8 až 16 hodin. Takto zpracovaný materiál (ve srovnání s duraly anebo Avialy) je více citlivý na vruby (koncentrátory napětí), vykazuje nižší únavové charakteristiky, ale vyšší odolnost proti koroznímu praskání pod napětím.

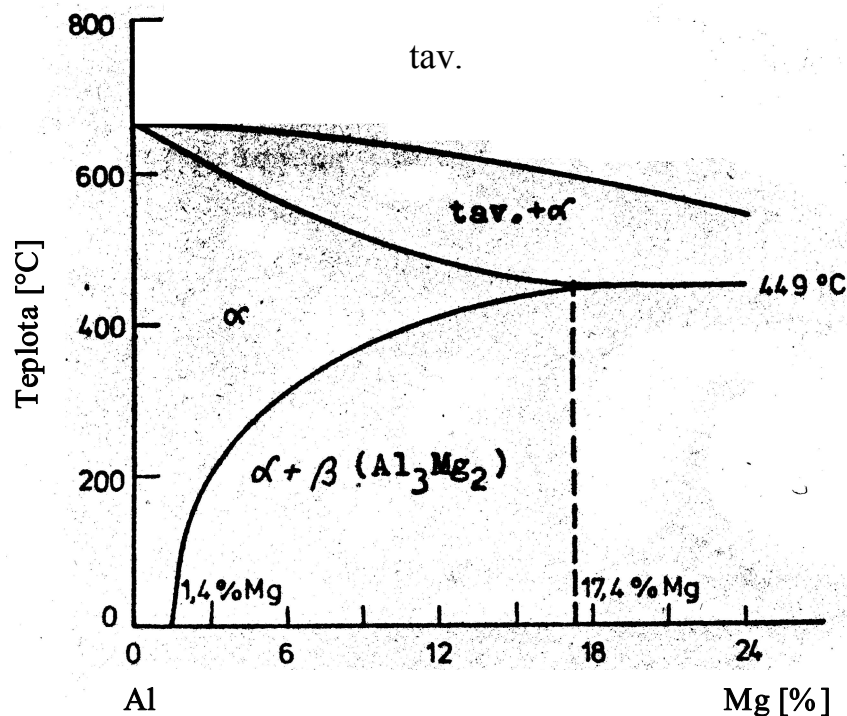
Vysokopevné slitiny jsou dobře tvařitelné za tepla i za normální teploty a také ve vyžádaném stavu. Pro zvýšení antikorozi vlastností jsou plátovány hliníkovou slitinou typu Al-Zn (až okolo 1,3% Zn). Dané slitiny jsou velmi často používány v leteckém průmyslu, např. pro dlouhodobě namáhané díly při teplotách pod 120 °C nebo jako konstrukční materiál na komponenty, u nichž nedochází k vysokým koncentracím napětí.

Hliníkové slitiny používané ke kování a lisování mají v průměru okolo 2 % Cr, 0,6 % Mg, 0,6 % Mn, 1 % Si a 4 % Cu. Vyznačují se výbornými plastickými vlastnostmi i při teplotách okolo 400 °C až 470 °C a velmi příznivými slévárenskými vlastnostmi výchozího



materiálu určeného pro další zpracování tvářením. Zpevňujícími fázemi jsou opět intermetalické fáze typu  $Mg_2Si$ ,  $CuAl_2$  (fáze  $\theta$ ),  $AlMg_5Cu_5Si_4$ ,  $Al_6CuMg_4$  (fáze T). Pevnost dosahuje v průměru 450 MPa a tažnost 12%. Daný typ slitiny je po tvářením tepelně zpracován kalením (ochlazením do vody z teploty cca 500 °C) a následným stárnutím při teplotě 150 až 165 °C po dobu 6-15 hodin.

**Žáropevné slitiny** jsou používány u konstrukčních dílů, které pracují při zvýšených teplotách (do cca 300 °C). jedná se např. o lopatky a disky kompresorů turboreaktivních pohonů, hlavy válců, pláště nadzvukových letadel atp. Tyto slitiny jsou obvykle komplexně legovány (od 2 do 7 % Cu, okolo 1,6 % Mg, 0,6 % Mn, od 0,1 do 0,2 % Ti (všechny tři prvky zpomalují rozvoj difúzních procesů), okolo 1 až 1,5 % Ni, 0,2 % Zr, event. i 0,8 až 1,5 % Fe). Zpevnění je realizováno fází  $\theta$  ( $CuAl_2$ ),  $Mg_2Si$ ,  $Al_2CuMg$  (fáze S) anebo i intermetalickými fázemi typu  $Al_9FeNi$ ,  $Al_6Cu_3Ni$ , které jsou odolné proti koagulaci. obvykle se kalí z teploty 510 až 535 °C do vody a stárnutí probíhá při teplotě 160 až 175 °C.



Obr. 3.6 Část binárního diagramu Al-Mg

### Slitiny nezpevňující při tepelném zpracování

Základním typy těchto slitin jsou legovány hořčíkem (varianty od 1,8 až do 7 % - neklesá tažnost) a manganem (od 0,2 do 1,6 % - vytváří fázi typu  $Al_6Mg$ ). Hlavním zdrojem zpevnění je zpevnění tuhého roztoku. Vyloučené disperzní fáze přispívají pouze minoritně. Pevnost se pohybuje (dle varianty) od 200 do 400 MPa a tažnost od 10 do 23 %. Slitiny by

měla být nejčastěji v rovnovážném stavu dvojfázová, tvořená tuhým roztokem  $\alpha$  a fází  $\beta$  ( $\text{Al}_3\text{Mg}_2$ ), jak plyne z **obr. 3.6**. Vzhledem k vysoké stabilitě tuhého roztoku  $\alpha$  a malé difúzní rychlosti Mg v Al se nevyklučují ale ani při pomalejším ochlazení po kalení v základní matici intermetalické fáze a struktura je tvořena velmi často jen fází  $\alpha$ . Jelikož kalení a následné stárnutí nevede k významnějšímu efektu zpevnění, materiál se používá ve stavu žíhaném (při teplotě 310 až 410 °C a následném ochlazení na vzduchu) anebo po deformaci.

Dané typy slitin jsou dobře tvařitelné, svařitelné s dobrou korozivzdorností. Ztížena je pouze obrobitelnost. Používají se pro konstrukční díly s požadavkem zvýšené korozní odolnosti a nižší úrovní mechanického namáhání jako jsou např. zásobníky benzínu, potrubí, a komponenty pro lodě. Konstrukční díly, u nichž je zvýšený požadavek na pevnostní vlastnosti, jsou legovány horními obsahy Mn a Mg (rámy a karoserie vagónů, stožáry, výtahy, konstrukční díly budov a lodí).

### **Hliníkové slitiny určené k odlévání**

Musí mít dobré charakteristiky tekutosti, nízkou náchylnost k segregacím, vzniku trhlin za tepla, ke vzniku pórovitosti (nehomogenity) a měly by splňovat požadavky na dosažení vysokých mechanických vlastností a antikoroze. Toho lze dosáhnout vyšším obsahem přísad ve srovnání s tvářenými variantami. Jedná se např. o slitiny Al-Si, Al-Cu, Al-Mg s přísadami Cu, Ni a Mg (u slitiny Al-Si), resp. přísadou Si (slitina Al-Mg) a u slitiny Al-Cu se dolegovává materiál Mn, Ni, Cr. Přísady Ti, Zr, B, V atd. matrice zjemňují zrna a tím se dosahuje i vyšších mechanicko-metalurgických vlastností.

Hliníkové slitiny se zpracovávají jednou ze sedmi uvedených variant, které jsou označeny T1 až T7.

- Varianta T1** - reprezentuje tepelné stárnutím (bez předchozího kalení) při teplotě 175 °C po dobu 5-20 hodin.
- Varianta T2** - odpovídá žíhání při teplotě 300 °C po dobu 5 - 10 hodin a následným ochlazením na vzduchu.
- Varianta T3** - uskutečňuje se kalením z teploty okolo 510 - 530 °C do teplé vody (40 až 100 °C) s následným přirozeným stárnutím.
- Varianta T4** - kalení se provádí z teploty okolo 510 - 530 °C do teplé vody (40 až 100 °C). Odlitek zůstává dlouhodobě na normální teplotě, takže stav pak odpovídá variantě T3.



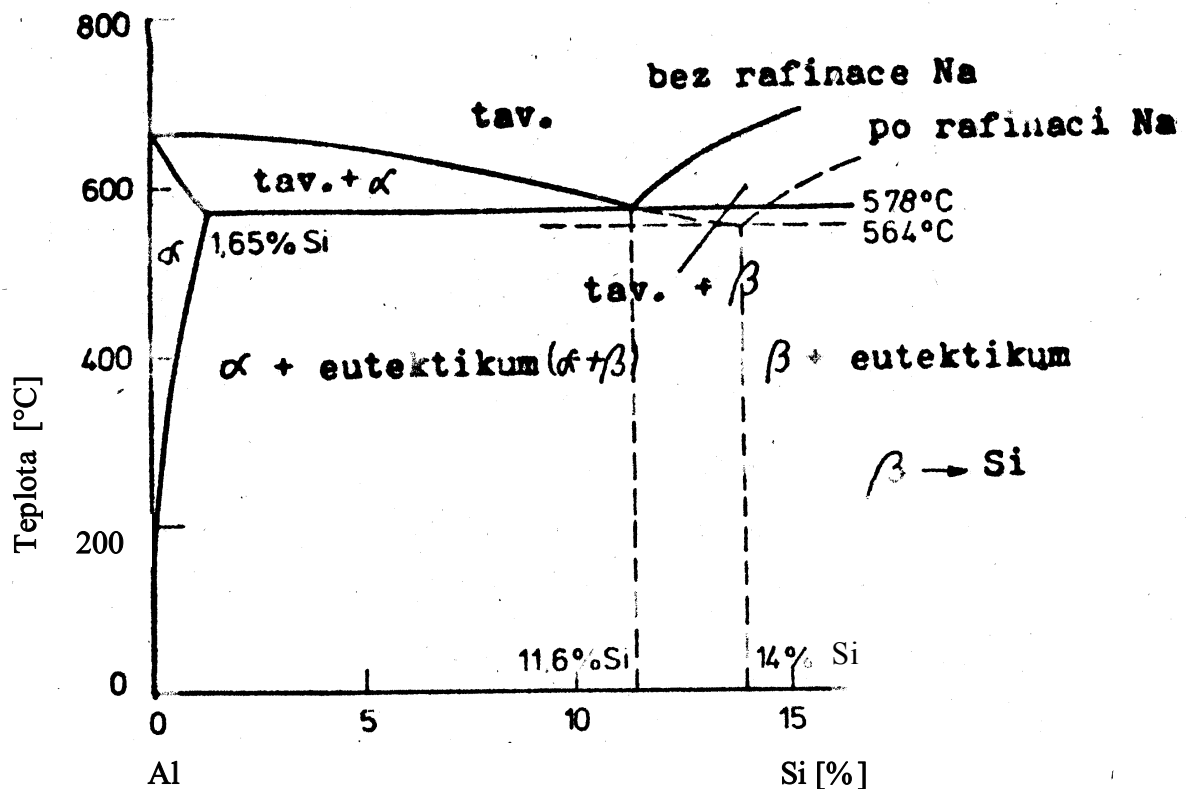
**Varianta T5** - probíhá kalení a následné krátkodobé stárnutí (2 – 3 hodiny) z teploty 150 - 175°C. Proces stárnutí ale není dokončen. Dosahuje se tak vysoké pevnosti a zároveň dobré plasticity.

**Varianta T6** - je spojována s vyšší teplotou stárnutí (180 - 200 °C) a delší izotermickou výdrží (3 – 5 hodin). Ve srovnání s variantou T5 se zvyšuje více zpevnění materiálu, ale na úkor plastických vlastností.

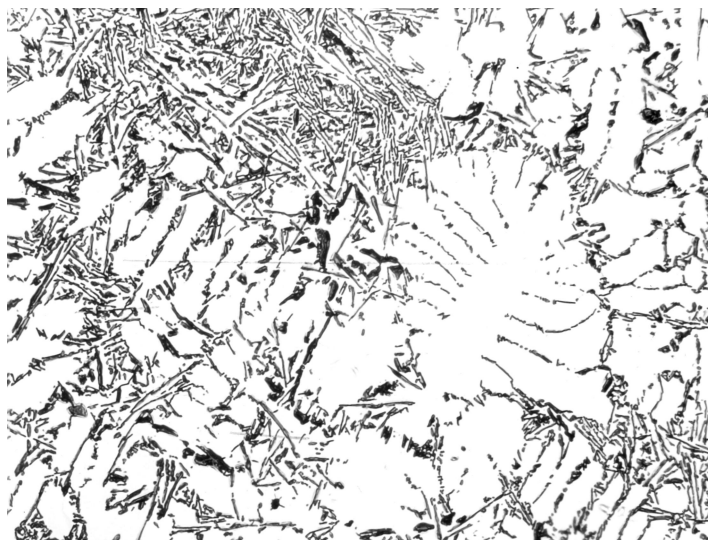
**Varianta T7** - realizuje se kalení s následným stabilizujícím žháním (popuštění) při teplotě 230 – 250 °C po dobu 3 - 10 hodin. Zachovává se dostatečná úroveň pevnosti.

### Slitiny typu Al-Si, Al-Cu a Al-Mg

Typ Al-Si se nazývá **SILUMIN** a obsahuje okolo 10 – 13% Si. Jeho konstituce se blíží eutektickému složení, jak je patrné z **obr. 3.7**. Slitina má velmi dobré slévárenské vlastnosti a také korozivzdornost. Slitina je obvykle tvořena tuhým roztokem  $\alpha$  a eutektikem ( $\alpha +$  fáze  $\beta$ ). Křemík se při tuhnutí eutektika vylučuje ve tvaru hrubších jehlic, které vedou k degradaci houževnatosti matrice. Mikrostruktura slitiny Al-Si s obsahem 10 % Si je znázorněna na **obr. 3.8**. Fáze  $\alpha$  je bílá a křemík má na výbrusu vzhled šedých jehlic.



Obr. 3.7 Část binárního diagramu Al - Si



Obr. 3.8 Mikrostruktura Siluminu (x100)

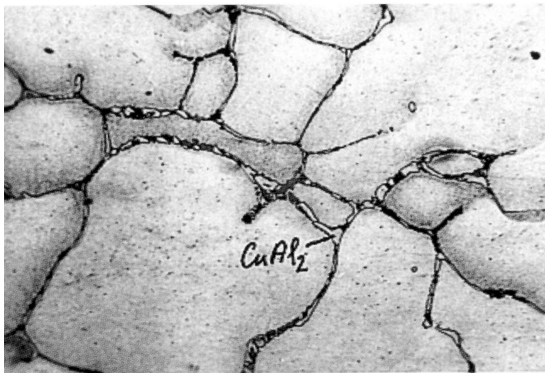
Pro zjemnění mikrostruktury a eliminaci vyloučených hrubých částic Si se používá rafinace sodíkem (okolo 0,05-0,08 % Na). Používá se přísady cca 67 % NaF a 33 % NaCl. Dochází tak ke snížení teploty eutektika a celkové modifikaci tvaru binárního diagramu, jak je znázorněno na **obr. 3.7** čárkovaně. Nadeutektoidní slitiny Siluminu s obsahem 11 až 13 % Si se stávají podeutektoidními a eutektikum je tvořeno jemnými částicemi fáze  $\beta$  (elementární Si) a fází  $\alpha$ . Při tuhnutí jsou částice Si obaleny silicidem sodíku ( $\text{Na}_2\text{Si}$ ), takže nemohou dobře růst a docílí se tak zvýšení mechanických vlastností. Dalšího zpevnění se dosáhnou přísadou hořčíku. Po tepelném zpracování se vylučuje intermetalická fáze  $\text{Mg}_2\text{Si}$ . Přidá-li se ještě k Mg i přísada mědi, vyloučí se fáze  $\text{CuAl}_2$  a  $\text{AlMg}_5\text{Cu}_4\text{Si}_4$ .

Slitina typu **Al-Cu** vykazuje po tepelném zpracování vysoké mechanické vlastnosti jak při normální teplotě, tak i zvýšených teplot. Slévárenské vlastnosti jsou ale nižší než u SILUMINU. Má totiž vyšší náchylnost k segregacím a ke vzniku trhlin za tepla. Na hranicích zrn se mohou vylučovat intermetalické fáze typu  $\text{CuAl}_2$ ,  $\text{Al}_3\text{Cu}_2\text{Fe}$ . Je proto vhodné používat tepelné zpracování T4 (tj. ohřev na teplotu cca 510-530 °C s následným ochlazením do teplé vody), kdy se intermetalické fáze rozpustí v základní matici anebo je možno aplikovat stárnutí při teplotě okolo 150 °C po dobu 2 až 4 hodin (odpovídá tepelnému zpracování T5). V objemu zrn mohou vznikat intermetalické fáze typu  $\text{Al}_2\text{MnCu}$  a  $\text{Al}_3\text{Ti}$ , které jsou rovnoměrně vyloučeny v objemu zrn základního tuhého roztoku. přísada Mn zvyšuje žárpevnost a Ti matici zjemňuje.

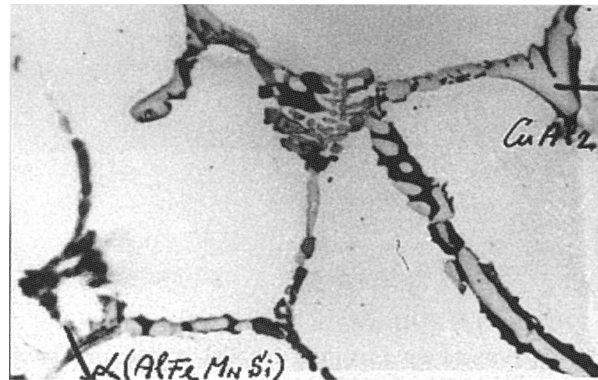
Slitiny typu **Al-Mg** mají nižší úroveň slévárenských vlastností, protože ve struktuře není detekováno eutektikum. Předností je vysoká korozivzdornost, vyšší mechanické vlastnosti a dobrá obrobiteľnosť. Pripisy Ti nebo Zr k základní chemické konstituci (vedle Al okolo 10 % Mn) podporují ještě vyšší mechanické vlastnosti. Pripisa berylia snižuje náchylnost k „nakysličením“ taveniny (nejsou nutná ochranná tavidla). Odlitky mohou pracovat při zvýšené vlhkosti (stavba lodí, letecký průmysl). Struktura těchto slitin je tvořena tuhým roztokem  $\alpha$  a hrubými intermetalickými částicemi fáze  $Al_3Mg_2$  vyloučenými po hranicích zrn (podpora rozvoje křehkosti).

Slitiny typu Al-Mg se obvykle kalí z teploty 430 °C (s výdrží 12 až 20 hodin) s následným ochlazením do oleje (40 – 50 °C). Zajistí se tak rozpuštění částic  $Al_3Mg_2$  v tuhém roztoku, který tvoří finální matici. Pripisa cca 1,5 %Si vylepšuje slévárenské vlastnosti, protože podporuje tvorbu speciálního eutektika. Aplikace se realizuje zejména v lodním a leteckém průmyslu.

Na **obr. 3.9** a **3.10** je znázorněna mikrostruktura lité slitiny AlCu4Mg1 (cca 4 % Cu a 1 % Mg) s vyznačením přítomných fází.



**Obr. 3.9** Mikrostruktura slitiny  
AlCu4Mg1(x400)



**Obr. 3.10** Detail mikrostruktury slitiny  
AlCu4Mg1 (x1000)

### Žáropevné hliníkové slitiny

Nejširší uplatnění mají slitiny s cca 1,2 až 1,7 %Mg, v průměru 4 %Cu, 2 % Ni a pripisadou 0,20 % Cr, resp. s cca 1 % Mg, až 2 % Si, 0,25 % Mn v průměru okolo 4 % Cu, 3 % Ni, 1,4 % Fe a pripisadou 0,1 % Ti. Z nichž se vyrábějí konstrukční díly, které pracují za zvýšených teplot (okolo 280 – 300 °C), jako např. hlavy válců. První zmíněná slitina je tvořena v litém stavu fází  $\alpha$  (viz **obr. 3.7**), která může obsahovat rozpuštěné atomy Cu, Mg a Ni (podle chemické konstituce) a intermetalické fáze typu  $Al_2CuMg$  (fáze S) a  $Al_6Cu_3Ni$ . Odlitky se dále kalí a krátkodobě stárnou při teplotě 175 °C (zpracování T5), eventuálně 250

°C (zpracování T7). Při ohřevu na kalící teplotu se rozpustí intermetalická fáze ( $\text{Al}_2\text{CuMg}$  – fáze S) v tuhém roztoku  $\alpha$ .

Slitina druhého typu mívá často lepší slévárenské vlastnosti než výše uvedená slitina, což je dáno přítomností Si. Kvůli zjemnění a zvýšení žárovevých vlastností je legována Ti, Cr a Mn. Struktura je tvořena fází  $\alpha$  s vyloučenými intermetalickými fázemi  $\text{CuAl}_2$ ,  $\text{Al}_5\text{SiFe}$  a  $\text{Al}_3\text{Ti}$ . S cílem snížit vnitřní pnutí, odlitky jsou žihány při teplotě okolo 300 °C (odpovídá zpracování T2). Pro dosažení maximální žárovevosti jsou kaleny z teploty zhruba 540 °C a stárnuty při teplotě 230 °C po dobu 10 hodin (zpracování T7). Takto ošetřené materiály mohou pracovat při teplotách okolo 250 °C – 270 °C. Pro práci při teplotách okolo 350 °C je použita pak varianta s cca 1 %Mg, 0,2 % Mn, 4,6 až 6 % Cu a 0,20 % Cr. Tento typ je žihán při teplotě 300 °C, pak následuje kalení z teploty 525 °C do teplé vody a následuje stabilizační žihání při teplotě okolo 300 °C.

### Speciální hliníkové slitiny

Jsou nejčastěji konstituované na bázi Al –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a nazývají se **SAP** (sintered aluminium powder). Vyrábějí se práškovou metalurgií. Struktura se skládá z hliníku a disperzních částic oxidu Al, které matrici zpevňují (brání v pohybu dislokacím). Se změnou objemového podílu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se mění také označení. Například SAP1 obsahuje 6 až 9 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , zatímco SAP4 18 až 22 %. Se zvyšujícím se objemovým podílem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dochází také ke zvyšování úrovně pevnosti a poklesu tažnosti. U SAP1 je pevnost na cca 300 až 320 MPa a tažnost dosahuje 5 až 8 %, zatímco u SAP4 odpovídá pevnost zhruba 440 až 460 MPa a tažnost pouze 1,5 až 2 %.

Materiály SAP v důsledku přítomnosti  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vykazují ve srovnání s běžnými slitinami hliníku zvýšenou žárovevost i při dlouhodobé expozici. do teploty 500 °C a zároveň dobrou korozivzdornost. Uvedené materiály se vyrábějí v případě, že běžnými technologiemi nelze slitinu o dané kvalitě vyrobit. Jsou i vyráběny materiály se specifickými vlastnostmi, např. fyzikálními s modifikovaným chemickým složením jako je např. slitina se 30 % Si, 6 % Ni a zbytek tvoří Al. Je vhodná pro aplikaci na části zařízení, která pracují v prostředí páry až do teploty 200 °C a u nichž je vyžadován specifický koeficient roztažnosti a tepelné vodivosti.

V široké míře se používají jak granulované standardní hliníkové slitiny typu DURAL, tak i žárovevné hliníkové slitiny a dále speciální slitiny s vysokým obsahem

přechodových kovů (Fe, Ni, Mn, Co, Cr, Ti, V atd.), které mají v hliníku nižší rozpustnost. Z granulí se pak lisují příslušné výrobky (plechy, pásy, trubky atp.).

## 4. SLITINY HOŘČÍKU



### Členění kapitoly:

#### Slitiny Mg a jejich fyzikálně metalurgický rozbor

- Tvářené hořčíkové slitiny;
- Hořčíkové slitiny pro odlévání;

#### Použití hořčíkových slitin



Čas potřebný ke studiu: 180 minut



### Cíl: Po prostudování této kapitoly

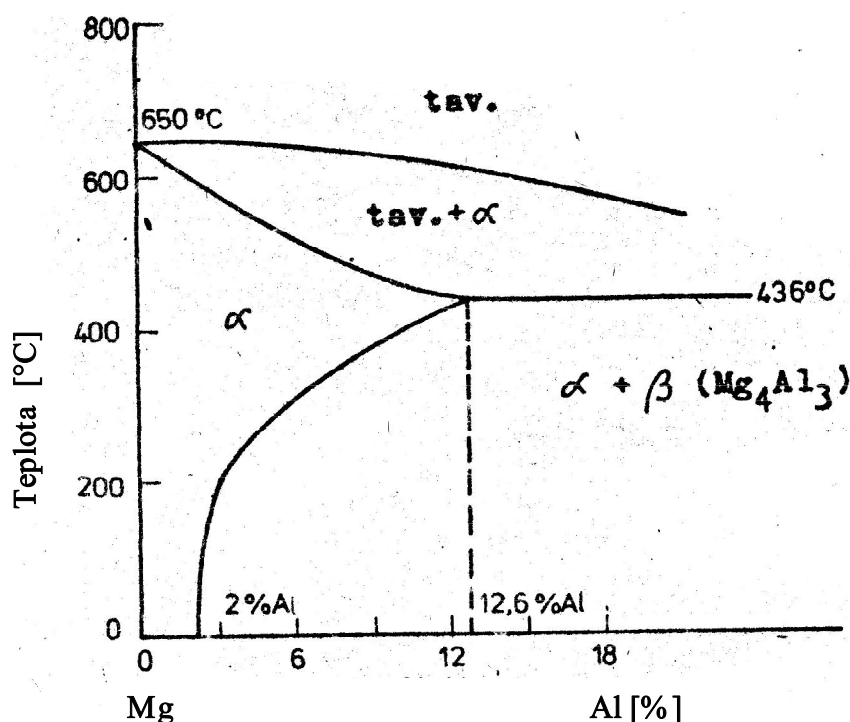
- dozvíte se o základních typech hořčíkových slitin;
- seznámíte se s možnostmi, jak lze řízeně tepelným zpracováním ovlivnit vlastnosti hořčíkových slitin ;
- budete mít přehled o možnostech aplikace různých typů slitin Mg.



## Výklad

### Slitiny Mg a jejich fyzikálně metalurgický rozbor

Slitiny hořčíku rozdělujeme na tvářené a slitiny pro odlévání. Hořčík nevykazuje významně vysoké mechanicko-metalurgické charakteristiky, a proto se dodatečně leguje hliníkem (do cca 10 %), zinkem (do 5-6 %), manganem (zhruba do 1,5 %). Neleguje se železem, niklem, mědí ani křemíkem (projevují se jako škodlivé příměsi), protože jmenované elementy snižují např. úroveň odolnosti Mg proti korozi.



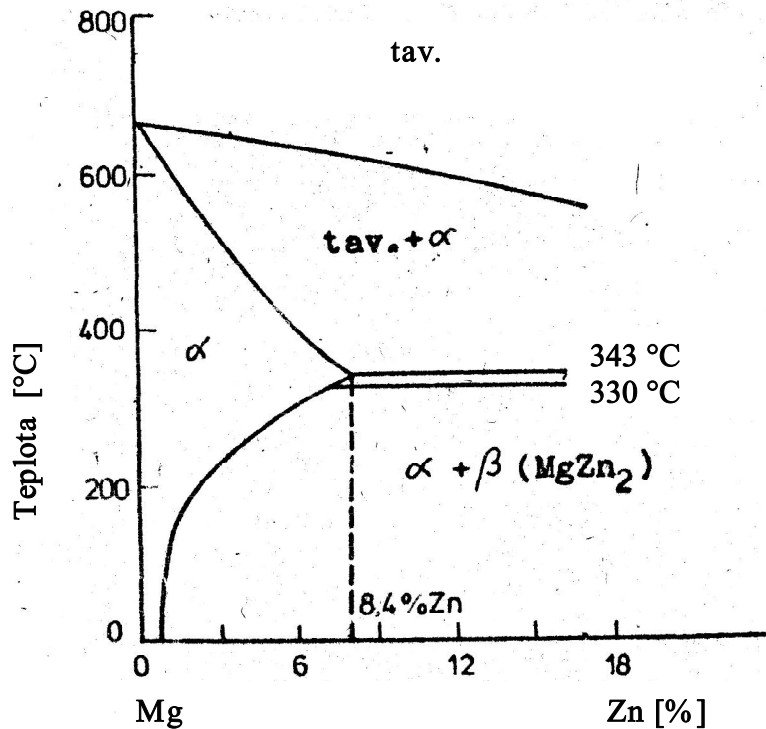
Obr. 4.1 Část binárního diagramu Mg – Al

Přísada Al a Zn tvoří s Mg tuhý roztok, ale při vyšších obsazích intermetalické fáze typu Mg<sub>4</sub>Al<sub>3</sub> a MgZn<sub>2</sub>, jak je patrné z obr. 4.1 a 4.2. Vede vždy ke zvýšení základních mechanických vlastností.

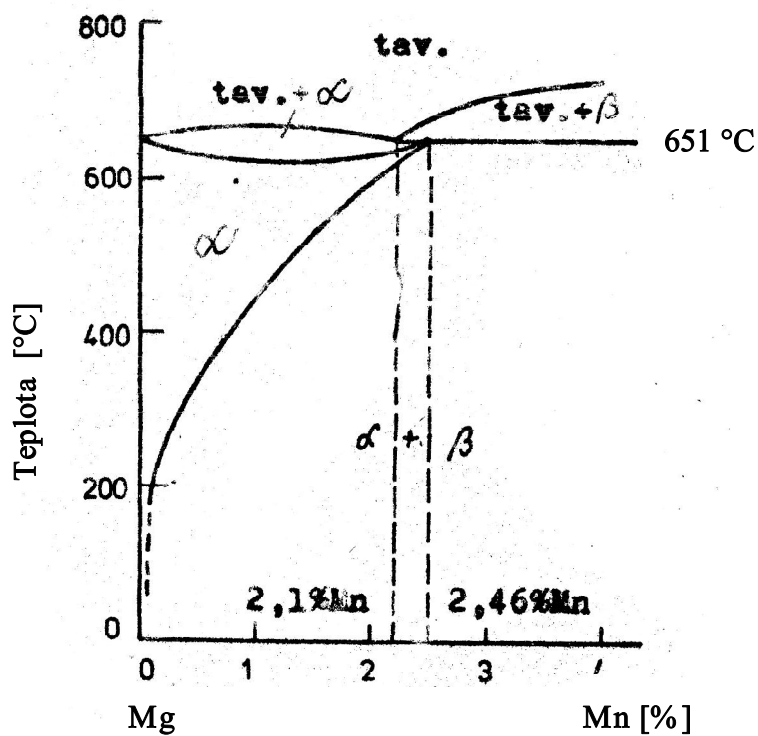
Přísada Mn tvoří s Mg tuhý roztok fáze  $\alpha$ . Se snižující se teplotou klesá rozpustnost manganu v Mg a z tuhého roztoku (tj. fáze  $\alpha$ ) precipitine fáze  $\beta$ , jak toto vyplývá z obr. 4.3. Mangan neovlivňuje pevnostní charakteristiky, ale příznivě působí na korozivzdornost.



Důvodem je vznik oxidické vrstvy Mg-Mn na povrchu, která působí pasivačně. Dále přísada Mn působí pozitivně na snížení škodlivé příměsi železa. Mangan tvoří se železem sloučeninu o vysoké hmotnosti, takže v procesu tavení tato se usazuje na dně roztavené lázně.



Obr. 4.2 Část binárního diagramu Mg - Zn



Obr. 4.3 Část binárního diagramu Mg - Mn

Jako přísadu lze použít i cín, který je až do 10 % rozpustný v Mg (při teplotě 645 °C). S poklesem teploty ale jeho rozpustnost prudce klesá za současné precipitace fáze  $\beta$  ( $Mg_2Sn$ ). Křemík je v hořčíku nerozpustný a tvoří s ním silně zpevňující, ale i zkřehávající intermetalickou fázi  $Mg_2Si$ , a proto obsah Si by měl být nižší než 0,3%. Příklad zirkonu a zinku má příznivý dopad na zjemnění zrna a dosahované mechanické vlastnosti, ale snižuje korozivzdornost hořčíkových slitin. Příklad berylia (0,005 – 0 012 %) snižuje oxidační schopnost Mg při tavení, odlévání a tepelném zpracování.

Slitiny Mg se rozdělují do dvou skupin. Na slitiny určené **k odlévání** a **k deformačním účelům**. Obě varianty mohou být v tepelně zpracované i nezpracovaném stavu. Tepelné zpracování hořčíkových slitin se v podstatě neliší od tepelného zpracování hliníkových slitin. Odlitky a ingoty se před dalším zpracováním zpravidla homogenizačně žihají na teplotě okolo 400-420 °C po dobu 15 až 30 hodin pro odstranění segregací heterogenity přísadových prvků. Vzniklé fáze, zpravidla vyloučené po hranicích zrn se rozpustí v základní matici a dojde k vyrovnání chemického složení v objemu zrn. Docílí se tak zlepšení vlastností dané slitiny, především pak svařitelnosti a mechanických vlastností. Prováděné rekrytalizační žihání se realizuje při teplotě okolo 350 °C, neboť počátek rekrytalizace deformačně zpevněných slitin hořčíku leží obvykle v oblasti 250 až 280 °C.

Slitiny legované Mn nebo Al jsou většinou aplikované ve stavu po zakalení a následném stárnutí, který zajistí jejich zpevnění. S teplotou se pochopitelně také mění rozpustnost přísadových prvků jako je Al, Zn, Zr. proto jsou voleny teploty ohřevu tak, aby docházelo k rozpouštění vyloučených intermetalických fází (např. typu  $MgZn_2$ ,  $Al_3Mg_4$ ,  $Mg_3Al_2Zn_2$  atd.) v tuhém roztoku a po zakalení vznikl přesycený tuhý roztok základní matrice. V procesu stárnutí dochází k precipitaci zpevňujících fází. Typické pro hořčíkové slitiny je pomalá rychlost difúzních procesů, takže procesy fázové přeměny probíhají velmi pomalu. Při ohřevu před kalením je proto nutno volit delší časy výdrží (4 -24hodin) a procesy umělého stárnutí realizovat v intervalu 16 až 24 hodin. Z výše uvedeného důvodu je možno také aplikovat stárnutí bez předcházejícího speciálního kalení. Matrice je schopna se zakalit i na vzduchu.

Stárnutí litých hořčíkových slitin se provádí při teplotě 175 až 300 °C a kalení z teploty 380 až 420 °C, což odpovídá režimům T1 a T4, které byly rozebrány detailněji v kapitole 3. Maximální úroveň zpevnění se dosáhne po zpracování T6. Při ohřevu na teploty kalení je nutné použít v peci ochranné atmosféry (pro snížení oxidace povrchu), např. s přísadou 1% siřičitých plynů. Dosahované změny vlastností po stárnutí hořčíkových slitin

jsou menší ve srovnání s obdobným zpracováním v případě hliníkových slitin. U hořčkových slitin je dosahováno pouze zhruba zlepšení pevnostních vlastností o 20 až 30 % za současného poklesu parametrů plasticity, a proto je realizováno pouze tepelné zpracování homogenizačním žiháním.

### Tvářené hořčkové slitiny

Zpracovávají se tvářením za tepla na hutní výrobky jako jsou profily, tyče, plechy nebo výlisky a výkovky. Hořčkové slitiny jsou za nízkých teplot obtížněji tvařitelné, protože za daných podmínek mají hexagonální strukturu, kde potenciální skluzovou rovinou je pouze rovina (0001). Při zvýšených teplotách je možno detekovat další skluzové roviny typu (1011) a (1120), což vede ke zvýšení plastických vlastností. To je důvodem realizace tváření za vyšších teplot. Čím je rychlost deformace nižší, tím se dosahuje u nich vyšší úrovně plasticity.

Hořčkové slitiny pro tvářecí účely mohou být legovány 3,8 až 5 % Al, 0,8 až 1,5 % Zn, některé varianty i 5 až 6 % Zn, 0,3 až 2,5 % Mn a některé varianty obsahují 0,3 až 0,9 % Zr anebo 2,5 až 3,5 % Ti.

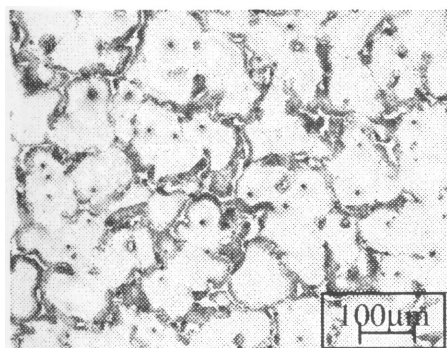
Podle chemického složení se provádí lisování při teplotě okolo 300 až 480 °C, válcování v teplotním intervalu 340 - 440 °C do 225 – 250 °C. Kování je spojeno zpravidla s teplotním intervalem 480 až 280 °C. U výrobků typu profily, tyče a plechy je často detekována vysoká anizotropie vlastností (souvisí s rozvojem deformační textury). Deformace za studena vyžaduje časté mezioperační žihání. Svařitelnost a obrobiteľnosť je dobrá.

Slitina typu Mg-Al-Mn vykazuje dobré plastické vlastnosti, korozivzdornost, svařitelnost, ale pevnostní úroveň je nízká. Zjemnění zrna, lepších plastických vlastností (pro tváření za studena) i zpevnění lze dosáhnout přísadou 0,2% Ce. Vyšší mechanické vlastnosti lze dosáhnout u slitiny na bázi Mg-Al-Zn. Tato varianty je ale náchylná ke koroznímu praskání při napětí. Varianta Mg-Zn-Zr umožňuje dosažení poměrně vysoké mechanické vlastnosti a slitina může pracovat až do teploty 250 °C. Slitina také není náchylná na korozní praskání pod napětím, ale vykazuje zvýšenou tendenci ke vzniku trhlin při deformaci za tepla a k horší svařitelnosti. Je-li tato slitina kalena z teploty doválcování na vzduchu a následně podrobena stárnutí při teplotě 160 až 170 °C, dosáhne se dalšího zpevnění. Slitinu typu Mg-Al-Mn, která je legována thoriem, je možno aplikovat pro dlouhodobé expozice při teplotě okolo 300 °C. Negativem je ale její náchylnost ke koroznímu praskání pod napětím.

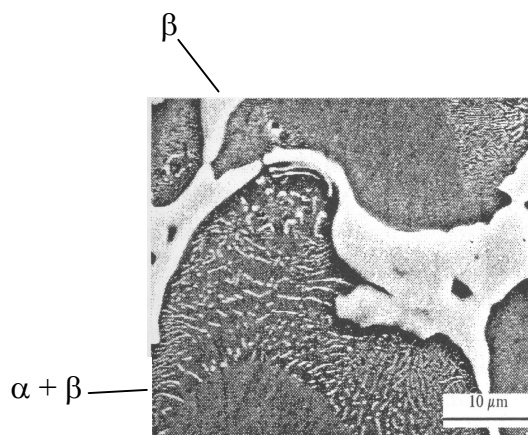
### Hořčíkové slitiny pro odlévání

Tyto mohou být (podle typu) legovány 7,5 až 10,2 % Al, od 0,2 do 5 % Zn, některé varianty obsahují od 0,1 do 0,5 % Mn, 0,4 až 1 % Zr nebo 2,2 až 2,8 % Nd, 0,6 až 1,1 % Zr. Slitiny typu Mg-Al-Zn-Mn mají strukturu tvořenou fází  $\alpha$  s vyloučenou intermetalickou fází  $\gamma$  ( $Mg_4Al_3$ ). Lze ji použít pro lití dílů silně mechanicky namáhaných, a to jak do kokil, tak i do písku anebo pod tlakem. Zvýšení mechanických vlastností lze docílit po homogenizaci při teplotě 420 °C po dobu 12 až 24 hodin a po stárnutí (podle varianty) při teplotě 175 °C nebo 190 °C pod dobu 4 až 8 hodin. Kalení se provádí na vzduchu.

Varianty odlitků legované Zn s přísadami Zr a Nd je možno aplikovat až do teploty 300 °C. Zdrojem zvýšené žárovečnosti je tuhý roztok zpevněný přísadou Zr a Nd a disperzně vyloučená intermetalická fáze  $Mg_9Nd$ . Optimální tepelné zpracování spočívá na homogenizačním žhání při teplotě 530 °C/vzduch a stárnutí při teplotě 200 °C po dobu 12 až 16.



**Obr. 4.4** Vzhled mikrostruktury slitiny AZ91



**Obr. 4.5** Detail obr. 4.4 AZ91

Na **obr. 4.4.** a v detailu na **obr. 4.5** jsou snímky mikrostruktury hořčíkové slitiny s 9 % Al a 0,8 % Zn v litém stavu s následným přehřevem na teplotě 375 °C a tepleným zpracováním T4. Mikrostruktura je tvořená tuhým roztokem  $\alpha$ , eutetikem  $\alpha + \beta$ , kde  $\beta$  odpovídá  $Mg_{17}Al_{12}$ , resp.  $Mg_{17}(AlZn)_{12}$ .

Varianty se základní legující přísadou Zn s přísadou Zr (pro zjemnění zrna) se používá na výrobu odlitků namáhaných dynamicky. Zpracování probíhá při stárnutí okolo 300 °C po dobu 4 až 6 hodin anebo se realizuje tepelné zpracování kalením (400 °C) s následným dlouhodobým stárnutím při teplotě okolo 150 °C. Tavení se provádí pod tavidlem a při odlévání se roztavený kov chrání redukčními látkami, které chrání roztavený kov před splanutím. Pro

snížení oxidace kovu hořčíkové slitiny dávají se do příslušných směsí přísady jako jsou sloučeniny na bázi fluoridu hliníku.

### **Použití hořčíkových slitin**

Hořčíkové slitiny nacházejí velmi široké uplatnění, které souvisí s jejich vysokým poměrem specifické pevnosti (nízkou hodnotou specifické pevnosti). Používají se v leteckém průmyslu, raketové technice (tělesa raket, zásobníky paliva a kyslíku, stabilizátory atd.), v automobilovém průmyslu, v radiotechnice, elektrotechnice, při stavbě strojů pro textilní průmysl atp.

Vzhledem na příznivý absorpční průřez hořčíku proti působení tepelných neutronů a minimální reakci s uranem, mohou se používat hořčíkové slitiny také jako materiály obálek palivových článků jaderných reaktorů (např. slitina Mg-2%Be), i když jejich využití je limitováno pevnostními charakteristikami při zvýšených teplotách.

## 5. SLITINY TITANU



### Členění kapitoly:

#### Fyzikálně metalurgické charakteristiky slitin titanu

- Fázové přeměny v titanových slitinách;
- Precipitační procesy probíhající při rozpadu fází v titanových slitinách;
- Deformační charakteristiky titanových slitin;

#### Mechanické vlastnosti a mikrostrukturní charakteristiky titanových slitin

- Varianty tepelného zpracování a jejich vliv na mikrostrukturní parametry titanových slitin;
- Vliv interstitických prvků na mikrostrukturní charakteristiky titanových slitin;
- Některé typy technických slitin titanu.



Čas potřebný ke studiu: 300minut



### Cíl: Po prostudování této kapitoly

- budete seznámeni s otázkami spojenými se strukturně fázovou analýzou titanových slitin;
- získáte znalosti o vzájemných vztazích mezi dosahovanými mechanickými vlastnostmi a mikrostrukturními charakteristikami titanových slitin;
- dozvíte se o procesech rozpadu probíhajících u titanových slitin, tj. rozpadu martensitu, dále fáze  $\alpha$ , fáze  $\beta$  a osvojíte si i otázky jejich deformačních charakteristik .
- budete informováni o vlivu různého tepelného zpracování a vlivu interstitických prvků na mikrostrukturní parametry titanových slitin.

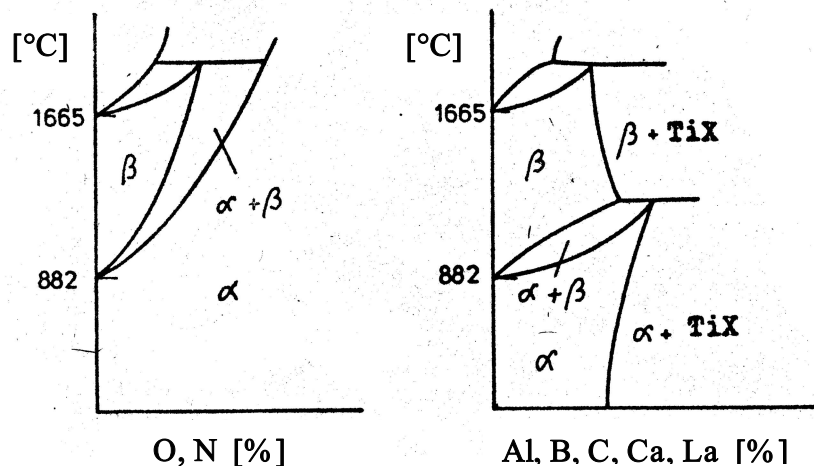


## Výklad

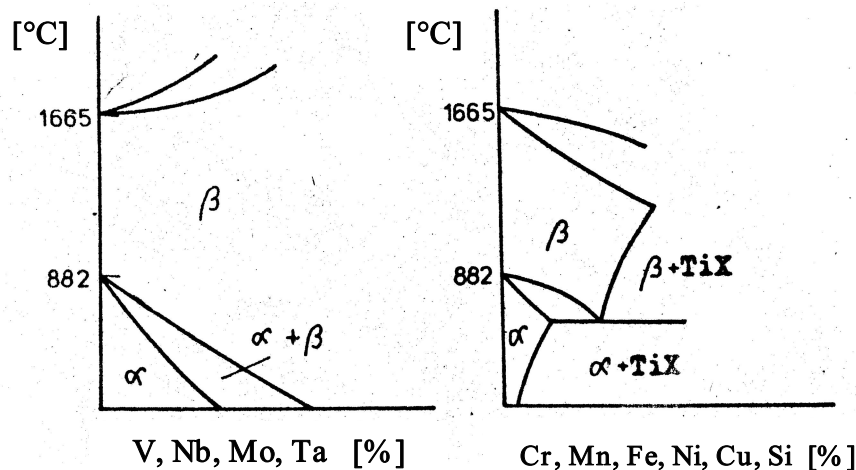
### Fyzikálně metalurgické charakteristiky slitin titanu

#### Fázové přeměny v titanových slitinách

Základní typy rovnovážných fázových diagramů na **obr. 5.1** ukazují účinek přísad, které stabilizují oblast  $\beta$  a **obr. 5.2** prezentuje vliv přísad, které stabilizují oblast  $\alpha$ . Prvky jako Al, O, N atd. (**obr. 5.1**) zvyšují teplotu fázové přeměny  $\alpha$ - $\beta$ , tj. stabilizují oblast  $\alpha$  a některé z těchto prvků z **obr. 5.1** tvoří s titanem chemické sloučeniny. Příklad Mo, V, Mn, atd. (**obr. 5.2**) snižují teplotu polymorfni přeměny a rozšiřují oblast  $\beta$ .



Obr. 5.1 Typy rovnovážných diagramů Ti-slitin s přísadami, které rozšiřují oblast  $\alpha$



Obr. 5.2 Typy rovnovážných diagramů Ti-slitin s přísadami, které rozšiřují oblast  $\beta$



Příspěvek Zr a Sn nevyvolává změnu teploty polymorfni přeměny titanu. Příspěvy např. Mn, Fe, Cr, Si vytvářejí s Ti chemické sloučeniny. V těchto slitinách se realizuje eutektoidní přeměna fáze  $\beta \rightarrow \alpha + \text{Ti}_x\text{M}_y$  (křehký eutektoid), jak plyne z pravé části **obr. 5.2**. Ve slitinách Ti s transitivními kovy (jako Fe, Mn, Cr atp.) eutektoidní přeměna probíhá pomalu, a proto je u těchto slitin detekována fáze  $\beta$ . Všechny technické slitiny Ti obsahují různý objemový podíl hliníku a binární systém Ti-Al pro titanové slitiny má obdobný význam jako soustava Fe-Fe<sub>3</sub>C u železa. Příspěvek Al v titanové slitině přispívá ke zvýšení pevnostních charakteristik bez ztráty plasticity. Titanové slitiny mají ve srovnání s legovanými konstrukčními oceli vyšší úroveň specifické pevnosti definované poměrem pevnosti a hustoty ( $R_m / \rho$ ).

U titanové slitiny se vyskytuje také fázová přeměna martensitického typu v podmínkách rychlého ochlazení fáze  $\beta$ . Je označována  $\alpha'$  a skládá se z rovnoběžně orientovaných destiček, které tvoří paketu nebo kolonii. Jde o masivní fázi, která zcela transformuje z fáze  $\beta$ . V případě čistých titanových slitin (s nízkým obsahem přísad) je poměrně měkká, tvárná, ale výrazně se zpevňuje se zvyšujícím se obsahem nečistot, např. kyslíku a dusíku. Teplota jejího vzniku (definovaná jako  $M_s$ ) je závislá na čistotě titanové slitiny. Posloupnost je následující: Fe>Mn>Cr>Co>Mo>Ni>Cu>V>Nb.

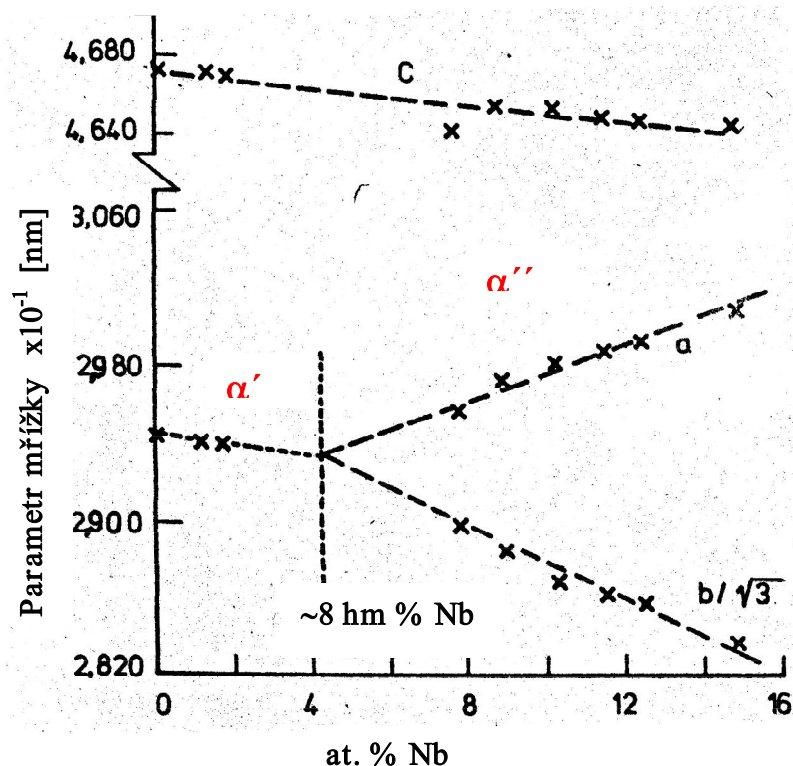
Některé prvky z **obr. 5.2** mohou podporovat rychlý vznik eutektoidní reakce (např. Ti-Ni, Ti-Cu), jiné ji ale potlačují, resp. tato probíhá velmi zvolna (např. u systému Ti-Cr) a při ochlazení na normální teplotu fáze  $\beta$  se nemění. Jedná se pak o metastabilní slitinu  $\beta$  titanu. Při deformaci ale může vznikat deformačně indukovaný martensit. Z krystalografického hlediska je možno v titanových slitinách detekovat **tři varianty martensitické struktury**:

1. **Hexagonální těsně uspořádanou (HCP) – fáze  $\alpha'$**
2. **Orthorombickou – fáze  $\alpha''$**
3. **Kubickou plošně centrovanou (FCC) – také označováno jako fáze  $\alpha''$**

1. **Hexagonální varianty martensitu - fáze  $\alpha'$**  byly detekovány jak u slitin s poměrně vysokou teplotou  $M_s$  (např. Ti-Fe, Ti-Mn, Ti-Cr a Ti-Co) a s morfologickými charakteristikami obdobné masivní martensitické fázové přeměně, tak u slitin s nízkou teplotou  $M_s$ , nichž byla fáze  $\beta$  stabilizována legujícími elementy. Martensit je v daném případě tvořen intermediálním produktem s charakterem mezi masivní morfologií a acikulární. Lze uvést např. slitiny Ti-8Al-1Mo-1V a Ti-4Al-3Mo-1V. Substruktura martensitických desek je tvořena nerozštěpenými dislokacemi, vrstevnými poruchami a dvojčaty.

2. **Orthorombický martensit - fáze  $\alpha''$**  byl detekován u řady binárních soustav v tenkých fóliích pomocí techniky TEM. Daný typ martensitu je metastabilní a často dochází k vratnému vzniku fáze  $\beta$  anebo degeneraci na strukturu FCC, resp. tetragonální. U slitiny typu Ti-Mo-Si ke zmíněné destabilizaci nedochází a bylo zjištěno, že orthorombický martensit je silně dvojčatný (vznik vnitřních dvojčat na orthorombické rovině  $\{110\}$ ). Orthorombický martensit může rovněž vzniknout z nestabilní fáze  $\beta$  jako deformačně indukovaný, např. u slitiny typu Ti-11Mo-6Zr-4,5Sn.

3. **Martensit se strukturou FCC** – opět označováno jako **fáze  $\alpha''$**  byl detekován např. u slitiny typu Ti-8Al-1Mo-1V, Ti-6Al-4V, Ti-4Al-3Mo-1V atd. (pomocí techniky tenkých fólií) vedle hexagonální **fáze  $\alpha'$**  (v případě vyšší teploty rozpouštění). Změny parametru mřížky např. u binárního systému Ti-Nb v závislosti na obsahu Nb znázorňuje obr. 5.3.



Obr. 5.3 Změny parametru mřížky slitiny Ti-Nb při fázové přeměně fáze  $\alpha'$  na  $\alpha''$

### Precipitační procesy probíhající při rozpadu fází v titanových slitinách

V daném případě se jedná o rozpad:

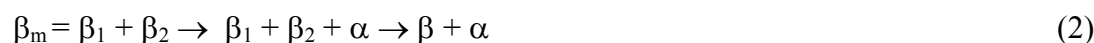
1. **martensitu titanových slitin (fáze  $\alpha'$  a  $\alpha''$ )**
2. **fáze  $\alpha$**
3. **fáze  $\beta$  (BCC)**

1. **K rozpadu martensitu (hexagonálního martensitu  $\alpha'$ )** dochází např. u titanových slitin typu Ti-8Al-1Mo-1V, Ti-6Al-4V nebo Ti-4Al-3Mo-1V za vzniku precipitátu fáze  $\beta$  v matici  $\alpha$ . Kde bude fáze  $\beta$  nukleovat je silně závislé na subzrnech, dislokacích a vnitřních dvojčatech substruktury fáze  $\alpha'$ . U slitin, které obsahují pouze přísadové prvky stabilizující fázi  $\alpha$  k precipitaci fáze  $\beta$  nedochází.

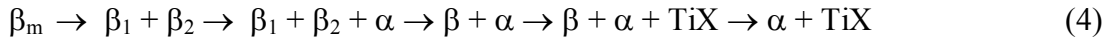
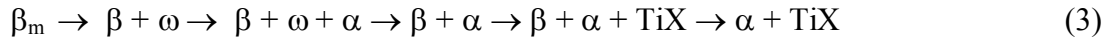
Při rozpadu **orthorombického martensitu, tj. fáze  $\alpha''$**  dochází v prvním stádiu popouštění nejprve ke vzniku jemných jehlic fáze  $\alpha$  (detekováno např. u slitiny typu Ti-4Mo, Ti-4W anebo Ti-4,25Mo-0,25Si, u níž je fáze  $\alpha$  vysoce stabilní a nemá sklon k hrubnutí). U binárních soustav v sekundárním stádiu popouštění (při vyšších teplotách) se realizuje celulární přeměna charakterizovaná smíšenou lamelární strukturou fází  $\alpha$  i  $\beta$ .

2. **Při rozpadu fáze  $\alpha$**  vzniká hexagonální uspořádaná fáze typu  $Ti_3X$  (např.  $Ti_3Al$ ,  $Ti_3Sn$ ,  $Ti_3Ga$  atp.). Z binárního diagramu Ti-Al vyplývá existence dvojfázové oblasti ( **$\alpha + \alpha_2$** ) (v případě přísady 6-12 % Al a při teplotě 575 °C). při nižších teplotách a rovnovážných podmínkách koexistují jemné disperzní částice  $\alpha_2$  (odpovídá  $Ti_3Al$ ) v základní matici tvořenou neuspořádanou fází  $\alpha$ . Částice  $\alpha_2$  jsou hexagonální, homogenní, mají tvar elipsoidu, obdobnou strukturu jako fáze  $\alpha$ , s níž jsou koherentní a jejich vyloučení je silně závislé na tepelném zpracování. Heterogenní nukleace probíhá pouze v úzkém intervalu teplot pod fázovou hranicí ( $\alpha + \alpha_2$ ). Přísada Al zvyšuje modul pružnosti, pevnostní vlastnosti, ale nad úrovní 8 % Al titanová slitina Ti-Al zkřehává. Tento handicap je možno ale eliminovat dodatečným žiháním cca 50 °C pod fázovým rozhraním fází ( $\alpha + \alpha_2$ ) (v úzkém teplotním intervalu). Dochází ke změně plastické deformace a v procesu žihání (stárnutí), neprobíhá protínání precipitátů dislokacemi, ale obcházení. Toto souvisí se zhrubnutím částic fáze  $\alpha_2$ , tedy se snížením jejich počtu a zvětšením volných drah mezi nimi. Přísady dalších prvků (jako např. Si, Zr, Sn, Ga) do binárního systému Ti-Al ovlivňují nejen charakter mikrostruktury, ale i mechanické vlastnosti a typ deformace.

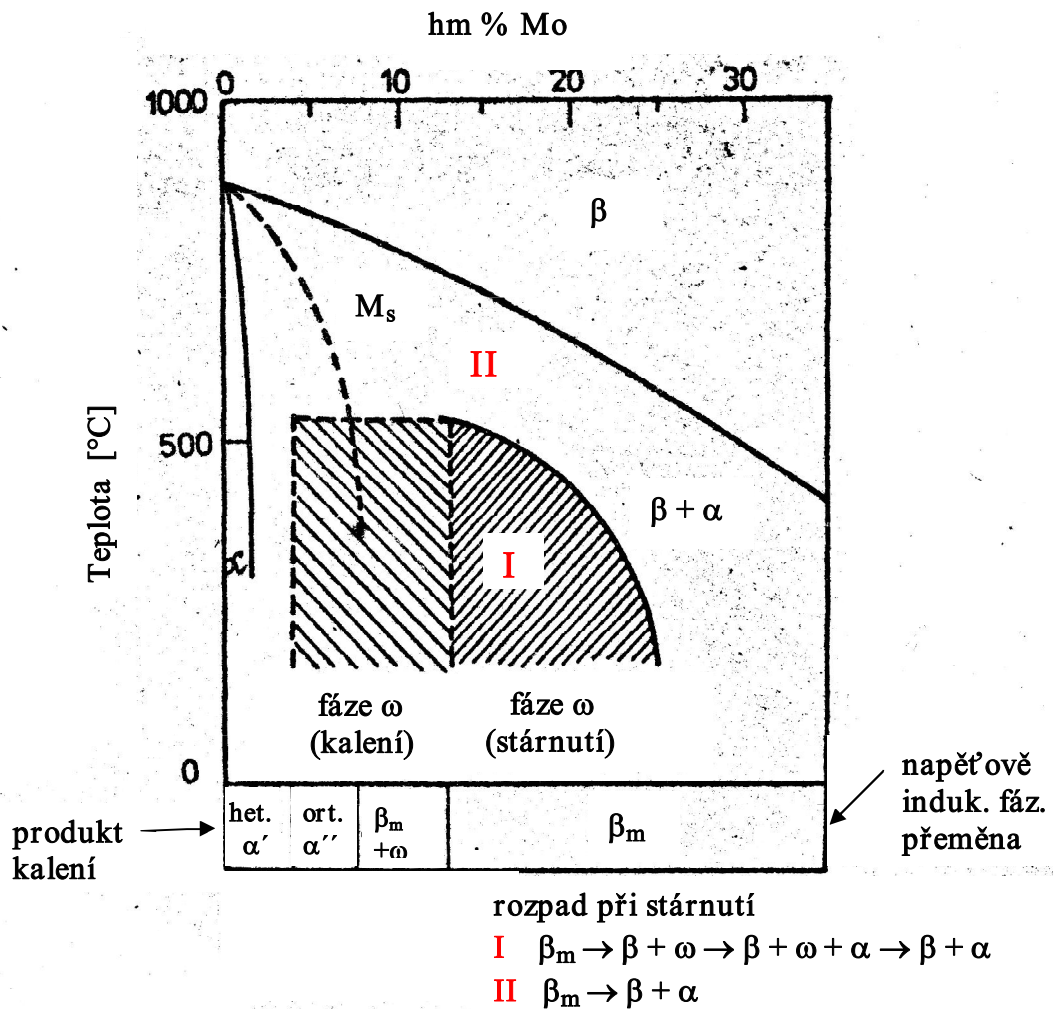
3. **Metastabilní fáze  $\beta$  ( $\beta_m$ )** se rozpadá komplexně. Například v soustavě Fe-Mo (tvoří ji fáze  $\beta$ ) lze její rozpad popsat následovně:



V systémech, kde vzniká tzv. eutektoid  $\beta$ , rovnovážná struktura se skládá z fáze  $\alpha$  a příslušné intermetalické fáze, jak plyne z pravé části obr. 5.2. Sled těchto procesů je možno popsat takto:



Sled vznikajících fází v různých typech titanových slitin závisí na jejich chemickém složení a specifických charakteristikách procesu popouštění (stárnutí). Vznik fáze  $\omega$  v titanových slitinách lze odvodit z obr. 5.4 např. pomocí binární soustavy Ti-Mo. Podobný charakter změn struktury byl zjištěn u celé řady titanových slitin. Fáze  $\omega$  má hexagonální strukturu a má velmi blízko ke struktuře typu BCC. Vylučuje se buď ve tvaru krychlí anebo elipsoidů. V matici podporuje zpevnění na úkor lomové houževnatosti.



Obr. 5.4 Binární diagram Ti-Mo

Pokud jde o sled fází popsaný rovnicí (2), tj. precipitaci, která vede ke vzniku struktury tvořené směsí ( $\beta_1 + \beta_2$ ), tato bývá pozorována v soustavě tvořené metastabilní fází  $\beta$  ( $\beta_m$ ) při nízkých teplotách popouštění (stárnutí), např. v soustavě Ti-V, Ti-V-Al anebo Ti-V-Cr-Al.

Významné je, když je struktura tvořena směsí ( $\beta + \alpha$ ), jak je patrné z rovnice (1) až (4). Fáze  $\alpha$  může vznikat z přechodových struktur ( $\beta + \omega$ ) a ( $\beta_1 + \beta_2$ ). Fáze  $\alpha$  je vždy nekoherentní s fází  $\beta$  (tj. s maticí) a precipitace zpravidla ve formě Widmanstättenovy morfologie. Nukleace fáze  $\alpha$  probíhá buď homogenně anebo heterogenně. U slitin, kde vzniká fáze  $\omega$ , tvoří fáze  $\alpha$  poměrně homogenní disperzi (nukleuje na fázovém rozhraní fáze  $\omega$ ). V soustavách s elipsoidní morfologií je nukleace více heterogenní a lze ji spojit s rozpadem celulárního typu.

Při popouštění (stárnutí) za teplot nad oblastí stability struktur tvořených směsí ( $\beta + \omega$ ) a ( $\beta_1 + \beta_2$ ) vede precipitace fáze  $\beta$  ( $\beta_m$ ) k přímé precipitaci fáze  $\alpha$  (opět s Widmanstättenovou morfologií). Při stárnutí za nižších teplot (okolo 500 °C) je fáze  $\alpha$  poměrně jemná, ale při teplotách okolo 600 °C silně hrubne (pozorováno např. u technické slitiny Ti-11,5Mo-6Zr-4,5Sn).

Jemná struktura tvořená směsí fází ( $\beta + \alpha$ ) vzniká ze struktury tvořené fázemi ( $\beta + \omega$ ) a zajišťuje významné zpevnění. Naopak, je-li struktura tvořená směsí fází ( $\beta + \alpha$ ) hrubozrná, pevnostní úroveň pak klesá.

V případě směsi fáze  $\alpha$  a příslušného typu sloučeniny vznikající rozpadem matrice fáze  $\beta$  (jde např. o závěrečné stádium popouštěcího procesu z rov. (3) a (4)) např. u binární soustavy Ti-Cr vzniká sloučenina typu  $TiCr_2$  z malých ostrůvků fáze  $\beta$ , které jsou uzavřeny rostoucími deskami fáze  $\alpha$ . U technické slitiny Ti-13V-11Cr-3Al je pozorováno vyloučení  $TiCr_2$  na hranicích zrn, což je možno spojit s výrazným interkrystalickým zkřehnutím této slitiny.

### Deformační charakteristiky titanových slitin

Danou problematiku je možno rozdělit do tří oblastí podle typu struktury, a to na deformační charakteristiky:

1. **fáze  $\alpha$**
2. **martensitických struktur**
3. **metastabilní fáze  $\beta$  a dalších typů strukturních variant**

1. **Co se týče deformačních charakteristik fáze  $\alpha$**  technického Ti o vyšším obsahu kyslíku (okolo 0,30 %), mají po deformaci dislokace rovinné uspořádání a realizuje se přednostně skluz v prizmatické rovině  $\{10\bar{1}0\}$  a ve směru  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ . Obdobné je pozorováno v binární soustavě Ti-Al. Souhrnně lze deformační charakteristiky dislokační struktury ve zmíněném systému definovat následovně:

1. Četnost emitovaných dislokačních smyček a dipólů se snižuje s nárůstem objemového podílu Al.
2. Skluz na rovinách prizmatického typu se realizuje přednostně při malých deformacích. Skluz na rovinách bazálního a pyramidálního typu převládá za vyšších deformací.
3. Dvojčatění a skluz jsou se stoupajícím obsahem kyslíku méně četné.
4. Šířka a kluzných pásů a četnost příčných skluzů se snižuje se zvyšujícím se obsahem kyslíku.

Vyloučené částice fáze  $\alpha_2$  ( $Ti_3Al$ ) jsou obvykle protínány dislokacemi, přičemž se realizuje prizmatický anebo bazální skluz. Jak bylo uvedeno výše, interakce dislokací s precipitáty se může měnit vlivem modifikace velikosti a disperze částic fáze  $\alpha_2$  ( $Ti_3Al$ ). Je-li převládajícím mechanismem obcházení precipitátů dislokacemi, pak deformační struktura je charakterizována jemnými homogenně distribuovanými kluznými pásy. V případě protínání precipitátů dislokacemi, ve struktuře je pozorován výskyt pouze několika kluzných pásů značně od sebe vzdálených.

2. **U martensitických struktur** v titanových slitinách jsou zaznamenávány výrazné rozdíly v morfologii skluzu. Martensitická hexagonální struktura v titanové slitině typu Ti-5Al-2,5Sn vykazuje rovinný charakter skluzu a fázové rozhraní martensitických desek je penetrováno kluznými pásy. Jejich délka odpovídá zhruba celé martensitické kolonii nebo velikost i výchozího zrna  $\beta$ . U titanové slitiny Ti-8Al-1Mo-1V je také detekován rovinný charakter skluzu, ale fázové rozhraní martensitických desek není penetrováno kluznými pásy. To znamená, že dráhy pro rozvoj skluzu jsou výrazně zkrácené. Obě uvedené slitiny mají sice hexagonální martensitickou strukturou, ale vykazují naprostou odlišnost v případě rozvoje korozního praskání. Martensitická struktura první jmenované slitiny (s Sn) je ke koroznímu praskání silně náchylná, zatímco druhá slitina je k němu imunní. Příčinou jsou rozdíly v deformačních charakteristikách.

3. **V titanových slitinách, které obsahují prvky stabilizující fázi  $\beta$**  (viz např. obr. 5.4) probíhá deformační proces složitě. Plastická deformace se může realizovat kombinací deformačně indukované martensitické přeměny, mechanickým dvojčatěním a skluzovým



mechanismem. Z toho plyne, že deformační procesy se nemohou realizovat lokalizovaně v úzkých deformačních pásech. Čím mají titanové slitiny vyšší koncentraci legujících přísad, tím je u nich vyšší tendence k přednostní skluzové deformaci.

Deformační charakteristiky titanových slitin s komplexní mikrostrukturou, např. směs fází ( $\beta + \omega$ ), ( $\beta_1 + \beta_2$ ) anebo ( $\beta + \alpha$ ) neukázaly jednoznačné obecné závěry z hlediska distribuce skluzového pásu a interakce s příslušnými typy vyprecipitovaných fází.

## **Mechanické vlastnosti a mikrostrukturní charakteristiky titanových slitin**

Většina významných titanových slitin je tvořena fázemi  $\alpha$  a  $\beta$ . Z hlediska krystalografie jsou jednoduché, ale charakter uspořádání jejich mikrostruktur je často velmi složitý. Řada precipitačních procesů vede k významným změnám mechanických vlastností. Zpevňující procesy lze souhrnně shrnout do následujících technologických variant:

1. **zpevnění tuhého roztoku jak fáze  $\alpha$ , tak i fáze  $\beta$**
2. **řízený vznik heterogenní struktury tvořené směsí fází ( $\alpha + \beta$ )**
3. **mechanické a tepelně mechanické zpracování**

U některých typů se používá dodatečné legování Si, které přispívá ke zvýšení pevnosti slitin a jejich tepelné stability. Co se týká směsi fází ( $\alpha + \beta$ ), vyloučené precipitáty jsou zpravidla hrubší a jejich objemový podíl je rovněž vyšší. Navíc v celé řadě případů mohou být precipitáty měkčí než je matrice v níž precipitují. Jedná se tedy o širokou variabilitu ve velikosti a uspořádání koexistujících fází.

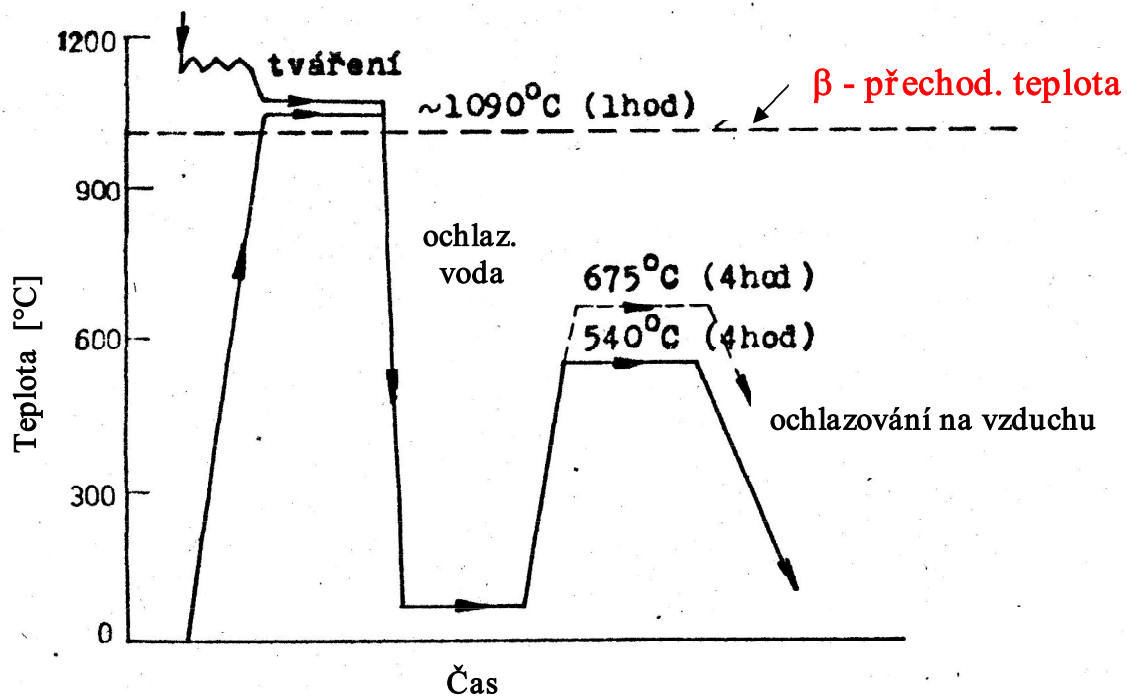
### **Varianty tepelného zpracování a jejich vliv na mikrostrukturní parametry titanových slitin**

Způsob tepelného zpracování se odráží na strukturách s převládající fází  $\alpha$ , tj. ( $\alpha + \beta$ ) jinak než u struktur s převahou fáze  $\beta$ , tj. ( $\beta + \alpha$ ). Navíc jsou titanové slitiny velmi často komplexně legovány, a to jak přísadami stabilizující fází  $\alpha$ , tak fází  $\beta$ . Základním typem tepelného zpracování je žihání obvykle realizované na teplotě 730 °C/4 h/pec (např. u slitiny Ti-6Al-4V). U jiných typů heterogenních slitin s fázemi ( $\alpha + \beta$ ) může být výše uvedený režim mírně modifikován. Teplota žihání vede ke zjemnění mikrostruktury a objemový podíl fáze  $\beta$  závisí na chemické konstituci titanové slitiny a zvolené teplotě žihání. Pomalé ochlazení v peci vede k precipitaci fáze  $\alpha_2$  v matrici tvořené fází  $\alpha$ .



Další variantou zpracování je tzv. duplexní žíhání. U slitiny např. typu Ti-6Al-4V je realizováno na teplotě 955 °C/10 min/vzduch + 675 °C/4h/vzduch. V případě slitiny Ti-8Al-1Mo-4V může být výše uvedený režim modifikován na 800 °C/10min/vzduch nebo voda. Při prvním žíhání dochází k částečnému rozpadu fáze  $\beta$  za vzniku jemných destiček fáze  $\alpha$ . Při druhém žíhání (při nižší teplotě) dochází ke snížení objemového podílu fáze  $\beta$ , i když je slitina legována prvky (např. V a Mo), které tuto fázi  $\beta$  stabilizují.

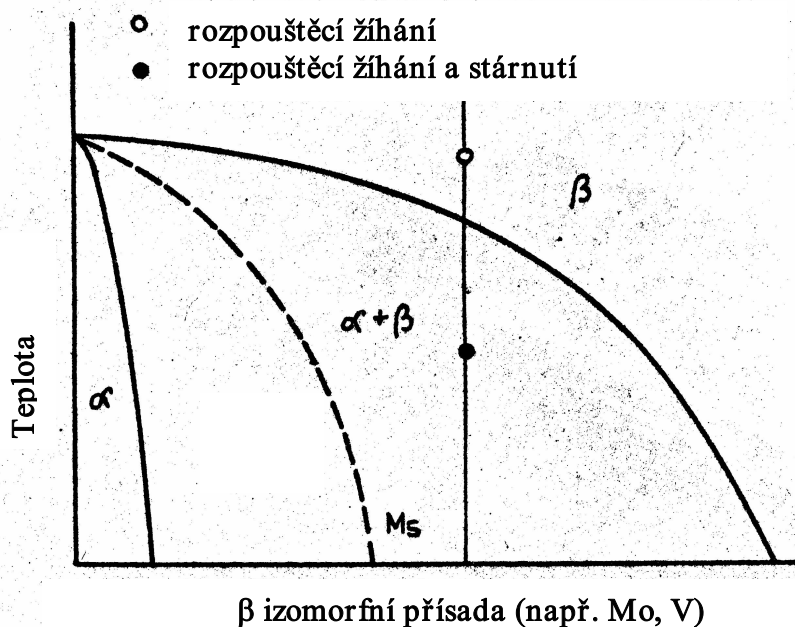
Při tepelném zpracování slitin, které jsou tvořené směsí fází ( $\alpha + \beta$ ) je aplikován režim skládající se z rozpouštěcího žíhání a stárnutí, tj. 955 °C/10 min./voda + 540 °C (resp. 675 °C)/4h/vzduch. Oba výše uvedené způsoby tepelných zpracování se liší prakticky jen způsobem ochlazování (voda – vzduch). Ochlazování do vody zabrání difúznímu rozpadu fáze  $\beta$  a vede k fázové přeměně na martensit. V návazném procesu stárnutí (teplota 540 °C, resp. 675 °C) se martensit rozpadá a vzniká směs fází ( $\alpha + \beta$ ). Primární fáze  $\alpha$  není tepelným režimem ovlivněna.



Obr. 5.5 Rozpouštěcí žíhání fáze  $\beta$  a proces stárnutí titanových slitin (Ti-6Al-4V)

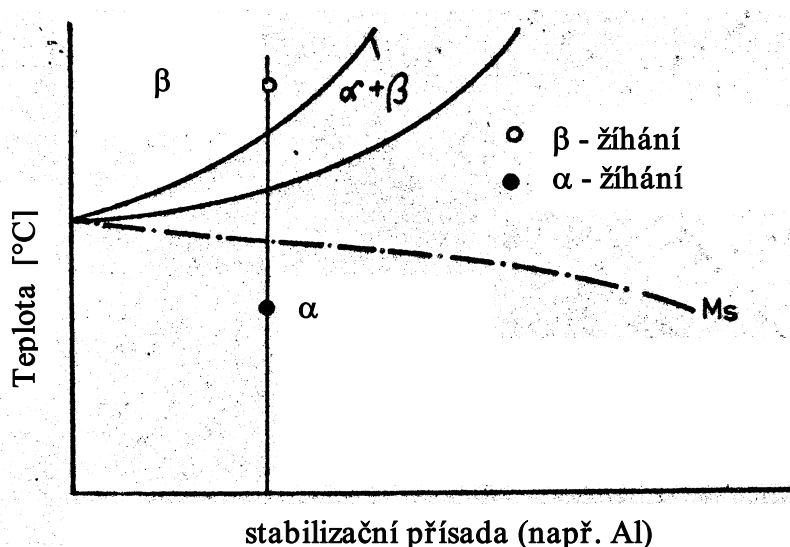
Obdobný režim je možno aplikovat u slitin, které jsou tvořeny fází  $\beta$ . Tepelné zpracování odpovídá ohřevu na cca 1090 °C/1h/voda + stárnutí na teplotě v rozmezí 540 °C až 675 °C/4h/vzduch – viz obr.5.5. Po prvním stupni zpracování (ochlazení do vody) vzniká martensitická struktura, která se ve druhém stupni stárnutí rozpadá na jemnozrnnou

heterogenní strukturu tvořenou směsí fází ( $\alpha + \beta$ ). Jak je vidět z **obr. 5.5**, do rámce tepelného zpracování lze zařadit i proces deformace do oblasti ležící nad teplotou přeměny fáze  $\beta$ . Alternativně je také možné z teploty tváření (tj. z vysokoteplotní oblasti) aplikovat ochlazování na vzduchu, ale toto vede ke vzniku hrubé struktury tvořené směsí fází ( $\alpha + \beta$ ) s Widmanstättenovou morfologií. Navazující stárnutí vede k redistribuci přísadových prvků podle jejich stabilizačního účinku jak je prezentováno na **obr. 5.1 a 5.2**.



Obr. 5.6 Schéma tepelného zpracování titanových slitin s metastabilní fází  $\alpha$

U slitin s převažujícím podílem fáze  $\beta$  je použito rozpouštěcí žhání při teplotě, která leží nad rovnovážnou teplotou pro fázi  $\beta$  s následným ochlazením na vzduchu anebo do vody. Výsledkem jsou rovnoměrná zrna fáze  $\beta$ . V řadě případů je možno následně aplikovat i proces stárnutí na teplotě ležící v oblasti fází ( $\beta + \alpha$ ), jak ukazuje **obr. 5.6**. Při nižší teplotě stárnutí vzniká mikrostruktura tvořená jemnými deskami fáze  $\alpha$  o Widmanstättenově morfologii v matici fáze  $\beta$ . Při aplikaci vyšší teploty stárnutí se zvětšují precipitáty i vzdálenosti mezi nimi a po ochlazení z teploty stárnutí může vznikat i fáze  $\omega$ , která vyvolává zkřehávání matrice. Další variantou je rozpouštěcí žhání a stárnutí z oblasti rovnovážné existence ( $\beta + \alpha$ ) (vyšší a nižší teplota). Výsledkem tohoto zpracování je nárůst meze kluzu na úkor lomové houževnatosti ve srovnání s aplikací rozpouštěcího žhání v oblasti fáze  $\beta$ .



Obr. 5.7 Dva základní typy žihání u titanových slitin tvořených fází  $\alpha$

Titanové slitiny tvořené fází  $\alpha$  je možno žihat dvojím způsobem, tj. podle varianty tzv. žihání  $\beta$  a žihání  $\alpha$ , jak je uvedeno schematicky na **obr. 5.7**. Po žihání  $\alpha$  se získá rovnoměrná struktura nezávislá na zvoleném typu ochlazování. Malá množství nečistot (např. Fe) stabilizují fází  $\beta$  (zjištěno až okolo 5 %) a vedou ke snížení dosahované úrovně mechanických vlastností, včetně odolnosti proti koroznímu praskání. Nedá se také vyloučit i částečný rozpad fáze  $\beta$  na směs fází ( $\beta + \omega$ ), což vyvolává výrazné zkřehávání matrice. Rovněž ale může docházet k vylučování fáze  $\alpha_2$ , resp. vzniká směs fází ( $\alpha + \alpha_2$ ), např. u slitin typu Ti-5Al-5Zr-5Sn a Ti-5Al-2,5Sn. Po žihání  $\beta$  a následném ochlazení do vody (viz **obr. 5.7**) vzniká u daného typu titanových slitin (tvořených ve výchozím stavu fází  $\beta$ ) prakticky ze 100 % masivní martensitická struktura. Při následném stárnutí, resp. žihání na nízké nebo intermediální teplotě dochází k zotavování a rekrytalizaci matrice a lze i očekávat vznik fáze  $\alpha_2$ .

### [Vliv interstitických prvků na mikrostrukturní charakteristiky titanových slitin](#)

Jako interstitické prvky jsou v Ti rozpuštěny prvky jako kyslík, vodík, uhlík a bór. Obsah kyslíku v titanových slitinách je zpravidla nižší než je nutné pro vznik  $Ti_2O$ ,  $Ti_3O$  a  $Ti_3O$ . Kyslík stabilizuje fází  $\alpha$  (viz **obr. 5.1**), zvyšuje zpevnění slitiny, zejména fáze  $\alpha$ , ovšem na úkor tažnosti. V titanových slitinách bývá detekován zhruba na úrovni 0,10 až 0,25 %. Binární diagram Ti-H náleží do skupiny typu znázorněného na pravé straně **obr. 5.2**. Vodík je

ve fázi  $\beta$  nejlépe rozpustný. Zkřehnutí titanové matrice je detekováno až při vysokých obsazích vodíku (až okolo 3200 ppm). Precipitace  $TiH_2$  zvyšuje vrubovou citlivost titanu a stupeň zkřehnutí závisí na velikosti a rozložení precipitátů. V titanových slitinách existují dva druhy zkřehávání vodíkem, a to:

1. **v oblasti vysoké rychlosti deformace** (detekováno u slitin na bázi fází  $\alpha$ ,  $(\alpha + \beta)$  a  $(\beta + \alpha)$  a podmíněno vysokým obsahem vodíku)
2. **v oblasti nízké rychlosti deformace** (hlavně ve slitinách na bázi  $(\alpha + \beta)$  a detekováno pouze v úzké teplotní oblasti).

**Zkřehávání při vysoké rychlosti deformace** je spojeno se vznikem desek hydridu titanu ( $TiH_2$ ) a jejich disperzi po tepelném zpracování a následném ochlazení. Náchylnost k vodíkovému zkřehávání podporuje vysoký obsah vodíku, vyšší deformační rychlost, nízká teplota zkoušení a koncentrace napětí.

**Zkřehávání při nízké rychlosti deformace** (pomalém zatěžování) se blíží svým charakterem podmínkám korozního praskání pod napětím. Se vzrůstajícím obsahem přechodových prvků v titanové slitině dochází ke zvyšování mezní hranice minimálního obsahu vodíku. Obdobně působí také Al. I tento typ zkřehávání souvisí se vznikem hydridů Ti.

Rozdíly mezi oběma variantami spočívají v údobí vzniku hydridů Ti. Při vysoké rychlosti deformace (zatěžování) vznikají hydridy již před daným zatěžováním, zatímco při nízké rychlosti deformace jsou hydridy titanu tvořeny během deformačního procesu, doprovázeného rozvojem plastické deformace, protože dislokace jsou potenciálními místy nukleace. Zkřehávání vyvolané při nízké rychlosti deformace je také závislé na difúzi vodíku během zatěžování, takže toto je také důvodem možné realizace porušení až v procesu zatěžování. U slitiny tvořené fázemi  $(\alpha + \beta)$  probíhají lomy podél fáze  $\alpha$  i fáze  $\beta$ , ale u slitiny s fází  $\beta$  (pozorováno minoritněji) vykazují transkrystalické lomy. Co se týče korozního praskání pod napětím, toto je silně závislé na obsahu vodíku. Faktor intenzity napětí významně klesá do cca 6 ppm vodíku.

### Některé typy technických slitin titanu

Většina legujících prvků snižuje teplotu přeměny titanu  $\alpha$  na  $\beta$ . Přísady Al, N a O ji ale zvyšují. Hliník podporuje strukturní stabilitu fáze  $\alpha$  i za vyšších teplot, takže přísada Al je jednou z nejvýznamnějších. Přísady Fe, Mn, Cr, Mo, V, Nb a Ta stabilizují fázi  $\beta$  (viz obr. 5.2) a důsledkem je snížení teploty fázové přeměny titanu  $\alpha$  na  $\beta$ . Přísada Ni, Cu a Si

podporují tvorbu eutektoidu, zatímco přísady Mn, Cr a Fe jen velmi slabě. Zirkon a Sn jsou rozpustné jak ve fázi  $\alpha$ , tak i v  $\beta$ . Slitiny tvořené fází  $\alpha$  se nedají tepelně zpracovat (z toho plyne i jejich nižší úroveň pevnosti) ve srovnání s fází  $\beta$ , resp. ( $\alpha + \beta$ ). U titanových slitin tvořených fází ( $\alpha + \beta$ ) je možno vhodným tepelným zpracováním dosáhnout jak vysoké úrovně pevnostních, tak i plastických vlastností. Titanové slitiny s fází  $\beta$  po zušlechtnění lze významně zpevnit stárnutím (při teplotách okolo 480 °C-500 °C). Slitiny s fází  $\alpha$  vykazují nejpriznivější pevnostní vlastnosti a odolnost proti působení kyslíku za teplot v rozmezí 320 °C-590 °C. Jsou dobře tvařitelné za tepla i za studena a dají se dobře svařovat. Negativem je snad vyšší náchylnost k vodíkovému zkřehávání. Slitiny na bázi ( $\alpha + \beta$ ) jsou obtížně svařitelné z důvodu ztráty plastických vlastností při ohřevu nad teplotu fázové přeměny  $\alpha \rightarrow \beta$ , kdy dochází ke zhrubnutí jejich zrna.

Základním typem titanové slitiny je typ **Ti-5Al** (na bázi fáze  $\alpha$ ), s dobrou deformační schopností za tepla i za studena, svařitelností a korozní odolností. Vykazuje vyšší náchylnost k vodíkovému zkřehávání. Dodatečným legováním 2,5 % Sn lze zvýšit její technologické i mechanické vlastnosti. Je vhodná pro plechy, výkovky, profily, trubky atp. Titanové slitiny tvořené fázemi ( $\alpha + \beta$ ) jsou zavidla komplexněji legovány jako např. **Ti-6Al-5V** (využití pro plechy a pásy), **Ti-65Al-3,5Mo-0,3Si** (velmi dobře deformovatelná za tepla a po žihání je vhodná pro aplikaci součástí pracujících při teplotách 450 °C až 500 °C) nebo **Ti-5,5Al-1V-3Mo** (vhodné pro namáhané součásti, na konstrukční díly, které pracují dlouhodobě za teplot okolo 400 °C. Lze ji použít pro výrobu výkovků, výlisků plechů atd.) Poslední slitina se zpracovává nejčastěji kalením do vody z teploty cca 880 °C a následným 12-16 hodinovým stárnutím na teplotě okolo 500 °C. Příkladem titanové slitiny konstituované na bázi fáze  $\beta$  je např. typ **Ti-13V-11Cr-3Al**. Lité varianty se používají v menší míře, a to z důvodu snadné reakce s plyny a materiálem forem.

Titanové slitiny mají široké uplatnění. Významnou úlohu hraje příznivá specifická pevnost a odolnost proti korozi. Používají se v leteckém průmyslu (pláště letadel, disky a lopatky kompresorů, v raketové technice atp.). Dále nacházejí uplatnění v chemickém strojírenství, při stavbě lodí, v energetickém strojírenství (např. disky a lopatky stacionárních turbín), ale i medicíně.