Tom XLIX

Rok 2009

Zeszyt 2 DOI: 10.7356/iod.2009.6

WPŁYW OBRÓBKI CIEPLNEJ NA STRUKTURĘ I WŁAŚCIWOŚCI BRĄZU ALUMINIOWO-NIKLOWEGO

EFFECT OF HEAT TREATMENT ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF ALUMINIUM-NICKEL BRONZE

Andrzej Gazda, Zbigniew Górny, Stanisława Kluska-Nawarecka, Krzysztof Saja, Małgorzata Warmuzek, Jacek Wodnicki, Robert Żuczek

Instytut Odlewnictwa, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków

Streszczenie

Badano wpływ obróbki cieplnej na strukturę i właściwości mechaniczne stopu B1044 (CuAl10Fe4Ni4). Zawartość aluminium, żelaza i niklu powoduje występowanie struktury stopu badanego w układzie granicznym między obszarami $\alpha + \alpha_2 + \beta'$ oraz $\beta' + \beta_1' + \alpha_2$ i obecnością fazy γ_2 z przemiany eutektoidalnej, co odbija się na właściwościach mechanicznych. Stosowano przed hartowaniem nagrzewanie (przesycanie) przez 2 h w 950°C i wariantowe chłodzenie: w wodzie, oleju i na powietrzu. Ponadto część próbek hartowanych starzono w temperaturze 500 lub 700°C przez 6 h z wariantowym chłodzeniem z piecem i na powietrzu. Uzyskano interesujące właściwości mechaniczne, tak wytrzymałościowe (R_m , $R_{0,2}$) jak i plastyczne (A, Z). W badaniach w stanie stałym posłużono się dylatometrem i kalorymetrem różnicowym.

Słowa kluczowe: brąz, obróbka cieplna, właściwości mechaniczne, struktura

Abstract

The effect of heat treatment on structure and mechanical properties of B1044 (CuAl10Fe4Ni4) alloy was investigated. In the examined alloy, the content of aluminium, iron and nickel results in the formation of structure comprised in a boundary system between the regions of $\alpha + \alpha_2 + \beta'$ and $\beta' + \beta_1' + \alpha_2$ with the presence of γ_2 phase formed due to eutectoid transfomation, affecting the level of mechanical properties. Before quenching, the specimens were preheated (solutioning heat treatment) for 2 h at 950°C, and different variants of cooling in water, oil and air were applied next. Some quenched specimens were also subjected to ageing from 500 or 700°C after 6 h heating and cooling with furnace and in the air. Very interesting results were obtained regarding both mechanical (R_m , $R_{0,2}$) and plastic (A, Z) properties. Tests in the solid state were carried out using a dilatometer and differential calorimeter.

Keywords: bronze, heat treatment, mechanical properties, structure

Wprowadzenie

Brązy aluminiowe należą do bardzo atrakcyjnych stopów miedzi, które obok dużej odporności na korozję, erozję i kawitację cechują się znakomitymi właściwościami wytrzymałościowymi i plastycznością, już w stanie lanym. Dlatego interesującym wydaje się sięgnięcie do normalnych metod dalszego polepszania właściwości wytrzymałościowych poprzez obróbkę cieplną. Przedmiotem badań stał się brąz aluminiowo-niklowy CuAl10Fe4Ni4. Gąski tego stopu pochodziły z dostaw Prasowni i Rafinerii Metali Hutmen SA we Wrocławiu; miały następujący skład (% wag.):

AI	Fe	Ni	Zn	Sn	Pb	Mn	Si	Р	Sb	Bi	As	Mg	S	Cu
10,04	4,98	3,59	0,07	0,001	0,02	0,21	0,02	0,01	0,01	0,001	0,006	0,005	0,005	reszta

Tabela 1. Skład chemiczny gąsek, % wag. Table 1. The chemical composition of ingots, wt. %

oraz tlen z 3 pomiarów 0,015; 0,025 i 0,016% wag.

W stosunku do wymagań normy PN-EN 1982 (9,0–11,0% Al, 3,5–5,5% Fe i 3,5–5,5% Ni) stop wyjściowy cechował się relatywnie niską (ale zgodną z normą) zawartością niklu. Natomiast ocena składu chemicznego dokonana na wybranych próbkach i umieszczona w tabeli 2 pokazuje niską zawartość aluminium (8,8–9,7%) i niklu (2,60–2,90%), a więc przeważnie o zawartościach pozanormatywnych.



Rys. 1. Skorygowany wykres równowagi fazowej układu Cu-Al dla stopów bogatych w miedź [10]

Fig. 1. Adjusted Cu-Al phase equilibrium diagram for copper-rich alloys [10]

Przyjęto wartości ekwiwaletne dla aluminium: żelaza [8] i niklu [9], odpowiednio: 1% Fe = 0,15% Al i 1% Ni = 0,22% Al. Stop badany po wytopieniu zawiera 8,8–9,7% Al, 3,50–4,0% Fe, 2,6–2,9% Ni, a więc zawartość ekwiwaletną aluminium 9,9–10,94% Al i takie zawartości aluminium naniesiono na wykresie równowagi fazowej (rys. 1) [10]. Odpowiadają one zawartości faz: $\alpha + \alpha_2$ lub ewentualnie $\beta' + \alpha_2$. Tabela 3 podaje parametry faz układu Cu-Al.

Oznaczenie	Skład chemiczny brązu aluminiowo - żelazowo - niklowego CuAl10Fe4Ni4 (BA 1044) w poszczególnych próbkach, % wag.										
próbki	AI	Si	Mn	Fe	Mg	Ni	Zn	о			
A8	9,7	0,02	0,22	3,80	pow. 0,02	2,80	0,06	0,0105			
B2	8,8	0,03	0,20	3,75	pow. 0,02	2,75	0,06	0,0097			
B10	9,3	0,03	0,22	4,00	pow. 0,02	2,90	0,06	0,0090			
C6	9,7	0,025	0,21	3,50	pow. 0,02	2,70	0,09	0,0093			
C14	9,5	0,03	0,22	3,90	pow. 0,02	2,80	0,08	0,0090			
D1	9,2	0,03	0,20	3,50	pow. 0,02	2,70	0,07	0,0070			
D12	9,2	0,03	0,22	3,60	pow. 0,02	2,60	0,06	0,0085			

Tabela 2. Skład chemiczny brązu aluminiowego B1044 w poszczególnych próbkachTable 2. Chemical composition of B1044 aluminium bronze in individual samples

Prace IO

2/2009

Tabela 3. Charakterystyka faz układu Cu-Al w sąsiedztwie Cu3Al [11] Table 3. Characteristics of phases present in Cu-Al system near Cu3Al [11]

Faza	Typ struktury	a, Å	b, Å	c, Å	Uwagi
α	sześcienna płasko-centryczna nieregularna A1	3,61-3,60	-	-	0–9% Al temperatura otoczenia
α ₂	sześcienna płasko-centryczna regularna	3,678	-	-	10,8–11,6% Al
	sześcienna przestrzennie-	2,917	-	-	12,5% AI
β	centryczna, nieregularna A2	2,95	-	-	11,3% AI (672ºC)
β'	sześcienna regularna $\mathrm{DO}_{_3}$	5,84			11,9% AI (350°C)
β,	sześcienna płasko-centryczna, nieregularna A1	-	-	-	≤11% Al
	ortorombowa nieregularna	4,494	5,194	19,10	martenzytyczna z wadami
	tetragonalna regularna	3,676		7,352	11,86% Al
β ₁ '	ortorombowa regularna	4,494	5,194	38,19	martenzytyczna z błędami wewnętrznymi
Y'	ortorombowa regularna	4,51	5,20	4,22	13,6% Al martenzyt subtelnie bliźniaczy
Y ₂	romboedryczna mosiądzu γ	9,686	-	-	Cu ₉ Al ₄

W przypadku układów nierównowagowych możliwa jest również faza β_1 o sieci płasko-centrycznej nieregularnej A1 lub ortorombowej nieregularnej martenzytycznej z wadami, jak również faza β_1 ' o sieci tetragonalnej regularnej i ortorombowej martenzytycznej z błędami wewnętrznymi. Ponadto spotkać można składowe rozpadu eutektoidalnego γ' - ortorombową regularną z martenzytem subtelnie bliźniaczym oraz γ_2 - romboedryczną fazą mosiądzu γ, o składzie stechiometrycznym Cu9Al4 [11].

Ponadto istotnym składnikiem struktury stopów zawierających dodatki żelaza i niklu, są fazy bogate w Fe (oraz Ni) określane ogólnie jako fazy K. W opracowaniach literaturowych wyróżnia się fazy K1 do K3 [12] lub nawet K1 do K5 [13].

Równoczesny wpływ żelaza i niklu na stopy Cu-Al pokazuje rysunek 2 [14]; jest to dawny zapis równowagi strukturalnej.



Rys. 2. Wpływ niklu na strukturę stopu CuAlNiFe przy dodatkach: a) 4% Ni i 4% Fe; b) 4% Ni i 6% Fe; c) 5% Ni i 5% Fe; d) 6% Ni i 4% Fe; e) 6% Ni i 6% Fe; f) bez Ni i Fe [4]

Fig. 2. Nickel effect on the structure of CuAlNiFe alloy containing: a) 4% Ni and 4% Fe; b) 4% Ni and 6% Fe; c) 5% Ni and 5% Fe; d) 6% Ni and 4% Fe; e) 6% Ni and 6% Fe; f) without Ni and Fe [4]

1. Warunki prowadzonych badań

Skład chemiczny odlewanych próbek podanych w tabeli 1 określono na spektrometrze emisyjnym GDS 850A (LECO).

Wytopy prowadzono w piecu indukcyjnym średniej częstotliwości RADYNE AMF 45/150 przy masie wsadu 50 kg, prowadząc podwójne odtlenianie: po roztopieniu i przegrzaniu oraz po rafinacji gazowej i ewentualnym modyfikowaniu magnezem (50 g). Rafinacje gazowe prowadzono barbotażowo, sprężonym azotem z butli przy nadciśnieniu 0,1–0,2 bara i stosowano pokrycie firmowe LONGAZ w 2 porcjach: 130 g na początku ze wsadem i drugą porcję (130 g) po stopieniu wsadu.

Temperatury początku zalewania poszczególnych wytopów wahały się w granicach 1250–1270°C.

Modyfikowano wytop dwuetapowo stosując modyfikowanie i domodyfikowanie: wytop A - bez modyfikacji, wytop B 25 g + 10 g czyli 0,04 + 0,02% Ca, wytop C - 25 g + 13 g czyli 0,04 + 0,02% K oraz wytop D - 1300 g + 300 g CuB₂ czyli 0,04 + 0,02% B.

Odlewano próbki według modelu podanego na rysunku 3, a obróbkę cieplną badano na pręcie próbki (rys. 4); rysunek ten określa również sposób mocowania termopar do pomiaru temperatury. Rysunek 5 przedstawia próbkę do badań właściwości wytrzymałościowych wg PN-EN 10002-1. Koncepcje planu obróbki cieplnej podaje rysunek 6.



Rys. 3. Odlew próbki do badań wytrzymałościowych Fig. 3. Cast specimen for mechanical testing



Rys. 4. Montaż termopar pomiarowych w próbkach Fig. 4. Assembly of measuring thermocouples in specimens



Rys. 5. Próbka do badań wytrzymałości na rozciąganie (PN-EN 10002-1 AC-1) Fig. 5. Tensile specimen (PN-EN 10002-1 AC-1)





Rys. 6. Plan obróbki cieplnej Fig. 6. Heat treatment history

Temperaturę zabiegów obróbki cieplnej mierzono za pomocą termopar Pt-PtRh produkcji Limatherm na wybranych próbkach, mocując termopary wewnątrz próbki (rys. 4). Na rysunku 7 przedstawiono przebieg zmian temperatury oraz prędkości tych zmian podczas hartowania w wodzie, na rysunku 8 - w oleju, a na rysunku 9 - na powietrzu; natomiast na rysunkach 10–13 podano przebiegi temperatur podczas starzenia.







Rys. 8. Hartowanie próbek w oleju (H2) Fig. 8. Oil quenching of specimens (H2)



Rys. 9. Hartowanie próbek na powietrzu (H3) Fig. 9. Air quenching of specimens (H3)



Rys. 10. Starzenie próbek w temperaturze 500°C z chłodzeniem z piecem (S1)

Fig. 10. Specimen aged at 500°C and cooled with furnace (S1)



Rys. 11. Starzenie próbek w temperaturze 500°C z chłodzeniem na powietrzu (S2) Fig. 11. Specimen aged at 500°C and cooled in air (S2)



Rys. 12. Starzenie próbek w temperaturze 700°C z chłodzeniem z piecem (S3)

Fig. 12. Specimen aged at 700°C and cooled with furnace (S3)



Rys. 13. Starzenie próbek w temperaturze 700°C z chłodzeniem na powietrzu (S4)

Fig. 13. Specimen aged at 700°C and cooled in air (S4)

Warto zauważyć, że podczas hartowania w wodzie z temperatury 950°C po około 14 s prędkość zmian temperatury była maksymalna i wynosiła >100°C/s.

2. Badanie właściwości wytrzymałościowych i plastycznych

W tabeli 4 przedstawiono wyniki badań wytrzymałościowych i właściwości plastyczne; podano wszystkie uzyskane wyniki, podkreślając (przez wytłuszczenie) te, które autorzy uznali za szczególnie interesujące.

W tabeli 5 zestawiono średnie wartości (skorygowane) właściwości wytrzymałościowych i plastycznych pod kątem oceny stosowanych wariantów obróbki cieplnej, a w tabeli 6 średnie właściwości z wytopów z różnowariantowym modyfikowaniem. Natomiast rysunek 14 przedstawia uzyskane wyniki grupowane pod kątem różnowariantowej obróbki cieplnej.

Oznaczenie badanych próbek obejmuje: numer kolejny, rodzaj wytopu, sposób hartowania z 950°C i starzenia, np. 2AH1S1 oznacza próbkę 2 z wytopu niemodyfikowanego A, hartowaną w wodzie i starzoną w 500°C z chłodzeniem z piecem.

Prace IO 2/2009

Oznaczenie próbki	R _{0.2} MPa	R _m MPa	A %	Z %
2AH1S4	350,2	771	19.1	17,2
3AH1	295,5	867	-	-
4AH2S3	344,3	749	21,0	19,9
5AH2S4	3,32,7	749	17,2	19,2
6AH3S3	292,2	711	21,3	19,0
7AH3S4	277,6	719	17,8	17,2
8AH3	274,6	776	9,7	9,8
9AH1pS3	326,0	745	20,2	18,8
10AH1S2	319,2	828	6,2	9,8
11AH3S2	308,9	688	4,5	4,0
12AH1S1	376,6	866	5,9	7,8
13AH2	267,4	879	-	-
14AH2S2	342,7	859	-	-
16AH2S1	329,0	870	5,6	7,8
18AH3S1	314,8	687	4,0	4,9
1BH1S2	357,6	808	6,7	8,0
2BH1S4	365,4	779	21,1	19,7
3BH2S2	391,6	833	2,4	3,2
4BH3S2	329,6	632	2,6	3,0
5BH3S4	269,6	473	3,4	7,1
6BH2S4	355,4	776	20,0	17,2
7BH3S3	285,6	679	16,6	17,0
8BH2S3	344,5	580	4,2	7,8
9BH3	261,3	508	2,6	4,9
10BH1S3	353,9	742	18,4	17,6
11BH3S1p	329,9	561	2,6	2,6
12BH1S1	382,2	727	-	-
14BH2	354,6	744	18,4	19,0
15BH2S1	390,4	892	6,5	6,9
16BH1	280,6	831	1,6	0,4
1CH3S2	300,5	659	5,0	5,5
2CH1S2	314,9	809	6,0	6,1
3CH1S4	330,8	748	17,2	19,4
4CH2S2	352,9	779	4,3	6,3
5CH2S4	347,1	726	18,4	17,2
6CH3	231,6	741	10,6	5,6
8CH3S4	249,2	678	16,2	14,7
9CH2pS3p	307.3	708	13.9	16.3

Tabela 4. Wyniki badań stopu BA1044 obrabianego cieplnie Table 4. The results of tests carried out on BA1044 alloy in heat treated condition

Prace IO 2/2009

				Table 4 cntd
Oznaczenie próbki	R _{0.2} МРа	R _m MPa	A %	Z %
10CH1S3	323,2	711	16,4	13,0
11CH3pS1p	323,6	671	5,0	4,9
12CH1S1	353,5	780	3,8	6,7
13CH3S2	263,4	648	15,4	17,2
14CH2	266,0	828	2,0	2,8
15CH2S1	395,8	831	5.4	4,5
16CH1	218,6	826	2,5	0,4
1DH3S2	183,4	691	5,6	4,4
2DH1	287,8	848	2,1	2,8
3DH1S2	333,4	749	17,8	16,1
4DH2	266,4	872	-	-
5DH2S4	339,4	757	20,8	19,0
6DH3	288,8	787	11,6	9,9
8DH3S4	270,4	696	19,4	16,3
10DH1S3	313,9	706	14,9	15,6
11DH3pS3	262,2	664	17,5	16,3
12DH3S1	371,2	722	4,2	4,0
13DH2S3	328,8	694	12,2	12,6
14DH2S2	354,6	692	2,9	2,8
15DH2S1	378,9	809	5,9	5,3
16DH1S1	372,0	771	6,6	6,9
17DH3S1	244,0	602	5,0	4,0

Tabela 5. Średnie wartości (skorygowane) właściwości wytrzymałościowych i plastycznych stopu BA1044 po wielowariantowej obróbce cieplnej

Table	5.	Mean	(adjusted)	values	of	mechanical	and	plastic	properies	of	BA1044	alloy	after
					ти	lti-variant he	at tre	atment					

Rodzaj obróbki cieplnej	R _{0,2} MPa	R _m MPa	A %	Z %	Uwagi		
H1S1	371	786	5,4	7,1			
H1S2	331	799	9,2	10,0			
H1S3	331	731	17,8	17,3	dobra plastyczność		
H1S4	349	766	19,1	19,0	dobra plastyczność		
H2S1	367	837	5,6	5,9	dobra wytrzymałość		
H2S2	361	791	3,2	4,3			
H2S3	329	717	13,7	16,3	dobra plastyczność		

Tabela 4 c.d.

					Table 5 chiu.
Rodzaj obróbki cieplnej	R _{₀,₂} MPa	R _m MPa	A %	Z %	Uwagi
H2S4	344	752	19,1	18,2	dobra plastyczność
H3S1	335	660	4,0	4,1	
H3S2	301	656	7,5	8,1	
H3S3	285	678	15,0	14,5	dobra plastyczność
H3S4	266	698	17.7	16.1	dobra plastyczność





b)

390.0

9 382,2









 $R_{\mathfrak{p0,2}}$ - dla hartowania w wodzie i przesycanie w różnych wariantach

353,9

331

313,9

H1 S3

f)



365,4

£49,0

H1 S4

Prace IO

2/2009



Rys. 14. Właściwości wytrzymałościowe i plastyczne stopu CuAl10Fe4Ni4 dla różnych wariantów obróbki cieplnej

Fig. 14. Mechanical and plastic properies of CuAl10Fe4Ni4 alloy for different variants of heat treatment

a-d: hartowanie w wodzie (H1) i starzenie w różnych wariantach:

S1 - w 500°C z chłodzeniem z piecem

S2 - w 500°C z chłodzeniem na powietrzu

S3 - w 700°C z chłodzeniem z piecem

S4 - w 500°C z chłodzeniem na powietrzu

e–h: hartowanie w oleju i wariantowe starzenie i–l: hartowanie na powietrzu i wariantowe starzenie a,e,i - R_m; b,f,j - R_{0.2}; c,g,k -A%; d,h,l - Z.

Na wykresach podano uzyskane wartości skrajne (przedział) oraz średnie ważone.

Tabela 6. Średnie właściwości z wytopów brązu B1044 z różnowariantowym modyfikowaniem (T5)

Table 6. Average properties of B1044 bronze after multi-variant modification(T5)

Rodzaj próbki	R _{0,2} MPa	R _m MPa	A %	Z %
A Bez modyfikacji	299	743	10,2	10,4
B Modyfikacja Ca	337	704	8,4	9,9
C Modyfikacja K	305	693	9,4	8,3
D Modyfikacja CuB ₂	270	737	9,8	8,1

Komentując właściwości wytrzymałościowe ($R_{0,2}$, R_m) i plastyczne (A, Z) pod kątem stosowanej obróbki cieplnej (rys. 14, tab. 4, 5) bardzo dobre właściwości plastyczne (powyżej 10%) przy korzystnych wytrzymałościowych ($R_{0,2}$ > 300 MPa i R_m > 700 MPa) uzyskano po hartowaniu w wodzie i starzeniu w temperaturze 700°C (próbki H1S3, H1S4) oraz po hartowaniu w oleju i starzeniu w temperaturze 700°C (H2S3 i H2S4), jak również po przeprowadzeniu chłodzenia z piecem lub na powietrzu i po starzeniu. Również dobre właściwości plastyczne, przy dostatecznych wytrzymałościowych (R_m > 600 MPa), uzyskano stosując hartowanie na powietrzu i starzenie w temperaturze 700°C (H3S3 i H3S4).

Natomiast doskonałe właściwości wytrzymałościowe ($R_m > 800 \text{ MPa}$), przy miernych plastycznych (A < 10%), uzyskano dla stopu hartowanego w oleju i starzonego w temperaturze 500°C z chłodzeniem z piecem (H2S1).

Rewelacyjne właściwości wytrzymałościowe R_m = 870 MPa, R_{0.2} = 329 MPa przy A = 5,6% i Z = 7,9% uzyskano dla stopu 16AH2S1 czyli niemodyfikowanego, hartowanego w oleju i starzonego w 500°C z chłodzeniem z piecem. Rekordową wartość R_m = 892 MPa przy praktycznie niewielkich właściwościach plastycznych (A = 6,5%, Z = 6,9%) uzyskał stop 15BH2S1 czyli hartowany w oleju bez późniejszego starzenia.

Porównując właściwości wytrzymałościowe (R_m, R_{0.2}) wszystkich próbek, z różnymi wariantami obróbki cieplnej, najlepsze wyniki uzyskano dla stopu niemodyfikowanego; niewiele gorsze uzyskano dla stopu modyfikowanego wapniem, a wyraźnie gorsze dla stopów modyfikowanych potasem i borem (tab. 6). Pod względem uzyskanych właściwości plastycznych (A, Z) zdecydowanie najlepszym jest stop niemodyfikowany, nieco gorszy modyfikowany wapniem, a wyraźnie gorszy jest stop modyfikowany potasem czy borem.

Łącząc właściwości wytrzymałościowe i plastyczne najlepszy jest stop niemodyfikowany, gorszy modyfikowany wapniem i jeszcze gorszy jest stop modyfikowany potasem lub borem.

Uzyskane właściwości wytrzymałościowe i częściowo plastyczne są często znacznie wyższe od wymaganych w normie EN-1982 (R_m = 600–650 MPa, $R_{0,2}$ = 250–280 MPa, A = 7–13%), zmienne w zależności od sposobu odlewania (w formie piaskowej, kokilowo odśrodkowo, czy w sposób ciągły) [1]. Przykładowo w badaniach Langhama i Webba [4] w stopie B1044 z dodatkiem 0,8–1,1% Mn uzyskano do 676 MPa dla R_m , do 314 MPa dla $R_{0,2}$ i do 28% dla A, w zależności od zmiennej zawartości dodatków (badania nad stopem amerykańskim C97800, wpływem obróbki cieplnej i zanieczyszczeń; przeważnie Pb, Zn, Sn, Sn, Bi, Se).

W badaniach stopów ASTM dla stopu CuAl11Fe5Ni5, a więc o zbliżonym składzie po hartowaniu w wodzie z 870–900°C i starzeniu 1 h w temperaturze 600–650°C z chłodzeniem w wodzie uzyskano R_m = 800 MPa, $R_{0.2}$ = 490 MPa i A = 5%.

Również badania Sadayappana [6] dla stopu CuAl10,9 po podobnej obróbce cieplnej pozwoliły na uzyskanie R_m = 729 MPa, $R_{0.5}$ = 432 MPa i A = 2,9%.

W badaniach Roberge [5], Sadayappana [6] czy Sahoo [7] w stopach zbliżonych do CuAl10Fe4Ni4 nie uzyskano tak wysokich właściwości wytrzymałościowych, przy lepszych przeważnie właściwościach plastycznych.

3. Badania struktury

Obserwacje mikrostruktury wybranych próbek (A4, B3, C12 i D15) wykonano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego STEREOSCAN 420; powierzchnię próbek pokryto bezpostaciową warstwą węgla, stosując napylarką próżniową B30. W warunkach obserwacji stosowano napięcie przyspieszające 25 kW, prąd próbki 200 pA, stosując detektor SE1. Jakościowe oznaczenie składu chemicznego w mikroobszarach wykonano mikroanalizatorem rentgenowskim EDS LINK ISIJ 300.

Badania mikrostruktury na mikroskopie przeprowadzono przy powiększeniach 50x, 500x, 1000x i 1500x, na zgładach nietrawionych lub trawionych odczynnikiem Klemm III wg Atlasu: E. Weck, E. Leister); stosowano mikroskop A X10 OBSERVER Z1m.



Rys. 15. Mikrostruktura próbki A4, pow. 10000 x Fig. 15. Microstructure of A4 specimen, 10000 x

W badanych mikrostrukturach zaobserwowano liczne wydzielenia faz bogatych w żelazo K w osnowie globularnego eutektoidu $\alpha_2 + \gamma_2$ (rys.15). Występowały strefy o zachowanej morfologii płytkowej czy iglastej, które można uznać za nieprzemienione obszary fazy β' (doprowadzonej do temperatury otoczenia). W wydzieleniach fazy K występują niewielkie stężenia fosforu i siarki, a w stopie modyfikowanym wapniem - również wapnia.



Rys. 16. Rozkład wybranych pierwiastków wzdłuż lini rysunku 15 Fig. 16. Distribution of selected elements along the line in Fig. 15

Oczywiste jest zwiększenie koncentracji żelaza, lokalnie fosforu (odtlenianie) czy aluminium i rewersyjne zmiany koncentracji miedzi; zawartości aluminium, niklu i siarki wykazują niewielkie ale systematyczne zmiany koncentracji (rys. 16). Rysunek 17 przedstawia przykładowe struktury zgładów nietrawionych i trawionych.



Rys. 17. Mikrostruktura próbki C12, pow. 500x, a) zgład nietrawiony, b) zgład trawiony odczynnikiem Klemm III

Fig. 17. Microstructure of C12 specimen, 500x, a) unetched section, b) section etched with Klemm III reagent

Prace IO 2/2009

4. Badania dylatometryczne i kalorymetryczne

Przemiany fazowe zachodzące w stanie stałym i ciekłym należą do przemian I-go rzędu, które charakteryzują się różnymi od zera wartościami zmian objętości i entropii ($\Delta V \neq O$ i $\Delta S \neq O$) lub ciepła czyli zmian entalpii ($\Delta H \neq O$). Dlatego analiza termiczna (TA) w postaci kalorymetrycznej (różnicowej kalorymetrii skaningowej – DSC) oraz analiza dylatometryczna są skuteczne dla analizy przemian tego typu.

Metody analizy termicznej są przydatne do wyboru optymalnego materiału dla konkretnych zastosowań, przewidywania właściwości termofizycznych, dla doskonalenia warunków realizacji procesów technologicznych (np. obróbki cieplnej), poprawy jakości czy opracowania nowych materiałów i technik badawczych. Metody analizy termicznej (izotermiczne czy dynamiczne czyli nieizotermiczne) są najbardziej odpowiednie do rejestracji i analizy przemian fazowych zachodzących podczas symulowanych etapów obróbki cieplnej wieloetapowej (wielostopniowej), co stwarza wyjątkową możliwość projektowania i optymalizacji parametrów złożonej obróbki cieplnej.

4.1. Badania dylatometryczne

Metoda dylatometryczna pozwala na określenie wartości bezwzględnych (Δ L) i względnych zmian wymiarowych (Δ L/L) badanego materiału oraz współczynników rozszerzalności cieplnej w stanie stałym w funkcji temperatury; umożliwia również wyznaczenie wartości temperatur charakterystycznych dla zachodzących przemian fazowych.

Zmiany objętości V lub długości L można zapisać:

 $dV = \alpha V dT \approx \alpha V_o dT$ oraz $dL = \beta L dT \approx \beta L_o dT$

gdzie:

 $V_{o}(L_{o})$ - początkowa objętość (długość) próbki w temperaturze otoczenia (pokojowej), $\mathsf{T}=\mathsf{T}_{o},$

 α - objętościowy współczynnik rozszerzalności cieplnej,

β - liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej.

Średnie (techniczne) współczynniki rozszerzalności cieplnej α_m (β_m) można określić wzorami:

$$\Delta V = \alpha_m V_o \Delta T$$
$$\Delta L = \beta_m L_o \Delta T,$$

gdzie:

$$\Delta T = T - T_o$$

 $\alpha = 3\beta i \Delta V/V = 3\Delta L/L.$

Przed rozpoczęciem pomiarów w badaniach dylatometrycznych przeprowadzono kalibracje urządzenia (dylatometru Linseis L75) za pomocą wzorców czystych metali: niklu, żelaza i miedzi o znanej rozszerzalności liniowej w celu określenia rzeczywistego powiększenia dylatometru oraz przeprowadzono sprawdzenie termoelementu pomiarowego typu S przy wykorzystaniu metody pomiarowej.

W badaniach wykorzystano próbki z wytopów A, B, C i D po obróbce cieplnej polegającej na hartowaniu (przesycaniu) - obróbka nr 1 (rys. 6) oraz hartowaniu i starzeniu - obróbka nr 5.

Obróbka nr 1 hartowanie z 950°C chłodzenie w wodzie	Obróbka nr 5 starzenie w 700°C chłodzenie na powietrzu
A3	A2
B16	B2
C16	C3
D2	D3

Pomiary dylatometryczne pozwalają na identyfikację i analizę przemian fazowych zachodzących w stanie stałym oraz współczynników rozszerzalności liniowej. Pomiary wykonano w formie liniowego nagrzewania (q = 10 K/min) w zakresie temperatur otoczenia do temperatury około 1000°C, w atmosferze argonu (ochronnej).

Mierzone wartości temperatury i rozszerzenia (dylatacji) były rejestrowane przez stację zbierania danych Linseis Data Acquisition System L8500 i oprogramowanie UNIERF tej firmy.

Na rysunku 18 podano przykładowy wykres zależności $\Delta L/L = f(T)$ dla próbki D, a na rysunku 19 zależność $\beta = f(T)$ dla próbki C. Na dylatogramach można zauważyć wyraźne efekty zmiany współczynnika rozszerzalności w przedziale temperatur 200–800°C, będące prawdopodobnie odzwierciedleniem procesów wydzielania i rozpuszczania w stanie stałym faz nierównowagowych (o składzie nierównowagowym). Na dylatogramach próbek hartowanych (przesycanych) można zaobserwować ujemne efekty zmiany objętości w temperaturach około: 200, 400 i 550°C przy czym ten ostatni może sygnalizować występowanie przemiany eutektoidalnej. Zmiana objętości w temperaturze około 200°C związana jest prawdopodobnie z odpuszczaniem fazy o strukturze martenzytycznej. Na krzywych dla próbek hartowanych i starzonych efekty te nie są widoczne, a występuje jedynie przyrost objętości w temperaturze około 650°C. Zaobserwowano podobieństwo przebiegów dyfraktogramów dla wszystkich badanych próbek.



Rys. 18. Dylatogramy (względne rozszerzenie ∆L/L) próbek stopu D po hartowaniu i starzeniu w temperaturze 700°C

Fig. 18. Dilatograms (relative expansion △L/L) of alloy D specimens after quenching and ageing at a temperature of 700°C

Prace IO

2/2009



Rys. 19. Dylatogramy (współczynnik rozszerzalności liniowej β) próbek stopu C po hartowaniu i starzeniu w temperaturze 700°C

Fig. 19. Dilatograms (coefficient of linear expansion β) of alloy C specimens after quenching and ageing at 700°C

4.2. Badania na różnicowym kalorymetrze skaningowym DSC (*Differential Scanning Calorimetry*)

Różnicowa kalorymetria skaningowa jest rozwinięciem i ulepszeniem metody różnicowej analizy termicznej DTA (*Differential Thermal Analysis*). DSC jest metodą analizy termicznej, w której zastosowano technikę pomiaru zmian różnicy strumienia ciepła przepływającego do próbki badanej i próbki odniesienia, wymuszonej przez zmiany temperatury.

Szerokie zastosowanie, ze względu na prostotę i systematyczny postęp, związany z metodami zbierania i komputerowej obróbki danych pomiarowych, znalazło urządzenie przepływowe (ang. *heat flow*) DSC, w którym strumień ciepła nie jest mierzony bezpośrednio, lecz wyznaczany za pomocą kalibracji przy pomocy oprogramowania komputerowego, przy odpowiednio dobranej geometrii pomiarowej.

Badania prowadzono na wysokotemperaturowym różnicowym kalorymetrze skaningowym DSC 404 C/3/G Pegasus, służącym do pomiaru ciepła właściwego cp i zmian entalpii ΔH ; oprzyrządowanie umożliwia w pełni automatyczne zbieranie i opracowanie danych pomiarowych oraz kalibrację temperaturową i kalorymetryczną.

Efekt cieplny (zmiana entalpii) $\Delta H = K \cdot PolePiku DSC;$ stała proporcjonalności K wyznaczona jest na podstawie kalibracji, która może dotyczyć wzorcowania strumienia cieplnego (z wykorzystaniem wzorców w znanej zależności pojemności cieplnej od temperatury) lub może odnosić się do wzorcowania ilości wymienionego ciepła (z wykorzystaniem wzorców o znanych wartościach ciepła przemian fazowych, np. ciepła topnienia).

W prowadzonych badaniach do kalibracji DSG wykorzystano endotermiczne efekty cieplne topienia czystych metali wzorcowych: indu, cyny, bizmutu, cynku, aluminium, srebra i złota.

Wzorcowanie kalorymetryczne DSC poprzedzono wzorcowaniem temperaturowym, które polega na określeniu temperatury przemian fazowych materiałów wzorcowych (punkty stałe) przy użyciu termoelementów pomiarowych DSC i wyznaczenia dla nich odpowiednich poprawek do wartości tablicowych.

4.3. Badania kalorymetyczne

W celu weryfikacji wyników badań dylatometrycznych wykonano pomiar metodą kalorymetryczną (DSC). Pomiary wykonano w warunkach porównywalnych z wybranymi dla badań dylatometrycznych, przy szybkości nagrzewania (schładzania) 10 K/min, w przedziale temperatur od otoczenia do 1200°C (pozwala to na stopienie próbek) w atmosferze argonu. Badania prowadzono na próbce A (niemodyfikowany stop) dla przesycania (hartowania) oraz przesycania i starzenia - rysunek 20.



Rys. 20. Zestawienie krzywych DSC materiału A po hartowaniu i starzeniu w temperaturze 700°C Fig. 20. DSC curves compared for material A after quenching and ageing at 700°C

Dokładniej przebiegi krzywych DSC można prześledzić na rysunkach 21 i 22. Na krzywej nagrzewania można zaobserwować, w zakresie do około 1000°C, zmiany linii bazowej (tła) charakterystyczne dla wzajemnie nakładających się egzotermicznych efektów odzwierciedlających procesy rozpuszczania i wydzielania (z roztworu przesyconego) oraz efektów endotermicznych powstających w wyniku rozpuszczania faz w miarę nagrzewania próbki, co jest widoczne na krzywej DSC dla próbki przesycanej i starzonej, gdzie za linię bazową przyjęto krzywą DSC dla przesycania (rys. 21 i 22).



Rys. 21. Krzywa DSC dla próbki A3 po hartowaniu Fig. 21. DSC curve for A3 specimen after quenching





Rys. 22. Krzywa DSC dla próbki A2 po hartowaniu i starzeniu w temperaturze 700°C Fig. 22. DSC curve for A2 specimen after quenching and ageing at 700°C

Dla oceny efektu obróbki cieplnej można wykorzystać zestawienie krzywych DSC (rys. 20) próbek po zastosowaniu obu rodzajów obróbki oraz zmodyfikowaną krzywą DSC po odjęciu tła (rys. 23) dla próbki A hartowanej i starzonej. Istotne różnice obserwuje się w zakresie do około 700°C.







Występujące efekty cieplne pokrywają się z zarejestrowanymi na krzywych dylatometrycznych i mogą być identyfikowane na podstawie układu równowagi fazowej (rys. 1) i badań struktury.

5. Wnioski

- Obróbka cieplna polegająca na przesycaniu (hartowaniu) oraz przesycaniu i starzeniu powoduje znaczne podwyższenie właściwości wytrzymałościowych (R_{0,2}, R_m) oraz częściowo plastycznych (A, Z).
- 2. Efekt modyfikowania stopu przez wapń, potas czy bor nie przyniósł efektów, co więcej uzyskano nieco gorsze rezultaty niż dla stopu niemodyfikowanego (tabela 6).
- 3. Dobre właściwości plastyczne uzyskano przy starzeniu w temperaturze 700°C i to zarówno przy chłodzeniu z piecem, jak i na powietrzu; mniejszą rolę w zróżnicowaniu właściwości ma rodzaj hartowania; podobne wyniki uzyskano przy hartowaniu w wodzie, oleju czy na powietrzu, a zatem istotną rolę odgrywa temperatura starzenia (700°C); przy starzeniu w temperaturze 500°C efekty są gorsze.
- 4. Struktura według wykresu równowagi fazowej układu Cu-Al, skorygowanego ekwiwaletnymi zawartościami żelaza i niklu (rys. 1), odpowiada strukturze $\beta' + \beta_1' + \alpha_2$, a więc fazom roztworów stałych β' i α_2 (wydzielanej wtórnie) oraz martenzytycznej β_1' . W stanach nierównowagowych występuje możliwość obecności faz $\alpha + \alpha_2$ lub tylko martenzytyczna β_1 '; występują również fazy γ' lub γ_2 , pochodzące z przemiany eutektoidalnej. Prowadzona obróbka cieplna, a szczególnie hartowanie, zmierza do uzyskania w temperaturach otoczenia faz trwałych w zakresie wyższych temperatur, a w tym roztworów stałych β i β' i niedopuszczenie lub wyraźne ograniczenie rozpadu eutektoidalnego i pojawienia się faz γ_1 lub γ_2 .
- Nie ma istotnych różnic w dyfraktogramach stopów niemodyfikowanych i modyfikowanych (Ca, K lub B).
- Przebieg funkcji β = f(T) ma charakter zbliżony dla wszystkich badanych stopów jednak bardziej rozproszone wyniki uzyskano dla próbki D po hartowaniu i starzeniu; w mniejszym stopniu miało to miejsce dla próbki A, też po hartowaniu i starzeniu.
- 7. Przemiana eutektoidalna β→γ₂ + α₂ dla wykresu równowagi fazowej wg Raynora [15] ma miejsce w temperaturze 565°C, a dla wykresu skorygowanego β(βi) → β' + α₂ w temperaturze około 360°C; w tych temperaturach nie ma istotnych zmian na krzywych DSC próbki hartowanej oraz hartowanej i starzonej. Występują natomiast sygnalizowane piki w temperaturze około 950°C (wyraźny) i około 1000°C (śladowy) związane raczej z przemianą eutektyczną. Dla DSC próbki tylko hartowanej występuje również pik w temperaturze około 510°C (rys. 21). Natomiast na zmodyfikowanej krzywej DSC z próbki A hartowanej, starzonej i obejmującej zmiany w zakresie temperatur 200–600°C (rys. 23) występują istotne zmiany sygnału różnicowego (mW/ mg) w temperaturach około 260, 400, 460, 520 i 600°C.
- 8. Obróbka cieplna, a szczególnie hartowanie i starzenie, wpływa korzystnie na strukturę (porządkowanie) i właściwości mechaniczne.

Podziękowania

Artykuł został opracowany na podstawie badań prowadzonych w ramach pracy statutowej pt.: "Wpływ obróbki cieplnej typu betatyzacji na strukturę i właściwości brązu aluminiowego CuAl10Fe5Ni5".

Prace IO

2/2009

Literatura

- 1. Wpływ obróbki cieplnej typu betatyzacji na strukturę i właściwości brązu aluminiowego CuAl10Fe5Ni5, Prace nauk-bad., Instytut Odlewnictwa, Kraków, 2009 (zlec. 7015/00)
- 2. Górny Z., Sobczak J.: Nowoczesne tworzywa odlewnicze na bazie metali nieżelaznych, Zapis, Kraków, 2005
- 3. Górny Z.: Odlewnicze brązy aluminiowe, Instytut Odlewnictwa, Kraków, 2006
- 4. Langham J.M., Webb A.W.O.: AFS Trans 70 (1962), pp. 686–703
- 5. Roberge J., Coron L.: Fonderie Founder d'Aujoud'hui, nr 187 (1999), pp. 44-45
- 6. Sadayappan M., Zavadil R., Sahoo M.: AFS Trans (2001), pp. 745–758
- 7. Sahoo M.: Giesserei Praxis, 23-24/1983, pp. 365-376
- 8. Górny Z., Lech Z., Rutkowski K., Strojny Z., Welkens T.: Odlewnicze stopy metali nieżelaznych, WNT, Warszawa, 1963
- 9. AFS Hanbook, t. III, 1992
- 10. Dubois B., Ocampo B.: Fonderie. Founder d'Aujourd'hui, 12/1982, pp. 33-39
- 11. Stucky M.: Fonderie. Foundeur d'Aujourd'hui, nr 218 (2002), pp. 34-40
- 12. Benkisser G., Winkel G., Horn-Samodelkin G.: Metall 49, 4/1995, pp. 268-213
- 13. Thomson R., Euwards J.O.: Trans. AFS 86 (1978), pp. 385–394
- 14. Cook M., Fentiman W.P., Davis E.: J. Inst. Metals 80 (1951-1952), p. 419
- 15. Raynor G.V.: Annotated Equilibrium Diagrams, The Inst. of Metals, 1946

Recenzent: prof. dr hab. inż. Andrzej Białobrzeski