

ZASTOSOWANIE METODY ATD DO OCENY STRUKTURY BEZOŁOWIOWYCH MOSIĄDZÓW WIELOSKŁADNIKOWYCH

M. KONDRACKI¹, J. GAWROŃSKI², J. SZAJNAR³

Zakład Odlewnictwa, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych,
Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska
ul. Towarowa 7, 44-100 Gliwice

STRESZCZENIE

W artykule przedstawiono wybrane wyniki badań dotyczących oceny mikrostruktury na podstawie punktów charakterystycznych krzywych stygnięcia i krystalizacji. Szczególną uwagę poświęcono możliwości określenia ilości fazy β' oraz wydzieleni twardej. Wyniki analizy termicznej i derywacyjnej oraz analizy ilościowej składników struktury pozwoliły określić zależności ułatwiające sterowanie jakością stopu.

Keywords: Cu alloys, non-leaded brasses, TDA method

1. WPROWADZENIE

Spośród stopów odlewniczych miedzi z cynkiem najczęściej stosowany jest stop o składzie CuZn3Pb2 tradycyjnie nazywany mosiądzem ołowiowym MO59. W jego strukturze można wyróżnić trzy podstawowe składniki: fazę α będącą roztworem stałym cynku w miedzi, fazę β - roztwór na bazie związku międzymetalicznego CuZn oraz wydzielenia Pb. Sporadycznie w strukturze pojawia się czwarty składnik struktury – wydzielenia twarde będące międzymetalicznymi fazami złożonymi lub wydzieleniami fazy CuZn γ .

Wszystkie powstające w trakcie krystalizacji fazy zakłócają proces oddawania ciepła przez odlew. Poprzez rejestracje zmian temperatury i jej pierwszej pochodnej po

¹ dr inż. marcin.kondracki@polsl.pl

² prof. dr inż.

³ dr hab. inż., Prof. Pol. Śl.

czasie w trakcie stygnięcia stopu można ocenić niektóre własności stopu oraz rodzaj powstającej mikrostruktury. Jest to podstawa analizy termicznej i derywacyjnej. Metoda ATD była początkowo wprowadzana do kontroli procesu krzepnięcia i krystalizacji żeliw, obecnie jest stosowana dla większości stopów odlewniczych.

Jak podano powyżej wszystkie pojawiające się fazy powodują powstanie efektów cieplnych na krzywych stygnięcia. Krystalizacja armaturowych stopów CuZnPb zawierających około 40% Zn i 2% Pb obejmuje cztery główne efekty cieplne powiązane z następującymi zmianami: krzepnięcie, przemiana $\beta \rightarrow \alpha + \beta$, przemiana $\beta \rightarrow \beta'$ i krzepnięcie Pb. Wszystkie wymienione efekty cieplne mogą być zarejestrowane przy pomocy analizy termicznej i derywacyjnej a parametry punktów charakterystycznych (temperatura, czas i wartość pochodnej po czasie w punktach charakterystycznych krzywych stygnięcia i krystalizacji zarejestrowanych w ATD) mogą być użyte do kontroli jakości stopu.

2. BADANIA

Przedstawione w artykule badania stanowią część programu badawczego mającego na celu określenie wzajemnych oddziaływań pomiędzy dodatkami stopowymi wprowadzanymi do odlewniczych stopów CuZn oraz ich wpływu na własności i strukturę stopu. Prezentowane wyniki dotyczą grupy pierwiastków odpowiedzialnych za powstawanie wydzielen twardych, to jest dodatków Fe, Si, Al i P.

Zaprojektowano eksperyment aktywny, w którym zmienną był udział wymienionych pierwiastków, specjalnie dostosowany do zbadania synergicznego wpływu dodatków na strukturę i własności stopu. Całkowity eksperyment składał się z 14 wytopów o zmiennym składzie chemicznym, w których zawartość wprowadzonych dodatków nie przekraczała ich ilości przewidzianych normą PN.

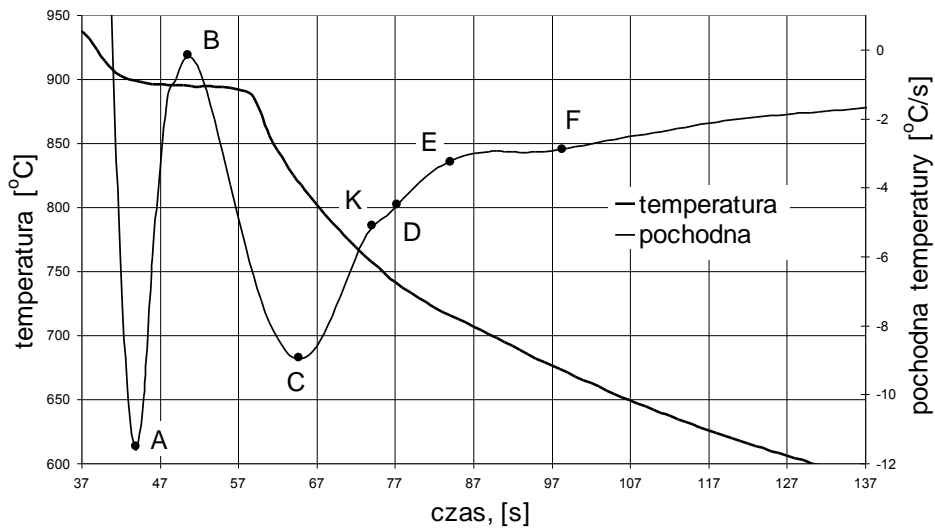
Stop przygotowywany był ze składników czystych (Cu, Zn) i stopów wstępnych (CuFe, CuSi, CuAl i CuP) w piecu indukcyjnym zgodnie ze sztuką odlewniczą. Warunki termofizyczne dla wszystkich wytopów utrzymywane były na stałym poziomie. Stop odlewano do form metalowych podgrzanych do temperatury 300°C. Metodę odlewania dobrano tak ze względu na warunki przemysłowe stosowania armaturowych stopów CuZn (stos. na odlewy kokilowe).

Po wykonaniu odlewów pobierano próbkę do analizy mikrostruktury obejmującej analizę ilościową i jakościową składników struktury oraz badanie składu chemicznego. Wyniki badań posłużyły następnie do kompleksowej analizy statystycznej.

3. WYNIKI

3.1. Analiza termiczna i derywacyjna

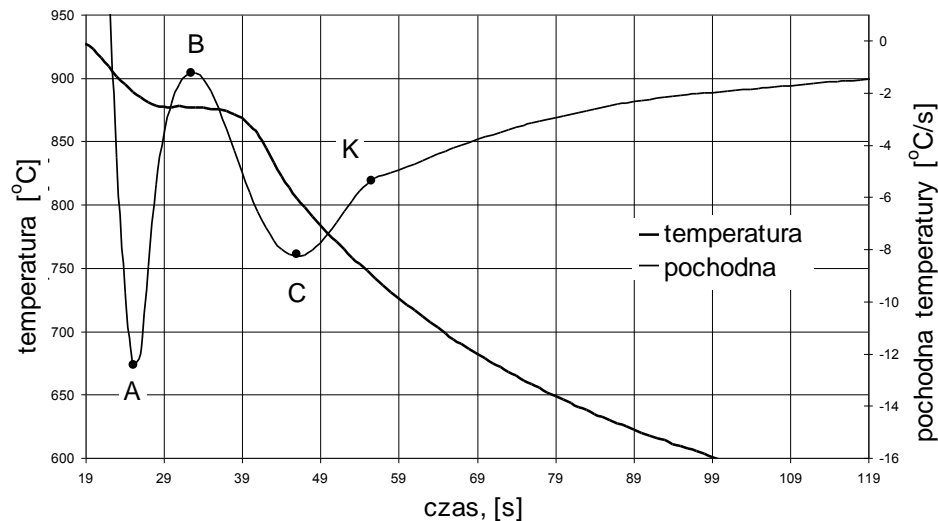
Na rysunku 1 pokazano krzywe stygnięcia i krystalizacji dla armaturowego stopu miedzi z cynkiem. Punkty charakterystyczne w początkowym stadium krystalizacji oznaczono kolejnymi literami.



Rys. 1. Krzywe stygnięcia i krystalizacji dla stopu CuZn o strukturze dwufazowej $\alpha + \beta'$, kolejnymi literami oznaczono punkty charakterystyczne na krzywej krystalizacji

Fig. 1. Cooling and crystallization curves for CuZn alloy with two-phase structure ($\alpha + \beta'$), letters indicate characteristic points

Fizyczna interpretacja poszczególnych punktów jest następująca: A – początek krzepnięcia odlewu, B – maksymalny efekt cieplny krzepnięcia odlewu (utożsamiany ze stabilnym punktem likwidus dla danego stopu), C – koniec krzepnięcia odlewu, D – początek przemiany $\beta \rightarrow \alpha + \beta$, E – maksymalny efekt cieplny przemiany $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ (stabilna temperatura przemiany $\beta \rightarrow \alpha + \beta$), F – koniec przemiany $\beta \rightarrow \alpha + \beta$. Na rysunkach oznaczono również punkt K, w którym następuje wyraźna zmiana prędkości stygnięcia. Sens fizyczny tego punktu nie został jeszcze precyzyjnie określony. Kiedy skład chemiczny stopu oraz warunki termofizyczne w jakich zachodzi krystalizacja stopu są odpowiednie dla jednofazowej osnowy stopu, krzywe ATD nieco zmieniają swój kształt (brak punktów charakterystycznych D, E, F, rysunek 2).



Rys. 2. Krzywe stygnięcia i krystalizacji dla stopu CuZn o strukturze jednofazowej β' , kolejnymi literami oznaczono punkty charakterystyczne na krzywej krystalizacji

Fig. 2. Cooling and crystallization curves for CuZn alloy with one-phase structure (β'), letters indicate characteristic points

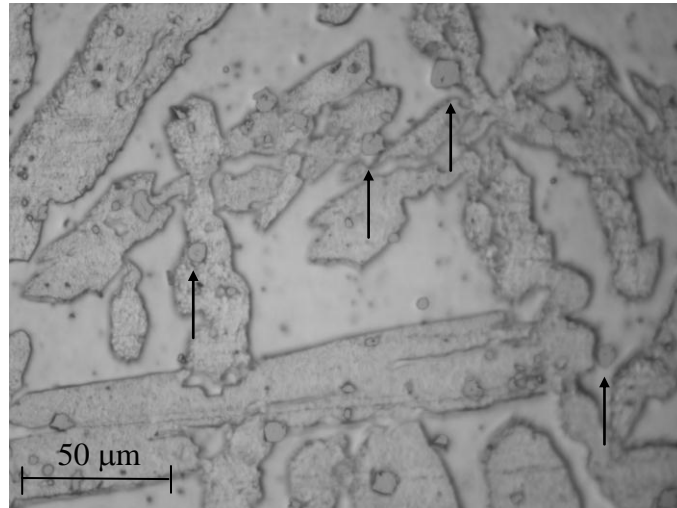
3.2. Mikrostruktura

Na rysunku 3 pokazano strukturę stopu CuZn zawierającą trzy fazy a, b' oraz wydzielania twarde. W kilku wytopach zarejestrowano również strukturę dwufazową składającą się z fazy b' oraz wydzielen twardych.

3.3. Mikroanaliza rentgenowska

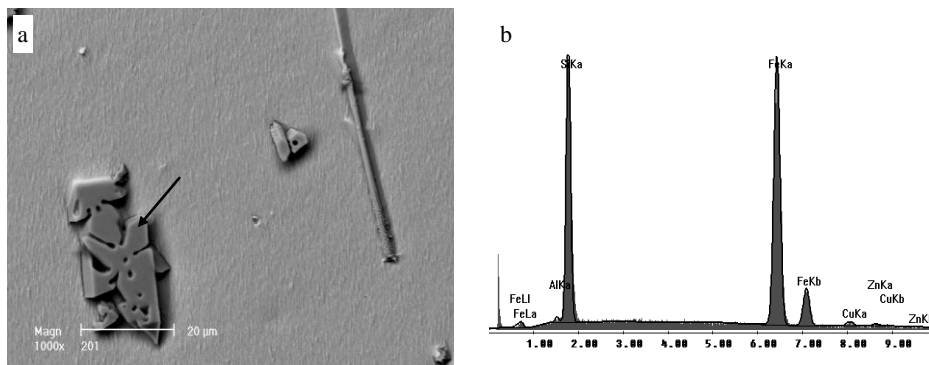
W celu określenia składu wydzielen twardych przeprowadzono mikroanalizę rentgenowską przy pomocy mikroskopu skaningowego dla wybranych wytopów. Analiza ta wykazała, że wydzielania te to głównie fazy międzymetaliczne Fe_xSi_y , oraz $CuZn\gamma$. Wyniki analizy dla takich wydzielen przedstawiają rysunek 4.

Wprowadzenie fosforu spowodowało powstanie oprócz wymienionych wydzielen fazy twardej o bardziej złożonym składzie i morfologii. Wydzielenia te zawierały związki AlP, FeSi oraz tlenki Al, P i Si. Występowanie takich faz stwierdzono również w odpowiednich stopach (np. Al-P, Al-Si-P) [12].



Rys. 3. Mikrostruktura armaturowego stopu CuZn zawierającego liczne wydzielania twarde (wskazane strzałkami); na tle jasnej fazy β' ciemniejsze wydzielania fazy α i wydzielania twarde, trawiono HNO_3

Fig. 3. Brass microstructure containing numerous hard inclusions (pointed by arrows); on the light β' background the darker α phase and the hard inclusions, HNO_3 etched



Rys. 4. Analiza rentgenograficzna wydzieleń twardych; a) pole pomiarowe, b) analiza punktowa wydzielienia wskazanego strzałką (udział % mas.: 71.15 Fe, 25.35 Si, 1.72 Cu, 1.17 Zn, 0.60 Al)

Fig. 4. Roentgenographic analysis of hard inclusions; a) measuring field, b) point analysis of the inclusion pointed by arrow (% mas. content: 71.15 Fe, 25.35 Si, 1.72 Cu, 1.17 Zn, 0.60 Al)

3.4. Analiza statystyczna

Uzyskane w badaniach wyniki posłużyły do stworzenia modelu statystycznego zależności pomiędzy parametrami punktów charakterystycznych z analizy termicznej i derywacyjnej a udziałami ilościowymi poszczególnych faz.

W analizie statystycznej posłużono się metodą regresji krokowej. Poniżej przedstawiono niektóre z uzyskanych modeli oraz odpowiadające im parametry statystyczne.

- Udział twardych wydzielen w funkcji parametrów charakterystycznych

$$TW = 3,379K_K - 2,884K_B + 0,154(T_D - T_F) + 0,309K_C - 0,178t_K + 0,066t_C + 25,68 \quad (1)$$

gdzie: TW – udział twardych wydzielen wyrażony w [%], T_x – temperatura w punkcie charakterystycznym X [°C], t_x – czas w punkcie charakterystycznym X [s] (liczony od $t_A = 0$), K_x – wartość pochodnej temperatury po czasie w punkcie charakterystycznym X [°C/s]

współczynnik korelacji $R = 0,99$, $R^2 = 0,99$

test F = 4228E3

poziom istotności $p = 0,00037$

błąd std. równania 0,00134 [%]

$$TW = 5,398K_K - 4,076K_B - 0,945K_F - 6,994K_D + 7,481K_E - 0,207K_A + 28,566 \quad (2)$$

gdzie: TW – udział twardych wydzielen wyrażony w [%], K_x – wartość pochodnej temperatury po czasie w punkcie charakterystycznym X [°C/s]

współczynnik korelacji $R = 0,99$, $R^2 = 0,99$

test F = 355,34

poziom istotności $p = 0,04059$

błąd std. równania 0,146 [%]

- Udział fazy β' w funkcji parametrów charakterystycznych

$$B = 0,619(T_A - T_C) + 10,624K_B - 0,926K_C + 2,877K_A - 0,419K_F - 0,028(t_D - t_C) - 6,538 \quad (3)$$

gdzie: B – udział fazy β' wyrażony w [%], T_x – temperatura w punkcie charakterystycznym X [°C], t_x – czas w punkcie charakterystycznym X [s] (liczony od $t_A = 0$), K_x – wartość pochodnej temperatury po czasie w punkcie charakterystycznym X [°C/s]

współczynnik korelacji $R = 0,99$, $R^2 = 0,99$
 test $F = 1246E3$
 poziom istotności $p = 0,00069$
 błąd std. równania $0,00314$ [%]

$$B = 5,796t_c - 0,125t_K + 4,316(t_F - t_D) - 1,024t_F - 86,996 \quad (4)$$

gdzie: B – udział fazy β' wyrażony w [%], t_x – czas w punkcie charakterystycznym X [s]
 (liczony od $t_A = 0$)

współczynnik korelacji $R = 0,95$, $R^2 = 0,91$
 test $F = 7,86$
 poziom istotności $p = 0,06$
 błąd std. równania $5,12$ [%]

4. PODSUMOWANIE

Przedstawione równania pokazują, że pomiędzy udziałem poszczególnych faz a parametrami istnieją ściśle zależności. Stop o zwiększonej ilości fazy β wykazuje niższe wartości temperatury w punkcie A oraz szerszy zakres temperatur krzepnięcia ($T_A - T_C$). Mniejszy jest w tym przypadku również efekt zakres temperatur ($T_D - T_F$) przemiany $\beta \rightarrow \alpha + \beta$. Zmieniają się również parametry czasowe punktów charakterystycznych i wartości pochodnej, szczególnie w zakresie krzepnięcia (punkty A, B, C).

W zakresie diagnozowania udziału i występowania wydzielen twardych w strukturze stopu należy stwierdzić, że wpływ tych wydzielen na przebieg krzywych ATD jest mniejszy a przez to większa jest niepewność oszacowania ich udziału na podstawie opracowanych równań. Niemniej jednak, opracowane modele matematyczne oraz wcześniejsze badania w zakresie wpływu wydzielen na proces krystalizacji [4] wykazały, że przyspieszają one proces krzepnięcia przenosząc punkt A do wyższych zakresów temperatury, powodują rozszerzenie zakresu temperatury przemiany ($T_D - T_F$) oraz obniżenie temperatury w punkcie B. Wskazuje to na zarodkotwórcze działanie tych wydzielen oraz ich oczyszczającą rolę – wiążąc takie zanieczyszczenia jak Al i Si przesuwają zakres występowania fazy α do wyższych zawartości Zn.

Niniejsze badania pokazały, że analiza termiczna i derywacyjna może być zastosowana do kontroli jakości odlewniczych stopów miedzi z cynkiem. Za jej pomocą można w krótkim czasie określić, już w fazie przygotowania stopu rodzaj jego struktury (obecność odpowiednich punktów charakterystycznych) jak i udziały odpowiednich faz.

LITERATURA

- [1] M. Kondracki, J. Gawroński, J. Szajnar, R. Grzelczak, K. Podsiadło: *Badanie procesu krystalizacji mosiądzu ołowiowego MO59 przy pomocy ATD*, Archiwum Odlewnictwa, PAN Katowice 2002
- [2] M. Kondracki, Praca doktorska, Politechnika Śląska, Gliwice 2006
- [3] F. Romankiewicz, W. Reif, *Badanie faz międzymetalicznych w mosiądzach ołowiowych*, ATMiA vol. 21 nr 1, KBM PAN, Poznań 2001
- [4] M. Kondracki, J. Szajnar, *Improvement of modification process of some copper alloys*, Slevarenstvi 9/2004, Brno 2004
- [5] praca zbiorowa, *Development of lead free copper alloy castings: mechanical properties, castability and machinability*, World Foundry Congress, 2004 Istambul
- [6] C. Adamski, Z. Bonderek, T. Piwowarczyk, *Mikrostruktury odlewniczych stopów miedzi i cynku*, Śląsk, Katowice 1972
- [7] M. Kondracki, J. Gawroński, J. Szajnar, *The alloy additions influence on technological properties of fixture brasses*, AMME 2003, Gliwice-Zakopane 2003
- [8] F. Romankiewicz, *Krzepnięcie miedzi i jej stopów*, KNMPAN, Zielona Góra 1995
- [9] M. Kondracki, J. Szajnar, *Przydatność żelaza w procesie modyfikacji czystej miedzi*, Archiwum Odlewnictwa, rocznik 4, nr 14, Katowice 2004
- [10] M. Kucharski, S. Rządkosz: *Intensywność oddziaływania modyfikatorów dla mosiądzu ołowiowego MO59*, X Sympozjum Naukowe z Okazji Dnia Odlewnika, ITiMO, AGH, Kraków 1984
- [11] R. Manheim, W. Reif, G. Weber: *Untersuchung der Kornfeinung von Kupfer-Zinn-Legierungen mit Zirconium und/oder Eisen, sowie ihres Einflusses auf die mechanischen Eigenschaften*, Giessereiforschung 40, 1988
- [12] M. Hansen, K. Anderko, *Constitution of binary alloys*, McGraw-HillBook Co, New York 1958

TDA METHOD APPLICATION FOR STRUCTURE EVALUATION OF NON-LEADED FIXTURE BRASSES

SUMMARY

In this work selected results concerned with structure evaluation with use of TDA method were presented. Special attention were put on β' phase and intermetallic phases quantity observation. Obtained results enabled relation determination between phases quantity and characteristic points of TDA points.

Recenzował: prof. zw. dr hab. inż. Stanisław Pietrowski