

## WPŁYW OBRÓBKİ 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  $\gamma_2$  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  $\gamma_2$  phase formed due to eutectoid transformation, 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

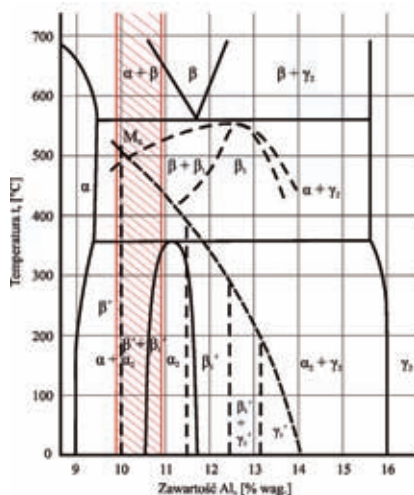
Braży aluminiowe należą do bardzo atrakcyjnych stopów miedzi, które obok dużej odporności na korozję, erozję i kawitację cechują się znakomitymi właściwościami wytrzymałościowymi i plastycznością, już w stanie lanym. Dlatego interesującym wydaje się sięgnięcie do normalnych metod dalszego polepszania 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.):

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

Al	Fe	Ni	Zn	Sn	Pb	Mn	Si	P	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

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 pozanormalnych.



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 ekwiwalentne 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 ekwiwalentną 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.

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

Oznaczenie próbki	Skład chemiczny brązu aluminium - żelazowo - niklowego CuAl10Fe4Ni4 (BA 1044) w poszczególnych próbkach, % wag.							
	Al	Si	Mn	Fe	Mg	Ni	Zn	O
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

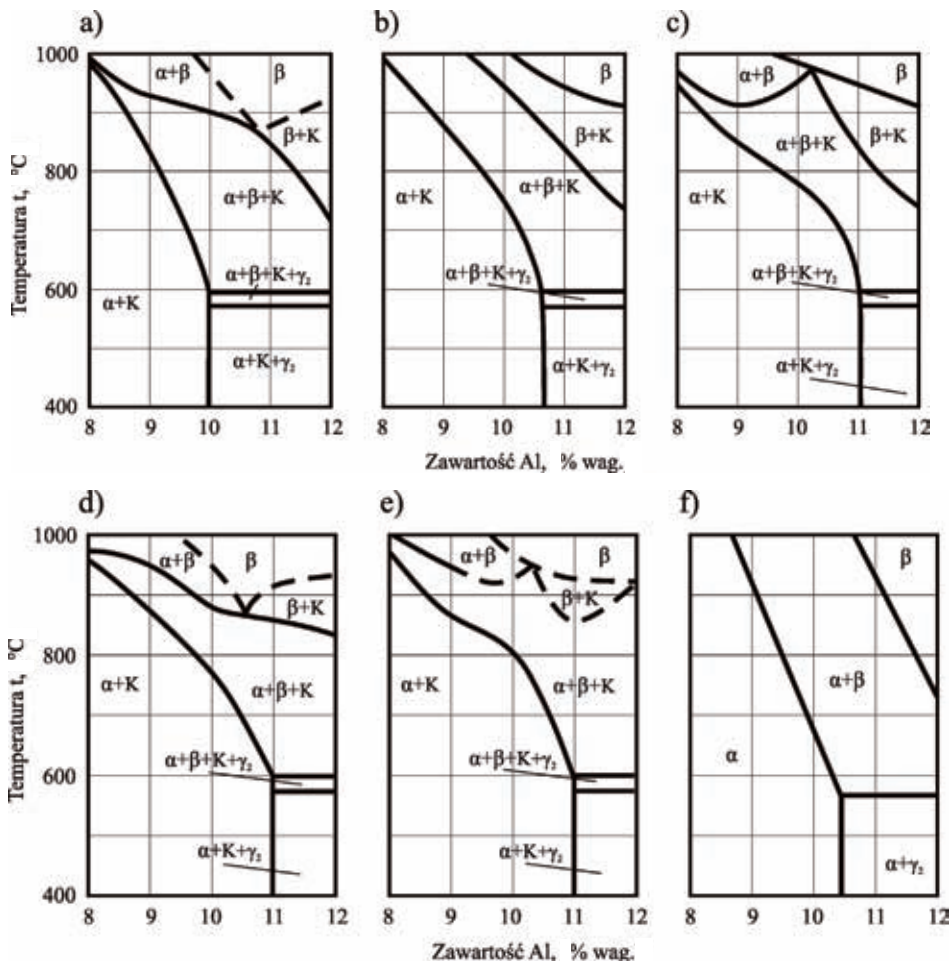
Tabela 3. Charakterystyka faz układu Cu-Al w sąsiedztwie Cu3Al [11]  
Table 3. Characteristics of phases present in Cu-Al system near Cu3Al [11]

Faza	Typ struktury	a, Å	b, Å	c, Å	Uwagi
$\alpha$	sześcienna płasko-centryczna nieregularna A1	3,61-3,60	-	-	0-9% Al temperatura otoczenia
$\alpha_2$	sześcienna płasko-centryczna regularna	3,678	-	-	10,8-11,6% Al
$\beta$	sześcienna przestrzennie-centryczna, nieregularna A2	2,917	-	-	12,5% Al
		2,95	-	-	11,3% Al (672°C)
$\beta'$	sześcienna regularna DO <sub>3</sub>	5,84			11,9% Al (350°C)
$\beta_1$	sześcienna płasko-centryczna, nieregularna A1	-	-	-	≤11% Al
	ortorombowa nieregularna	4,494	5,194	19,10	martenzytyczna z wadami
$\beta_1'$	tetragonalna regularna	3,676		7,352	11,86% Al
	ortorombowa regularna	4,494	5,194	38,19	martenzytyczna z błędami wewnętrznymi
$\gamma'$	ortorombowa regularna	4,51	5,20	4,22	13,6% Al martenzyt subtelnie bliźniaczy
$\gamma_2$	romboedryczna mosiądzu $\gamma$	9,686	-	-	Cu <sub>9</sub> Al <sub>4</sub>

W przypadku układów nierównowagowych możliwa jest również faza  $\beta_1$  o sieci płasko-centrycznej nieregularnej A1 lub ortorombowej nieregularnej martenzytycznej z wadami, jak również faza  $\beta_1'$  o sieci tetragonalnej regularnej i ortorombowej martenzytycznej z błędami wewnętrznymi. Ponadto spotkać można składowe rozpadu eutektoidalnego  $\gamma'$  - ortorombową regularną z martenzytem subtelnie bliźniaczym oraz  $\gamma_2$  - romboedryczną fazą mosiądzu  $\gamma$ , o składzie stechiometrycznym  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  [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

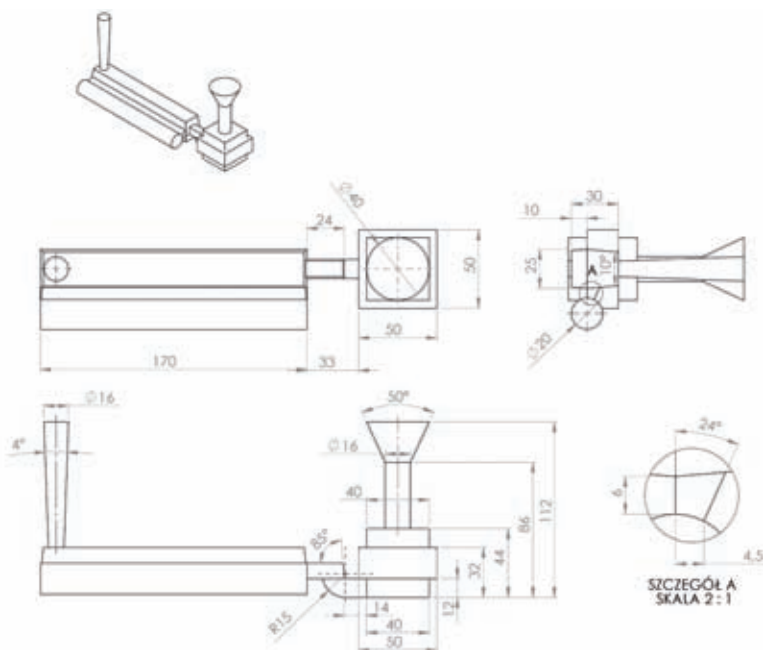
Skład chemiczny odlewanych próbek podanych w tabeli 1 określono na spektrometrze emisyjnym GDS 850A (LECO).

Wytopy prowadzono w piecu indukcyjnym średniej częstotliwości RADYNE AMF 45/150 przy masie wsadu 50 kg, prowadząc podwójne odtlanie: 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 porcją (130 g) po stopieniu wsadu.

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

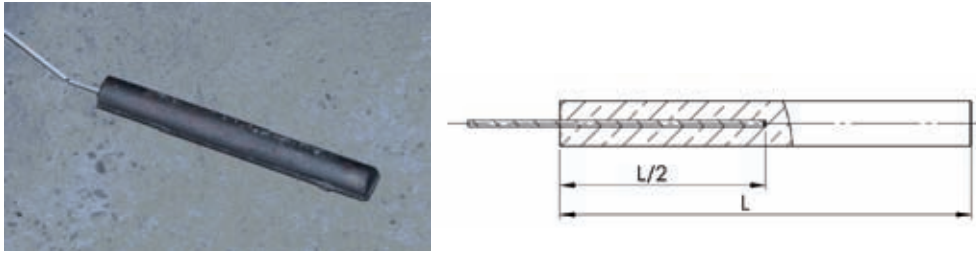
Modyfikowano wytop dwuetapowo stosując modyfikowanie i domodyfikowanie: wytop A - bez modyfikacji, wytop B 25 g + 10 g czyli 0,04 + 0,02% Ca, wytop C - 25 g + 13 g czyli 0,04 + 0,02% K oraz wytop D - 1300 g + 300 g  $\text{CuB}_2$  czyli 0,04 + 0,02% B.

Odlewano próbki według modelu podanego na rysunku 3, a obróbkę cieplną badano na przecię 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.

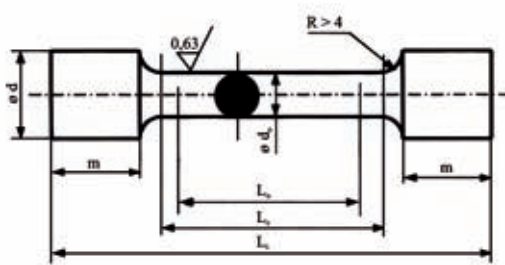


Rys. 3. Odlew próbki do badań wytrzymałościowych

Fig. 3. Cast specimen for mechanical testing



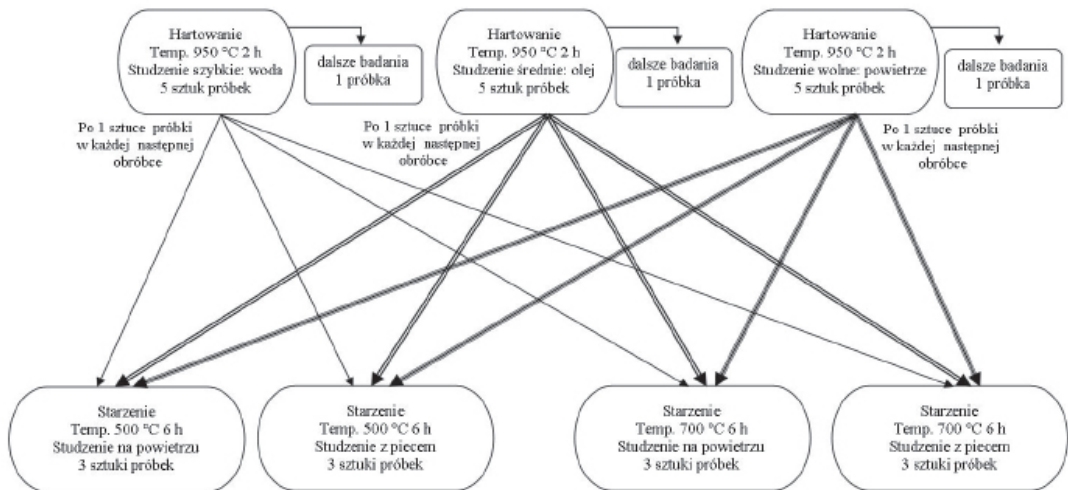
Rys. 4. Montaż termopar pomiarowych w próbkach  
Fig. 4. Assembly of measuring thermocouples in specimens



Nr próbki	15
$d_o$ , mm	10
$d$ , mm	12
$m$ , mm	40
$L_o$ , mm	50
$L_g$ , mm	60
$L$ , mm	150

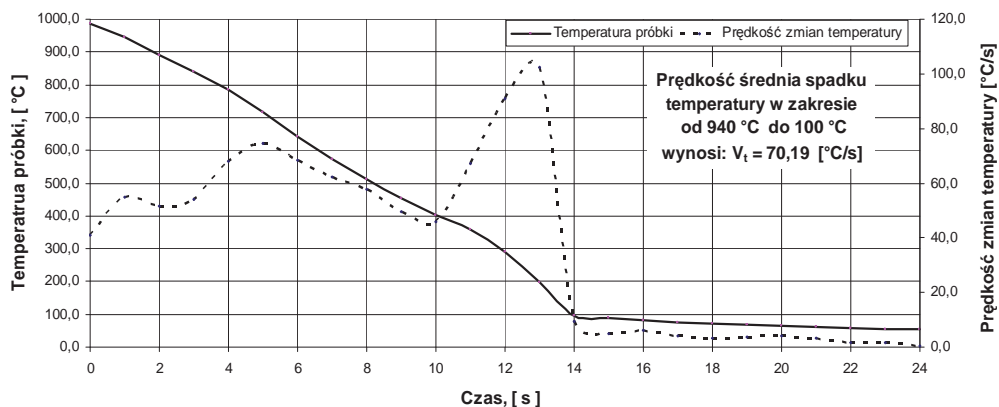
Rys. 5. Próbką do badań wytrzymałości na rozciąganie (PN-EN 10002-1 AC-1)  
Fig. 5. Tensile specimen (PN-EN 10002-1 AC-1)

PLAN OBRÓBKİ CIEPLNEJ BRĄZU CuAl10Fe4Ni4 (BA1044)

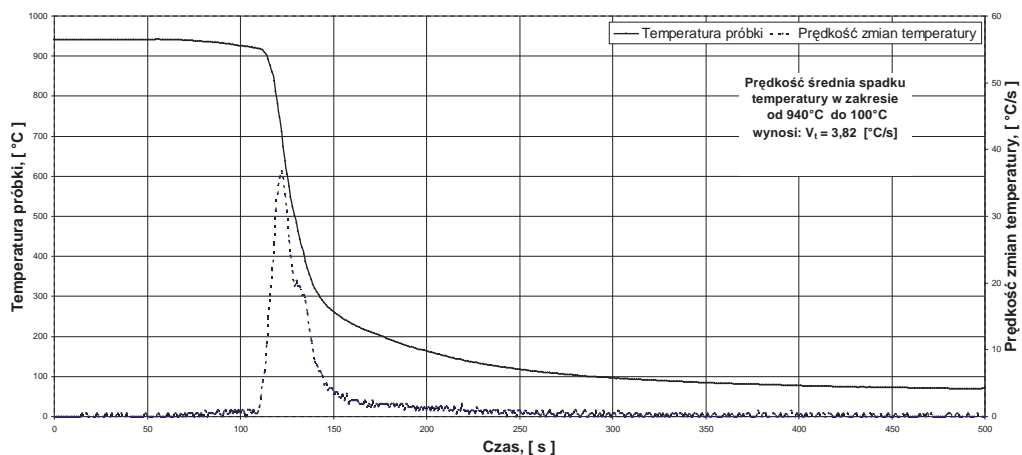


Rys. 6. Plan obróbki cieplnej  
Fig. 6. Heat treatment history

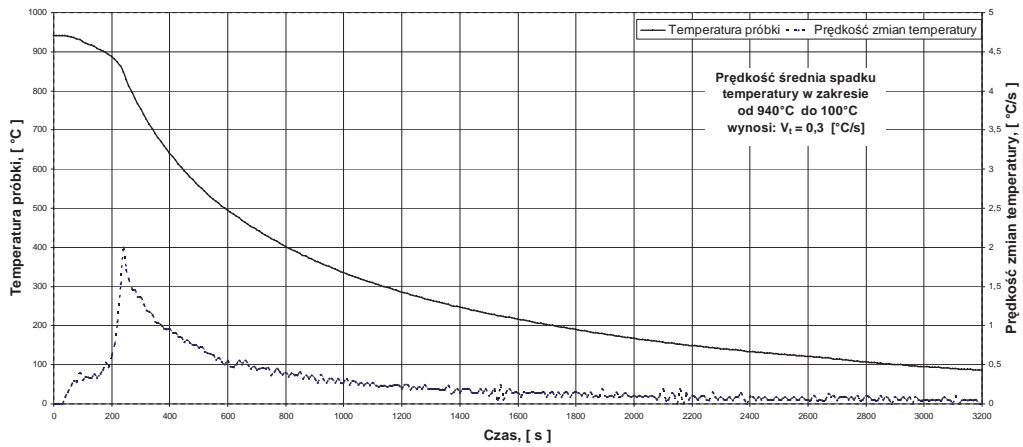
Temperaturę zabiegów obróbki cieplnej mierzono za pomocą termopar Pt-PtRh produkcji Limatherm na wybranych próbkach, mocując termopary wewnątrz próbek (rys. 4). Na rysunku 7 przedstawiono przebieg zmian temperatury oraz prędkości tych zmian podczas hartowania w wodzie, na rysunku 8 - w oleju, a na rysunku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



Rys. 7. Hartowanie próbek w wodzie (H1)  
Fig. 7. Water quenching of specimens (H1)

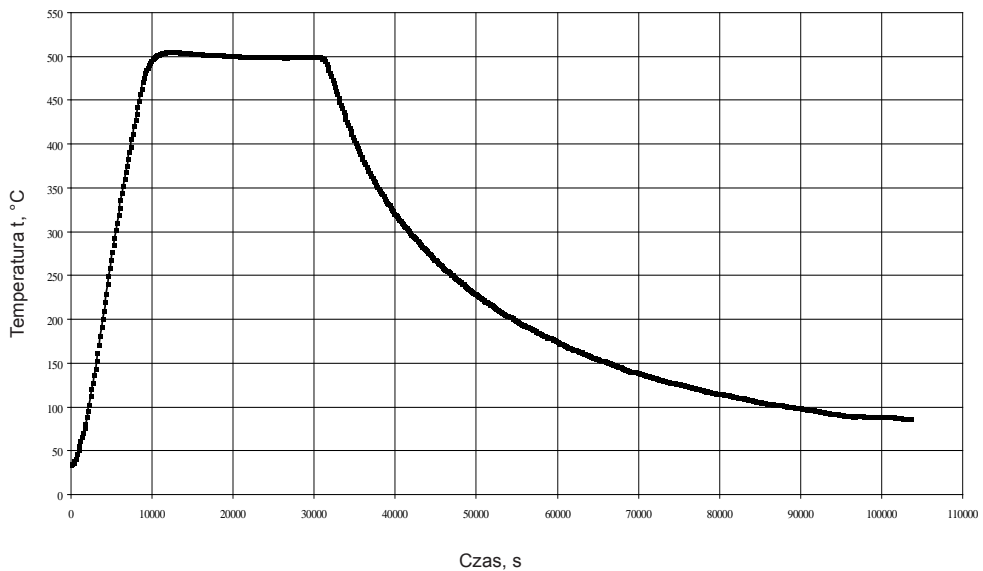


Rys. 8. Hartowanie próbek w oleju (H2)  
Fig. 8. Oil quenching of specimens (H2)



Rys. 9. Hartowanie próbek na powietrzu (H3)

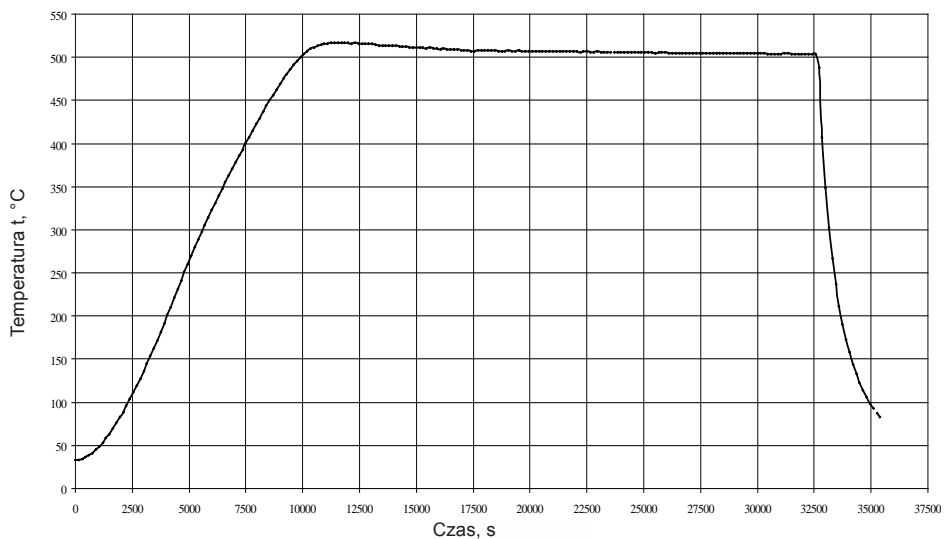
Fig. 9. Air quenching of specimens (H3)



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

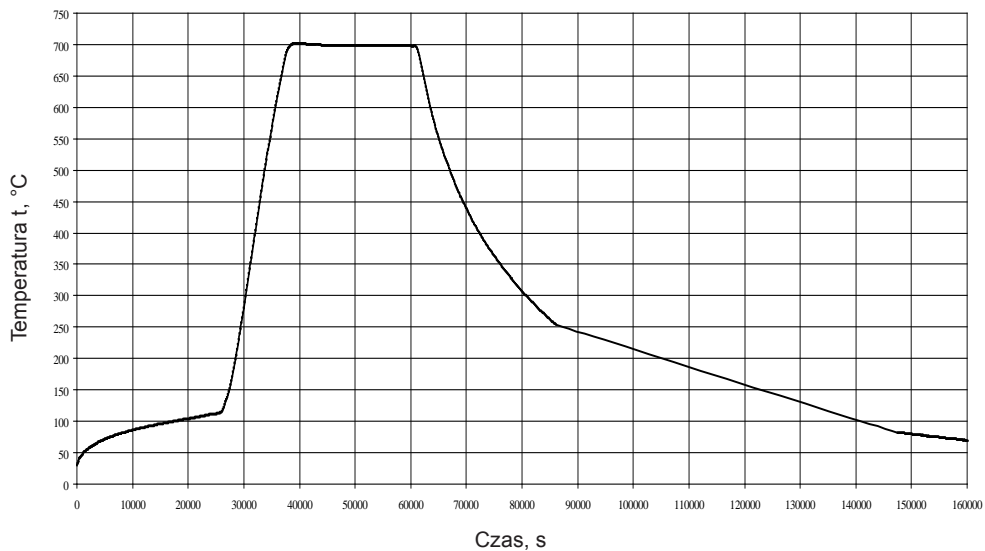
Fig. 10. Specimen aged at 500°C and cooled with furnace (S1)





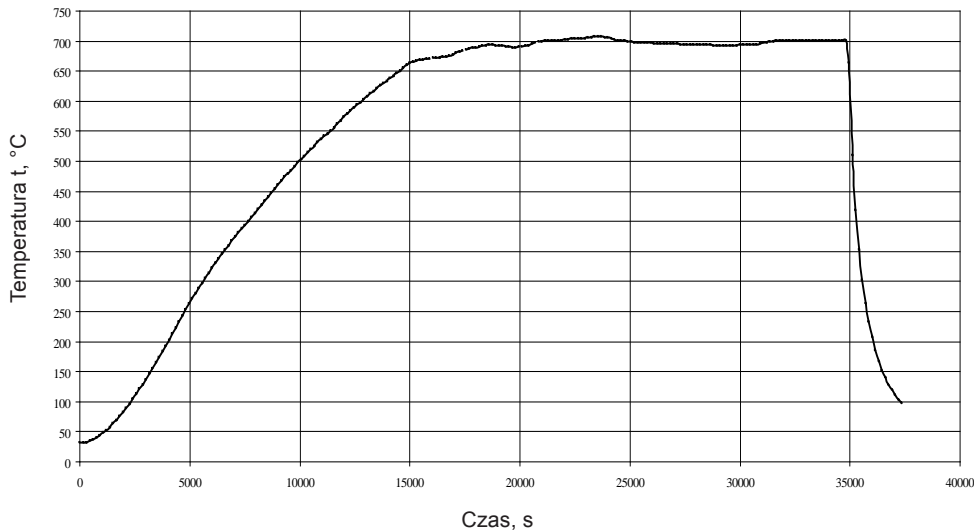
Rys. 11. Starzenie próbek w temperaturze 500°C z chłodzeniem na powietrzu (S2)

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.

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

Oznaczenie próbki	R <sub>0,2</sub> MPa	R <sub>m</sub> MPa	A %	Z %
2AH1S4	350,2	771	19,1	17,2
<b>3AH1</b>	<b>295,5</b>	<b>867</b>	-	-
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
<b>10AH1S2</b>	<b>319,2</b>	<b>828</b>	<b>6,2</b>	<b>9,8</b>
11AH3S2	308,9	688	4,5	4,0
<b>12AH1S1</b>	<b>376,6</b>	<b>866</b>	<b>5,9</b>	<b>7,8</b>
13AH2	267,4	879	-	-
<b>14AH2S2</b>	<b>342,7</b>	<b>859</b>	-	-
<b>16AH2S1</b>	<b>329,0</b>	<b>870</b>	<b>5,6</b>	<b>7,8</b>
18AH3S1	314,8	687	4,0	4,9
<b>1BH1S2</b>	<b>357,6</b>	<b>808</b>	<b>6,7</b>	<b>8,0</b>
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
<b>15BH2S1</b>	<b>390,4</b>	<b>892</b>	<b>6,5</b>	<b>6,9</b>
<b>16BH1</b>	<b>280,6</b>	<b>831</b>	<b>1,6</b>	<b>0,4</b>
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 c.d.  
Table 4 cntd.

Oznaczenie próbki	R <sub>0,2</sub> MPa	R <sub>m</sub> 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
<b>14CH2</b>	<b>266,0</b>	<b>828</b>	<b>2,0</b>	<b>2,8</b>
<b>15CH2S1</b>	<b>395,8</b>	<b>831</b>	<b>5,4</b>	<b>4,5</b>
16CH1	218,6	826	2,5	0,4
1DH3S2	183,4	691	5,6	4,4
<b>2DH1</b>	<b>287,8</b>	<b>848</b>	<b>2,1</b>	<b>2,8</b>
3DH1S2	333,4	749	17,8	16,1
<b>4DH2</b>	<b>266,4</b>	<b>872</b>	-	-
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
<b>15DH2S1</b>	<b>378,9</b>	<b>809</b>	<b>5,9</b>	<b>5,3</b>
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

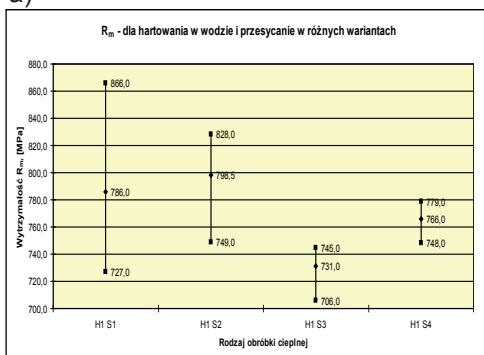
Table 5. Mean (adjusted) values of mechanical and plastic properties of BA1044 alloy after multi-variant heat treatment

Rodzaj obróbki cieplnej	R <sub>0,2</sub> MPa	R <sub>m</sub> 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

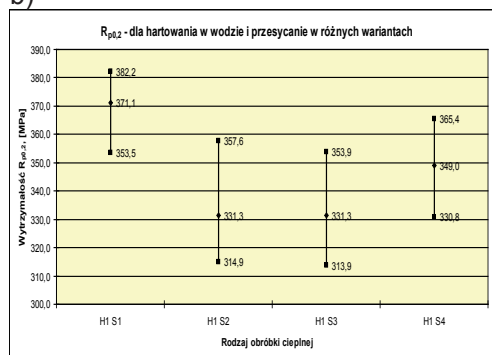
Tabela 5 c.d.  
Table 5 contd.

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

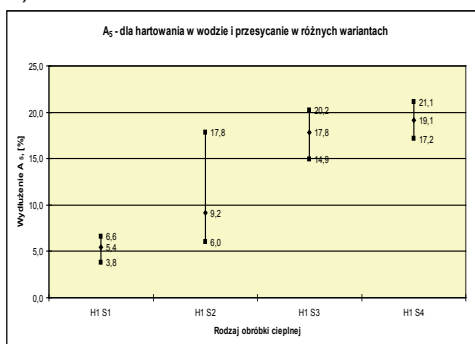
a)



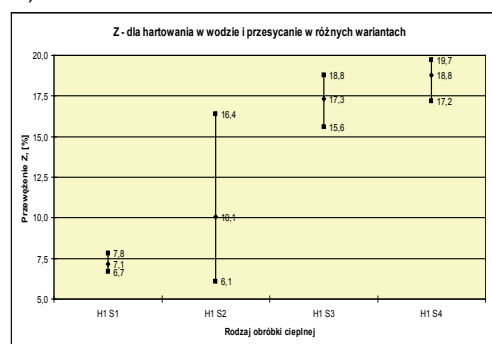
b)



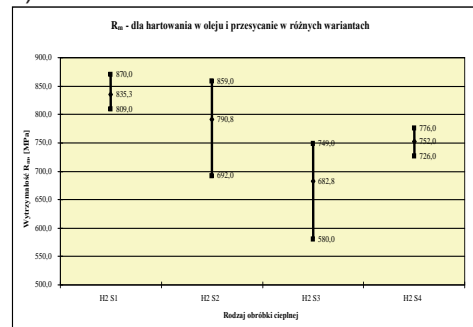
c)



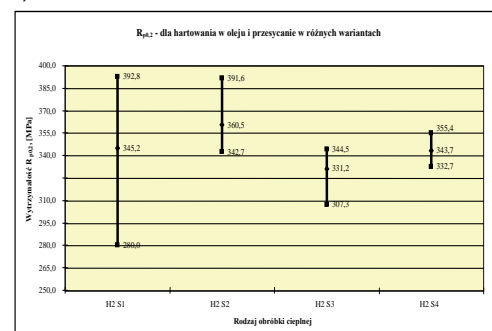
d)



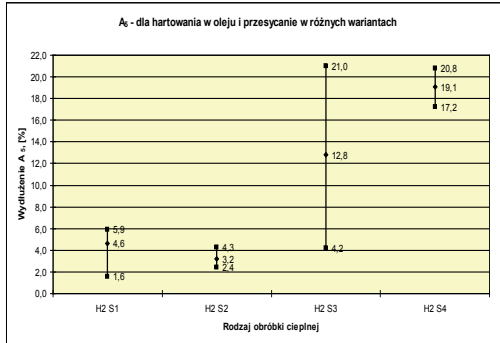
e)



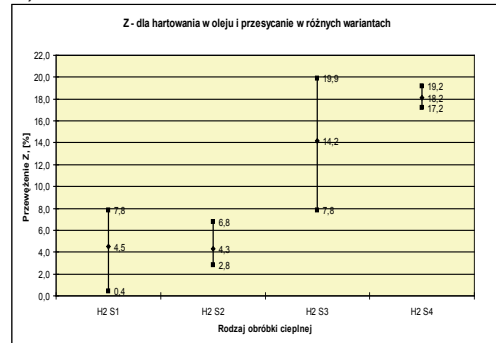
f)



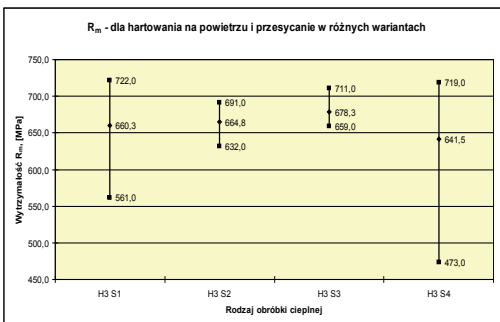
g)



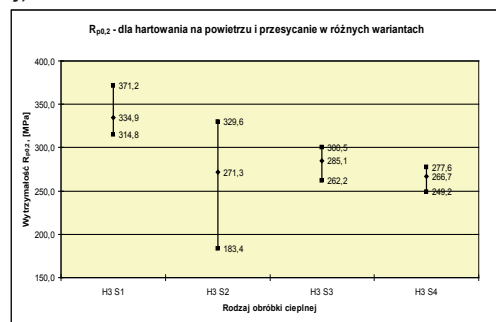
h)



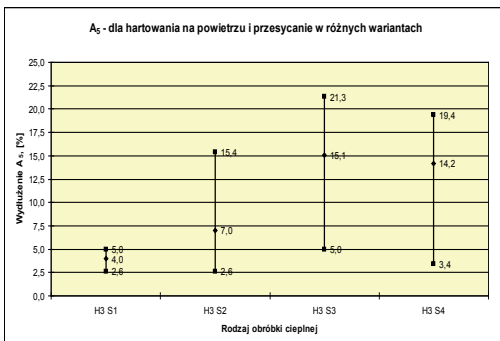
i)



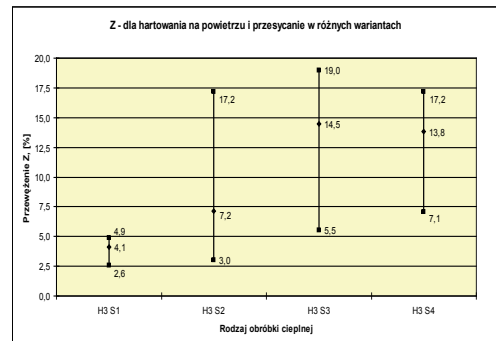
j)



k)



l)



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

Fig. 14. Mechanical and plastic properties 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 <sub>2</sub>	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 doskonale właściwości wytrzymałościowe ( $R_m > 800$  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 ( $R_m = 600\text{--}650$  MPa,  $R_{0,2} = 250\text{--}280$  MPa,  $A = 7\text{--}13\%$ ), 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, 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  $A = 5\%$ .

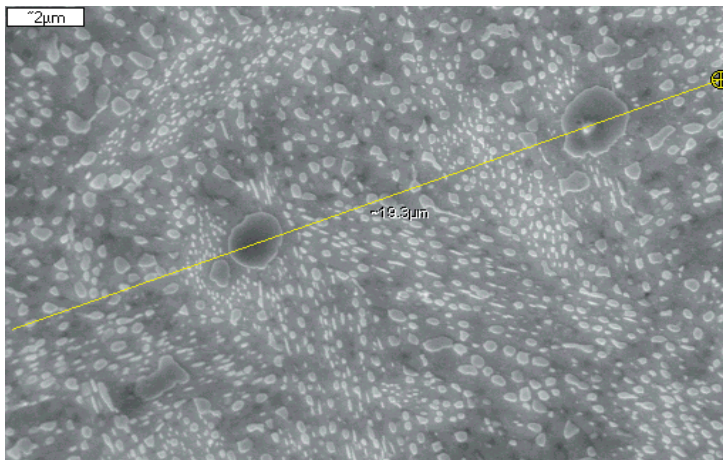
Również badania Sadayappana [6] dla stopu CuAl10,9 po podobnej obróbce cieplnej pozwoliły na uzyskanie  $R_m = 729$  MPa,  $R_{0,5} = 432$  MPa i  $A = 2,9\%$ .

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 napyłarką 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.

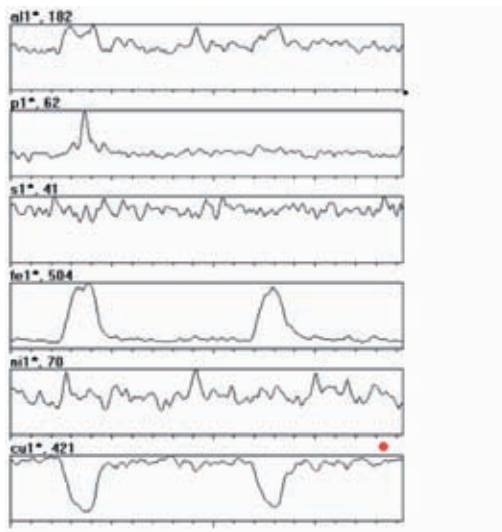
Badania mikrostruktury na mikroskopie przeprowadzono przy powiększeniach 50x, 500x, 1000x i 1500x, na zgładach nietrawionych lub trawionych odczynnikami Klemm III wg Atlasu: E. Weck, E. Leister); stosowano mikroskop A X10 OBSERVER Z1m.



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  $\beta'$  (doprowadzonej do temperatury otoczenia). W wydzieleniach fazy K występują niewielkie stężenia fosforu i siarki, a w stopie modyfikowanym wapniem - również wapnia.

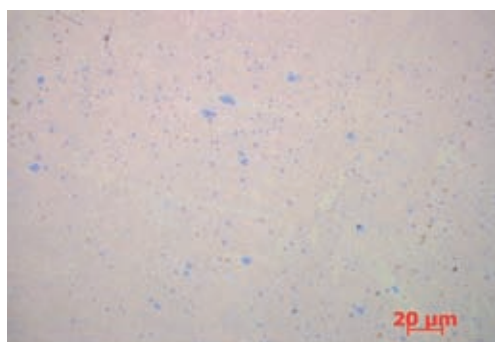


Rys. 16. Rozkład wybranych pierwiastków wzdłuż linii rysunku 15

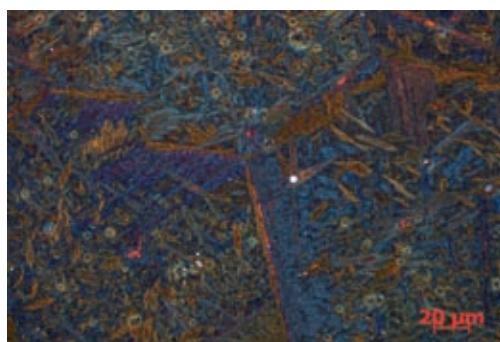
Fig. 16. Distribution of selected elements along the line in Fig. 15

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 zglądów nietrawionych i trawionych.

a)



b)



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

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

## 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 ( $\Delta V \neq 0$  i  $\Delta S \neq 0$ ) lub ciepła czyli zmian entalpii ( $\Delta H \neq 0$ ). 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 ( $\Delta L$ ) i względnych zmian wymiarowych ( $\Delta L/L$ ) 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:

$$dV = \alpha V dT \approx \alpha V_0 dT \text{ oraz}$$

$$dL = \beta L dT \approx \beta L_0 dT$$

gdzie:

$V_0(L_0)$  - początkowa objętość (długość) próbki w temperaturze otoczenia (pokojo-  
wej),  $T = T_0$ ,

$\alpha$  - objętościowy współczynnik rozszerzalności cieplnej,

$\beta$  - liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej.

Średnie (techniczne) współczynniki rozszerzalności cieplnej  $\alpha_m$  ( $\beta_m$ ) można określić wzorami:

$$\Delta V = \alpha_m V_0 \Delta T$$

$$\Delta L = \beta_m L_0 \Delta T,$$

gdzie:

$$\Delta T = T - T_0$$

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

Przed rozpoczęciem pomiarów w badaniach dylatometrycznych przeprowadzono kalibrację 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.

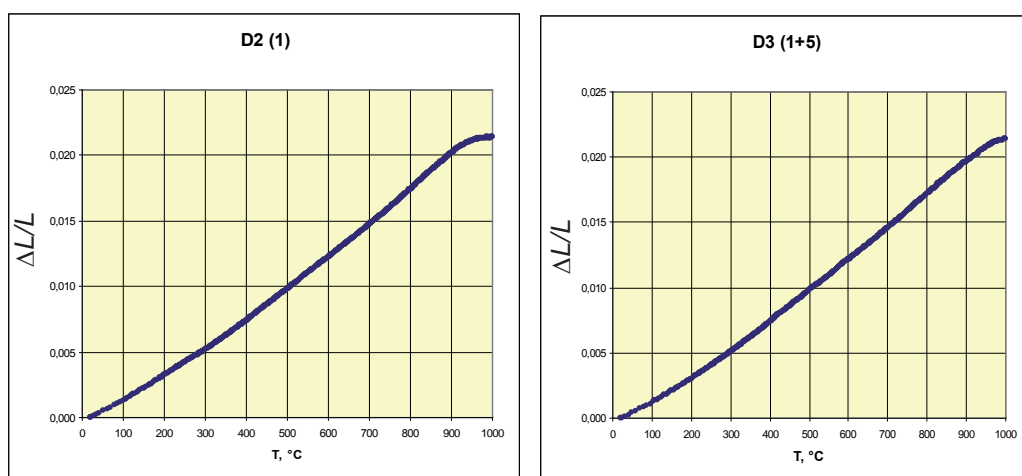
W badaniach wykorzystano próbki z wytopów A, B, C i D po obróbce cieplnej polegającej na hartowaniu (przesycaniu) - obróbka nr 1 (rys. 6) oraz hartowaniu i starzeniu - obróbka nr 5.

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 ( $\dot{q} = 10 \text{ K/min}$ ) w zakresie temperatur otoczenia do temperatury około 1000°C, w atmosferze argonu (ochronnej).

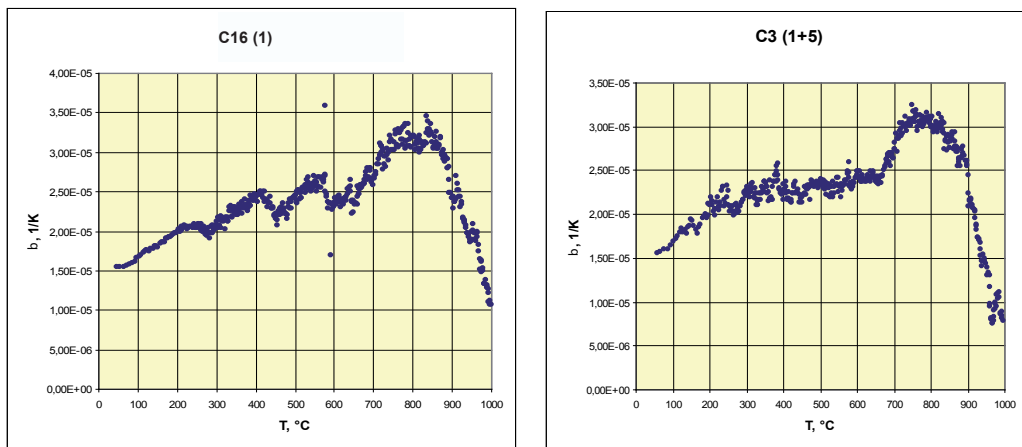
Mierzone wartości temperatury i rozszerzenia (dylatacji) były rejestrowane przez stację zbierania danych Linseis Data Acquisition System L8500 i oprogramowanie UNIERF tej firmy.

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  $\Delta L/L$ ) próbek stopu D po hartowaniu i starzeniu w temperaturze 700°C

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



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

Fig. 19. Dilatograms (coefficient of linear expansion  $\beta$ ) 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  $c_p$  i zmian entalpii  $\Delta H$ ; oprzyrządowanie umożliwia w pełni automatyczne zbieranie i opracowanie danych pomiarowych oraz kalibrację temperaturową i kalorymetryczną.

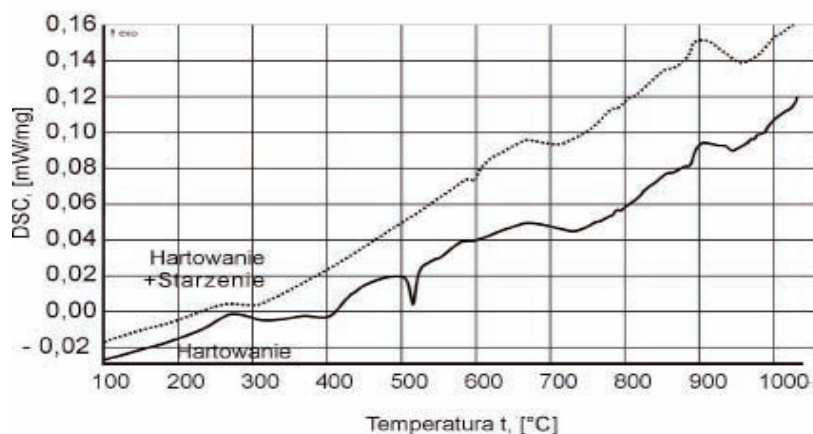
Efekt cieplny (zmiana entalpii)  $\Delta H = K \cdot \text{PolePiku DSC}$ ; stała proporcjonalności  $K$  wyznaczona jest na podstawie kalibracji, która może dotyczyć wzorcowania strumienia cieplnego (z wykorzystaniem wzorców w znanej zależności pojemności cieplnej od temperatury) lub może odnosić się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

W prowadzonych badaniach do kalibracji DSC 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 kalorymetryczne

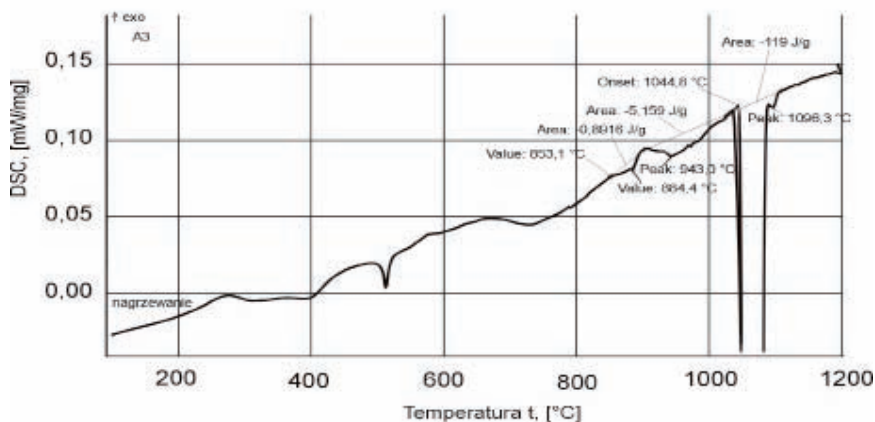
W celu weryfikacji wyników badań dylatometrycznych wykonano pomiar metodą kalorymetryczną (DSC). Pomiar wykonano w warunkach porównywalnych z wybranymi dla badań dylatometrycznych, przy szybkości nagrzewania (schładzania) 10 K/min, w przedziale temperatur od otoczenia do 1200°C (pozwala to na stopienie 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

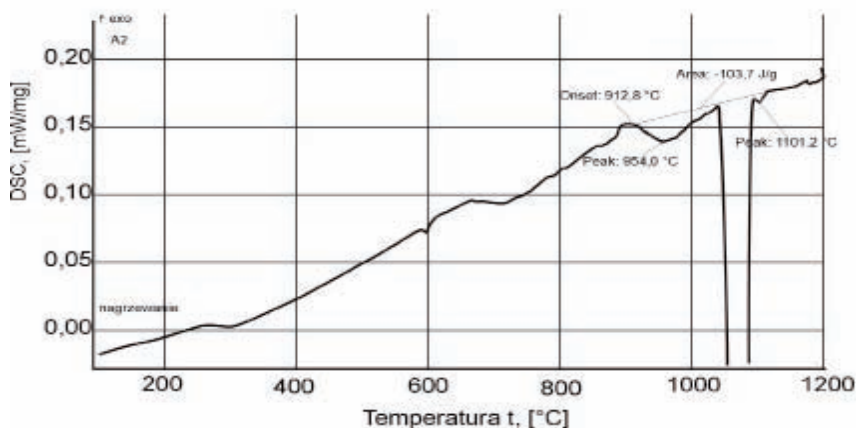
Fig. 20. DSC curves compared for material A after quenching and ageing at 700°C

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 przesyconej i starzonej, gdzie za linię bazową przyjęto krzywą DSC dla przesycania (rys. 21 i 22).



Rys. 21. Krzywa DSC dla próbki A3 po hartowaniu

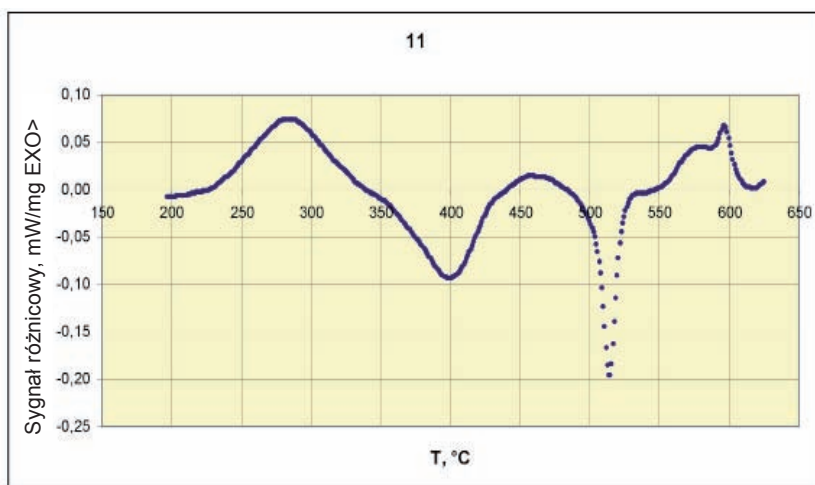
Fig. 21. DSC curve for A3 specimen after quenching



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.



Rys. 23. Zmodyfikowana krzywa DSC stopu A po odjęciu tła, krzywej DSC po hartowaniu i starzeniu

Fig. 23. Adjusted DSC curve for alloy A after subtraction of background from the DSC curve of specimen after quenching and ageing

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

1. Obróbka cieplna polegająca na przesycaaniu (hartowaniu) oraz przesycaaniu 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  $700^\circ\text{C}$  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 ( $700^\circ\text{C}$ ); przy starzeniu w temperaturze  $500^\circ\text{C}$  efekty są gorsze.
4. Struktura według wykresu równowagi fazowej układu Cu-Al, skorygowanego ekwiwalentnymi zawartościami żelaza i niklu (rys. 1), odpowiada strukturze  $\beta' + \beta_1' + \alpha_2$ , a więc fazom roztworów stałych  $\beta'$  i  $\alpha_2$  (wydzielanej wtórnie) oraz martenzytycznej  $\beta_1'$ . W stanach nierównowagowych występuje możliwość obecności faz  $\alpha + \alpha_2$  lub tylko martenzytyczna  $\beta_1'$ ; występują również fazy  $\gamma'$  lub  $\gamma_2$ , 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  $\beta$  i  $\beta'$  i niedopuszczenie lub wyraźne ograniczenie rozpadu eutektoidalnego i pojawienia się faz  $\gamma_1$  lub  $\gamma_2$ .
5. Nie ma istotnych różnic w dyfraktogramach stopów niemodyfikowanych i modyfikowanych (Ca, K lub B).
6. Przebieg funkcji  $\beta = f(T)$  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  $\beta \rightarrow \gamma_2 + \alpha_2$  dla wykresu równowagi fazowej wg Raynora [15] ma miejsce w temperaturze  $565^\circ\text{C}$ , a dla wykresu skorygowanego  $\beta(\beta_i) \rightarrow \beta' + \alpha_2$  w temperaturze około  $360^\circ\text{C}$ ; w tych temperaturach nie ma istotnych zmian na krzywych DSC próbki hartowanej oraz hartowanej i starzonej. Występują natomiast sygnalizowane piki w temperaturze około  $950^\circ\text{C}$  (wyraźny) i około  $1000^\circ\text{C}$  (śladowy) związane raczej z przemianą eutektyczną. Dla DSC próbki tylko hartowanej występuje również pik w temperaturze około  $510^\circ\text{C}$  (rys. 21). Natomiast na zmodyfikowanej krzywej DSC z próbki A hartowanej, starzonej i obejmującej zmiany w zakresie temperatur  $200\text{--}600^\circ\text{C}$  (rys. 23) występują istotne zmiany sygnału różnicowego (mW/mg) w temperaturach około  $260$ ,  $400$ ,  $460$ ,  $520$  i  $600^\circ\text{C}$ .
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”.

## Literatura

1. Wpływ obróbki cieplnej typu betatyzacji na strukturę i właściwości brązu alumiowego 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 alumiowe, 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'Aujourd'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 Handbook, 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 Białobrzęski*