

Stopy glinu z litem.

S. BERNADZIKIEWICZ i W. BRONIEWSKI

Zarys historyczny. Lit jest najlżejszym ze znanych metali, gdyż jego ciężar gatunkowy wynosi zaledwie 0,6. W stanie czystym nie jest on używany w technice, ponieważ przy temperaturze zwykłej łączy się zarówno z azotem jak i z tlenem powietrza. W stopach przemysłowych znalazł dotąd lit nieznaczne tylko zastosowanie, wchodząc w ilości 0,1⁰/₀ do „skleronu”, lekkiego stopu zawierającego obok glinu głównie cynk (12⁰/₀) i miedź (3⁰/₀) oraz do niektórych stopów żyzskowych o przeważającej zawartości ołowiu („Bahnmetal”), gdzie używany jest w minimalnej ilości 0,04⁰/₀ obok wapnia (0,7⁰/₀) i sodu (0,6⁰/₀).

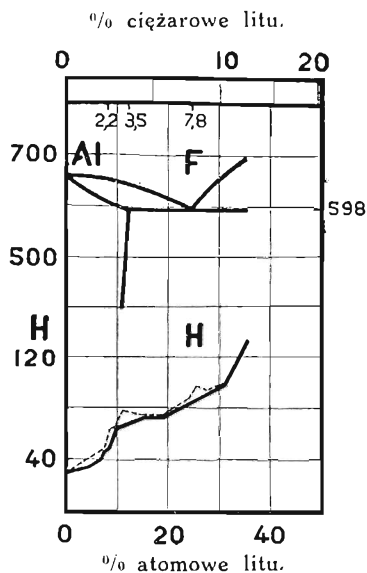
Pierwsze próby dla ustalenia wykresu topliwości stopów glinu z litem wykonane zostały przez pp. Masinga i Tammanna.¹⁾ W zakresie nie przekraczającym 10⁰/₀ ciężarowych litu wykreślona zostaje krzywa topliwości przez p. Czochralskiego i pannę Rassow,²⁾ bez podania jednak jakichkolwiek danych liczbowych.

W tym samym prawie obrębie bada topliwość i twardość stopów glinu z litem p. Assmann,³⁾ którego wyniki podane są na rys. 1. Ustala on temperaturę eutektyki na 598⁰, zaś jej skład na 7,8⁰/₀ ciężarowych litu (24,7⁰/₀ atom.). Granice roztworu stałego litu w glinie mają wynosić 3,5⁰/₀ cięż. (12,3⁰/₀ atom.) przy temperaturze solidusu, zaś 2,2⁰/₀ cięż. (8⁰/₀ atom.) przy temp. zwykłej. Twardość badana była metodą Brinella na próbkach powoli studzonych (linja ciągła) i na próbkach hartowanych przy 525⁰.

¹⁾ Masing i Tammann, Zs. anorg. Chem. 67 — 183 — 1910.

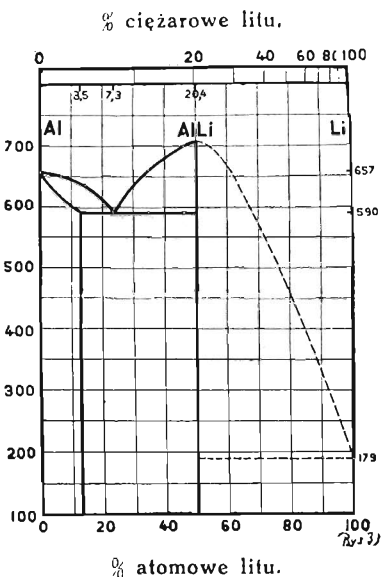
²⁾ Czochralski, Moderne Metallkunde, Berlin 1924, str. 36. Zapowiedzianej tam publikacji w Zs. f. Metallkunde 1924 r. nie odnaleźliśmy.

³⁾ Assmann, Zs. f. Metallkunde 18 — 51 i 256 — 1926.



Rys. 1.

Topliwość i twardość stopów glinu z litem według p. Assmanna.



Rys. 2.

Topliwość glinu z litem według Müllera.

P. A. Müller¹⁾ podaje całkowity wykres stopów glinu z litem (rys. 2) o charakterze raczej hipotetycznym, gdyż oparty na krzepnięciu 6-ciu zaledwie stopów. Eutektyka wskazana zostaje przy 590° i 7,3% litu zaś granica roztworu stałego litu w glinie przy 3,5% litu, niezależnie od temperatury.

Przygotowanie próbek. Metalem wyjściowym był czysty glin (99,5% Al) oraz lit Kahlbauma. Stopy topiono w tyglach szamotowych w elektrycznym piecu oporowym, pod warstwą stopionych soli chroniących od spalania i azotowania (50% LiCl i 50% KCl). Do stopionego pod warstwą chlorków glinu wprowadzano lit na druciku żelaznym. Próbkę odlewano w kokilach stalowych o średnicy 5 mm.

Stopy przechowywano w butlach napełnionych dwutlenkiem węgla lub też pokrywano warstwą ochronną octanu celulozy rozpuszczonego w acetonie.

Próbki miały 120 mm. długości i 5 mm. średnicy.

Badania przeprowadzono:

a) na stopach odlanych (szybko studzonych),

¹⁾ A. Müller, Zs. f. Metallkunde, 18 — 231 — 1926.

b) na stopach wyżarzonych w temperaturze 500^o w ciągu 20 godzin w próżni.

Skład próbek ustalano analizą wykonywaną przez p. Inż. K. Weśłowskiego.

Przewodnictwo elektryczne. Opór elektryczny mierzono przy 0^o i 100^o, co pozwalało na obliczenie przewodnictwa właściwego stopów przy 0^o i współczynnika zmiany oporu elektrycznego z temperaturą od 0^o do 100^o.

Tablica 1.

Fizyczne własności stopów glinu z litem po odlaniu (odl.) i po wyżarzeniu przy 500^o (wyż.).

C, przewodnictwo właściwe jako odwrotność oporu właściwego w ohmach,

a, współczynnik zmiany oporu elektrycznego pomiędzy 0 i 100^o,

p, zdolność termoelektryczna przy 0^o w stosunku do ołowiu w voltach,

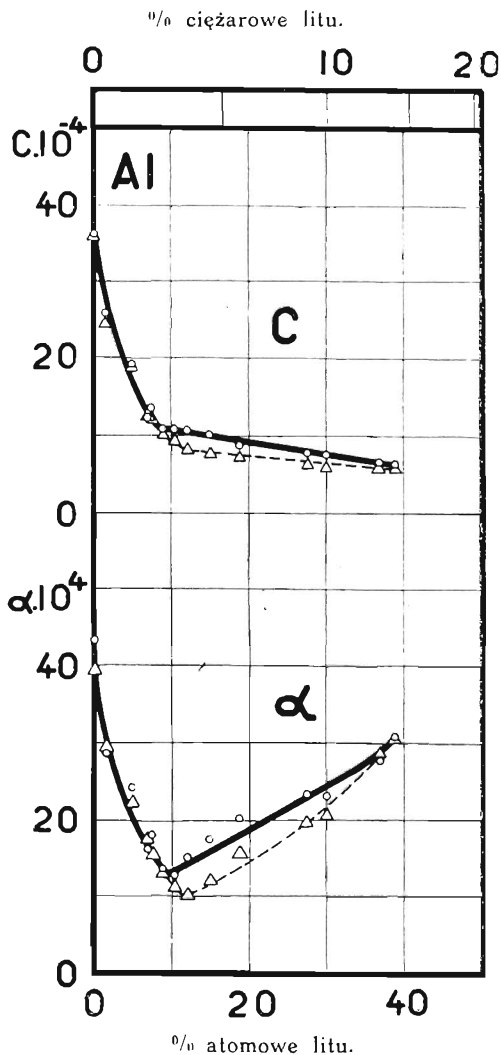
2q, zmiana zdolności termoelektrycznej z temp. w voltach,

H, twardość Brinella.

% litu		<i>C</i> · 10 ⁻⁴		<i>a</i> · 10 ⁴		<i>p</i> · 10 ⁶		<i>2q</i> · 10 ⁹		<i>H</i>	
atom.	cięż.	wyż.	odl.	wyż.	odl.	wyż.	odl.	wyż.	odl.	wyż.	odl.
0	0	36,45	36,00	43,40	39,40	-0,35	-0,65	+0,98	+1,36	19,8	23,2
1,5	0,4	25,80	24,30	28,70	29,45	+0,23	+0,12	+1,36	+1,05	24,3	30,6
4,9	1,3	19,02	18,62	24,20	22,22	+0,40	+0,30	+2,03	+1,80	33,1	36,1
7,0	1,9	12,29	12,32	16,21	17,47	+0,35	+0,42	+1,38	+3,07	38,1	39,8
7,3	2,0	13,48	12,25	18,07	15,53	+0,42	+0,40	+2,20	+1,64	37,2	42,3
8,4	2,3	10,86	10,15	13,76	13,19	+0,18	+0,41	+2,64	+1,71	44,2	51,3
10,4	2,9	10,89	9,36	12,95	11,27	+0,37	+0,33	+1,83	+3,06	87,5	55,1
12,0	3,4	10,73	8,17	15,05	10,23	+0,60	+0,61	+3,34	+2,80	84,9	97,4
14,9	4,3	10,07	7,78	17,53	12,22	+1,21	+1,02	+4,39	+4,50	73,6	113,5
18,7	5,6	8,79	7,37	20,31	15,79	+1,93	+1,55	+6,15	+4,89	71,1	132,8
27,5	8,9	7,79	6,41	23,35	19,91	+2,58	+2,93	+8,41	+7,50	73,1	104,2
30,0	9,9	7,55	5,97	23,15	20,55	+2,78	+2,85	+7,80	+8,98	82,1	143,0
36,9	13,1	6,63	5,92	27,65	28,60	+3,83	+4,13	+15,14	+13,55	91,1	142,3
39,0	14,0	6,45	5,79	30,90	30,60	+4,48	+4,56	+15,34	+17,10	98,4	153,8

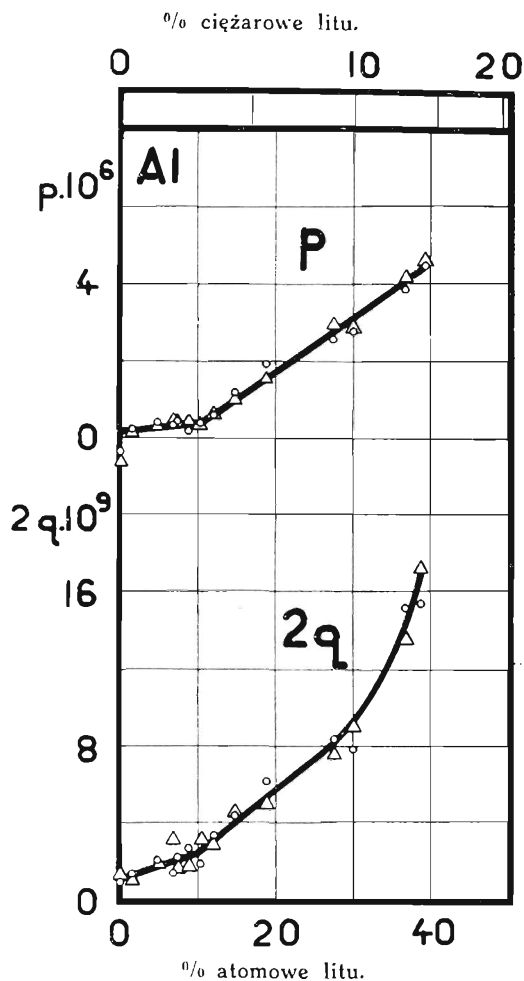
Zdolność termoelektryczna. Mierzono siłę termoelektryczną pomiędzy 0° i 100° a także pomiędzy 0° i -78° (CO_2 w acetonie). Obliczono zdolność termoelektryczną w stosunku do miedzi, poczem otrzymane dane odniesiono do ołowiu.

Dla uchronienia przed utlenianiem przy 100° próbek o zawartości litu, przekraczającej 10% atomowych, pokrywano je, po założeniu kontaktów, warstwą roztworu octanu celulozy w acetonie co wytwarzało, po wyschnięciu, warstwę ochronną o grubości około $0,1$ mm. Zabieg ten dawał zupełnie zadowalające wyniki.



Rys. 3.

C, przewodnictwo elektryczne przy 0, zmiana oporu elektrycznego pomiędzy 0 i 100° .

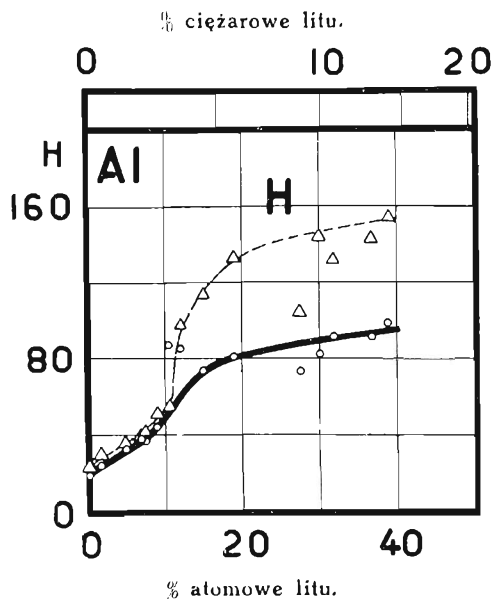


Rys. 4.

p , zdolność termoelektryczna przy 0° w stosunku do ołowiu; $2q$ — zmiana zdolności termoelektrycznej z temperaturą pomiędzy -78° i 100° .

Wyniki pomiarów podane są na tablicy I i wykreślone zostały na rys. 3-cim i 4-tym.

Na tych wykresach własności elektrycznych (rys. 3 i 4) widzimy punkty załamania, wskazujące na granicę roztworów stałych w pobliżu 10% atomowych (2,8% cięż.) litu dla stopów wyżarzonych i przy 12% atom. (3,4% cięż.) dla szybko studzonych. Szybki wzrost współczynnika zmiany oporu elektrycznego z temperaturą (rys. 3) powyżej granicy roztworu stałego potwierdza przypuszczenie istnienia związku chemicznego $AlLi$ przy 50% atom. litu.

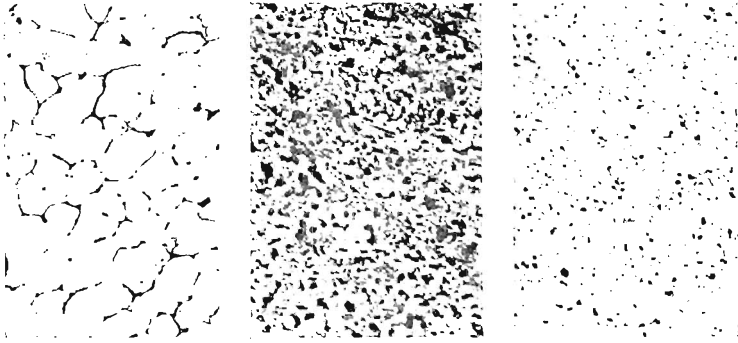


Rys. 5.
Twardość stopów glinu z litem.

Twardość. Odciski twardości były zrobione podług metody Le Grix przy użyciu ciężaru 12 kg., kulką 1,0 mm. Odcinki próbek długości około 5 mm. inkludowano w szellaku w rurkach mosiężnych. Próbki polerowano jak do badań mikrograficznych.

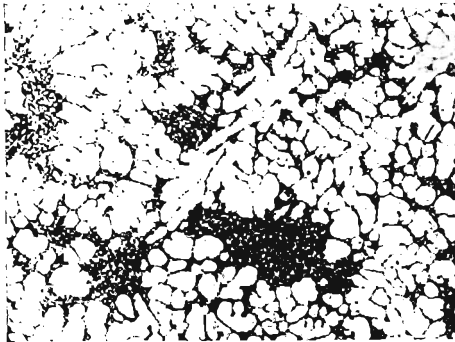
Wyniki pomiarów twardości podane zostały w tablicy I i na rys. 5. Porównując ten wykres z danymi p. Assmanna (rys. 1) widzimy, że pomiary twardości próbek wyżarzonych znacznie mniej odbiegają od siebie w obu pracach aniżeli pomiary próbek szybko studzonych (linje przerywane). Przyczyną tego jest zapewne odmienny sposób otrzymywania próbek szybko studzonych: w badaniach p. Assmanna były one hartowane przy 525° gdy myśmy je otrzymywali przez odlew w kokili. Nadwyżka twardości próbek otrzymywanych przez odlew w kokili, wskazuje że zapewne dość znaczna część litu przechodzi do roztworu dopiero powyżej 525°.

Mikrografja. Badania mikrograficzne wykonano na tych samych próbkach, na których uprzednio robiono odciski twardości. Próbki powyżej 10% ciężarowo litu polerowano zawiesiną tlenku żelazowego w nalcie. Jako odczynnika używano do stopów zawierających mniej niż 6% Li, kilkoprocentowego roztworu HF w wodzie, próbki od 6% do 10% cięż. Li wytrawiano przez polerowanie w wodzie, wreszcie próbki od 10% Li zmywano po wypolerowaniu eterem i pozostawiano na powietrzu przez kilkanaście minut.



Rys. 7.

Stop o 12^{0/0} atom. litu (3,4^{0/0} cięż.) trawiony roztworem wodnym kwasu fluorowodorowego. Na lewo — po odlaniu, w środku — po wyżarzaniu w próżni przez 2 godz. przy 500⁰, na prawo — po zahartowaniu w wodzie przy 550⁰. Pow. = 170.



Rys. 8.

Stop o 18,7^{0/0} litu (5,6^{0/0} ciężarowo) po odlaniu w kokili, trawiony roztworem wodnym kwasu fluorowodorowego. Jasne kryształy glinu na tle eutektyki Al — AlLi. Pow. = 170.

Filjację stopów glinu z litem otrzymano w sposób następujący: W elektrodzie grafitowej długości ok. 80 mm. przewiercono otwór o średnicy 8 mm. i długości około 70 mm. W tak uformowanej rurce grafitowej topiono glin w piecu kryptolowym. Na stopiony metal

kładziono kawałek litu i po zamknięciu rurki korkiem węglowym studzono na powietrzu.

Filjację o długości około 1 cm. inkludowano w szellaku, polerowano zawiesiną tlenku żelazowego w nafcie i zmywano eterem. Wytrawiono filjację przez krótkie ostateczne polerowanie zawiesiną tlenku żelazowego w wodzie.

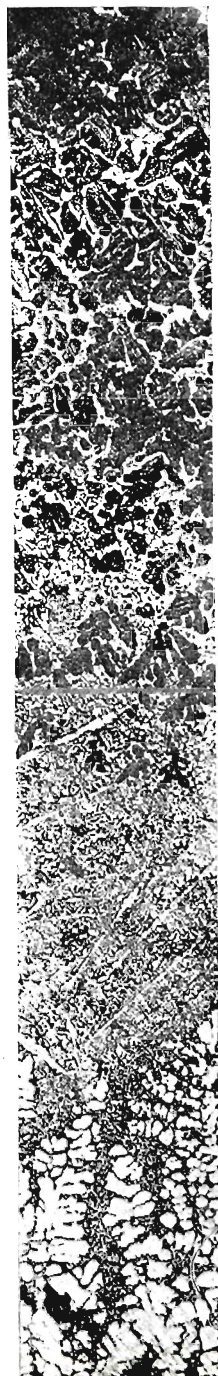
Granice roztworów stałych wskazują mikrografje na rys. 7 i 8.

Widzimy, że stop o 12% atomowych litu (rys. 7), który, zgodnie z wykresami własności elektrycznych (rys. 4 i 5), jest granicą roztworu stałego dla stopów szybko chłodzonych i stoi poza tą granicą dla stopów wyżarzonych, istotnie wykazuje budowę jednorodną po odłaniu, wydziela liczne kryształy AlLi po wyżarzeniu i nie odzyskuje swej jednorodności po zahartowaniu przy 550°.

Przy zawartości 18,7% atom. litu (5,6% cięż.) widoczne są kryształy roztworu stałego bogatego w glin na tle eutektyki (rys. 8). Budowa samej eutektyki najlepiej jest uwidoczniiona na filjacji (rys. 6), pomimo słabego powiększenia mikrografji.

Badania własności mechanicznych. Poprzednie badania, zwłaszcza pomiary twardości, wykazały, że niektóre stopy glinu z litem mogłyby się nadawać do celów technicznych. Zwłaszcza można było to przypuszczać co do stopów sąsiadujących z granicą roztworu

Al Li



Eutektyka

Al

Rys. 6.

Filjacja częściowa glin-lit. Widać jasne kryształy glinu i ciemne związku AlLi, przedziela je eutektyka. Trawiona wodą. Pow. = 35.

Tablica II.
Własności mechaniczne.

R , wytrzymałość na rozerwanie w kg/mm^2 ,

E , granica proporcjonalności (granica stosowalności prawa Hooke'a) ustalona z wykresu wytrzymałościowego,

A , wydłużenie całkowite przy rozerwaniu w $\%$ dla probierek międzynarodowych $l = 10 d$,

a , wydłużenie równomierne przy rozrywaniu w $\%$ ustalone przez zmniejszenie średnicy próbki przy kreskach pomiarowych,

b , wydłużenie spowodowane przez przewężenie w $\%$ ustalone przez $b = A - a$, φ , przewężenie w $\%$,

H , twardość Brinella, mierzona kulką 3,18 mm średnicy pod naciskiem 12 kg.

$\frac{\%}{\text{cięż.}}$ Li	$\frac{\%}{\text{atom.}}$ Li	obróbka	R	E	$A\%$	$a\%$	$b_0\%$	$\varphi\%$	H
2.1	7.7	stop zgnieciony przez walcowanie do 42 $\%$	21.6	7.4	5.8	1.5	4.3	53	62
"	"	wyżarzony 2 g. przy 500 $^{\circ}$ w próżni	14.7	5.6	23.0	13.6	9.4	78	36
3.1	11.0	wyżarzony 2 g. przy 500 $^{\circ}$ w próżni	17.1	2.9	9.9	2.2	7.7	40	46
"	"	ogrzewany przez 20 min. przy 500 $^{\circ}$. Hartowany w wodzie	17.7	2.9	13.4	4.2	9.2	23	—
"	"	ogrzewany przez 1 g. przy 500 $^{\circ}$. Hartowany w wodzie	19.5	3.1	17.2	14.5	2.7	31	47
"	"	starzony po hartowaniu przez 2 g. przy 100 $^{\circ}$	19.5	4.2	—	—	—	—	51
3.3	11.7	ogrzewany przez 30 m. przy 550 $^{\circ}$ i hartowany w wodzie	21.7	10.3	23.3	12.5	10.8	35	52
"	"	poprzedni stop starzony przez 5 g. przy 100 $^{\circ}$	25.8	11.1	26.1	25.0	1.1	34	59

stałego litu w glinie, a więc o składzie pośrednim pomiędzy 2 i 3,5 $\%$ ciężarówkami litu. Podlegają one dość słabo działaniu powietrza, zaś zmienność granic rozтворu stałego w zależności od temperatury pozwalała przypuszczać możliwość obróbki termicznej.

Zbadano wytrzymałość na rozerwanie i twardość stopów o zawartości 2,1 $\%$ 3,1 $\%$ i 3,3 $\%$ ciężarówkami litu.

Stopy odlewano w kokilach stalowych średnicy 18 mm, walcowano do średnicy 6 mm i przecięgano do 5 mm.

Stop 2,1% Li walcuje się dobrze w temperaturze zwykłej. Zbadano wytrzymałość na rozerwanie stopu zgniecionego do 42% i wyżarzonego. Stopy 3,1% Li i 3,3% walcowano w temperaturze 250° do 300°.

Zbadano wytrzymałość na rozerwanie stopu wyżarzonego, hartowanego i poddanego starzeniu po hartowaniu.

Temperatura wyżarzenia po zgnieciu spowodowanym przez walcowanie lub przeciąganie ustalona została przez wstępne pomiary. Stop o 2,1% ciężarowych litu poddano 42% zgniotowi przez walcowanie, poczem mierzono jego twardość metodą Le Grix po wyżarzeniu przez godzinę przy rozmaitych temperaturach.

Otrzymano następujące wyniki:

temperatura wyżarzania po zgnieciu	180°	250°	350°	450°	500°	
twardość	62	66	56	42	35	36 kg/mm ² .

Na podstawie tych pomiarów wyżarzano po zgnieciu przez 2 godziny w próżni przy 500°.

Hartowano w wodzie przy temperaturze 500—550°, czyli w przybliżeniu od 50 do 100° poniżej solidusu.

Po zahartowaniu poddawano stopy starzeniu naturalnemu do 8 dni i przyspieszonemu przy 100° od 2 do 5 godzin.

Srednie wyniki z dwóch pomiarów podane zostały w tablicy II.

Z tej tablicy widzimy, że stopy o zawartości 2,1 i 3,1% ciężarowych litu nie wykazują jakichkolwiek specjalnych zalet, któreby motywowały ich stosowanie w przemyśle. Jedynie stop o zawartości 3,3% ciężarowych litu wykazał ciekawe własności osiągnięte przez starzenie po hartowaniu. Potrzebna jest do tego podwyższona temperatura, gdyż przy zwykłej temperaturze nie wykazał ten stop żadnych zmian twardości ($H = 52$) po 8 dniach. Natomiast po 5 godzinem ogrzewaniu przy 100° osiąga jego wytrzymałość na rozerwanie 25 kg/mm², przy 25% wydłużeniu, co pozwala na zaliczenie go do kategorii dobrych lekkich stopów.

Streszczenie.

1. Zbadane zostały dla stopów o zawartości do 39% atomowych litu (14% ciężarowych) przewodnictwo elektryczne, zmiana oporu elektrycznego z temperaturą, zdolność termoelektryczna, zmiana zdolności termoelektrycznej z temperaturą i twardość. Badania te wskazują, że granica roztworów stałych sięga 12% atomowych litu (3,4% cięż.) dla stopów szybko chłodzonych i 10% atomowych litu (2,8% cięż.) dla stopów wyżarzonych.

2. Stopy o zawartości 2,1⁰/₀, 3,1⁰/₀ i 3,3⁰/₀ ciężarowych litu poddano obróbce mechanicznej i termicznej i mierzono na nich współczynniki wytrzymałościowe oraz twardość. Pomiarzy te wskazały, że najlepsze własności posiada stop o zawartości 3,3⁰/₀ cięż. litu, hartowany przy 500⁰ i odpuszczany przez 5 g. przy 100⁰.

RÉSUMÉ.

Les alliages de aluminium avec le lithium sont ultra-legers étant donné que la densité du lithium n'atteint que 0,6.

Les essais assez incomplets d'analyse thermique de ces alliages avaient été faits en particulier par M. Assmann (fig. 1) et M. Müller (fig. 2). Le premier de ces savants a, en plus, effectué la mesure de la dureté pour les alliages contenant jusqu'à 12% de lithium en poids.

Nous avons fait l'étude des propriétés physiques des alliages contenant jusqu'à 14 p. 100 de lithium en poids, soit 39 p. 100 atomiques. A été mesurée notamment sur les alliages bruts de coulée et sur les alliages recuits la conductivité électrique C , le coefficient de température de la résistance électrique α (fig. 3), le pouvoir thermo-électrique p et sa variation avec la température $2q$ (fig. 4) ainsi que la dureté (fig. 5).

Cette étude avait été complétée par la micrographie d'une filiation intermédiaire entre l'aluminium et le composé $AlLi$ (fig. 6) et de quelques échantillons voisins de la solution solide limite (fig. 7) ou quelque peu supérieurs à cette solution.

Nous avons pu établir ainsi que la solution solide limite s'étend jusqu'à 12 p. 100 atomique de lithium (3,4% a poids) pour les alliages bruts de coulés et se trouve restreinte à 10 p. 100 atomiques (2,8% en poids) après le recuit.

Les propriétés mécaniques furent mesurés sur les alliages contenant de 2,1 à 3,3 p. 100 de lithium en poids pour lesquels on pouvait espérer un effet du traitement thermique.

Les meilleurs résultats furent obtenus pour l'alliage à 3,3 p. 100 de lithium trempé à 550⁰ et revenu à 100⁰ pour lequel la résistance à la traction de 25,8 kg/mm² était accompagnée d'un allongement de 26,1 p. 100 sur éprouvette internationale et dont la dureté était de 59 unités Brinell. Cet alliage paraît apte à des applications techniques.