

PRACA
DOKTORSKA

ROMAN MIKULSKI

POLITECHNIKA SLASKA

WYDZIAŁ METALURGII I INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ

PRACA DOKTORSKA

TOMASZ MIKUSZEWSKI

TEMAT:

UTWARDZANY WYDZIELENIOWO STOP MIEDZI NIE ZAWIERAJACY
BERYLU PRZEZNACZONY NA ODLEWANE NARZEDZIA DO
ZGRZEWANIA OPOROWEGO

PROMOTOR PRACY:

Prof. dr hab.inż. ADAM GIEREK

KATOWICE 1991

POLITECHNIKA SŁASKA

BIBLIOTEKA I KASOWNIA

PRACA DOKTORSKA

WYDZIAŁ INŻYNIERII

669.35'24'782'26 : 669.018] (043)



R-2856

RD 21/91

SPIS TRESCI

	Str.
WSTĘP	3
1. ANALIZA LITERATUROWA	4
1.1. Zasady doboru składu chemicznego stopów na narzędzia do zgrzewania oporowego	4
1.2. Technologia otrzymywania i obróbki stopów na narzędzia do zgrzewania oporowego	8
1.2.1. Wytapianie i odlewanie	8
1.2.2. Obróbka cieplna	12
1.3. Struktura stopu CuNiSiCr	15
1.4. Właściwości stopu CuNiSiCr	17
1.5. Zastosowanie stopu CuNiSiCr	21
1.6. Podsumowanie	22
2. BADANIA WŁASNE	27
2.1. Cel i zakres pracy	27
2.2. Program badań	28
2.3. Metodyka badań	31
2.4. Wyniki badań	33
2.4.1. Wpływ materiału tygla na strukturę i właściwości stopu CuNiSiCr	33
2.4.2. Kinetyka rozpuszczania chromu w roztworach ciekłych Cu-Ni i Cu-Si	40
2.4.3. Obróbka cieplna odlewniczego stopu CuNiSiCr.....	43
2.4.3.1. Dobór warunków przesycania	43
2.4.3.2. Ustalenie liczby etapów procesu starzenia	49
2.4.4. Analiza fazowa stopu CuNiSiCr	52
2.4.5. Wpływ dodatków stopowych na właściwości stopu CuNiSiCr	53
2.4.6. Zależność procesu krystalizacji i właściwości fizyczno-mechanicznych stopu CuNiSiCr od szybkości stygnięcia w formie odlewniczej	64
2.4.7. Wpływ mikrododatków boru, cyrkonu, magnezu i tytanu na proces krystalizacji, strukturę i właściwości fizyczno-mechaniczne stopu CuNiSiCr...	70
2.4.8. Ocena efektów programowanej obróbki termiczno- czasowej (POT-C) badanego stopu CuNiSiCr w stanie ciekłym	78
2.4.9. Określenie wybranych właściwości odlewniczych	83
2.3.10. Ocena przydatności elektrod odlanych ze stopu CuNiSiCr do zgrzewania punktowego blach karoseryjnych	86
2.4.11. Opracowanie technologii odlewania oraz wykona- nie zgrzewadeł kleszczowych do zgrzewania punktowego blach karoseryjnych	96
3. OMOWIENIE WYNIKÓW BADAŃ	100
4. WNIOSKI	105
LITERATURA	107

WSTĘP

Wzrost zainteresowania odlewniczymi stopami miedzi o wysokiej twardości i przewodności elektrycznej właściwej wynika głównie ze wzrastającego ich wykorzystania w rozwijającym się przemyśle motoryzacyjnym.

Realizowany obecnie w kraju program inwestycyjny, związany z produkcją samochodów z blach ocynkowanych, powoduje m.in. zwiększenie popytu na narzędzia wykonane ze stopów miedzi, służące do zgrzewania oporowego elementów karoserii. Mimo rodzimego charakteru surowca narzędzia te, a także półwyroby wykorzystywane do ich produkcji, pochodzą przede wszystkim z importu. Dotyczy to szczególnie trzonów elektrodowych oraz zgrzewadeł kleszczowych i pistoletowych, odlewanych z utwardzanych wydzieleniowo stopów miedzi z berylem i kobaltem lub berylem i niklem. Ze względu na toksyczność berylu powstała potrzeba opracowania i kompleksowego przebadania nowego tworzywa odlewniczego nie zawierającego tego pierwiastka, charakteryzującego się zbliżonym zespołem właściwości fizyczno-mechanicznych. W wyniku przeprowadzonych analiz uznano, że materiałem spełniającym założone wymagania powinien okazać się stop miedzi CuNiSiCr, zawierający jako główne dodatki stopowe nikiel, krzem i chrom. Opracowanie technologii wytapiania, odlewania i obróbki cieplnej stopu CuNiSiCr, a także wykonywania z niego narzędzi do zgrzewania oporowego elementów karoserii wymagało przeprowadzenia obszernych badań i analiz. Dotyczyły one procesów zachodzących zarówno w ciekłym metalu, jak i po jego skryształizowaniu, w tym m.in. kształtowania się struktury pierwotnej stopu oraz tworzenia się i rozpadu roztworów przesyconych na osnowie miedzi. Równocześnie podjęto prace mające na celu udoskonalenie metodyki badawczej, poprzez przystosowanie systemu komputerowej rejestracji i analizy pomiaru "SKRAP", opracowanego w Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej, do badań procesów krzepnięcia metali i stopów oraz wykonanie stanowiska do badania procesów wydzielenia faz dyspersyjnych z przesyconej osnowy, metodą rejestracji zmian oporu elektrycznego w funkcji temperatury.

Szeroki zakres tematyczny pracy spowodował, że niektóre badania potraktowano w sposób uproszczony, przedstawiając w ich wyniku skutki zjawisk i procesów bez wnikania w ich przyczyny. Sformułowano również hipotezy tłumaczące wprawdzie zależności stwierdzone w czasie badań struktury i właściwości stopu CuNiSiCr, lecz wymagające weryfikacji teoretycznej i doświadczalnej. W powyższy sposób potraktowano te zagadnienia, których szczegółowa analiza wykracza poza ramy niniejszej pracy i wymaga odrębnego opracowania.

1. ANALIZA LITERATUROWA

1.1. Zasady doboru składu chemicznego stopów na narzędzia do zgrzewania oporowego

Pierwszym materiałem wykorzystywanym do produkcji elektrod do zgrzewania oporowego była miedź [1]. Spośród metali nieszlachetnych charakteryzuje się ona bowiem najwyższą przewodnością cieplną, która w temperaturze 20°C wynosi 393,559 W/mK oraz najwyższą przewodnością elektryczną właściwą - 59,7 MS/m [2].

Podstawową wadą miedzi są stosunkowo niskie właściwości mechaniczne. W zakresie temperatur 20+700°C twardość miedzi zmienia się od 50 HV do 9 HV, a wytrzymałość na rozciąganie - od 220 MPa do 30 MPa. Właściwości plastyczne są przy tym wysokie i w tym samym przedziale temperatury wydłużenie A_{10} wynosi 45+71 %, a przewężenie Z - 90+100% [1].

Charakterystyczną cechą miedzi jest spadek jej właściwości plastycznych w zakresie 200+700°C, którego przyczyn nie udało się dotychczas wyjaśnić [3]. Właściwości mechaniczne czystej miedzi można podwyższyć poprzez odkształcenie plastyczne na zimno; miedź M1E po walcowaniu na zimno osiąga $R_m=400$ MPa, $R_{0,2}=380$ MPa, HB=115 i $A_{10}=4\%$ [2]. Jednak w trakcie procesu zgrzewania robocza powierzchnia elektrod nagrzewa się do temperatury 500+800°C [4], co powoduje szybki spadek właściwości mechanicznych odkształconej miedzi na skutek rekrytalizacji.

Efektywną metodą uzyskania materiału na elektrody do zgrzewania oporowego o wysokich właściwościach użytkowych jest wprowadzenie do miedzi takich dodatków stopowych, które podwyższając właściwości mechaniczne powstałego w ten sposób stopu, powodowałyby jednocześnie możliwie minimalne obniżenie jego właściwości elektrycznych. Kryteria doboru składników stopowych spełniających powyższe założenie oraz analizę ich wpływu na właściwości stopów miedzi przedstawiono w pracach [1,5,6]. Zawarte w nich wnioski można ująć następująco. Wprowadzone do miedzi dodatki stopowe występują w postaci składników roztworu stałego, wydzielen pierwotnych lub wydzielen wtórnych (dyspersyjnych). Wydzieleniami mogą być czyste pierwiastki lub fazy i związki międzymetaliczne. Niezależnie od rodzaju dodatków stopowych i postaci w jakiej występują w osnowie powodują one wzrost właściwości mechanicznych i obniżenie przewodności elektrycznej właściwej materiału.

Wszystkie domieszki oraz pierwiastki stopowe w ilości setnych i tysięcznych procenta podwyższają temperaturę początku rekrytalizacji miedzi [7+9]. Zwiększenie ich zawartości oraz wprowadzenie kilku dodatków stopowych nie tworzących wzajemnie związków (występujących w miedzi w postaci roztworu stałego) nie przyczynia się do dalszego wzrostu tej temperatury.

Najsilniej umacniające roztwór stały pierwiastki (Sn, In, As, Ge, Si) nie

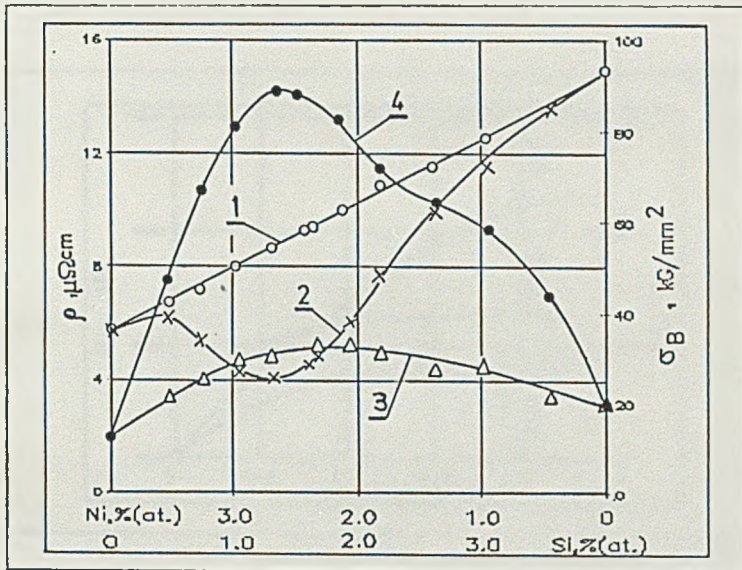
powodują znaczącego wzrostu właściwości mechanicznych [10,11], wywołując przy tym obniżenie właściwości elektrycznych nawet do poziomu równego 30% przewodności elektrycznej czystej miedzi [12,13]. Przyczyny te spowodowały, że stopy na osnowie miedzi o strukturze roztworu stałego nie znalazły szerszego zastosowania jako materiał na elektrody do zgrzewania oporowego.

Stopy utwardzane fazami dyspersyjnymi zawierają składniki, które tworzą z miedzią układy równowagi fazowej, charakteryzujące się rozszerzeniem obszaru roztworu stałego ze wzrostem temperatury. Jest to warunek niezbędny do zatrzymania składnika w roztworze podczas przesycań i wydzielenia go w formie drobnodispersyjnych faz podczas starzenia. Fazami dyspersyjnymi mogą być czyste metale, np. Cr w stopach Cu-Cr i Zr w stopach Cu-Zr oraz związki międzymetaliczne, np. Co_2Si w stopach Cu-Co-Si, NiBe w stopach Cu-Ni-Be, CuBe w stopach Cu-Be, CoBe w stopach Cu-Co-Be oraz Ni_2Si w stopach Cu-Ni-Si. Stopy Cu-Cr-Zr, podobnie jak podwójne stopy Cu-Cr umacniane są cząstkami Cr [14+17], nie zaś jak przypuszczano dawniej fazami Cr_2Zr [18,19].

Im większa jest zmiana rozpuszczalności składnika (pierwiastka lub fazy umacniającej) w miedzi wraz z temperaturą, tym większe są właściwości mechaniczne stopu po obróbce cieplnej. Dla układów Cu-Ni-Si [20], Cu-Co-Si [21], Cu-Co-Be i Cu-Ni-Be [22] przyrost tych właściwości wynosi 250÷350% w porównaniu ze stanem przesyconym. Równocześnie wysoka przewodność cieplna i elektryczna tych stopów określona jest minimalną zawartością pierwiastków stopowych w roztworze stałym. Duża zmiana rozpuszczalności składnika w zakresie "temperatura przesycań + temperatura starzenia" powoduje jednak wzrost skłonności wydzielenia do koagulacji, a tym samym obniżenie żarotrzymałości stopu. Jeśli fazy umacniające nie zawierają atomów osnowy, to procesy dyfuzyjne ulegają znacznemu zwolnieniu, maleje skłonność faz do koagulacji, a tym samym rośnie stabilność termiczna stopu.

W niektórych układach trójskładnikowych, np. Cu-Co-Si i Cu-Ni-Si właściwości zależą nie tylko od sumarycznej zawartości dodatków stopowych, ale również od wzajemnego stosunku ich ilości. Maksymalną twardość i minimalny opór elektryczny wykazują stopy, w których stosunek zawartości kobaltu do krzemu oraz niklu do krzemu odpowiada stosunkowi zawartości tych pierwiastków w fazach Co_2Si i Ni_2Si . Odchylenie od składu stechiometrycznego powoduje wzrost zawartości jednego z pierwiastków w roztworze stałym i tym samym wzrost oporu elektrycznego, co dla stopu Cu-Ni-Si ilustruje rys. 1.

Wprowadzenie do miedzi, oprócz podstawowych pierwiastków stopowych, również dodatkowego pierwiastka w ilości nie przekraczającej zwykle setnych części procenta, często prowadzi do korzystnych zmian struktury i właściwości stopu. Pierwiastek taki może spowodować utworzenie w stopie stabilnych faz umacniających, zmianę składu chemicznego faz dyspersyjnych wydzielających się w procesie starzenia lub utworzenie trwałych kompleksów wakans-atom pierwiastka ("zatrucie" wakansu), czemu towarzyszy zmniejszenie szybkości dyfuzji innych atomów w osnowie oraz opóźnienie procesów wydzielenia i wzrostu faz [39]. Przykładem korzystnego wpływu mikrododatków na strukturę i właściwości fizyczno-mechaniczne miedzi stopowej może być oddziaływanie cyrkonu i tytanu w znanych i szeroko stosowanych w przemyśle



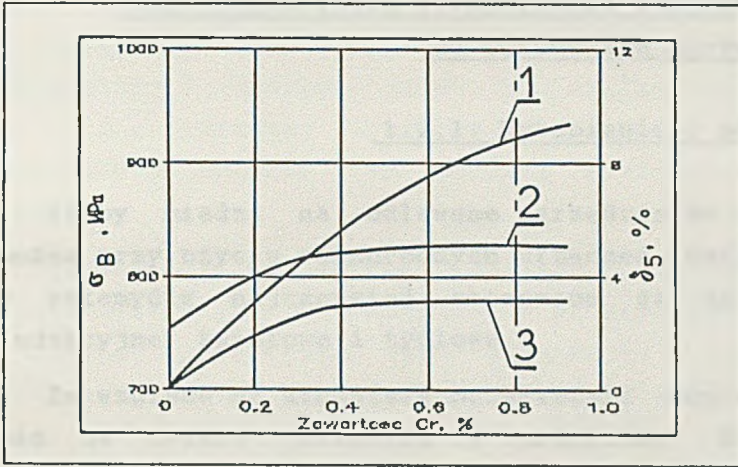
Rys.1. Wpływ skład chemicznego i stosunku zawartości pierwiastków stopowych na właściwości stopów Cu-Ni-Si po przesycaniu (1,3) i po przesycaniu i starzeniu (2,4) [1];
1,2 - opór elektryczny,
3,4 - wytrzymałość na rozciąganie

stopach CuCrZr, CuCrTi, CuNiBeTi i CuCrCdTi. Stwierdzono również dodatni wpływ magnezu na właściwości stopów Cu-Ni-Si-Cr mimo, iż nie wyjaśniono mechanizmu oddziaływania tego pierwiastka [44,45,112].

Wielkość umocnienia w stopach utwardzanych wydzieleniowo zależy m.in. od udziału objętościowego, kształtu i wielkości wydzielających się faz dyspersyjnych, a także od charakteru granicy pomiędzy fazami i osnową. Mechanizm umocnienia fazami dyspersyjnymi stopów miedzi przedstawiono w pracach [23+37].

Produkowane na świecie stopy Cu-Ni-Si, np. BrKN0,5-2 (Cu + 0,3+0,8% Si + 1,2+2,3% Ni) oraz BrKN1-3 (Cu + 0,6+1,1% Si + 2,4+3,4% Ni) [38], mimo korzystnego zespołu właściwości mechanicznych i elektrycznych uzyskiwanych na drodze utwardzania dyspersyjnego, nie znalazły szerokiego zastosowania w praktyce przemysłowej. Przyczyną tego jest przede wszystkim niestabilność wielkości ziarn, których wzrost przy nagrzewaniu powyżej 800°C prowadzi do silnego obniżenia plastyczności po obróbce cieplnej. Stop Cu-Ni-Si zawierający około 3% fazy Ni_2Si charakteryzuje się po utwardzaniu dyspersyjnym wydłużeniem ok. 2% z powodu wydzielania się fazy umacniającej głównie na granicach dużych ziarn. To niekorzystne zjawisko można zlikwidować wprowadzając do miedzi oprócz niklu i krzemu chrom, jako trzeci pierwiastek stopowy. Dodatek chromu zmienia skład fazowy stopu Cu-Ni-Si.

Oprócz roztworu stałego na osnowie miedzi w strukturze stopu Cu-Ni-Si-Cr występują dwie fazy, z których pierwsza- Ni_2Si , wydzielając się w trakcie starzenia zapewnia efekt umocnienia stopu, natomiast druga - Cr_3Si , tworząca się podczas krystalizacji stopu i praktycznie nie rozpuszczająca się w osnowie w czasie wysokotemperaturowej obróbki cieplnej, silnie hamuje rozrost ziarn. Wielkość ziarn w stopie zawierającym 3% fazy Ni_2Si i dodatkowo 0,8% Cr jest prawie o rząd mniejsza niż w stopie nie zawierającym chromu (odpowiednio 15 μm i 120 μm) [39]. W efekcie tego dodatek chromu do stopów Cu-Ni-Si powoduje jednoczesny wzrost zarówno jego właściwości mechanicznych jak i plastycznych. Jak wykazały wyniki badań [39], stopy Cu-Ni-Si-Cr zawierające 0,4+0,9% Cr mają plastyczność 3+6 razy większą w porównaniu ze stopami Cu-Ni-Si zawierającymi tą samą ilość niklu i krzemu (rys. 2).



Rys. 2. Wpływ chromu na właściwości stopu miedzi zawierającego 3% niklu i krzemu, których stosunek zawartości odpowiada składowi fazy Ni_2Si [39];
1 - A_5 , 2 - R_m , 3 - $R_{0,2}$

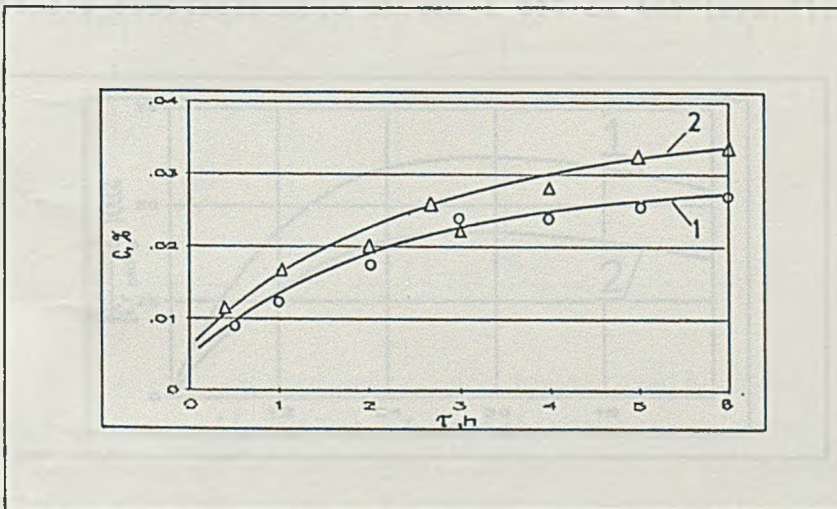
Spośród znanych stopów Cu-Ni-Si-Cr wymienić można opracowany w USA stop AMPCOLOY 940 o składzie chemicznym: Cu + 2,5 % Ni + 0,6 % Si + 0,4 % Cr [40], produkowany zgodnie z patentami [41,42] oraz opracowany w ZSRR stop BrNHK2,5-0,7-0,6, zawierający oprócz miedzi 2,2+2,8 % Ni, 0,5+1,0 % Cr i 0,4+0,8 % Si [43]. W Polsce opatentowano stopy z dodatkiem magnezu o następujących składach chemicznych: Cu + 2,3+2,9 % Ni + 0,6+1,2 % Cr + 0,3+1,0 % Si + 0,05+0,2 % Mg, w którym łączna zawartość niklu i chromu wynosi 2,9+4,2 %, a stosunek zawartości niklu i chromu do zawartości krzemu wynosi 3+12, najkorzystniej 5+7 [44] oraz Cu + 3+4 % Ni + 1+2 % Si + 0,5+1,5 % Cr + 0,05+0,2 % Mg, w którym łączna zawartość niklu i krzemu wynosi 4+5 %, a stosunek łącznej zawartości niklu i krzemu do zawartości chromu wynosi 4+8, korzystnie 4+5 [45].

1.2. Technologia otrzymywania i obróbki stopów na narzędzia do zgrzewania oporowego

1.2.1. Wytapianie i odlewanie

Stopy miedzi na odlewane narzędzia do zgrzewania oporowego, wytapiać można przy użyciu różnorodnych urządzeń metalurgicznych [46+65]. Obecnie w przemyśle najczęściej stosowane są do tego celu piece elektryczne indukcyjne: kanałowe i tyglowe.

Ze względu na atmosferę przestrzeni topienia piece indukcyjne dzieli się na zwykle (otwarte) i próżniowe. Prowadzenie wytopów w piecach otwartych wymaga starannej ochrony pierwiastków aktywnych chemicznie, jak chrom, krzem, cyrkon, tytan, wanad i niob, przed utlenianiem. Jest to realizowane poprzez stosowanie pokryć ochronnych, którymi dla stopów miedzi są węgiel drzewny, sadza, sole i topniki [39,66,67]. Związki zawarte w pokryciach oddziałują jednak z kąpielą metalową, powodując wzrost zawartości w stopie m.in. siarki [68] oraz boru i węgla [69], a tym samym wywołując zmianę struktury i właściwości uzyskanych odlewów. Biorąc również pod uwagę oddziaływanie grafitu, z którego wykonywane są tygły, z większością dodatków stopowych, a szczególnie z chromem [47,70+74], zalecane jest obniżenie temperatury wytapianego metalu i skrócenie czasu kontaktu ciekłego stopu z powierzchnią tygla (rys.3).



Rys.3. Zależność rozpuszczalności węgla w stopie Cu-Cr od czasu wytapiania i temperatury [39];

1-1300°C, 2-1400°C

Wytapianie metalu w próżni sprzyja usunięciu z niego gazów [75] oraz znacznie zmniejsza liczbę takich defektów materiałowych, charakterystycznych dla wytapiania w piecach otwartych, jak wtrącenia niemetaliczne, przełom warstwowy, pęknięcia włoskowate i grube wtrącenia chromu.

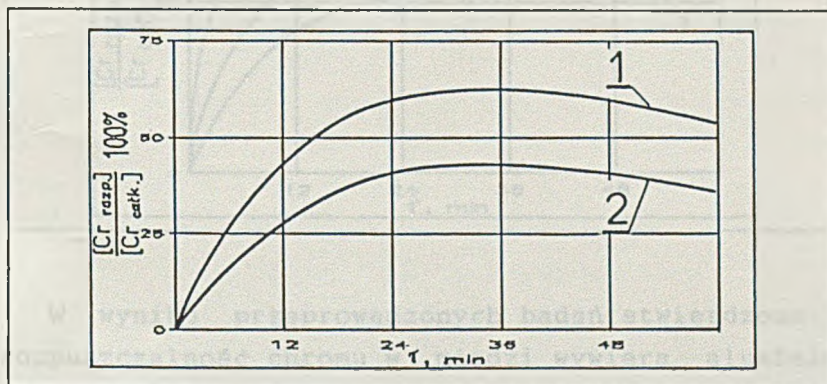
Prowadzone są także badania nad możliwością usunięcia wtrąceń niemetalicznych poprzez filtrowanie ciekłego stopu przez podgrzewane filtry wykonane z rozdrobnionego fluorytu [78+81].

Podstawową formą w jakiej wprowadzane są do miedzi aktywne dodatki stopowe są zaprawy [70,76,82,83], choć obecnie coraz częściej realizuje

się wytopy używając w charakterze materiałów wsadowych czystych pierwiastków [84+86,71,82]. Istotne znaczenie ma kolejność dozowania składników do ciekłego stopu, bez względu na postać, w której są wprowadzane. Jak wykazały przeprowadzone badania [39], im aktywniejszy jest pierwiastek stopowy, tym później powinien być wprowadzany do ciekłego metalu.

Stosowanie w trakcie wytopów niklu i krzemu w formie czystych pierwiastków nie jest związane z żadnymi komplikacjami. Uzyskanie w stopie założonej zawartości tych składników nie zależy zwykle od warunków procesu metalurgicznego, lecz od dokładności obliczeń i przygotowania wsadu. Głównym problemem technologicznym, związanym z wytapianiem stopu CuNiSiCr oraz wielu gatunków miedzi stopowej, jest efektywne wprowadzenie chromu do kąpieli. Kinetyka jego rozpuszczania oraz końcowa zawartość w stopie zależą od ilości tlenu i domieszek w ciekłej miedzi, temperatury kąpieli, czasu wytapiania i wielkości kawałków wsadu.

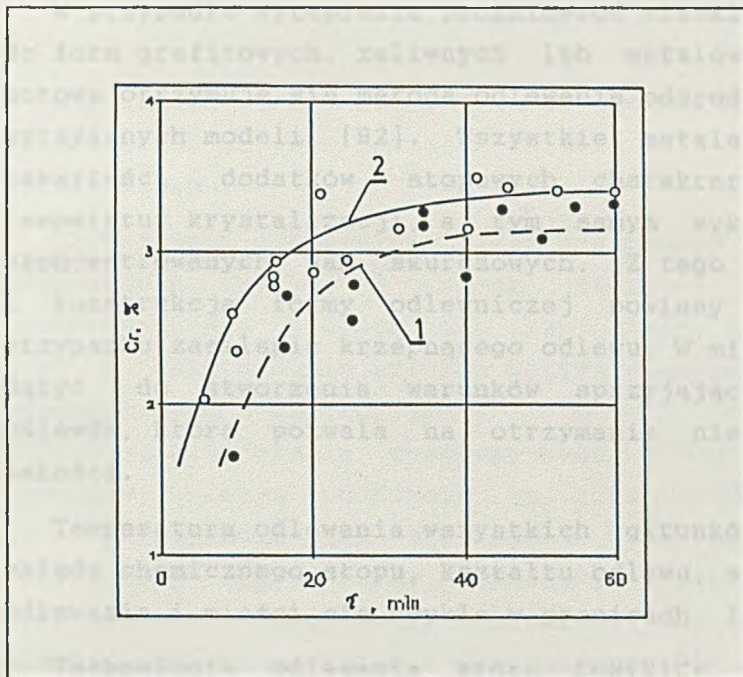
Podczas wytapiania stopu CuCr i zaprawy Cu-Cr stwierdzono [84,85], że kawałki chromu utlenione powierzchniowo praktycznie nie rozpuszczają się w ciekłej miedzi. Wprowadzenie chromu do miedzi zawierającej znaczną ilość tlenu również prowadzi do utworzenia na jego powierzchni warstewki tlenku. Powoduje to zmniejszenie powierzchni kontaktu z ciekłym metalem, a tym samym obniżenie kinetyki rozpuszczania chromu. Według danych pracy [70], wzrost zawartości tlenu w miedzi z 0,001% do 0,01% wywołuje zmniejszenie ilości rozpuszczonego chromu z 60% do 40% (rys.4).



Rys. 4. Kinetyka rozpuszczania chromu w miedzi przy różnej zawartości tlenu w stopie [70];
1-0,001 %, 2-0,01 %

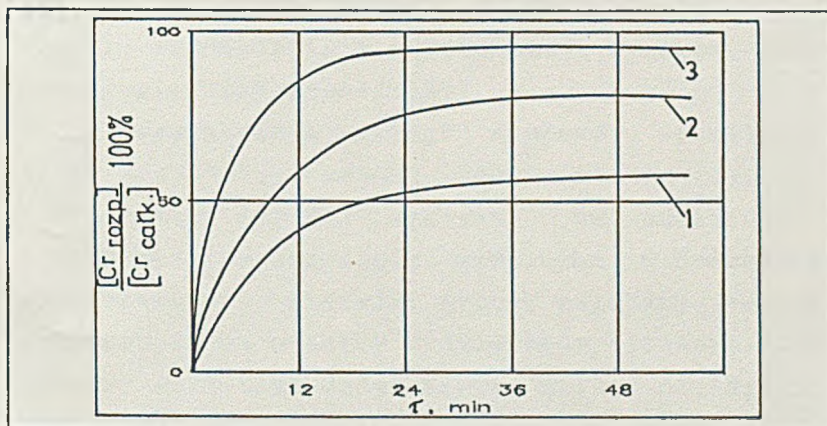
Odtlenianie miedzi wykonuje się przed wprowadzeniem dodatków stopowych, stosując do tego celu wyżarzony i odgazowany węgiel drzewny [87], fosfor [84,88], magnez [82], lit, bor lub cer [82,89,90]. Uzyskanie miedzi beztlenowej możliwe jest również poprzez wytapianie metalu pod obniżonym ciśnieniem w tyglu grafitowym [75]. Odtleniając miedź specjalnie wprowadzanymi dodatkami należy brać pod uwagę, że ich pozostałość w metalu powoduje obniżenie przewodności elektrycznej i cieplnej uzyskanego stopu oraz zwiększa jego kruchość na gorąco.

Szybkość rozpuszczania chromu i jego końcowa zawartość w stopie wzrastają - co jest oczywiste - w miarę zmniejszania kawałków wsadu [88] oraz zwiększania intensywności mieszania kąpieli (rys.5).



Rys. 5. Wpływ intensywności mieszania ciekłego stopu na szybkość rozpuszczania chromu w miedzi [85]:
1 - konwekcja swobodna,
2 - mieszanie wymuszone

Wzrost temperatury ciekłej miedzi również ułatwia proces rozpuszczania chromu (rys.6).



Rys. 6. Kinetyka rozpuszczania chromu w ciekłej miedzi przy temperaturze metalu [70]:
1 - 1200°C, 2 - 1300°C,
3 - 1400°C

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono [84], że ujemny wpływ na rozpuszczalność chromu w miedzi wywiera aluminium. Zdaniem autorów pracy [39] podobnego efektu można oczekiwać w przypadku takich pierwiastków jak krzem oraz kobalt łącznie z krzemem. Powodują one utworzenie związków Cr_2Si i $Cr_3Co_5Si_2$, które rozpuszczają się w miedzi znacznie wolniej niż czysty chrom [91].

Wlewki z miedzi stopowej otrzymywane są głównie metodą odlewania ciągłego lub półciągłego. Ich jakość zależy od sposobu doprowadzenia ciekłego metalu do krystalizatora, wysokości krystalizatora, intensywności chłodzenia pierwotnego, układu i efektywności chłodzenia wtórnego oraz prędkości wyciągania wlewka [92]. W pracy [93] przedstawiono analizę naprężeń powstających we wlewku odlewanym metodą ciągłą w zależności od intensywności chłodzenia wyrażonej za pomocą kryterium Biota. Określono również sposób doboru parametrów odlewania, pozwalający uniknąć pęknięć oraz innych wad powstających w osi i na powierzchni wlewków.

W przypadku wytapiania próżniowego wlewki otrzymuje się odlewając metal do form grafitowych, żeliwnych lub metalowych chłodzonych wodą. Wyroby gotowe otrzymuje się metodą odlewania odśrodkowego, kokilowego oraz metodą wytapianych modeli [82]. Wszystkie metale na osnowie miedzi o małej zawartości dodatków stopowych charakteryzują się wąskim przedziałem temperatur krystalizacji, a tym samym wykazują skłonność do tworzenia skoncentrowanych jam skurczowych. Z tego powodu technologia odlewania i konstrukcja formy odlewniczej powinny uwzględniać konieczne w tym przypadku zasilanie krzepnącego odlewu. W miarę możliwości należy również dążyć do stworzenia warunków sprzyjających krystalizacji kierunkowej odlewów, która pozwala na otrzymanie nieporowatych wyrobów o najwyższej jakości.

Temperatura odlewania wszystkich gatunków miedzi stopowej zależy od składu chemicznego stopu, kształtu odlewu, a także metody wytapiania oraz odlewania i mieści się zwykle w granicach $1150+1350^{\circ}\text{C}$ [1].

Technologia odlewania stopu CuNiSiCr nie różni się od technologii odlewania innych stopów miedzi o niskiej zawartości dodatków stopowych. Wyroby gotowe otrzymuje się zwykle odlewając metal o temperaturze $1250+1300^{\circ}\text{C}$ do form piaskowych lub stosując metodę odlewania odśrodkowego [40].

1.2.2. Obróbka cieplna

Odlewnicze stopy miedzi przeznaczone na narzędzia do zgrzewania oporowego poddawane są dwóm rodzajom obróbki cieplnej - wyżarzaniu i utwardzaniu dyspersyjnemu.

Utwardzanie dyspersyjne jest niezbędnym etapem procesu technologicznego wykonywania wyrobów z miedzi stopowej umacnianej wydzieleniowo, bez przeprowadzenia którego ich eksploatacja nie jest racjonalna. Stosowane jest w celu nadania wyrobom optymalnego zespołu właściwości fizycznych, mechanicznych i użytkowych.

Zabieg utwardzania dyspersyjnego miedzi stopowej nie różni się od zabiegów, którym poddawane są inne stopy metali nieżelaznych i składa się z przesycania oraz starzenia. Efekt przesycania zależy od czasu i temperatury wygrzewania, atmosfery w jakiej prowadzone jest wygrzewanie oraz szybkości chłodzenia. Temperatura wygrzewania wszystkich gatunków miedzi stopowej mieści się w granicach $930\text{--}1000^{\circ}\text{C}$ [1]. Dla stopów CuCr i CuCrZr stwierdzono, że wzrost temperatury wygrzewania powyżej 1000°C prowadzi do zwiększenia zawartości chromu w roztworze stałym, a tym samym do wzrostu właściwości mechanicznych po starzeniu. Wiąże się to jednak z silnym rozrostem ziarn, a także może wywołać niepożądane skutki w procesie wykonywania i eksploatacji wyrobów, jak występowanie pęknięć oraz anizotropia właściwości [95].

Czas wygrzewania miedzi stopowej wynosi, w zależności od gabarytów półwyrobów i masy wsadu, $30\text{--}60$ minut [1].

W pracach [96,97] wykazano, że analizując przebiegające w trakcie przesycania rozpuszczanie wydzielań w osnowie konieczne jest rozróżnienie dwóch procesów. Pierwszy proces związany jest ze zjawiskami zachodzącymi bezpośrednio na granicy wydzielenie - osnowa, które warunkują rozpuszczanie cząstek, natomiast drugi proces polega na dyfuzyjnym wyrównywaniu stężeń składników w obszarach osnowy znajdujących się w pobliżu rozpuszczonych cząstek i w obszarach od nich oddalonych. Czas niezbędny do rozpuszczenia wydzielań jest znacznie krótszy od czasu koniecznego do wyrównania stężeń składników w osnowie. Uwzględniając powyższe stwierdzenia wykazano, że dla stopów CuCr czas odpowiadający rozpuszczeniu wydzielań chromu wynosi zaledwie $5\text{--}15$ minut i jest on wystarczający do osiągnięcia po starzeniu maksymalnych właściwości mechanicznych i elektrycznych [98]. Przytoczone rezultaty potwierdzono również w pracy [99]. Krótki czas wygrzewania jest pożądanym nie tylko ze względów ekonomicznych, ale także z powodu zmniejszenia niebezpieczeństwa rozrostu ziarn i utlenienia wewnętrznego składników stopowych.

Wygrzewanie można prowadzić w atmosferze powietrza, oczyszczonym azocie, wodorze, egzogazie [39] lub kąpielach solnych [98,99]. Wygrzewanie w atmosferze powietrza związane jest z intensywnym utlenianiem stopów. Dla miedzi CuCr i CuCrZr wygrzewanych w temperaturze 1000°C w ciągu 60 minut grubość utworzonej zgorzeliny wynosi $0,3$ mm, a ponadto powstaje tej samej grubości warstwa utleniona wewnętrznie (podzgorzelinowa), w której chrom

praktycznie całkowicie występuje w postaci tlenków i nie może uczestniczyć w procesie utwardzania dyspersyjnego [95].

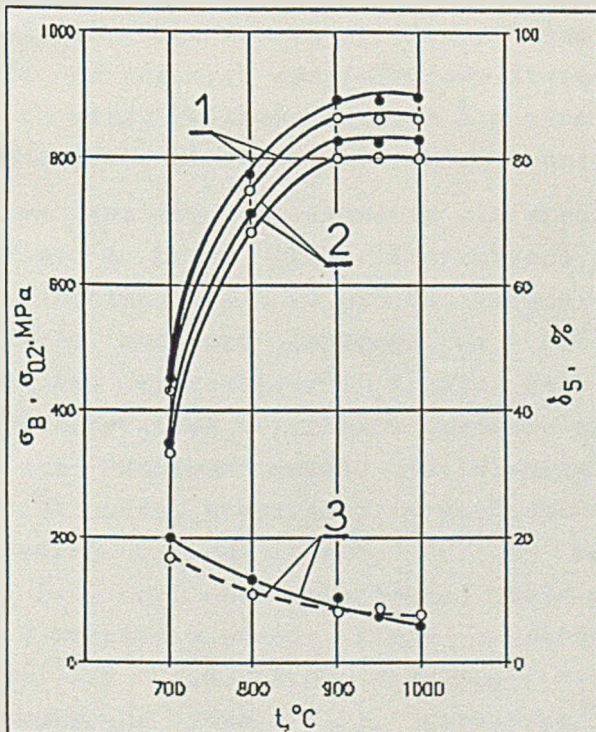
W celu uproszczenia procesu technologicznego oraz zmniejszenia strat energii i materiałów prowadzone są próby połączenia przesycania z obróbką plastyczną na gorąco [95] lub odlewaniem [100], eliminując w ten sposób odrębny zabieg wygrzewania materiału.

Przesycanie ze stanu ciekłego realizowane jest poprzez odlewanie metalu do krystalizatorów i form metalowych chłodzonych wodą. Pozytywne efekty daje ono jedynie w przypadku stopów o tzw. wysokiej przesycalności [1].

Przykładem przemysłowego stosowania połączonych procesów odlewania i przesycania może być objęty patentem [101] sposób wytwarzania elektrod krążkowych z miedzi chromowej oraz innych stopów utwardzanych dyspersyjnie i ewentualnie zgniotem.

Temperatura starzenia miedzi stopowej, niezależnie od jej składu chemicznego, mieści się zwykle w granicach $440+500^{\circ}\text{C}$, a czas starzenia wynosi 2+6 godzin [1].

Cechą charakterystyczną stopu CuNiSiCr, odróżniająca go od innych stopów utwardzanych dyspersyjnie, jest duża stabilność przesyconego roztworu stałego podczas chłodzenia i szeroki zakres temperaturowy efektywnego przesycania. Autorzy pracy [102] zalecają dla stopu Cu + 2,2+2,8 % Ni + 0,5+1,0 % Cr + 0,4+0,8 % Si następujące parametry obróbki cieplnej: przesycanie po wygrzewaniu w temperaturze $900+1000^{\circ}\text{C}$ i starzenie w temperaturze $460+500^{\circ}\text{C}$ w ciągu 2+4 godzin. Autorzy Ci podają również zależność właściwości mechanicznych tego stopu od temperatury wygrzewania i szybkości chłodzenia w trakcie przesycania (rys.7).



Rys.7. Wpływ temperatury i szybkości stygnięcia przy przesycaniu na właściwości mechaniczne stopu BrNHK (po starzeniu - 460°C , 2 h); linia ciągła - stygnięcie w wodzie, linia przerywana - stygnięcie na powietrzu [102]; 1- R_m ; 2- $R_{0,2}$; 3- A_5

Z przedstawionych krzywych wynika, że przesycanie z temperatury 900+1000°C i chłodzenie zarówno w wodzie, jak i na powietrzu zapewnia po starzeniu osiągnięcie praktycznie jednakowych właściwości mechanicznych, co pozwala w wielu przypadkach na wyeliminowanie odrębnego zabiegu wygrzewania półwyrobów i wyrobów z tego stopu podczas obróbki cieplnej.

Zgodnie z patentem [41] stop Cu + 2+3 % Ni + 0,4+0,8 % Si + 0,1+0,5 % Cr poddawany jest wygrzewaniu w temperaturze 971+982°C w ciągu 1+3 godzin, a następnie chłodzony w wodzie i starzony w dwóch etapach: w temperaturze 482+586°C (I etap) i w temperaturze 399+482°C (II etap). Czas wygrzewania w obydwu etapach starzenia powinien być dostatecznie długi do wydzielenia odpowiednich faz umacniających. Chłodzenie po każdym etapie odbywa się w powietrzu, ale pożądane jest prowadzenie pośredniego chłodzenia, pomiędzy etapem pierwszym i drugim, w piecu.

Warunki obróbki cieplnej oraz ich wpływ na strukturę i właściwości wybranych stopów miedzi omówiono m.in w pracach [103+ 110].

1.3. Struktura stopu CuNiSiCr

W świetle danych literaturowych dotyczących struktury stopu CuNiSiCr kontrowersje budzi jedynie jego skład fazowy. W pracach [1,39,123,124] stwierdzono, że w strukturze stopu występują oprócz roztworu stałego na osnowie miedzi dwie fazy umacniające - Cr_3Si i Ni_2Si . Dyspersyjna faza Ni_2Si wydziela się w trakcie starzenia z przesyconego roztworu stałego i zapewnia wysoką twardość stopu, natomiast faza Cr_3Si tworzy się w procesie krystalizacji i praktycznie nie ulega zmianom w trakcie obróbki cieplnej. Hamuje ona rozrost ziarn w czasie wyżarzania rozpuszczającego przed przesycaaniem, powodując w ten sposób dodatkowy wzrost właściwości mechanicznych stopu. Odmienne poglądy przedstawiono w pracy [41], zgodnie z którym w procesie starzenia stopu $Cu + 2+3 \% Ni + 0,4+0,8 \% Si + 0,1+0,5 \% Cr$ wydzielają się z roztworu stałego dwie lub trzy fazy: w zakresie temperatur $482+586^{\circ}C$ - faza Ni_2Si , natomiast w zakresie temperatur $399+482^{\circ}C$ - faza Cr_3Si lub faza Cr_5Si_2 .

Autorzy pracy [112] badając strukturę i właściwości stopu $Cu+3,3 \% Ni + 1 \% Si + 0,85 \% Cr + 0,09 \% Mg$ uzyskali następujące wyniki. W strukturze stopu występują cząstki o wymiarach rzędu kilkunastu-kilkudziesięciu mikrometrów, podczas gdy powinny wystąpić drobniejsze cząstki pochodzące z rozkładu roztworu przesyconego. Metodą mikroanalizy rentgenowskiej oraz rentgenowskiej analizy fazowej zidentyfikowano największe cząstki jako fazę Cr_3Si . Badania metodą dyfrakcji elektronowej dowiodły, że cząstki o średnich wymiarach to również faza Cr_3Si . Najdrobniejszych wydzieleni nie udało się zidentyfikować lecz autorzy przypuszczają, że są to przekształcone formy fazy Cr_3Si . W pracy omówiono również wyniki badań na mikroskopie elektronowym transmisyjnym, przeprowadzonych przy użyciu cienkich folii. Obserwowane struktury uznano za charakterystyczne dla stopów miedzi utwardzanych wydzieleniowo. Stwierdzono obecność drobnych cząstek o wymiarach rzędu kilkadziesięciu Å w osnowie stopu, większych cząstek na granicach ziarn i obszarów wolnych od wydzieleni w pobliżu granic ziarn.

Wnikliwą analizę kształtowania się struktury pierwotnej stopów CuNiSiCr przedstawiono w pracy [125]. Stwierdzono, że w stopach o zawartości ok. $0,5 \% Si$ i poniżej $0,3 \% Cr$ proces krzepnięcia rozpoczyna się i kończy krystalizacją roztworu stałego na osnowie miedzi, natomiast nie obserwuje się krystalizacji innych faz. Osnowa tych stopów składa się z dużych poliedrycznych kryształów roztworu stałego α z bardziej lub mniej równomiernie rozmieszczonymi wydzieleniami. W stopach o zawartości chromu powyżej $0,3\%$ oprócz kryształów α dochodzi również do krzepnięcia reszty ciecicy według reakcji $L \rightarrow \alpha + Cr$, co potwierdza obecność w strukturze eutektyki ($\alpha + Cr$) obok pierwotnej fazy α . Gdy zawartość krzemu wynosi $0,5+0,75 \%$ wzrasta w stopie ilość eutektyki ($\alpha + Cr$) oraz pojawiają się kryształy fazy Cr_3Si . Przy zawartości krzemu powyżej $0,75\%$ w strukturze stopu występuje faza Cr_3Si , eutektyka ($\alpha + Cr_3Si$), potrójny związek $Cr_{6,5}Ni_{2,5}Si$ oraz faza $\delta - Ni_2Si$ na granicach ziarn.

Stwierdzono, że w rzeczywistych warunkach krzepnięcia chrom w ilości powyżej 0,3 %, szczególnie przy zawartości krzemu powyżej 0,5 %, warunkuje powstanie heksagonalnej, wysokotemperaturowej fazy θ - Ni_2Si , która przekształca się w temperaturze $805^{\circ}C$ w ortorombową fazę δ - Ni_2Si . Tym samym chrom wpływa na zmniejszenie rozpuszczalności niklu i krzemu w miedzi. Powyższe fakty zostały potwierdzone w trakcie badań stopów $CuNiSiCr$ o wysokiej zawartości krzemu i niklu, wolno chłodzonych podczas krzepnięcia. W mikrostrukturze tych stopów można zauważyć siatkę heterogenicznych wydzieleni, nie występującą w strukturze podwójnych stopów $CuNiSiCr$. Ustalono, że w czasie obróbki cieplnej z przesyconego roztworu stałego wydziela się nie tylko faza Ni_2Si , ale również faza Cr_3Si oraz, przy wysokiej zawartości chromu, potrójny związek $Cr_{0,5}Ni_{2,5}Si$. Badania przy użyciu mikroskopu elektronowego wykazały, że zarówno w stopie $CuNiSi$, jak i w stopie $CuNiSiCr$ poddanym starzeniu w temperaturze $450^{\circ}C$ w ciągu 3 i 36 godzin występują wydzielenia koherentne z osnową. Wzrost czasu starzenia do 100 godzin prowadzi w przypadku stopu $CuNiSi$ do pojawienia się linii Moire'a, co świadczy o utracie koherencji przez wydzielenia, podczas gdy kontrast od wydzieleni w stopach zawierających chrom pozostaje praktycznie nie zmieniony. Po 100 godzinach starzenia wydzielenia w stopie $CuNiSiCr$ mają wymiary rzędu $10+12$ nm, tj. są 50% mniejsze niż w stopie potrójnym $CuNiSi$. Oznacza to, że szczególnie w przypadku długich czasów starzenia chrom opóźnia zarówno proces utraty koherencji, jak i koagulacji wydzieleni.

1.4. Właściwości stopu CuNiSiCr

Wyroby wykonywane z miedzi stopowej wykorzystywane są najczęściej w elektrotechnice, dlatego oprócz wysokich właściwości mechanicznych muszą charakteryzować się korzystnym zespołem właściwości fizycznych, a szczególnie wysoką przewodnością elektryczną i cieplną. Właściwości mechaniczne omawianych stopów zależą zarówno od ich składu chemicznego, jak i struktury. Istotną rolę odgrywa zatem stan, w którym znajduje się stop (stan odlany, przerobiony plastycznie, obrobiony cieplnie) oraz temperatura eksploatacji, mająca bezpośredni wpływ na zmiany zachodzące w strukturze materiału. Prezentowane w literaturze [5,6,103,104,112,125,126] zależności przedstawiają więc kinetykę zmian właściwości fizyczno-mechanicznych stopów w funkcji parametrów obróbki cieplnej oraz zmian właściwości materiału po obróbce cieplnej lub cieplno-plastycznej w funkcji temperatury badania. Rozszerzenie zakresu badań na temperatury podwyższone wiąże się ze specyfiką warunków pracy niektórych wyrobów z miedzi stopowej, np. elektrod do zgrzewania oporowego, których powierzchnia robocza nagrzewa się w czasie eksploatacji do temperatury 500+800°C.

Główną charakterystyką określającą właściwości mechaniczne miedzi stopowej jest, w świetle danych literaturowych, twardość Vickersa lub Brinella, choć często podawane są również wartości wytrzymałości na rozciąganie, granicy plastyczności, twardości na gorąco oraz dla materiałów przerabianych plastycznie, względne wydłużenie i przewężenie.

Właściwości fizyczne omawianych stopów zależą głównie od ich składu chemicznego, nieznacznie zmieniając się ze zmianą zawartości dodatków stopowych. Ponadto, jak wykazano w pracach [38,91,94,127], na wiele właściwości fizycznych stopów miedzi rzutują właściwości osnowy (miedzi). Należą do nich m.in. opór elektryczny właściwy, przewodność elektryczna i cieplna, współczynnik rozszerzalności liniowej, moduł sprężystości podłużnej i poprzecznej, pojemność cieplna i współczynnik przewodności temperaturowej.

Decydującą rolę w ocenie przydatności miedzi stopowej do pracy w określonych warunkach eksploatacji odgrywają często wartości jej przewodności elektrycznej właściwej i przewodności cieplnej. Charakterystyki te związane są prawem Wiedemanna-Franza, dlatego też przy określaniu właściwości fizycznych danego stopu podawana jest tylko wartość przewodności elektrycznej właściwej, której pomiar jest łatwy do przeprowadzenia.

Inne właściwości miedzi stopowej, m.in. odporność na korozję, obrabialność mechaniczną, zgrzewalność, spawalność i podatność do lutowania omówiono w pracach [39,40].

Cechą charakterystyczną omawianych stopów miedzi jest korelacja pomiędzy właściwościami mechanicznymi i fizycznymi w szerokim przedziale temperatury. Zależności pomiędzy niektórymi właściwościami są statystycznie istotne



nawet z prawdopodobieństwem 99,9 %, a współczynniki korelacji są wyższe od 0,9 [1].

Właściwości mechaniczne i fizyczne stopów Cu + 2,2÷2,8 % Ni + 0,5÷1,0 % Cr + 0,4÷0,8 % Si po przesycaniu z temperatury 900÷1000°C i starzeniu w temperaturze 460÷500°C w ciągu 2÷4 godzin lub po przesycaniu z temperatury 900÷1000°C, odkształceniu na zimno ze stopniem gniotu 40÷75 % i starzeniu w temperaturze 450÷470°C w ciągu 2÷4 godzin przedstawiono w pracy [39]. Właściwości te zamieszczono w tabeli 1.

Tabela 1

Właściwości mechaniczne i fizyczne stopów
Cu + 2,2÷2,8 % Ni + 0,5÷1,0 % Cr + 0,4÷0,8 % Si [39]

Temperatura badania [°C]	20	300	400	500	600	700
Wytrzymałość doraźna [MPa]	800	650	580	470	300	150
Granica plastyczności [MPa]	780	630	570	460	290	140
Wydłużenie względne [%]	10	7	5	3	5	15
Przewężenie [%]	50	40	24	12	26	72
Udarność [J/m ²], · 10 ⁻³	10	8	7	5	12	14
Twardość HV	240	200	180	120	87	50
Twardość HV (60 min.)	-	-	125	95	54	21
Mod. sprężystości [Pa], · 10 ⁻¹⁰	14	12,8	12,2	11,6	10,8	9,8
Opór właściwy [Om·m], · 10 ⁻⁸	3,72	5,46	6,18	7,22	8,64	10,88
Przew. cieplna [W/(m·K)]	196	262	271	268	252	245

Właściwości stopu Cu + 2,5 % Ni + 0,6 % Si + 0,4 % Cr oraz ich porównanie z kilkoma innymi stopami na osnowie miedzi zamieszczono w tabelach 2÷5 [40].

W pracy [112] przedstawiono schematy technologiczne obróbki stopu Cu + 3,3 % Ni + 1 % Si + 0,85 % Cr + 0,09 % Mg oraz wyniki badań jego właściwości mechanicznych i fizycznych. Dokonano również porównania otrzymanych wyników z właściwościami brązów berylowych, zaczerpniętymi z pracy [128]. Uzyskane zależności zamieszczono w tabelach 6÷7.

Tabela 2.

Właściwości mechaniczne stopu Cu + 2,5 % Ni + 0,6 % Si + 0,4 % Cr [40]

Właściwość	Minimum	Przeciętnie
Wytrzym. na rozciąganie, psi*	95000	100000
Umowna gr. plastyczności, psi*	70000	75000
Wydłużenie, %	9	13
Twardość Brinella	185	210

* - 1 psi = $6.895 \cdot 10^{-3}$ MPa

Tabela 3

Wytrzymałość na rozciąganie i przewodność elektryczna stopów na osnowie miedzi [40]

S T O P	Wytrzn. na roz- ciąganie, psi*	Przew. elektr. % IACS
Ampcoloy 940	100000	50
1%Beryllium-Copper	105000	50
Ampcoloy 97(Cr-Cu;C18200)	70000	80
Yellow Brass(C26800;C27000)	55000	20

* - 1 psi = $6.895 \cdot 10^{-3}$ MPa

Tabela 4

Wpływ temperatury na twardość stopów na elektrody do zgrzewania [40]

Twardość Brinella w temperaturze						
S T O P	70°F	200°F	400°F	600°F	800°F	1000°F
Ampcoloy 940	223	220	209	197	187	150
1%Beryllium-Copper	223	222	211	200	187	134
Nickel-Aluminium Br.	178	175	171	162	140	-

Tabela 5

Wpływ temperatury na przewodność elektryczną właściwą i opór elektryczny stopów miedzi na elektrody do zgrzewania [40]

S T O P	Temperatura, °F							
	70	150	250	350	450	550	650	750
Ampcoloy 940	49 3,7	46 3,9	44 4,0	41 4,2	38 4,7	36 5,2	33 5,8	30 6,4
1%Beryllium-Copper	50 3,5	46 3,9	42 4,2	36 5,2				
Copper C12000	98 1,7	92 1,9	78 2,3	64 2,8				
70-30Brass(C26000)	29 6,6	27 7,1	25 7,5	23 7,9				

Tabela 6

Schematy technologiczne i wyniki badań taśm zestawu CuNiSiCrMg [112]

Te-chno-logia	Zastosowana obróbka	Właściwości				
		R _m [MPa]	R _{0,2} [MPa]	A [%]	γ MS/m	HV
1	O-94	724	676	6,3	14,3	217
2	O-94-S	491	391	22,0	23,7	147
3	O-94+P+S	873	677	12,5	17,4	276
4	O-82+P+64	687	650	4,7	7,8	196
5	O-82+P-64+S	893	792	7,3	18,8	290
6	O-82+P-64+P+S	869	704	11,0	17,0	270
7	O-82+S-64	693	649	4,8	22,1	194
8	O-82+S-64+S	459	317	23,5	24,0	139
9	O-82+S-64+P+S	862	693	11,7	17,0	263
10	O-82+P+S-64	1000	954	3,7	15,9	305
11	O-82+P+S-64+S	849	760	10,2	19,5	269
12	O-82+P+S-64+P+S	856	686	13,2	17,1	283

O - wyżarzanie w 650°C w ciągu 5 godzin,
P - wygrzewanie w 950°C w ciągu 1 godziny i przesycanie w wodzie,
S - wyżarzanie w 500°C w ciągu 2 godzin,
94 - walcowanie na zimno ze stopniem gniotu 94 %,
82 - " " " " 82 %,
64 - " " " " 64 %.

Tabela 7

Porównanie właściwości stopów Cu-Be [128] i stopu CuNi_{3,3}SiCr_{0,8}Mg [112]

S T O P	R _m [MPa]	R _{0,2} [MPa]	A [%]	γ [MS/m]	HV
Brush Alloy CuCo _{2,5} Be _{0,7}	240÷900	140÷830	3÷35	12÷35	65÷287
Brush Alloy 25 CuBe ₂	410÷1520	190÷1410	1÷60	9÷15	96÷440
Brush Alloy 165 CuBe _{1,8}	410÷1450	190÷1240	1÷60	9÷15	90÷435
CuNi _{3,3} SiCr _{0,8} Mg	320÷1000	180÷954	3,7÷25	8÷24	147÷305

1.5. Zastosowanie stopu CuNiSiCr

Stop CuNiSiCr stosowany jest wszędzie tam, gdzie wymagane są wysokie właściwości mechaniczne w połączeniu z wysoką przewodnością elektryczną i cieplną, m.in. do wykonywania elektrod do zgrzewania oporowego, elektrod do obróbki elektroiskrowej i końcówek trzpieni w urządzeniach do odlewania ciśnieniowego [40]. Znalazł on również zastosowanie jako stop nieiskrzący w konstrukcjach aparatury chemicznej, w produkcji łańcuchów o wysokiej wytrzymałości dla przemysłu wydobywczego, chłodnic, kratownic oraz krystalizatorów do ciągłego i półciągłego odlewania miedzi i jej stopów. Rozważana jest także możliwość wykorzystania tego stopu w charakterze materiału na krystalizatory do ciągłego odlewania stali oraz na elementy przewodzące prąd elektryczny i ciepło pracujące w warunkach obciążeń dynamicznych i zmiennych pól temperaturowych [45,112].

Obecnie stop CuNiSiCr stosowany jest głównie jako materiał, z którego wykonywane są elektrody do zgrzewania oporowego [41,44]. W technologii zgrzewania punktowego i liniowego elektrody ze stopu CuNiSiCr służą do łączenia elementów ze stali niskowęglowych i niskostopowych (podobnie jak elektrody ze stopów CuCr, CuCrZr i CuCoBe), stali nierdzewnych i żaroodpornych (obok stopów CuCrCoSi i CuNiBeTi) oraz niklu i jego stopów (obok stopów CuCrZrV i CuCrZr). Szczególnie zalecane jest stosowanie stopu CuNiSiCr w technologii zgrzewania garbowego i doczołowego, gdzie ze względu na specyfikę zjawisk zachodzących podczas tworzenia się zgrzeiny materiał, z którego wykonane są elektrody, musi charakteryzować się wysoką twardością, wytrzymałością na rozciąganie i odpornością na zużycie, natomiast jego przewodność elektryczna i cieplna może być znacznie niższa w porównaniu z wymaganiami stawianymi materiałom stosowanym w technologii zgrzewania punktowego i liniowego. Jak wykazały przeprowadzone badania, zastosowanie stopu CuNiSiCr w miejsce stopu CuCr w technologii zgrzewania doczołowego rur pozwoliło na zwiększenie wydajności urządzeń o 4÷5 %, przy jednoczesnym wzroście jakości uzyskiwanych złączy[1].

Jakość elektrod określana jest zwykle na podstawie ich trwałości, tj. zdolności do zachowania (w określonych granicach) wymiarów i kształtu powierzchni roboczej. Obecnie powszechnie stosowanym wskaźnikiem trwałości elektrod jest liczba zgrzein wykonanych do momentu powiększenia się średnicy powierzchni roboczej o 20% lub, w przypadku nieznacznych zmian wymiarów elektrody (<20%), wzrost średnicy powierzchni roboczej po wykonaniu 10000 zgrzein [129]. Jednocześnie po wykonaniu każdych 500÷1000 zgrzein prowadzi się badania wytrzymałości otrzymanych złączy na ścinanie. Wytrzymałość złącza powinna mieścić się w granicach określonych odpowiednimi normami. Inne metody określania trwałości elektrod do zgrzewania oporowego omówiono m.in. w pracach [130-134].

1.6. Podsumowanie

Jak wynika z przeprowadzonego wyżej przeglądu literatury, umocnienie miedzi stopowej przez tworzenie roztworów stałych nie jest efektywne. Powoduje ono nieznaczny wzrost właściwości mechanicznych przy jednoczesnym wyraźnym pogorszeniu przewodności elektrycznej właściwej stopów. Konieczny jest zatem taki dobór składu chemicznego oraz ustalenie wzajemnych proporcji między dodatkami stopowymi, by największa ilość pierwiastków występowała w stopie w formie wydzielań (najlepiej dyspersyjnych), zaś minimalna ich ilość przechodziła do roztworu stałego.

Teoretycznie możliwy jest przypadek, że wszystkie pierwiastki wchodzące w skład stopu CuNiSiCr występują w nim w formie faz umacniających, nie tworząc w ogóle roztworów stałych. Aby to osiągnąć autorzy pracy [41] sugerują wprowadzenie do miedzi krzemu i chromu w ilościach nieco przewyższających stosunki stechiometryczne, w celu wyprowadzenia z roztworu maksymalnej ilości niklu w formie fazy Ni_2Si . Jednocześnie, zdaniem tych autorów, następuje związanie nadmiaru krzemu przez chrom, czemu towarzyszy utworzenie fazy Cr_3Si lub Cr_5Si_2 . Powyższe wywody są słuszne jedynie przy założeniu, że jako pierwsza tworzy się stabilna faza Ni_2Si , podczas gdy zgodnie z danymi [1,39,123,124,125] wcześniej krystalizuje z fazy ciekłej faza Cr_3Si . Ponadto, jak wynika z prac [135,136], 0,2% niklu pozostając w roztworze stałym obniża przewodność elektryczną miedzi o ok. 10%, natomiast ta sama ilość krzemu - o ok. 60%. Należy zatem przede wszystkim nie dopuścić do utworzenia roztworu stałego krzemu w miedzi. Zakładając, że w stopie CuNiSiCr pierwiastki występują jedynie w formie faz Ni_2Si i Cr_3Si , można łatwo obliczyć, że minimalny stosunek łącznej zawartości niklu i chromu do zawartości krzemu, zapewniający całkowite związanie krzemu w wymienionych fazach, wynosi ok. 4:1. Stosunek ten wzrasta jeżeli przyjąć dodatkowo, że jako pierwsza tworzy się stabilna faza Cr_3Si lub, że obok fazy Cr_3Si powstaje inna faza, uboższa w krzem, np. $Cr_{6,5}Ni_{2,5}Si$. Biorąc jednak pod uwagę, że zarówno skład fazowy stopu CuNiSiCr, jak i kolejność powstawania faz w tym stopie nie zostały w pełni ustalone, teoretyczne obliczenie optymalnych zawartości i proporcji dodatków stopowych nie wydaje się możliwe. Zależności występujące pomiędzy składem chemicznym stopu i jego właściwościami można określić w wyniku badań empirycznych, wykorzystując metody statystyki matematycznej. Uzyskane w ten sposób dane mogą stanowić podstawę doboru składu chemicznego stopu CuNiSiCr, charakteryzującego się założonym zespołem właściwości fizyczno-mechanicznych.

Na podstawie przeprowadzonej analizy literaturowej można przypuszczać, że skoro cyrkon i tytan powodują korzystne zmiany struktury i właściwości stopów miedzi zawierających chrom lub nikiel, to będą wywierały podobny wpływ także w przypadku stopu CuNiSiCr. Interesujące efekty może spowodować również wprowadzenie do niego boru. Wprawdzie autorzy pracy [137] twierdzą na podstawie wyników badań własnych, że stosowanie mikrododatku boru do miedzi nie jest celowe, to jednak większość danych literaturowych, m. in.

[138+140] potwierdza pozytywny wpływ tego pierwiastka zarówno na właściwości czystej miedzi, jak i jej stopów. Podjęcie próby otrzymania stopu miedzi z mikrododatkiem boru mogło by ponadto doprowadzić do weryfikacji kontrowersyjnych poglądów, dotyczących możliwości wprowadzenia boru amorficznego do ciekłej miedzi lub roztworu ciekłego na jej osnowie [139,140].

W przemysłowych warunkach wytapiania omawianych stopów, dyfuzja węgla do roztworu ciekłego na osnowie miedzi jest zjawiskiem bardzo częstym. Źródłem węgla mogą być tygle wykonane z grafitu lub mieszanin grafitowo-szametowych oraz pokrycia ochronne, w skład których wchodzi sadza i węgiel drzewny, a także materiały wsadowe, a zwłaszcza zaprawy CuCr, CuV, CuTi, CuZr i CuCa przygotowane w piecach otwartych [69,83]. Ponieważ rozpuszczalność węgla w czystej miedzi jest niewielka i w zależności od temperatury wynosi 0,0001÷0,001% [141+142] lub - jak podają inni autorzy - dochodzi do 0,03% [143], zachodzi pytanie, w jakiej postaci występuje on w stopach miedzi, jeżeli jego zawartość wynosi 0,027% [144] lub więcej?. Autorzy pracy [103] twierdzą, że jest mało prawdopodobne, aby mogły utworzyć się węgliki chromu podczas stapiania w tyglu grafitowym składników stopu CuCr, szczególnie w elektrycznym piecu indukcyjnym otwartym. Powołują się oni na wyniki badań miedzi chromowej, zamieszczone w pracy [99], które nie wykazały występowania w stopie wymienionych węglików. Pogląd ten należy uznać za kontrowersyjny, gdyż jak wykazano w obszernej monografii [69], modyfikacja miedzi i jej niektórych stopów tytanem, cyrkonem, wolframem i wapniem w obecności węgla, pochodzącego z grafitowych tygli i wtapiaczy, prowadzi do powstania węglików, które efektywnie wpływają na przebieg krystalizacji, strukturę i właściwości badanych stopów. Uzasadnione jest zatem przypuszczenie, że wytapianie stopu CuNiSiCr w tyglu grafitowym spowoduje utworzenie związków chromu lub krzemu z węglem, które mogą oddziaływać zarówno na proces krystalizacji, jak i na zjawiska zachodzące w stopie w stanie stałym. Fazy węglkowe w zależności od ich udziału objętościowego, morfologii i stopnia dyspersji powinny powodować dodatkowe umocnienie, obniżając jednak zarazem przewodność elektryczną stopu.

Skrajny kąt zwilżania grafitu przez ciekłą miedź określony w próżni w temperaturze 1150^oC wynosi 170^o, co jest równoznaczne z praktycznym brakiem zwilżalności grafitu przez ten metal [145]. Dyfuzja węgla do miedzi stopowej świadczy o zmianie charakteru oddziaływania między grafitem i ciekłym metalem, co jest spowodowane wprowadzeniem do miedzi aktywnych w stosunku do węgla pierwiastków, jak chrom i krzem.

Dla stali i szeregu innych metali stwierdzono [166], że im wyższy jest stopień równowagi termodynamicznej ciekłego metalu przed krystalizacją, tym lepsze właściwości ma metal w stanie stałym. Nierównowaga termodynamiczna ciekłych metali wynika z ich mikroniejednorodności, występującej nawet po roztopieniu wszystkich składników i powstaniu jednofazowej, makroskopowo jednorodnej cieczy. Rozmieszczeniu atomów w cieczy odpowiadają bowiem różne typy uporządkowania bliskiego zasięgu, charakteryzujące się odmiennymi odległościami międzyatomowymi, liczbami koordynacyjnymi, geometrią przestrze-

nną i rozmiarami uporządkowanych kompleksów (klasterów). Najprostszą metodą zbliżenia ciekłego stopu do stanu równowagi jest jego przegrzanie, powodujące stopniowe rozbitcie kompleksów atomów, a tym samym zwiększenie jednorodności cieczy. Wraz z podwyższaniem temperatury szybkość przybliżania się stopu do stanu równowagi wzrasta niemonotonicznie, a przeprowadzone badania [146] wykazały, że intensywność i stopień ostatecznych zmian strukturalnych zależą nie tylko od temperatury, ale i od czasu wytrzymania w tej temperaturze. Ustalony dla danego stopu temperaturowo-czasowy przebieg wytapiania otrzymał nazwę programowanej obróbki termiczno-czasowej (POT-C). POT-C oparta jest na współczesnych osiągnięciach fizyki ciekłych metali, teorii procesów metalurgicznych oraz metaloznawstwie i ma na celu podwyższenie jakości metalu w stanie stałym w rezultacie oddziaływania na ciekły stop. Dokładne omówienie podstaw teoretycznych oraz technologii POT-C wykracza poza ramy niniejszej pracy. Informacje dotyczące atomowej struktury ciekłych metali i stopów zawarto m. in. w pracach [147+160]; związki pomiędzy właściwościami metali w stanie ciekłym i stałym omówiono w pracach [161+163], natomiast opis nowych procesów przemysłowych, bazujących na POT-C, oraz ich efekty osiągnięte przy produkcji niektórych stopów metali przedstawiono w pracach [164+166].

Programowanej obróbce termiczno-czasowej poddawane są obecnie głównie różne gatunki stali. Można jednak przypuszczać, że jej zastosowanie podczas wytapiania stopu CuNiSiCr spowoduje także pozytywne efekty. Istnieje prawdopodobieństwo występowania w strukturze tego stopu po roztopieniu obok klasterów Cu-Cu również klasterów typu domieszkowego Cu-Me oraz klasterów złożonych z atomów dodatków stopowych Me-Me (gdzie $\text{Me} = \text{Ni, Si}$ lub Cr). Obróbka metalu w stanie ciekłym powinna doprowadzić do jego ujednorodnienia pod względem chemicznym oraz strukturalnym, a tym samym do zwiększenia stopnia równowagi termodynamicznej przed krystalizacją, co jak wiadomo korzystnie wpływa na właściwości stopu w stanie stałym.

Zgodnie z zaleceniami zawartymi w pracy [1], odlewanie miedzi stopowej należy prowadzić w ten sposób, aby stworzyć warunki sprzyjające krystalizacji kierunkowej odlewu. Szybkie, kierunkowe odprowadzanie ciepła, możliwe do osiągnięcia m.in. poprzez odpowiedni dobór materiału formy odlewniczej i temperatury odlewania, prowadzi do powstania makrostruktury odlewu, w której dominują ziarna słupkowe. Strukturę taką w stopach miedzi przerabianych plastycznie uznano za niekorzystną, ponieważ zwiększa bardzo wyraźnie skłonność odlewów do pęknięć na gorąco oraz powoduje obniżenie ich plastyczności [167+170]. Należy jednak zaznaczyć, że ze względu na morfologię ziarn słupkowych, składająca się z nich strefa krystaliczna charakteryzuje się wyższą wartością wydłużenia względnego, wytrzymałości na rozciąganie oraz przewodności elektrycznej i cieplnej niż strefa ziarn zamrożonych i równoosiowych [162]. Wzrost szerokości strefy ziarn słupkowych sprzyja również wzrostowi gęstości metalu, m.im. na skutek zmniejszenia mikroporowatości dendrytycznej, która w strefie ziarn słupkowych może w ogóle nie występować.

W wyniku przeprowadzonej analizy literaturowej należy uznać, że parametry obróbki cieplnej dotyczące stopu CuNiSiCr przerabianego plastycznie nie zostały ustalone w sposób uzasadniony. W świetle danych [98] zalecany czas wyżarzania rozpuszczającego (0,5+1 godzina [1] lub 1+3 godziny [41]) wydaje się zbyt długi. Kontrowersje budzi również stosowanie powietrza jako ośrodka chłodzącego. Kolejnym problemem związanym z obróbką cieplną stopu CuNiSiCr jest ocena celowości dwuetapowego starzenia, którego parametry podano w pracy [41]. Problem ten wydaje się możliwy do rozstrzygnięcia przy wykorzystaniu metody stosowanej m.in. przez badaczy japońskich, która polega na pomiarze oporu elektrycznego przesyconych próbek podczas ich nagrzewania ze stałą szybkością [116]. Wydzielaniu faz z przesyconego roztworu stałego towarzyszy zmniejszenie oporu elektrycznego materiału, co znajduje odzwierciedlenie w postaci pików na wykresie funkcji $R=f(T)$, gdzie R - opór elektryczny, T - temperatura. Jeżeli, jak sugerują autorzy pracy [41], w trakcie starzenia stopu CuNiSiCr wydzielają się fazy Ni_2Si w zakresie temperatur $482+586^{\circ}C$ i fazy Cr_3Si w zakresie temperatur $399+482^{\circ}C$, to na rejestrowanym wykresie zmian oporu elektrycznego powinny wystąpić dwa piki. Jeden pik świadczy, że wydzieliła się jedna, faza lub że większa ilość faz wydzieliła się w jednym przedziale temperatury i nie jest konieczne stosowanie starzenia dwuetapowego.

Na podstawie obrazów mikrostruktury stopu CuNiSiCr zamieszczonych w literaturze można stwierdzić, że fazy umacniające widoczne w strukturze tego stopu przy powiększeniach rzędu 100+3600 x mają formę zarówno kryształów ścianowych, jak i nieścianowych. Analiza monowarstwowego i wielowarstwowego modelu topografii frontu krystalizacji prowadzi do wniosku, że ta sama faza nie może krystalizować z cieczy jednocześnie w formie kryształów ścianowych i nieścianowych [171]. Zachodzą zatem dwie możliwości: wydzielenia obserwowane w strukturze stopu CuNiSiCr są wydzieleniami jednej fazy, które częściowo wykryły się z cieczy, a częściowo powstały na skutek procesów przebiegających w stanie stałym lub też wszystkie wydzielenia powstały z cieczy, ale są kryształami kilku różnych faz umacniających. Pierwsza z możliwości jest mało prawdopodobna ponieważ obserwowane cząstki są zbyt duże (rzędu $1+10\mu m$) jak na wydzielenia powstałe w wyniku rozpadu roztworu przesyconego. W związku z tym należy przypuszczać, że w strukturze stopu występują nie tylko fazy Cr_3Si i Ni_2Si [1,39,123,124], lecz również kryształy faz o składzie stechiometrycznym typu Cr_xSi_y i $Ni_xCr_ySi_z$ lub też roztwory stałe wtórne na podstawie tych faz.

Przy doborze materiału na elektrody do zgrzewania oporowego obowiązuje zasada, zgodnie z którą im większa jest przewodność elektryczna zgrzewanych elementów, tym wyższa musi być przewodność elektryczna materiału, z którego wykonano elektrody [1]. Blachy karoseryjne charakteryzują się największą przewodnością elektryczną spośród zgrzewanych na skalę przemysłową materiałów na podstawie żelaza. Stosowane w tym przypadku elektrody wykonane są zwykle z materiałów należących, zgodnie z DIN 44750 lub R.W.M.A., do klasy 2 (stopy CuCrZr, CuCr1, CuCr1Ti i inne). Materiały

te mają wymaganą minimalną przewodność elektryczną właściwą równą 43 MS/m i minimalną twardość 120 HV30. Stopy CuNiSiCr, np. AMPCOLOY 940, należą zwykle do materiałów klasy 3, o wymaganej minimalnej przewodności elektrycznej właściwej 26 MS/m i minimalnej twardości 180 HV30. Ze względu na stosunkowo niską przewodność elektryczną i ciepłą elektrody wykonane z tych stopów mogą charakteryzować się mniejszą trwałością przy zgrzewaniu oporowym punktowym blach karoseryjnych, niż elektrody wykonane ze stopów należących do klasy 2. Przyczyną tego może być, po pierwsze, wysoka przewodność elektryczna materiału zgrzewanego, a po drugie - specyficzne warunki zgrzewania punkowego, które powodują, że stop elektrodowy musi charakteryzować się przede wszystkim wysokimi właściwościami elektrycznymi, przy dopuszczalnych niższych właściwościach mechanicznych. Ponieważ jednak w pracy [1] stop CuNiSiCr rekomendowany jest, obok stopów CuCr, CuCrZr i CuCoBe, jako materiał na elektrody do zgrzewania oporowego punkowego i liniowego elementów ze stali niskowęglowych i niskostopowych, celowe wydaje się przeprowadzenie badań porównawczych trwałości elektrod wykonanych ze stopu CuNiSiCr oraz z jednego ze stopów należących do klasy 2, np. miedzi chromowo-cyrkonowej. Badania takie byłyby interesujące również dlatego, że istnieje niewiele danych literaturowych dotyczących elektrod do zgrzewania oporowego wykonanych ze stopów odlewniczych, a porównania trwałości tego typu elektrod z trwałością elektrod wykonanych ze stopów przerabianych plastycznie w literaturze w ogóle nie napotkano.

Drugą grupę narzędzi do zgrzewania oporowego stanowią trzony elektrodowe (obsady) oraz zgrzewadła kleszczowe i pistoletowe, które w przeciwieństwie do elektrod nie stykają się w trakcie pracy z materiałem zgrzewanym. Ponieważ warunki pracy i wymagania odnośnie właściwości fizyczno-mechanicznych stawiane tym narzędzom są zbliżone, to przydatność stopu CuNiSiCr do ich wytwarzania można ocenić odlewając i poddając badaniom jeden z rodzajów wymienionych narzędzi, np. zgrzewadła kleszczowe.

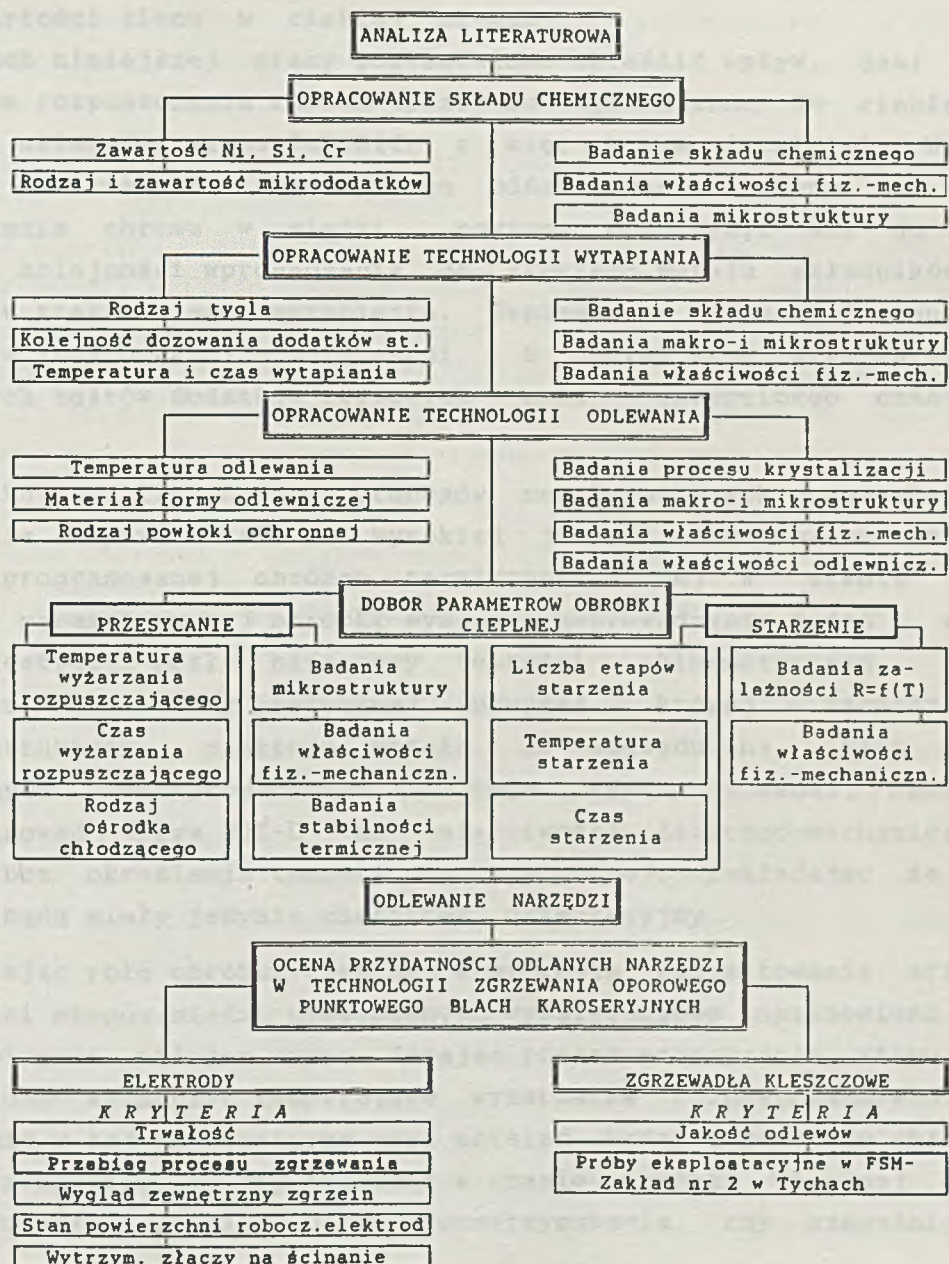
Stosowane obecnie w krajowym przemyśle motoryzacyjnym trzony elektrodowe oraz zgrzewadła kleszczowe i pistoletowe pochodzą przede wszystkim z importu. Są one odlewane głównie z utwardzanych wydzieleniowo stopów miedzi zawierających beryl i kobalt lub beryl i nikiel. Ze względu na toksyczność berylu, poważnym problemem jest nie tylko wytapianie tych stopów, ale również zagospodarowanie ich złomu i odpadów. Zastąpienie stopów berylowo-kobaltowych i berylowo-niklowych stopem CuNiSiCr, w produkcji narzędzi do zgrzewania oporowego, przyniosło by więc nie tylko pozytywne efekty ekonomiczne, ale również korzyści związane z ochroną środowiska i poprawą warunków bhp.

2. BADANIA WŁASNE

2.1. CEL I ZAKRES PRACY

Narzędzia do zgrzewania oporowego, a szczególnie trzony elektrodowe oraz zgrzewadła kleszczowe i pistoletowe, wykonywane są głównie ze stopów zawierających silnie toksyczny pierwiastek jakim jest beryl, dlatego też celem pracy było otrzymanie stopu CuNiSiCr, nie zawierającego berylu, o twardości 240-260 HV i przewodności elektrycznej właściwej 15-20 MS/m oraz sprawdzenie przydatności odlanych z niego elektrod i zgrzewadeł kleszczowych w technologii zgrzewania oporowego punktowego nie ocynkowanych blach karoseryjnych.

Osiągnięcie przyjętego celu wymagało realizacji pracy zgodnie z poniżej przedstawionym harmonogramem:



2.2. Program badań

W celu ustalenia skutków jakie wywiera węgiel dyfundujący do stopu CuNiSiCr w trakcie procesu metalurgicznego zaplanowano przeprowadzenie badań porównawczych stopów przetopionych w tyglach grafitowych oraz stopów o tym samym składzie chemicznym, wytopionych w izolacji od węgla. Postanowiono porównać makrostruktury oraz mikrostruktury tych stopów, a także kinetykę zmian ich właściwości fizyczno-mechanicznych podczas obróbki cieplnej. Postanowiono również określić zwilżalność materiałów, z których wykonano tygle do topienia, przez ciekły stop CuNiSiCr, doceniając rolę zjawisk powierzchniowych na granicy rozdziału ciecz - ciało stałe w procesie dyfuzji węgla do ciekłego metalu.

Podstawowym problemem technologicznym związanym z wytapianiem wielu gatunków miedzi stopowej jest wprowadzenie do ciekłego metalu chromu. Kinetyka rozpuszczania tego pierwiastka oraz jego końcowa zawartość w stopie zależą m.in. od wielkości kawałków wsadu, temperatury wytapiania oraz zawartości tlenu w ciekłej miedzi.

W ramach niniejszej pracy postanowiono określić wpływ, jaki wywierają na proces rozpuszczania chromu uprzednio wprowadzone do ciekłej miedzi pozostałe składniki stopu CuNiSiCr, a więc krzem i nikiel. Weryfikacja danych dotyczących negatywnego oddziaływania krzemu na szybkość rozpuszczania chromu w miedzi powinna przyczynić się do ustalenia właściwej kolejności wprowadzania do ciekłego metalu składników stopu CuNiSiCr w trakcie jego wytapiania. Zaplanowane badania powinny również dostarczyć innych ważnych informacji o charakterze użytkowym, m.in. dotyczących zgarów dodatków stopowych oraz optymalnego czasu trwania wytopu.

W wyniku analizy nowych procesów metalurgicznych, pozwalających na uzyskiwanie stopów metali o wysokiej jakości, postanowiono poddać stop CuNiSiCr programowanej obróbce termiczno-czasowej w stanie ciekłym. Ustalenie parametrów tej obróbki wymaga przeprowadzenia badań wstępnych, m.in. rejestracji pętli histerezy lepkości kinematycznej w celu określenia temperatury krytycznej, powyżej której zachodzą istotne zmiany struktury ciekłego metalu. Ze względu na brak możliwości technicznych przeprowadzenia tego typu badań, postanowiono przeanalizować wpływ POT-C na właściwości fizyczno-mechaniczne stopu CuNiSiCr bez określania temperatury krytycznej, zakładając że uzyskane wyniki będą miały jedynie charakter orientacyjny.

Doceniając rolę obróbki cieplnej w procesie kształtowania struktury i właściwości stopów miedzi utwardzanych wydzieleniowo postanowiono poświęcić temu zabiegowi należną uwagę. Badając proces przesycania stopu CuNiSiCr postanowiono wyznaczyć temperaturę wyżarzania rozpuszczającego i czas wygrzewania w tej temperaturze oraz ustalić, który z ośrodków chłodzących - wodę czy powietrze, należy stosować w czasie obróbki cieplnej omawianego stopu. Podjęto również próbę rozstrzygnięcia, czy uzasadnione jest

dwuetapowe starzenie stopu CuNiSiCr.

W celu uniknięcia kosztów związanych z ochroną stopu CuNiSiCr przed utlenianiem, obróbkę cieplną postanowiono przeprowadzić w atmosferze powietrza, a następnie usunąć mechanicznie zgorzelinę i warstwę podzgorzelinową z tych powierzchni próbek, które zamierzano wykorzystać do badań składu chemicznego, struktury i właściwości.

Biorąc pod uwagę trudności w teoretycznym określeniu optymalnych zawartości dodatków stopowych oraz proporcji między nimi, które zapewniałyby uzyskanie założonego zespołu właściwości stopu CuNiSiCr, postanowiono ustalić zależności pomiędzy ilością dodatków stopowych, a właściwościami tego stopu, posługując się metodami matematycznymi podczas opracowywania wyników badań empirycznych. Postać funkcyjna takich zależności powinna pozwolić na prognozowanie, jaki skład chemiczny odpowiada wymaganym dla danego zastosowania właściwościom fizyczno-mechanicznym stopu CuNiSiCr.

W ramach badań procesu krystalizacji badanego stopu postanowiono prześledzić kinetykę tego procesu w formach odlewniczych wykonanych z różnych materiałów oraz ustalić wpływ szybkości stygnięcia stopu na jego strukturę i właściwości fizyczno-mechaniczne po obróbce cieplnej.

Uwzględniając możliwość poprawy właściwości stopu poprzez wprowadzenie do niego mikrododatków, zaplanowano zbadanie wpływu boru, tytanu i cyrkonu na kinetykę krzepnięcia, a także na makrostrukturę i mikrostrukturę oraz właściwości fizyczno-mechaniczne omawianego stopu. Postanowiono porównać otrzymane wyniki z uzyskanymi w tych samych warunkach wynikami badań stopów CuNiSiCr bez mikrododatków oraz z dodatkiem magnezu, a więc dwóch stopów o składzie chemicznym odpowiadającym znanym już z literatury i praktyki przemysłowej stopom CuNiSiCr przerabianym płaszczyźnie.

Stop będący przedmiotem badań, jest stopem odlewniczym, uznano zatem za konieczne określenie podstawowych właściwości odlewniczych tego stopu.

Biorąc pod uwagę sprzeczne dane literaturowe dotyczące ilości i rodzaju faz występujących w stopie CuNiSiCr, postanowiono przeprowadzić badania jego struktury, ze szczególnym uwzględnieniem składu fazowego.

Wszystkie wytopy, realizowane w ramach niniejszej pracy, postanowiono przeprowadzić stosując w charakterze składników wsadowych miedź katodową przetopioną M1E, nikiel elektrolityczny N1U, chrom aluminotermiczny X 98,5 (99,3% Cr) oraz krzem czysty technicznie. Ponadto jako mikrododatki postanowiono wykorzystać magnez Mg1, cyrkon jodkowy, bor amorficzny i tytan w postaci gąbki.

Badając właściwości fizyczno-mechaniczne stopu CuNiSiCr uznano za wystarczające dokonanie pomiarów jego twardości i przewodności elektrycznej właściwej, ponieważ w ten sposób określane są najczęściej właściwości stopów przeznaczonych na narzędzia do zgrzewania oporowego. W przypadku oceny efektów programowanej obróbki termiczno - czasowej postanowiono wyznaczyć dodatkowo wartości wytrzymałości na rozciąganie, granicy

plastyczności oraz wydłużenia względnego.

Po dobraniu składu chemicznego oraz opracowaniu technologii wytapiania, odlewania i obróbki cieplnej stopu CuNiSiCr, postanowiono odlać z niego elektrody oraz zgrzewadła kleszczowe i ocenić ich przydatność w technologii zgrzewania oporowego punktowego blach karoseryjnych. Oceny przydatności elektrod w wymienionej technologii postanowiono dokonać na podstawie badań ich właściwości fizyczno-mechanicznych, trwałości, przebiegu procesu zgrzewania, wyglądu zewnętrznego zgrzein, stanu powierzchni roboczych elektrod i wytrzymałości uzyskanych złączy na ścinanie. Oceny przydatności zgrzewadeł kleszczowych postanowiono dokonać na podstawie jakości uzyskanych odlewów i ich prób eksploatacyjnych w Fabryce Samochodów Małolitrażowych - Zakładzie Nr 2 w Tychach.

2.3. Metodyka badań

W celu określenia zawartości niklu, krzemu i chromu w badanych stopach CuNiSiCr przeprowadzono analizę chemiczną metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej, przy użyciu spektrometru typu 503 firmy Perkin-Elmer. Tą samą metodą określono zawartość mikroelementów magnezu i tytanu. Zawartość cyrkonu i boru w badanych stopach oznaczono metodą spektrofotometryczną za pomocą spektrofotometru typu Acta MVI firmy Beckman. Do analizy węgla wybrano metodę fotometrycznego oznaczania w podczerwieni po uprzednim spaleniu próbki w tlenie. Wytypowano do tego celu analizator CS-46 firmy Leco.

Badania zwilżalności materiałów tygli do topienia przez ciekły stop CuNiSiCr przeprowadzono przy użyciu mikroskopu wysokotemperaturowego firmy Leitz (RFN).

Do badań ziarnistości stopów CuNiSiCr wybrano półautomatyczny analizator MOP-AMO 3 firmy Kontron. Pomiary przeprowadzono wykorzystując makrofotografie zglądów trawionych, wykonane przy powiększeniu pięciokrotnym.

Do obserwacji mikrostruktury oraz wykonania mikrofotografii stopów zastosowano mikroskop optyczny MeF-2 firmy Reichert. Mikroskop ten stosowano również do pomiarów mikrotwardości elektrod do zgrzewania oporowego odlanych ze stopu CuNiSiCr. Badane próbki, po wykonaniu zglądów metalograficznych, trawiono zgodnie z PN-61/H-04512.

Analizę składu fazowego przeprowadzono metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich, wykorzystując do tego celu uprzednio przygotowany izolat. Do badań wytypowano dyfraktometr rentgenowski JDX-7S firmy Jeol.

Wydzielenia identyfikowano metodą dyfrakcji wiązki elektronów przy użyciu cienkich folii, wykorzystując mikroskop elektronowy transmisyjny JEM-100B firmy Jeol. W przypadku, gdyby metoda dyfrakcji elektronowej nie dała pozytywnych rezultatów, postanowiono najpierw określić rodzaj pierwiastków tworzących poszczególne fazy, a następnie dokonać próby identyfikacji tych faz posługując się danymi literaturowymi dotyczącymi składu fazowego stopów CuNiSiCr oraz wynikami wcześniej przeprowadzonej analizy fazowej. Do określenia składu chemicznego mikroobszarów badanych stopów wytypowano mikroskop elektronowy skaningowy JSM-35 oraz mikroanalizator rentgenowski JXA-50A firmy Jeol.

Kinetykę krzepnięcia stopów CuNiSiCr badano wykorzystując komputerowy system rejestracji i analizy pomiaru "SKRAP".

W ramach badań właściwości mechanicznych postanowiono dokonać pomiarów twardości Vickersa zgodnie z PN-78/H-04360, wykorzystując twardościomierz Brinell-Vickers typu HPO-250.

Ocenę efektów programowanej obróbki termiczno-czasowej dokonano wyznaczając oprócz twardości i przewodności elektrycznej właściwej również wartość wytrzymałości na rozciąganie, umownej granicy plastyczności

2.4. WYNIKI BADAŃ

2.4.1. Wpływ materiału tygla na strukturę i właściwości stopu CuNiSiCr

Do badań wpływu materiału tygla na strukturę i właściwości stopu CuNiSiCr wytypowano dwa stopy o zróżnicowanej ilości dodatków, w tym krzemu i chromu, które wykazują duże powinowactwo do tworzenia związków z węglem (tab.8). Wytopy przeprowadzono w indukcyjnym piecu próżniowym IS5/III firmy

Tabela 8

Skład chemiczny badanych stopów CuNiSiCr

Nr stopu	Chrom % wag	Nikiel % wag	Krzem % wag	Węgiel, % wag		Miedź
				przetop w tyglu		
				grafitowym	alundowym	
1	0,84	3,24	1,08	0,032	0,024	reszta
2	0,60	2,62	0,42	0,046	0,025	reszta

Leybold-Heraeus w atmosferze argonu, w obojętnych chemicznie tyglach z węgla krzemu wiązanej azotkiem krzemu, które zgodnie z klasyfikacją firmy Norton Co-Refractories Division [172], są najlepszymi tyglami specjalnymi do wytapiania stopów miedzi. Chrom dodawano w postaci zaprawy NiCr (stop 1) i w postaci kawałków o wielkości $5 \cdot 7 \cdot 10^{-3}$ m (stop 2). Zaprawę, przygotowaną w indukcyjnym piecu próżniowym w atmosferze argonu przy użyciu tygla alundowego, zastosowano w celu sprawdzenia możliwości alternatywnego sposobu wprowadzania chromu do ciekłej miedzi.

Ciekle stopy 1 i 2 o temperaturze 1573 K odlano do form grafitowych. Otrzymane wlewki o średnicy $4 \cdot 10^{-2}$ m pocięto na części o masie ok. 1 kg i przetopiono w laboratoryjnym indukcyjnym piecu próżniowym VSG-02 firmy Balzers w atmosferze argonu. Do przetapiania wykorzystano tygle grafitowe i alundowe. Metal o temperaturze 1573 K ponownie odlano do form grafitowych, uzyskując pręty o średnicy $12 \cdot 10^{-3}$ m. Pręty pocięto uzyskując próbki do badań właściwości fizyczno-mechanicznych, a także próbki do badań zwilżalności w kształcie walców o średnicy $3 \cdot 10^{-3}$ m i wysokości $6 \cdot 10^{-3}$ m.

Obróbka cieplna stopów polegała na wyżarzaniu rozpuszczającym w temperaturze 1223 K w ciągu 1800 s, oziębianiu w wodzie o temperaturze ok. 288 K oraz starzeniu w temperaturach: 673, 698, 723, 748, 773 i 798 K (± 2 K) w ciągu 900, 1800, 3600, 5400, 7200, 14400 i 25200 sekund.

W badaniach zwilżalności użyto trzech rodzajów podłoża (materiału tygla): spieczonego tlenku glinu (alund), grafitu produkcji polskiej (gat. EWH-21) i grafitu produkcji RFN (gat. EK-75). Miara zwilżalności podłoża przez ciekłe stopy miedzi był skrajny kąt zwilżania, określony metodą leżącej kropli [173], przy użyciu tablic Bashforth'a i Adamsa [174]. Wartości tego kąta wyznaczono w temperaturach 1373, 1393, 1423, 1473, 1523, 1573 i 1623 K. Uzyskane wyniki zamieszczono w tabeli 9, natomiast ich graficzne ujęcie na rys.8. Wygląd kropeł stopu 1 na badanych podłożach w

temperaturze 1423 K przedstawiono na rys.9.

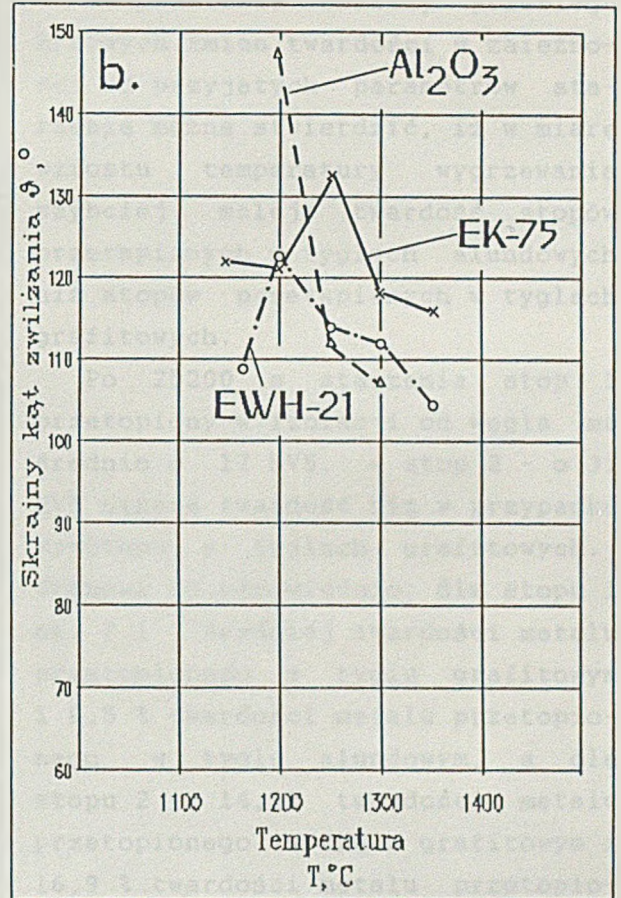
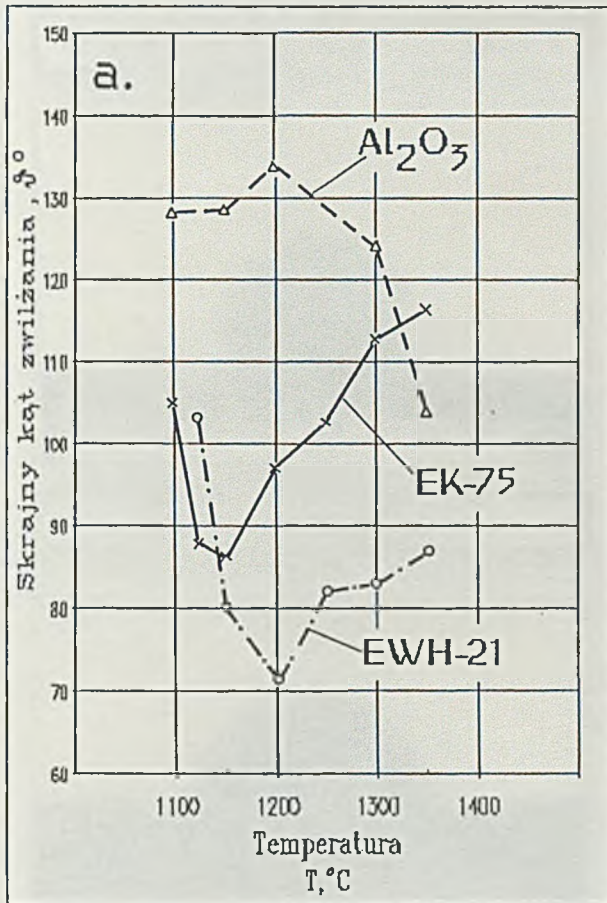
Tabela 9

Wartości skrajnego kąta zwilżania θ materiału podłoża przez ciekłe stopy CuNiSiCr w zależności od temperatury badania

Nr stopu	Materiał tygla (podłoże)	Temperatura badania, K						
		1373	1393	1423	1473	1523	1573	1623
1	Al ₂ O ₃	126,5	---	127,16	134,86	---	124,46	104,14
	EK-75	105,31	88,25	84,0	97,25	103,43	113,95	117,61
	EWH-21	---	103,78	80,5	72,5	81,75	82,0	86,21
2	Al ₂ O ₃	---	---	---	147,55	112,27	108,7	---
	EK-75	---	---	122,63	122,26	133,74	118,32	116,3
	EWH-21	---	---	109,72	123,25	114,61	112,84	105,59

Wyniki przeprowadzonych badań potwierdziły przypuszczenie, że zwilżalność grafitu przez ciekły stop CuNiSiCr jest znacznie wyższa niż przez ciekłą miedź. Rośnie ona wraz ze wzrostem zawartości dodatków stopowych, czemu odpowiada zmniejszenie skrajnego kąta zwilżania. Jednocześnie zwiększenie powierzchni kontaktu ciekłego metalu z grafitem ułatwia dyfuzję węgla do stopu. Dyfundujący węgiel powoduje zmianę składu chemicznego i właściwości fizycznych metalu, w tym skrajnego kąta zwilżania, którego zmiany dla podłoża grafitowego wraz ze wzrostem temperatury mają całkowicie odmienny charakter niż zmiany skrajnego kąta zwilżania podłoża alundowego przez ciekły stop CuNiSiCr. Analiza zależności skrajnego kąta zwilżania badanych stopów miedzi od temperatury i rodzaju podłoża dla badanych stopów miedzi, dokonana w oparciu o quasichemiczny wariant modelu mikroniejednorodnej budowy ciekłych stopów metali, została zawarta w pracy [175].

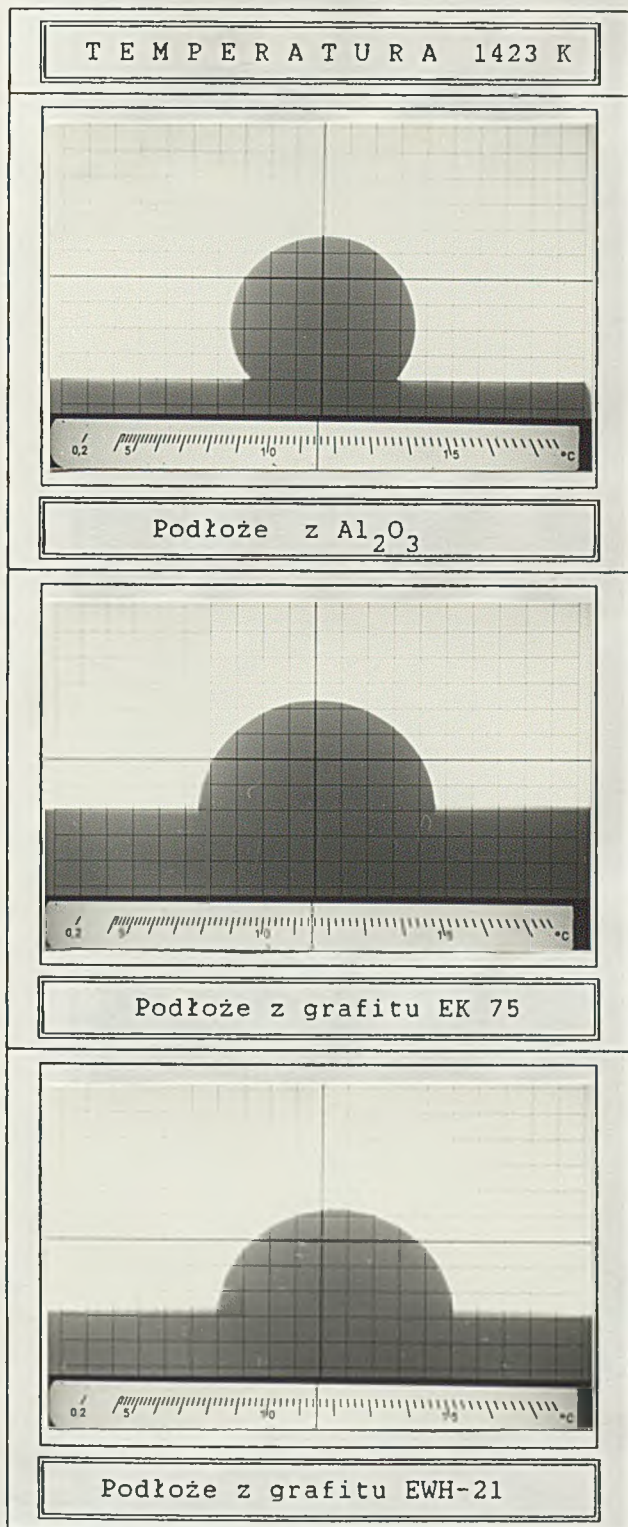
Na podstawie przeprowadzonych obserwacji makrostruktur badanych stopów można stwierdzić, iż przedstawiona w pracy [69] hipoteza o modyfikującym oddziaływaniu węgla, będącego w kontakcie z obecnymi w stopie pierwiastkami węglilotwórczymi, w tym przypadku nie znajduje potwierdzenia (rys.10). Powodem tego może być m.in. duża szybkość stygnięcia, związana z odlewaniem stopów do form grafitowych o temperaturze otoczenia. Stałe cząstki obecne w ciekłym metalu przemieszczają się wówczas przed frontem, bądź są pochłaniane przez front krystalizacji ziarn słupekowych, szybko postępujący od ścianek do środka formy i nie spełniają roli aktywnych, heterogenicznych zarodków krystalizacji. Inną przyczyną braku efektu modyfikacji mogą być zbyt duże różnice w budowie krystalicznej miedzi i powstających faz węglkowych, co zgodnie z kryterium Cibuli lub kryteriami sformułowanymi w pracy [69] uniemożliwia spełnianie przez te fazy funkcji zarodkotwórczej dla kryształów osnowy.



Rys.8. Zależność skrajnego kąta zwilżania θ od rodzaju podłoża i temperatury badania; a - stop 1, b - stop 2

Rodzaj tygla, w którym przetapiano stopy CuNiSiCr, nie wpływa w istotny sposób na ich mikrostrukturę badaną metodą mikroskopii świetlnej (rys.11). Stop 1, o większej zawartości dodatków stopowych, jest bardziej drobnoziarnisty, co jak wynika z danych literaturowych - może być rezultatem występowania w jego strukturze większej ilości fazy Cr_3Si . Faza ta zdaniem autorów prac [1,39], praktycznie nie ulegając zmianom w trakcie obróbki cieplnej, silnie hamuje rozrost ziarn podczas wyżarzania rozpuszczającego.

Kinetykę zmian twardości i przewodności elektrycznej właściwej badanych stopów w procesie starzenia przedstawiono na rys.12+13. Jak z nich wynika, średnia wartość przewodności elektrycznej właściwej stopu 1, określona dla przyjętych temperatur i czasów starzenia, jest w przypadku przetopu w tyglu grafitowym o 1,04 MS/m mniejsza niż w przypadku przetopu w tyglu alundowym. Wartość ta stanowi 5% średniej przewodności elektrycznej właściwej materiału przetopionego w tyglu grafitowym i 4,8 % przewodności materiału przetopionego w tyglu alundowym. Dla stopu 2, zawierającego mniejszą ilość chromu i krzemu, otrzymano odpowiednio: 1,03 MS/m, 4,5 % i 4,3 %.



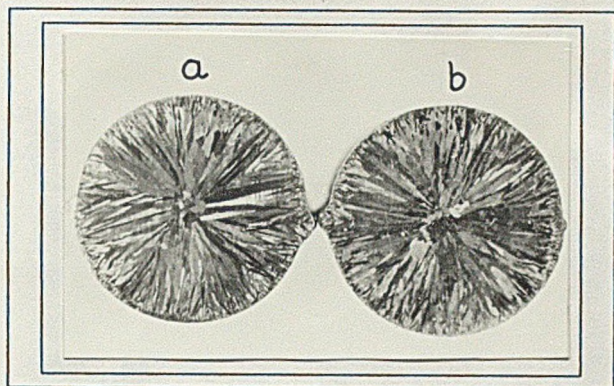
Rys 9. Kształt kropli ciekłego stopu CuNiSiCr

Na podstawie analizy przebiegu krzywych zmian twardości w zależności od przyjętych parametrów starzenia można stwierdzić, iż w miarę wzrostu temperatury wygrzewania szybciej maleje twardość stopów przetapianych w tyglach alundowych niż stopów przetapianych w tyglach grafitowych.

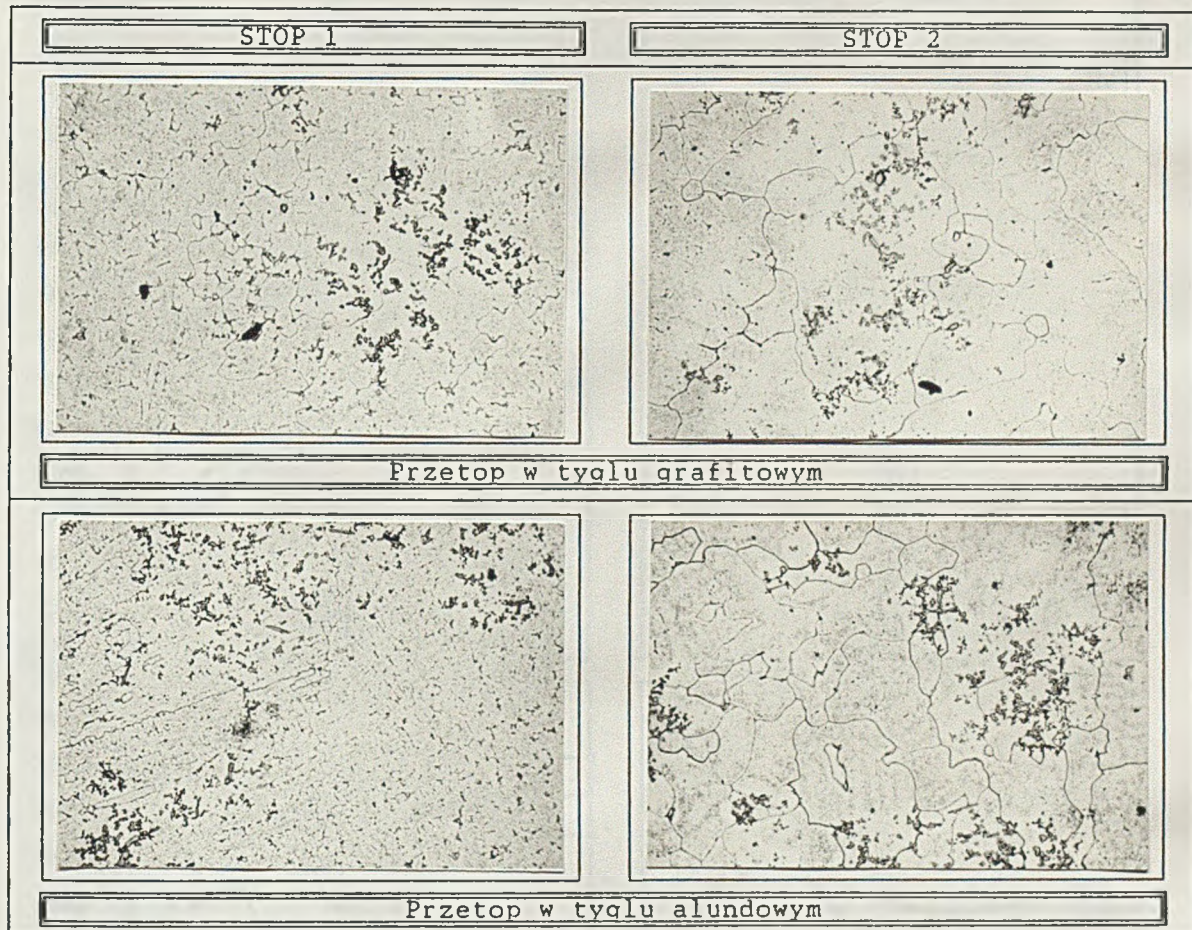
Po 25200 s starzenia stop 1 przetopiony w izolacji od węgla ma średnio o 17 HV5, a stop 2 - o 31 HV5 niższą twardość niż w przypadku przetopu w tyglach grafitowych. Stanowi to odpowiednio: dla stopu 1 ok. 7,1 % średniej twardości metalu przetopionego w tyglu grafitowym i 8,5 % twardości metalu przetopionego w tyglu alundowym, a dla stopu 2 - 14,5% twardości metalu przetopionego w tyglu grafitowym i 16,9 % twardości metalu przetopionego w tyglu alundowym.

Wyjątek stanowi twardość stopu 1 uzyskana po starzeniu w niskich temperaturach (673 K i 698 K). W tym przypadku jest ona wyższa po przetopie w tyglu alundowym niż po przetopie w tyglu grafitowym. Próby wyjaśnienia zaobserwowanych zależności można dokonać w oparciu analizę zjawisk zachodzących w strukturze stopu umacnianego fazami dyspersyjnymi [39]. Możliwe są przy tym dwa mechanizmy oddziaływania węgla w stopie CuNiSiCr. Zgodnie z pierwszym mechanizmem kontakt ciekłego metalu z węglem powoduje powstanie pierwotnych faz węgliko-

wych, których wielkość praktycznie nie zmienia się w trakcie obróbki cieplnej. Obecność tych faz wywołuje zatem obniżenie przewodności elektrycznej właściwej badanych stopów o stałą w przybliżeniu wartość, niezależną od

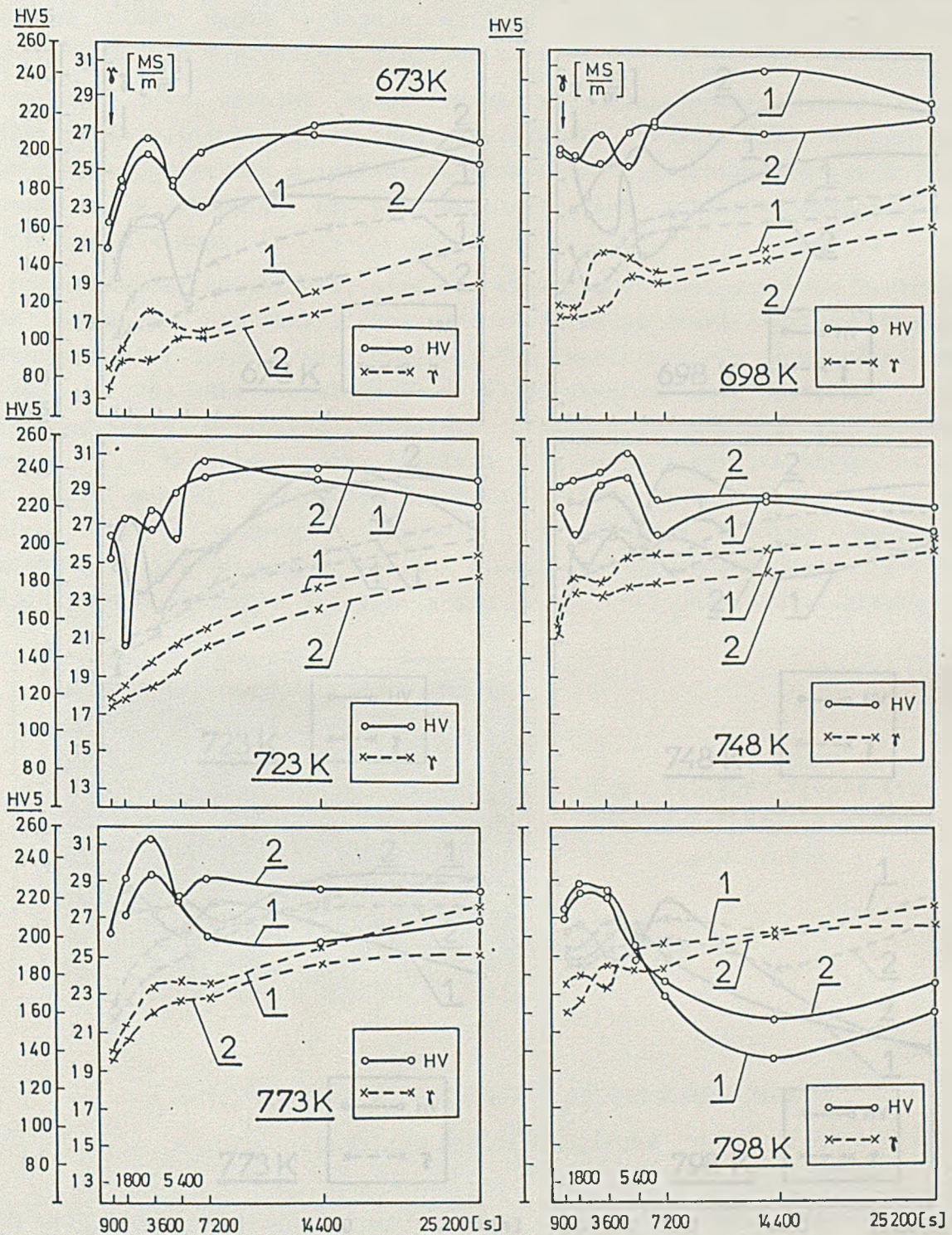


Rys.10. Makrostruktura stopu 2 po odlaniu do formy grafitowej, pow. 2 x;
a - przetop w tyglu alundowym,
b - przetop w tyglu grafitowym.

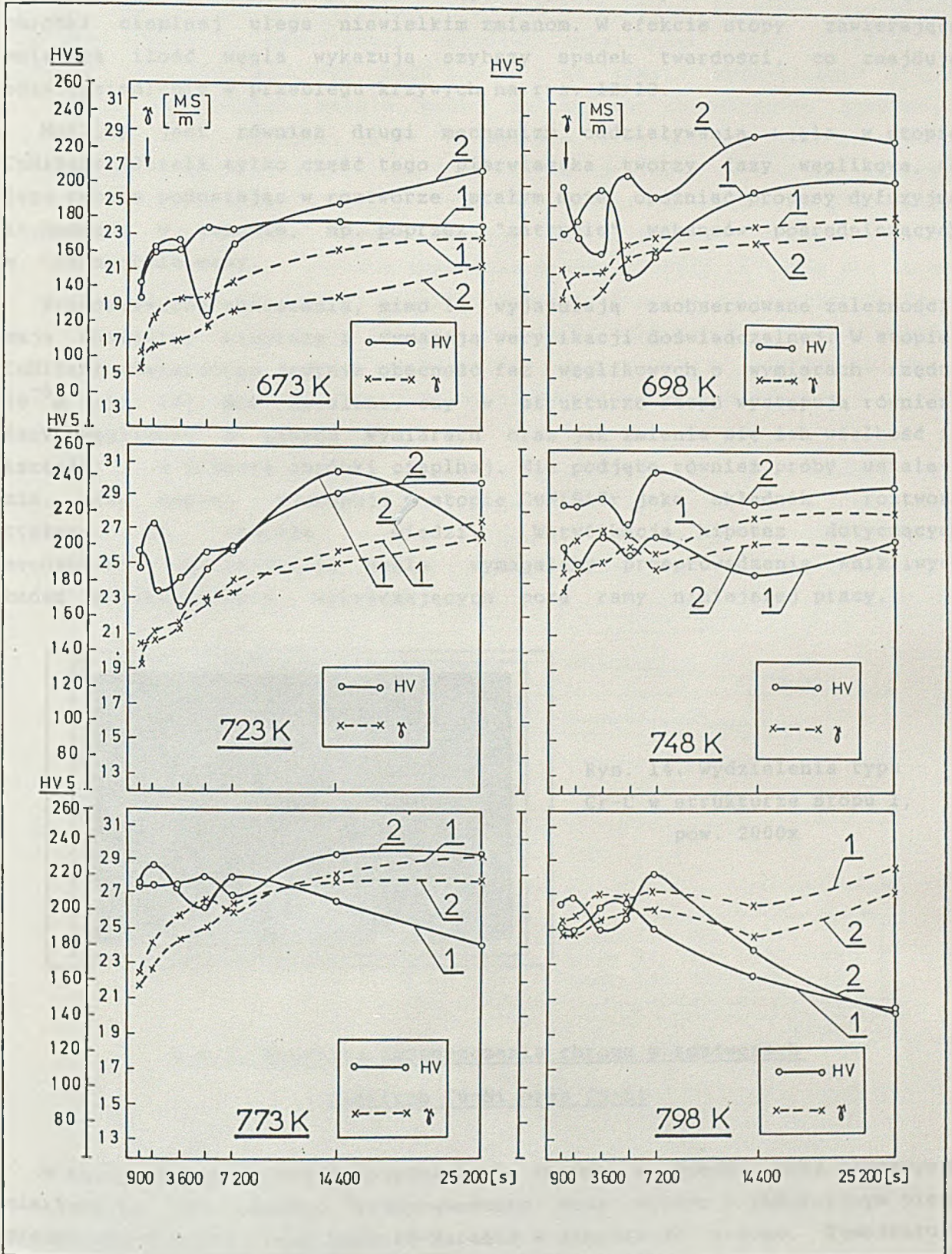


Rys.11. Mikrostruktury badanych stopów CuNiSiCr po obróbce cieplnej (przesycanie - 1223 K/1800 s/H₂O; starzenie - 773 K/7200 s), pow.100x.

temperatury i czasu starzenia. O zmianach właściwości elektrycznych stopów decydują jedynie procesy wydzielania fazy Ni₂Si oraz zmiany jej morfologii. Faza ta zgodnie z większością danych literaturowych jest w stopach CuNiSiCr jedyną fazą przechodzącą do roztworu stałego podczas przesycania i wydzielającą się z niego w trakcie starzenia. Powyższy wywód potwierdza przebieg krzywych zmian przewodności elektrycznej właściwej badanych stopów. Krzywe uzyskane dla materiału przetopionego w tyglu grafitowym są przesunięte w kierunku niższych przewodności w stosunku do krzywych dla materiału przetopionego w izolacji od węgla, przy zachowaniu prawie identycznego ich kształtu. W miarę wzrostu temperatury i czasu starzenia cząstki fazy Ni₂Si ulegają



Rys. 12. Zależność twardości i przewodności elektrycznej właściwej stopu 1 od temperatury i czasu starzenia;
 1 - przetop w tyglu alundowym,
 2 - przetop w tyglu grafitowym

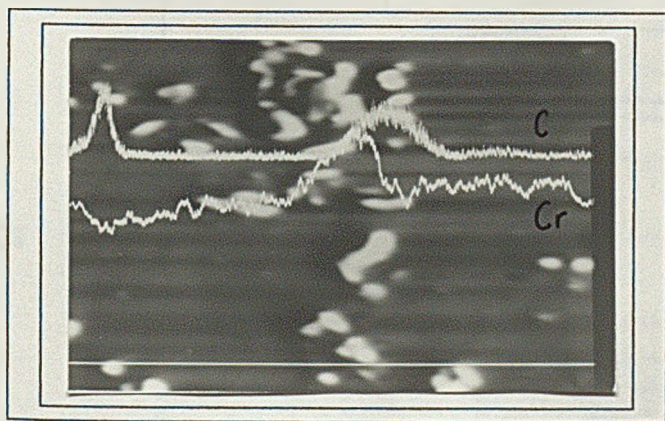


Rys. 13. Zależność twardości i przewodności elektrycznej właściwej stopu 2 od temperatury i czasu starzenia;
 1 - przetop w tyglu alundowym,
 2 - przetop w tyglu grafitowym

koagulacji i ich wkład w umocnienie osnowy maleje. Widoczny staje się wówczas umacniający wpływ faz węglkowych, których wielkość w trakcie obróbki cieplnej ulega niewielkim zmianom. W efekcie stopy zawierające mniejszą ilość węgla wykazują szybszy spadek twardości, co znajduje odzwierciedlenie w przebiegu krzywych na rys. 12+13.

Możliwy jest również drugi mechanizm oddziaływania węgla w stopie CuNiSiCr. Jeżeli tylko część tego pierwiastka tworzy fazy węglkowe, to jego reszta pozostając w roztworze stałym może opóźniać procesy dyfuzyjne zachodzące w osnowie, np. poprzez "zatrucie" wakansów pośredniczących w transporcie masy.

Przedstawione rozważania, mimo iż wyjaśniają zaobserwowane zależności, mają charakter hipotezy i wymagają weryfikacji doświadczalnej. W stopie CuNiSiCr stwierdzono jedynie obecność faz węglkowych o wymiarach rzędu 10^{-6} m (rys. 14). Nie ustalono, czy w strukturze stopu występują również fazy węglkowe o innych wymiarach oraz jak zmienia się ich wielkość i kształt w trakcie obróbki cieplnej. Nie podjęto również próby ustalenia, czy węgiel występuje w stopie CuNiSiCr jako składnik roztworu stałego na osnowie miedzi. Weryfikacja hipotez dotyczących mechanizmu oddziaływania węgla wymagałaby przeprowadzenia wnikliwych badań strukturalnych, wykraczających poza ramy niniejszej pracy.



Rys. 14. Wydzielenia typu Cr-C w strukturze stopu 1, pow. 2000x

2.4.2. Kinetyka rozpuszczania chromu w roztworach

ciekłych Cu-Ni oraz Cu-Si

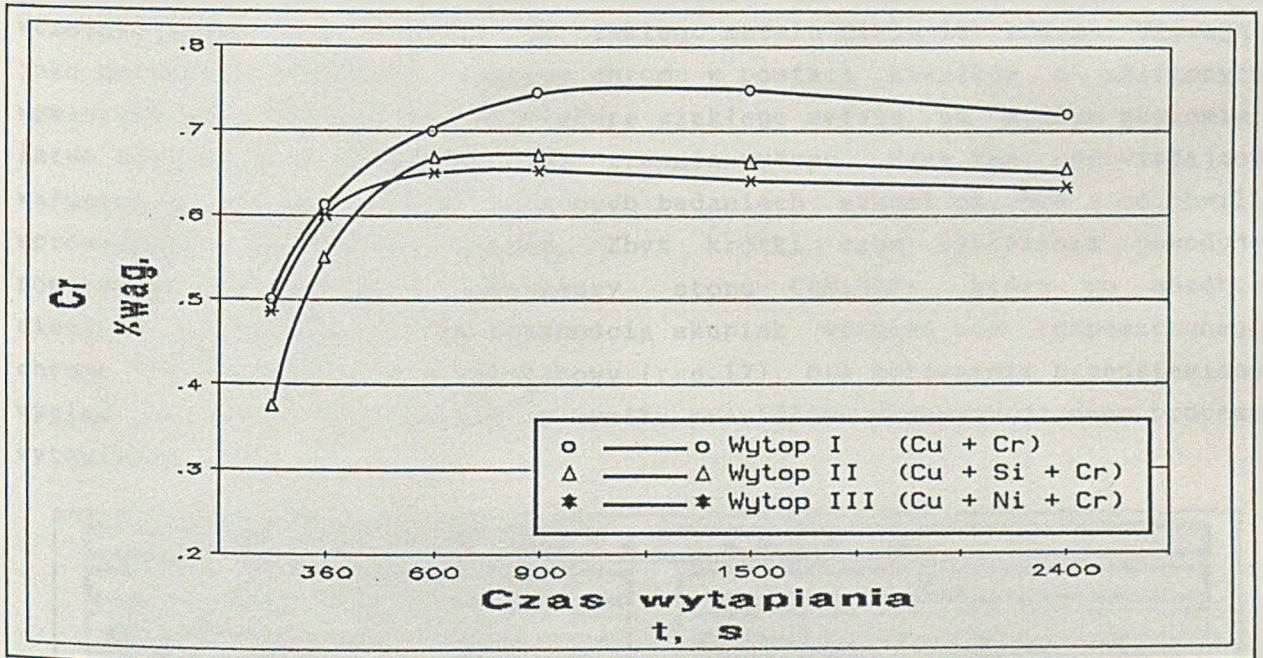
W celu zbadania procesu rozpuszczania chromu w miedzi oraz roztworach ciekłych na jej osnowie przeprowadzono trzy wytopy w indukcyjnym piecu próżniowym IS5/III firmy Leybold-Heraeus w atmosferze argonu. Temperaturę metalu ($1573 \text{ K} \pm 15 \text{ K}$) kontrolowano termoparą PtRh10-Pt i utrzymywano na stałym poziomie podczas całego procesu wytapiania. Masa topionego metalu wynosiła ok. 5 kg. Chrom dodawano w postaci kawałków o wymiarach $8 \times 10 \times 10^{-3}$ m.

Wytopy I polegał na wprowadzeniu do ciekłej miedzi chromu w ilości 1 % masy wsadu. Podczas wytopy II chrom w tej samej ilości wprowadzono do

ciekłego metalu 180 s po wprowadzeniu 0,6 % krzemu, natomiast podczas wytopu III - 180 s po wprowadzeniu 2,4 % niklu. Przyjęte zawartości dodatków stopowych odpowiadały składowi chemicznemu stopu CuNiSiCr. Po upływie 180, 360, 600, 900, 1500 i 2400 s od chwili wprowadzenia chromu pobierano z ciekłego metalu próby za pomocą ceramicznego czerpaka w kształcie walca o średnicy $15 \cdot 10^{-3}$ m, po czym określano ich skład chemiczny.

Kinetykę rozpuszczania chromu w ciekłej miedzi oraz roztworach ciekłych Cu-Ni i Cu-Si przedstawiono na rys.15. Wynika z niego, że pierwiastki wprowadzone do kąpieli przed chromem obniżają jego maksymalną ilość przechodzącą do stopu. Powodem tego jest prawdopodobnie łączenie się chromu z tlenem pochodzącym głównie z zanieczyszczonych powierzchni rozdrobionych materiałów wsadowych. W efekcie zawartość chromu w roztworze ciekłym miedzi i krzemu nie przekracza 0,67 %, a w roztworze ciekłym miedzi i niklu - 0,66 %, podczas gdy maksymalna ilość chromu rozpuszczonego w czystej miedzi wynosi 0,74 %.

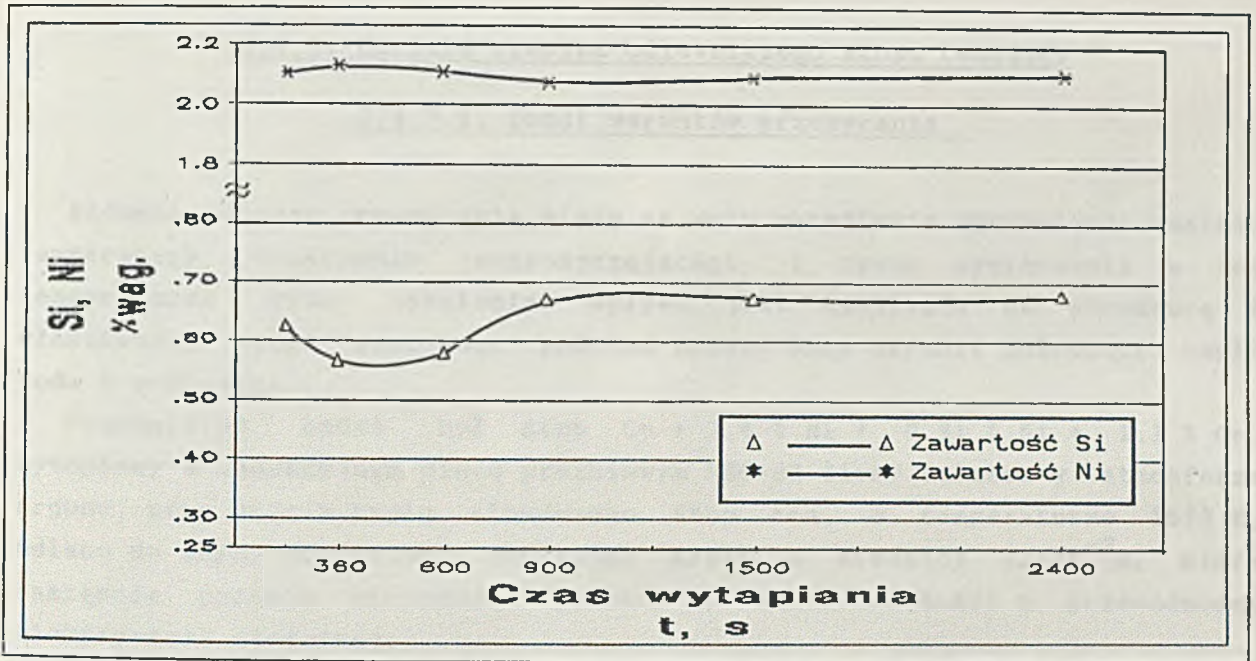
Ujemny wpływ krzemu na kinetykę rozpuszczania chromu widoczny jest jedynie w początkowym okresie wytapiania. Po upływie 480÷600 s od chwili wprowadzenia do ciekłego metalu chromu nie obserwuje się już istotnych różnic szybkości jego rozpuszczania w zależności od rodzaju wcześniej



Rys. 15. Zmiany zawartości chromu w ciekłej miedzi oraz roztworach ciekłych Cu-Ni i Cu-Si w zależności od czasu wytapiania

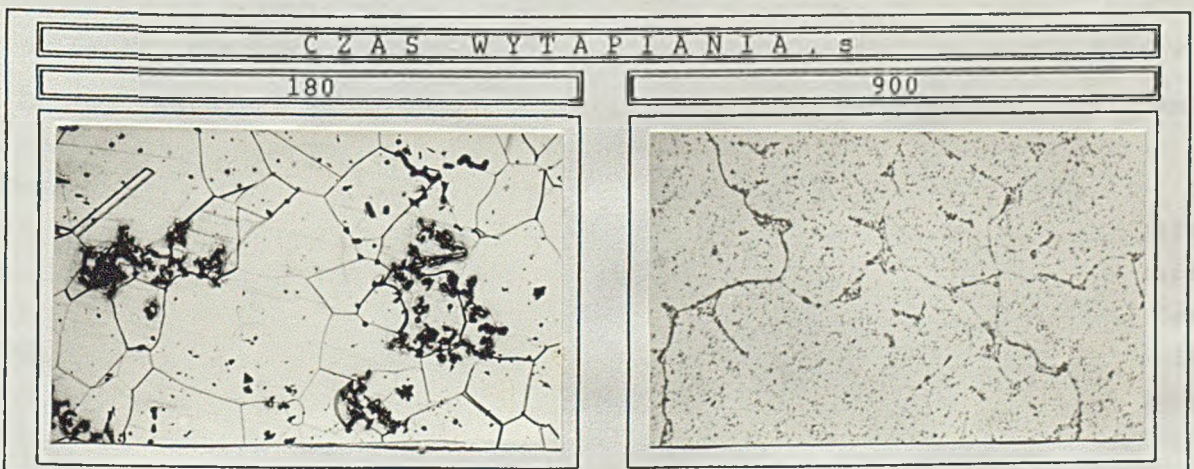
wprowadzonego do miedzi dodatku stopowego. Zawartość chromu w ciekłym metalu zwiększa się w trakcie wszystkich wytopów, osiągając maksimum po upływie ok. 900 s od chwili wprowadzenia go do kąpieli, a następnie zaczyna powoli maleć. Wynika to z przewagi szybkości parowania oraz utleniania chromu w końcowym okresie wytopu nad szybkością jego rozpuszczania.

Zmiany zawartości krzemu i niklu w trakcie przeprowadzonych wytopów przedstawiono na rys. 16.



Rys. 16. Zmiany zawartości krzemu i niklu w ciekłej miedzi w zależności od czasu wytapiania

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że kinetyka rozpuszczania chromu w miedzi nie ulega istotnym zmianom na skutek wcześniejszego wprowadzenia do ciekłego metalu niklu lub krzemu. Używając jako materiału wsadowego czystego chromu w postaci kawałków o zbliżonych wymiarach oraz utrzymując temperaturę ciekłego metalu na stałym poziomie, łatwo jest ustalić optymalny czas trwania wytopu. Czas ten, odpowiadający warunkom przyjętym w przeprowadzonych badaniach, wynosi ok. 900 s od chwili wprowadzenia do metalu chromu. Zbyt krótki czas wytapiania powoduje powstanie niekorzystnej struktury stopu CuNiSiCr, która po obróbce cieplnej charakteryzuje się obecnością skupisk wtrąceń nie rozpuszczonego chromu w obrębie dużych ziarn osnowy (rys.17). Dla porównania przedstawiono wygląd struktury otrzymanej w wyniku prawidłowo przeprowadzonego procesu wytapiania.



Rys. 17. Mikrostruktury stopu CuNiSiCr uzyskanego po zbyt krótkim czasie wytapiania (180 s) oraz po prawidłowo przeprowadzonym procesie wytapiania, pow.100x

2.4.3. Obróbka cieplna odlewniczego stopu CuNiSiCr

2.4.3.1. Dobór warunków przesycania

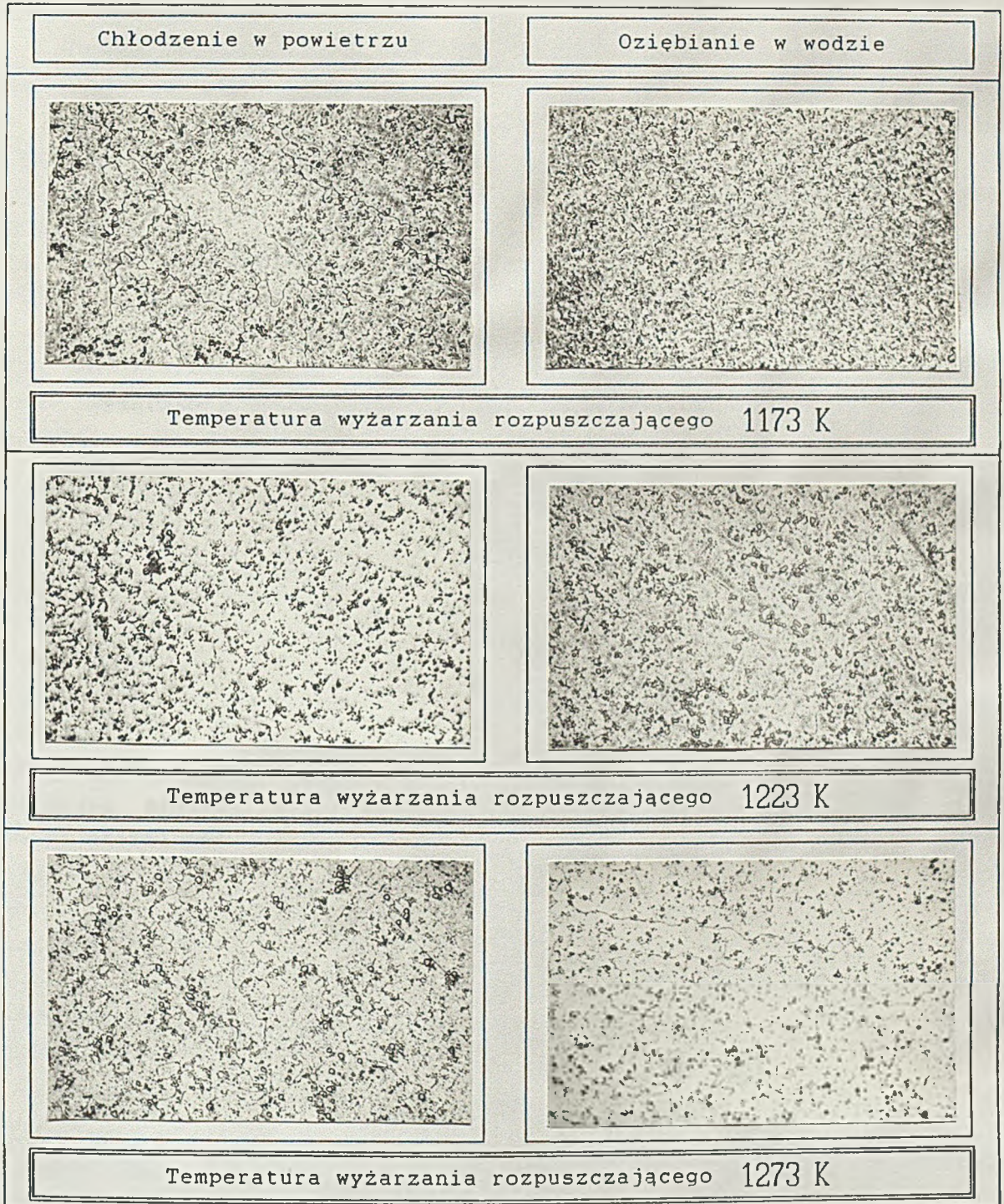
Badania procesu przesycania miały na celu określenie optymalnego zakresu temperatury wyżarzania rozpuszczającego i czasu wygrzewania w tej temperaturze oraz ustalenie wpływu, jaki wywierają na strukturę i właściwości stopu stosowane podczas przesycania ośrodki chłodzące, czyli woda i powietrze.

Przedmiotem badań był stop $\text{Cu} + 3,4 \% \text{Ni} + 0,91 \% \text{Si} + 1,1 \% \text{Cr}$, wytopiony w indukcyjnym piecu próżniowym VSG-02 firmy Balzers w atmosferze argonu, przy użyciu tygla alundowego. Stop ten, o temperaturze 1573 K, odlano do formy grafitowej uzyskując pręty o średnicy $12 \cdot 10^{-3} \text{m}$, które następnie pocięto otrzymując próbki do badań twardości i przewodności elektrycznej właściwej.

W pierwszym etapie badań określono optymalny zakres temperatury wyżarzania rozpuszczającego oraz porównano efekty chłodzenia stopu w wodzie i w powietrzu. W tym celu próbki poddano wyżarzaniu w temperaturach 1173, 1223 i 1273 K w ciągu 1800 s, oziębiono w wodzie o temperaturze ok. 288 K oraz chłodzono w powietrzu o temperaturze ok. 290 K, a następnie starzono w temperaturze 773 K w ciągu 900, 1800, 3600, 5400, 7200, 14400 i 25200 s. Po zakończeniu obróbki cieplnej dokonano obserwacji struktury próbek oraz zmierzono ich twardość i przewodność elektryczną właściwą.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że przyjęte warunki przesycania nie wpływają w zasadniczy sposób na mikrostrukturę stopu obserwowaną metodami mikroskopii świetlnej (rys. 18). Jednocześnie potwierdzone zostały dane literaturowe [1,39,123,124], zgodnie z którymi nie wszystkie fazy, wchodzące w skład struktury stopu CuNiSiCr, przechodzą do roztworu stałego podczas przesycania. Badania dokonane przy użyciu mikroanalizatora rentgenowskiego dowiodły, że wydzielenia, które pozostały w osnowie stopu, to fazy typu Cr_xSi_y i $\text{Cr}_x\text{Si}_y\text{Ni}_z$. Nie można jednak na tej podstawie wykluczyć możliwości, że również część tego typu faz przechodzi do roztworu podczas przesycania. Niestety, sprawdzenie powyższej możliwości wydaje się trudne.

Zmiany twardości stopu CuNiSiCr w zależności od temperatury wyżarzania rozpuszczającego, rodzaju ośrodka chłodzącego i czasu starzenia w temperaturze 773 K przedstawiono na rys. 19. Wynika z niego, że po utwardzaniu dyspersyjnym maksymalna twardość stopu chłodzonego w powietrzu jest niższa od maksymalnej twardości stopu oziębionego w wodzie, niezależnie od przyjętych parametrów obróbki cieplnej. Przyczyną tego jest prawdopodobnie słaba zdolność powietrza do odbierania ciepła, co powoduje, że zbyt mała ilość składników stopowych zostaje zatrzymana w roztworze stałym na skutek chłodzenia, a tym samym mniejszy jest efekt umocnienia związany z rozpadem tego roztworu w wyniku starzenia. O niskim stopniu przesycenia stopu chłodzonego w powietrzu świadczy również jego większa twardość i przewodność elektryczna właściwa przed starzeniem w porównaniu z nie starzonym stopem oziębionym w wodzie.



Rys.18. Mikrostruktury stopu CuNiSiCr po przesycaniu

Maksymalna twardość, możliwa do osiągnięcia po utwardzaniu dyspersyjnym, maleje ze wzrostem temperatury wyżarzania rozpuszczającego, przy czym tendencja ta jest szczególnie widoczna w przypadku stopu chłodzonego w powietrzu.

Zmiany przewodności elektrycznej właściwej stopu CuNiSiCr w trakcie starzenia w zależności od warunków przesycania zamieszczono na rys. 20. Stop chłodzony w powietrzu charakteryzuje się wyższą przewodnością elektryczną właściwą, zarówno w stanie przesyconym, jak i utwardzonym dyspersyjnie. Potwierdza to w pełni przedstawione powyżej rozważania, dotyczące różnic stopnia przesycenia stopu, wynikających z zastosowania

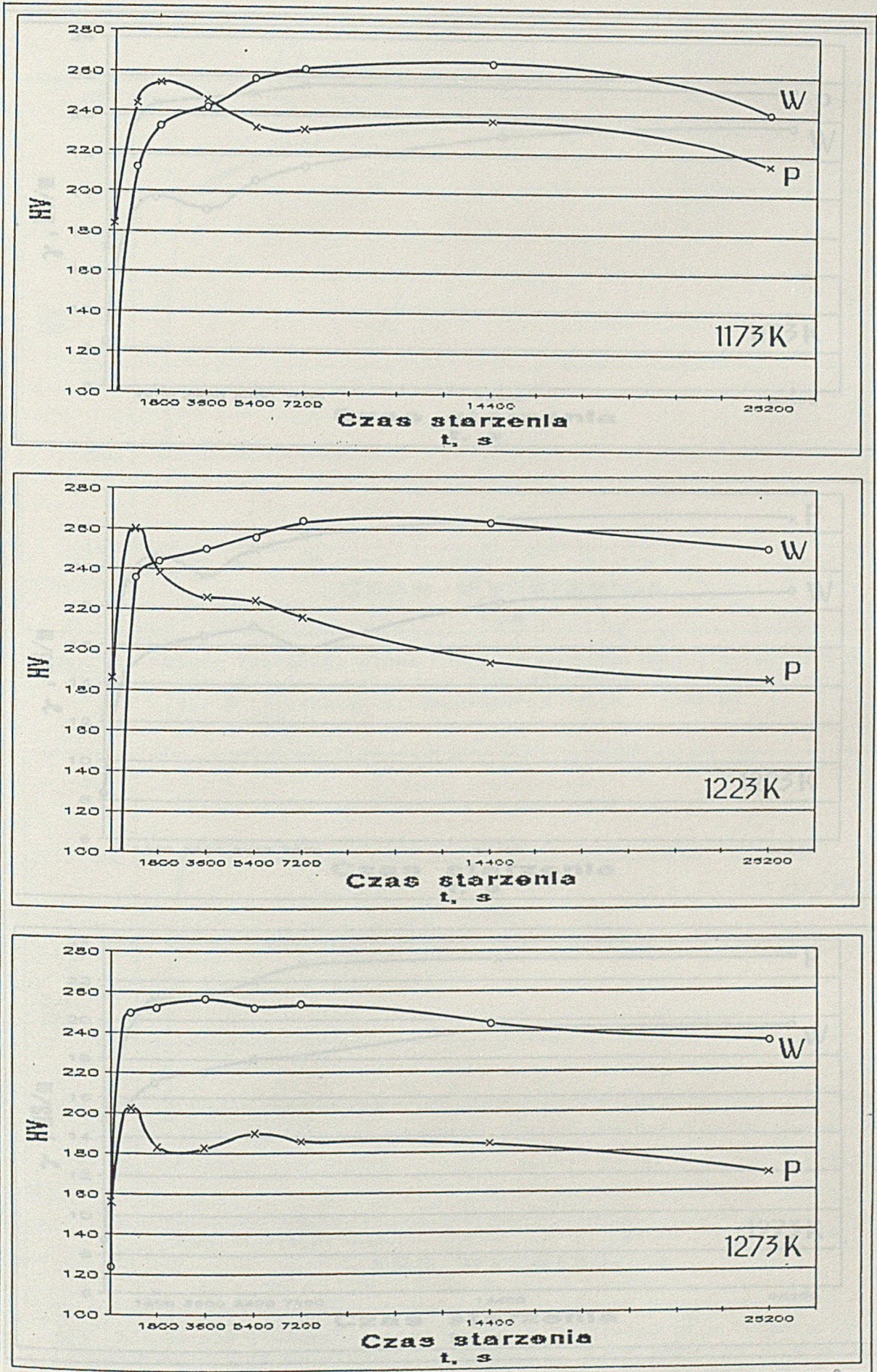
różnych ośrodków chłodzących.

W drugim etapie badań procesu przesycania stopu CuNiSiCr określono optymalny czas wyżarzania rozpuszczającego, tzn. czas niezbędny do uzyskania po obróbce cieplnej maksymalnej twardości. W tym celu próbki poddano wyżarzaniu rozpuszczającemu w temperaturze 1223 K w ciągu 60, 180, 360, 600, 900, 1200, 1800, 2700 i 3600 s, a następnie oziębiono w wodzie o temperaturze ok. 228 K i starzono w temperaturze 773 K w ciągu 7200 s. Po przeprowadzeniu obróbki cieplnej dokonano pomiarów twardości próbek, a uzyskane wyniki zamieszczono na rys. 21. Na ich podstawie można stwierdzić, że czas wyżarzania rozpuszczającego, niezbędny do uzyskania przez badany stop po starzeniu maksymalnej twardości, wynosi ok. 1200 s. Wydłużenie czasu wyżarzania nie wydaje się celowe ponieważ, zgodnie z rys. 21, nie prowadzi ono do wzrostu twardości stopu.

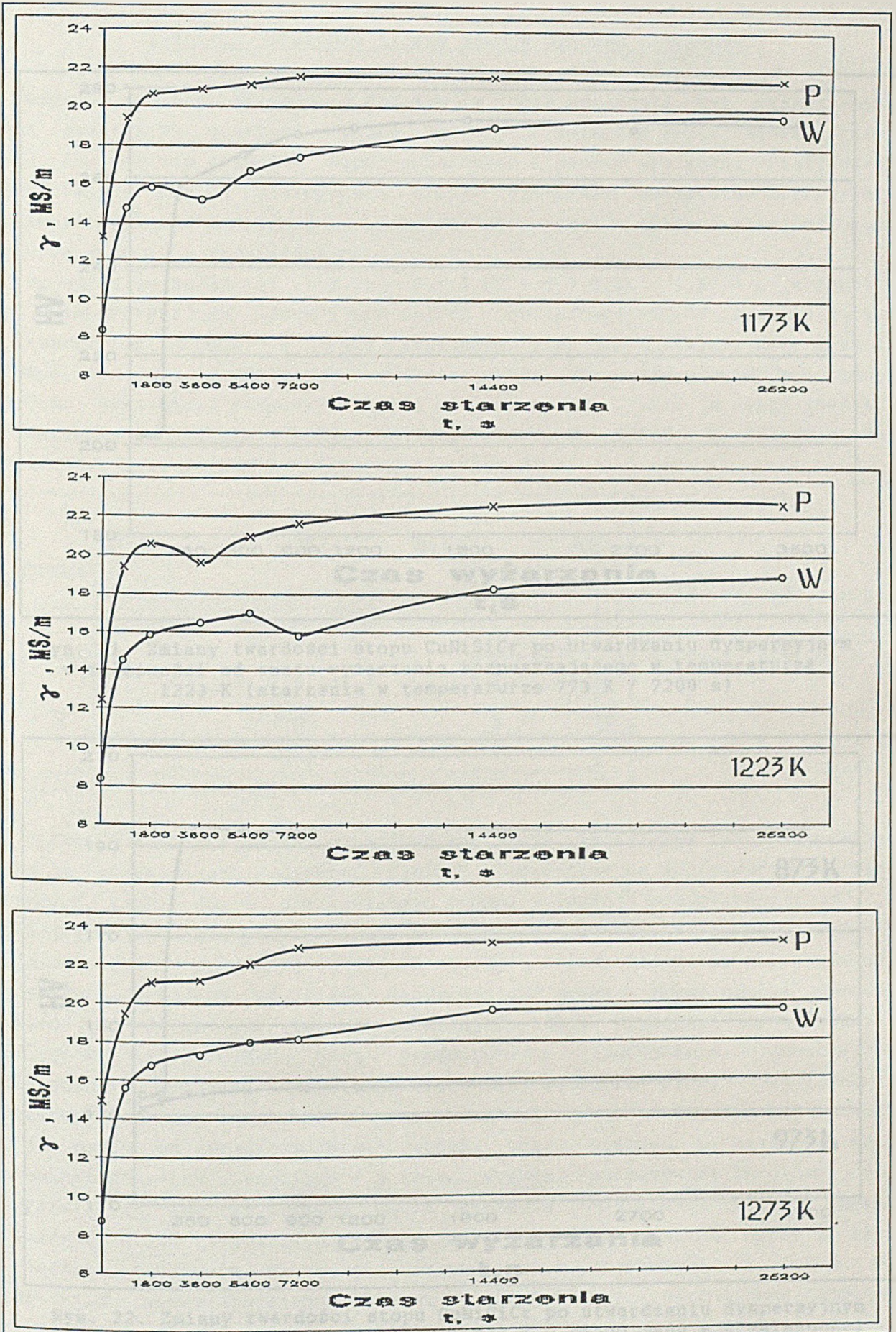
Zróżnicowany czas wyżarzania rozpuszczającego powoduje przypuszczalnie niejednakowe ujednorodnienie stopu CuNiSiCr, co może niekorzystnie wpływać na jego stabilność termiczną, czyli na zdolność do zachowywania stabilnych właściwości mechanicznych w podwyższonych temperaturach. Do określenia zależności stabilności termicznej badanego stopu od czasu wyżarzania rozpuszczającego wykorzystano próbki, które posłużyły uprzednio do wyznaczenia optymalnego czasu wyżarzania rozpuszczającego. Każdą z próbek przecięto na dwie równe części, a następnie wyżarzone w temperaturze 873 lub 973 K w ciągu 3600 s. Po wyżarzaniu przeprowadzono pomiary twardości próbek, a ich wyniki przedstawiono na rys. 22. Jak z niego wynika stabilność termiczna stopu CuNiSiCr poddanego wyżarzaniu rozpuszczającemu w czasie nie krótszym od 360 s. jest praktycznie jednakowa. Tym samym obniżenie twardości badanych próbek na skutek działania podwyższonej temperatury zależy jedynie od twardości wyjściowej materiału, uzyskanej po obróbce cieplnej, nie zależy natomiast od ewentualnych różnic jednorodności materiału, wynikających z różnych czasów wyżarzania rozpuszczającego.

Podsumowując przeprowadzone badania można stwierdzić, że proces przesycania stopu CuNiSiCr powinien polegać na wyżarzaniu rozpuszczającym w temperaturze 1173÷1223 K w ciągu 1200÷1800 s, a następnie oziębieniu w wodzie. Pozwala to na osiągnięcie przez badany stop, po starzeniu, maksymalnej twardości i stabilności termicznej.

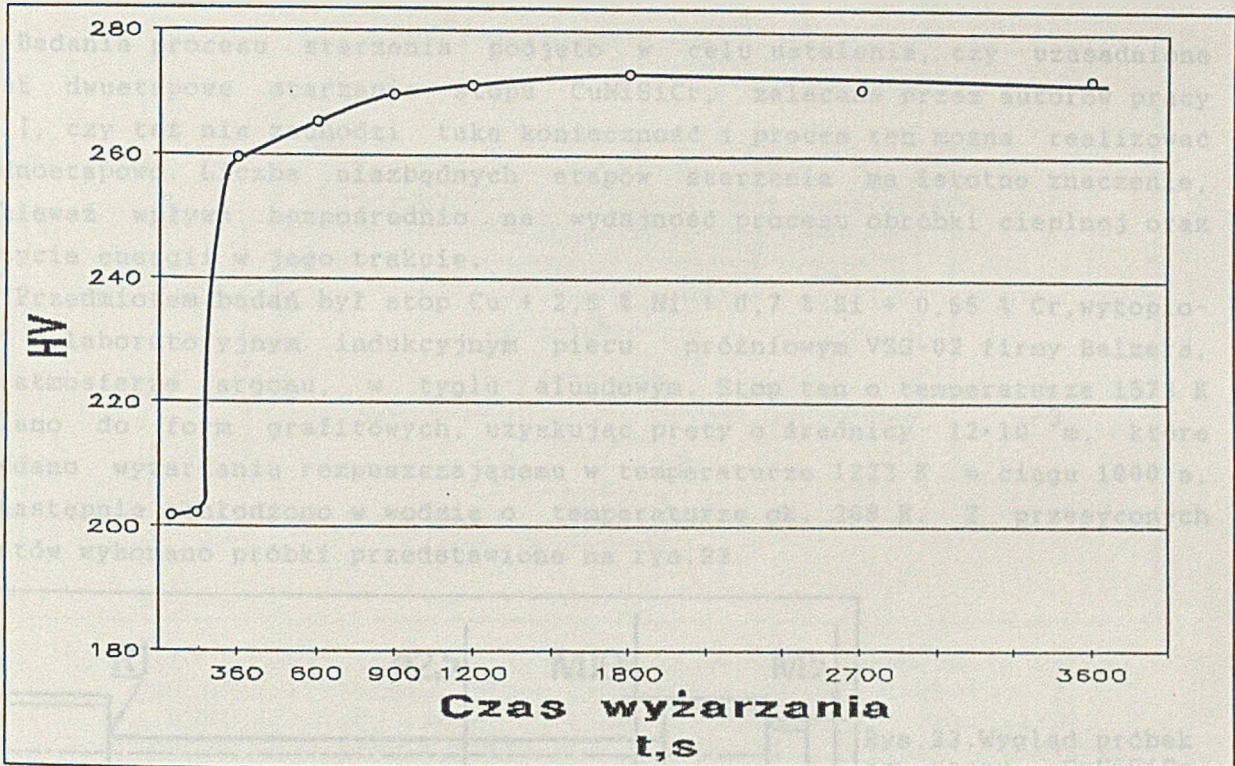
Czas starzenia



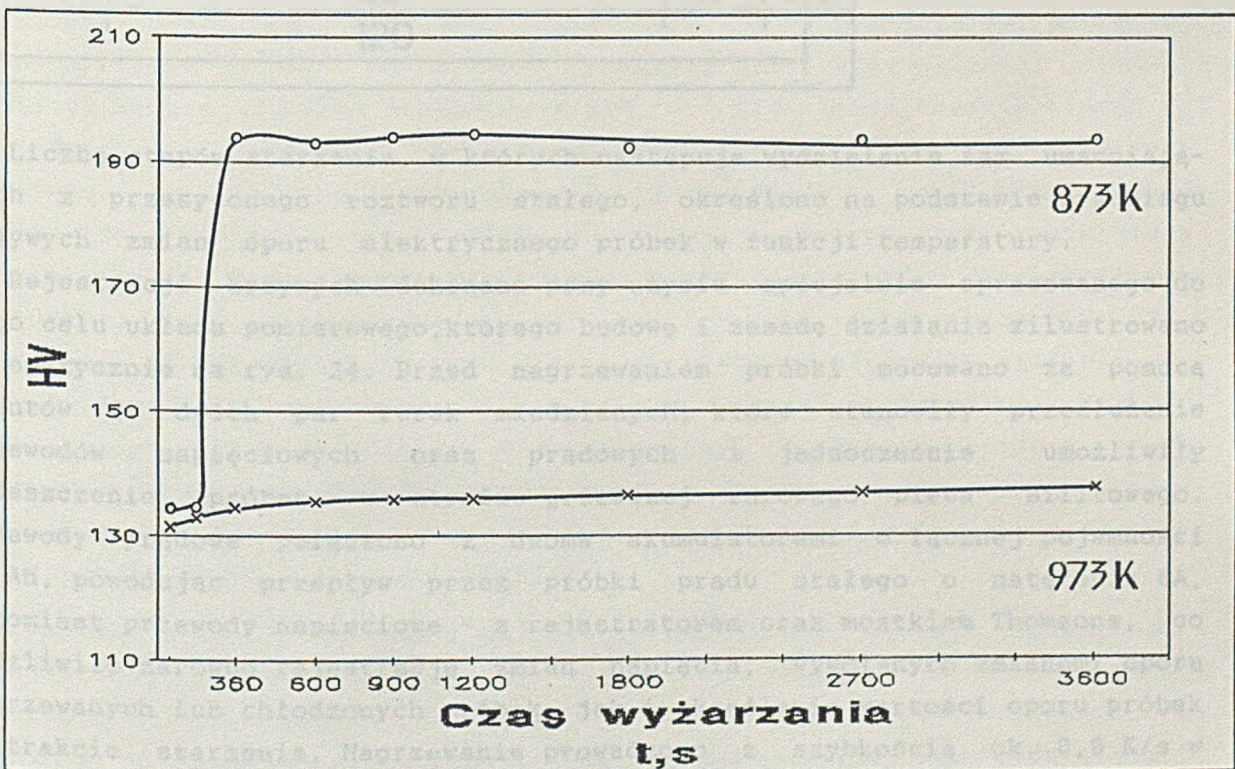
Rys. 19. Zmiany twardości stopu CuNiSiCr w zależności od temperatury wyżarzania rozpuszczającego, rodzaju ośrodka chłodzącego i czasu starzenia w temperaturze 773 K; P - powietrze; W - woda



Rys. 20. Zmiany przewodności elektrycznej właściwej stopu CuNiSiCr w zależności od temperatury wyżarzania rozpuszczającego, rodzaju ośrodka chłodzącego i czasu starzenia w temperaturze 773 K; P - powietrze; W - woda



Rys. 21. Zmiany twardości stopu CuNiSiCr po utwardzaniu dyspersyjnym w zależności od czasu wyżarzania rozpuszczającego w temperaturze 1223 K (starzenie w temperaturze 773 K / 7200 s)

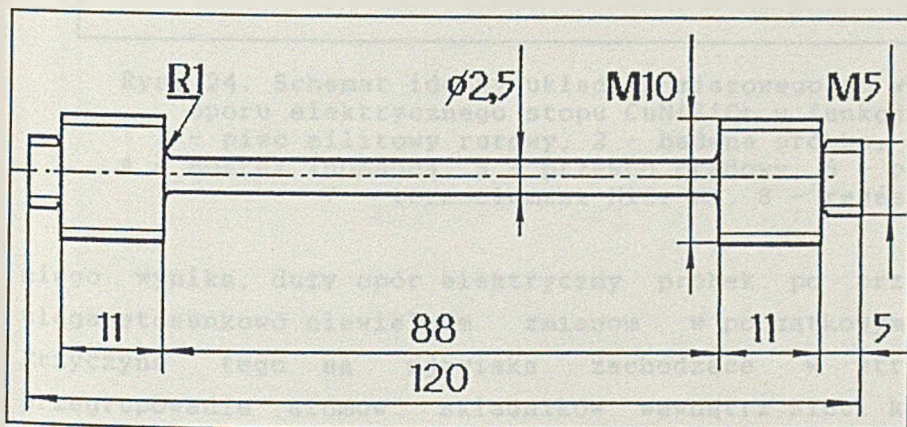


Rys. 22. Zmiany twardości stopu CuNiSiCr po utwardzaniu dyspersyjnym i wyżarzaniu w temperaturze 873 i 973 K w ciągu 3600 s w zależności od czasu wyżarzania rozpuszczającego w temperaturze 1223 K (starzenie w temperaturze 773 K / 7200 s)

2.4.3.2. Ustalenie liczby etapów procesu starzenia

Badania procesu starzenia podjęto w celu ustalenia, czy uzasadnione jest dwuetapowe starzenie stopu CuNiSiCr, zalecane przez autorów pracy [41], czy też nie zachodzi taka konieczność i proces ten można realizować jednoetapowo. Liczba niezbędnych etapów starzenia ma istotne znaczenie, ponieważ wpływa bezpośrednio na wydajność procesu obróbki cieplnej oraz zużycie energii w jego trakcie.

Przedmiotem badań był stop Cu + 2,5 % Ni + 0,7 % Si + 0,65 % Cr, wytopiony w laboratoryjnym indukcyjnym piecu próżniowym VSG-02 firmy Balzers, w atmosferze argonu, w tyglu alundowym. Stop ten o temperaturze 1573 K odlano do form grafitowych, uzyskując pręty o średnicy $12 \cdot 10^{-3}$ m, które poddano wyżarzaniu rozpuszczającemu w temperaturze 1223 K w ciągu 1800 s, a następnie ochłodzono w wodzie o temperaturze ok. 288 K. Z przesyconych prętów wykonano próbki przedstawione na rys.23.

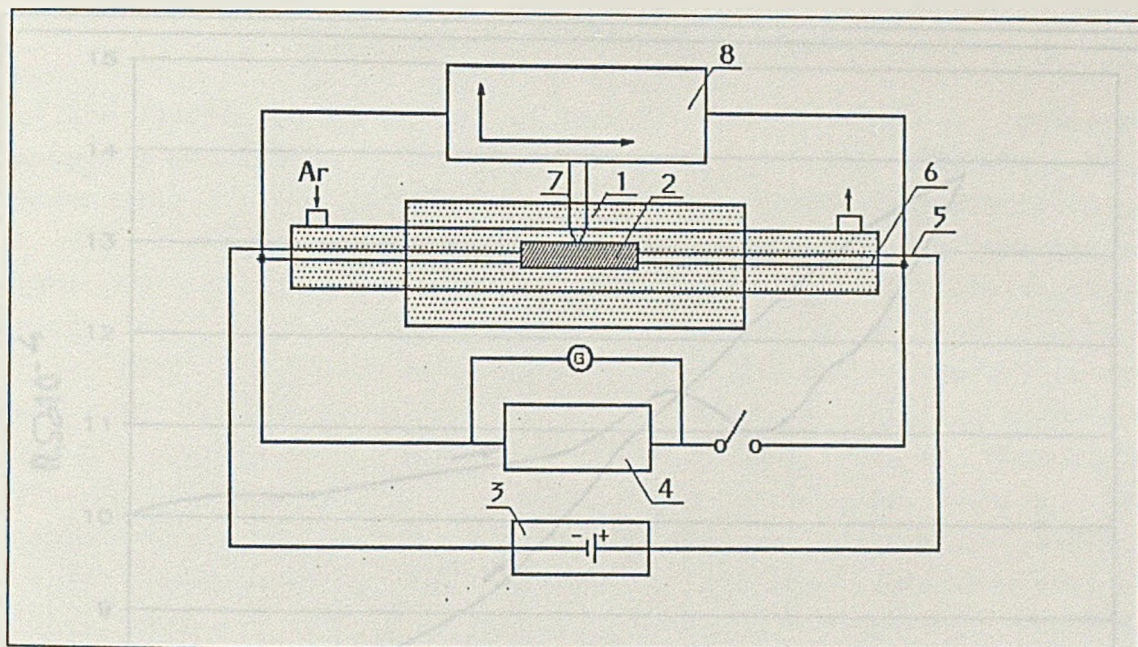


Rys.23. Wygląd próbek ze stopu CuNiSiCr użytych w badaniach procesu starzenia

Liczbę etapów starzenia, w których następuje wydzielenie faz umacniających z przesyconego roztworu stałego, określono na podstawie przebiegu krzywych zmian oporu elektrycznego próbek w funkcji temperatury.

Rejestracji krzywych dokonano przy użyciu specjalnie opracowanego do tego celu układu pomiarowego, którego budowę i zasadę działania zilustrowano schematycznie na rys. 24. Przed nagrzewaniem próbki mocowano za pomocą gwintów do dwóch par rurek miedzianych, które stanowiły przedłużenie przewodów napięciowych oraz prądowych i jednocześnie umożliwiły umieszczenie próbek w strefie grzewczej rurowego pieca silitowego. Przewody prądowe połączono z dwoma akumulatorami o łącznej pojemności 60 Ah, powodując przepływ przez próbki prądu stałego o natężeniu 6A, natomiast przewody napięciowe - z rejestratorem oraz mostkiem Thomsona, co umożliwiło zarówno rejestrację zmian napięcia, wywołanych zmianami oporu nagrzewanych lub chłodzonych próbek, jak i określenie wartości oporu próbek w trakcie starzenia. Nagrzewanie prowadzono z szybkością ok. 0,8 K/s w atmosferze przepływającego argonu ($33 \cdot 10^{-6}$ m³/s), chroniącego badane próbki przed utlenianiem. Zmiany temperatury próbek rejestrowano przy użyciu termoelementu NiCr-Ni, stykającego się bezpośrednio z ich z powierzchnią.

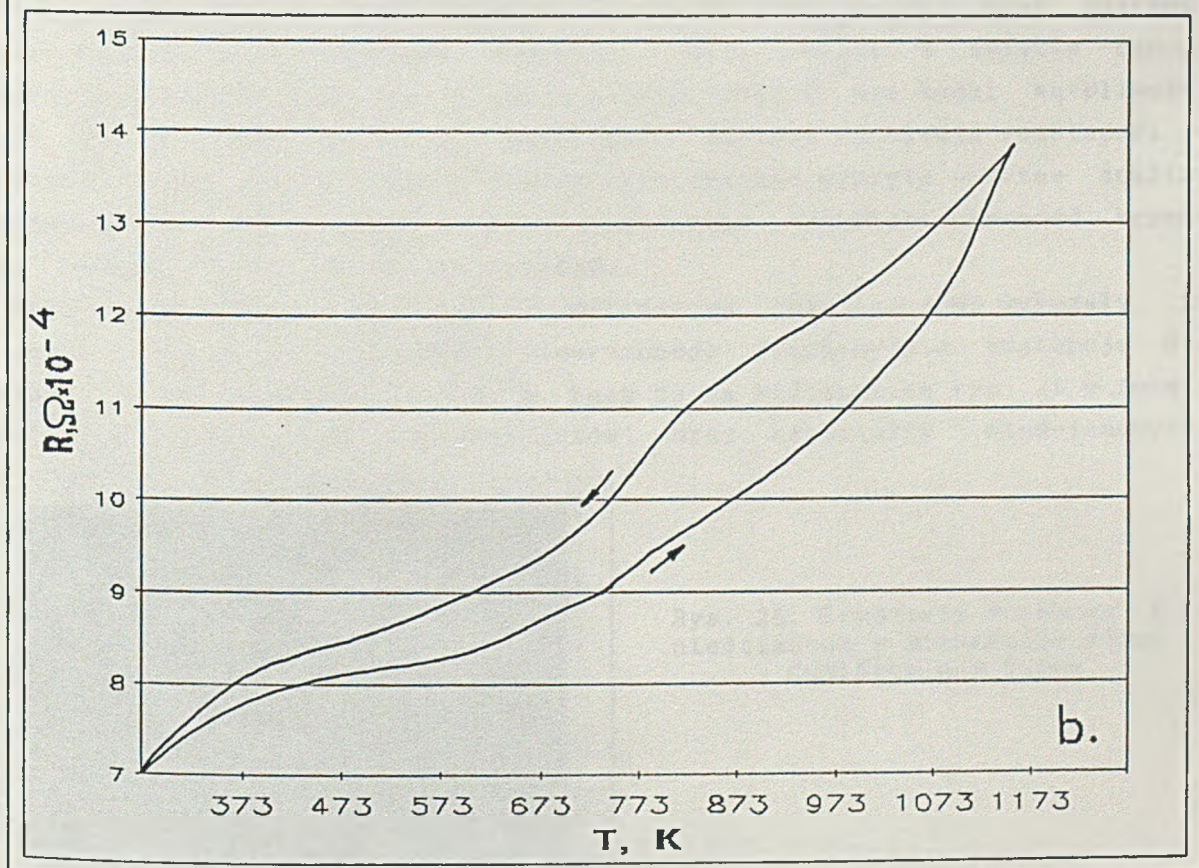
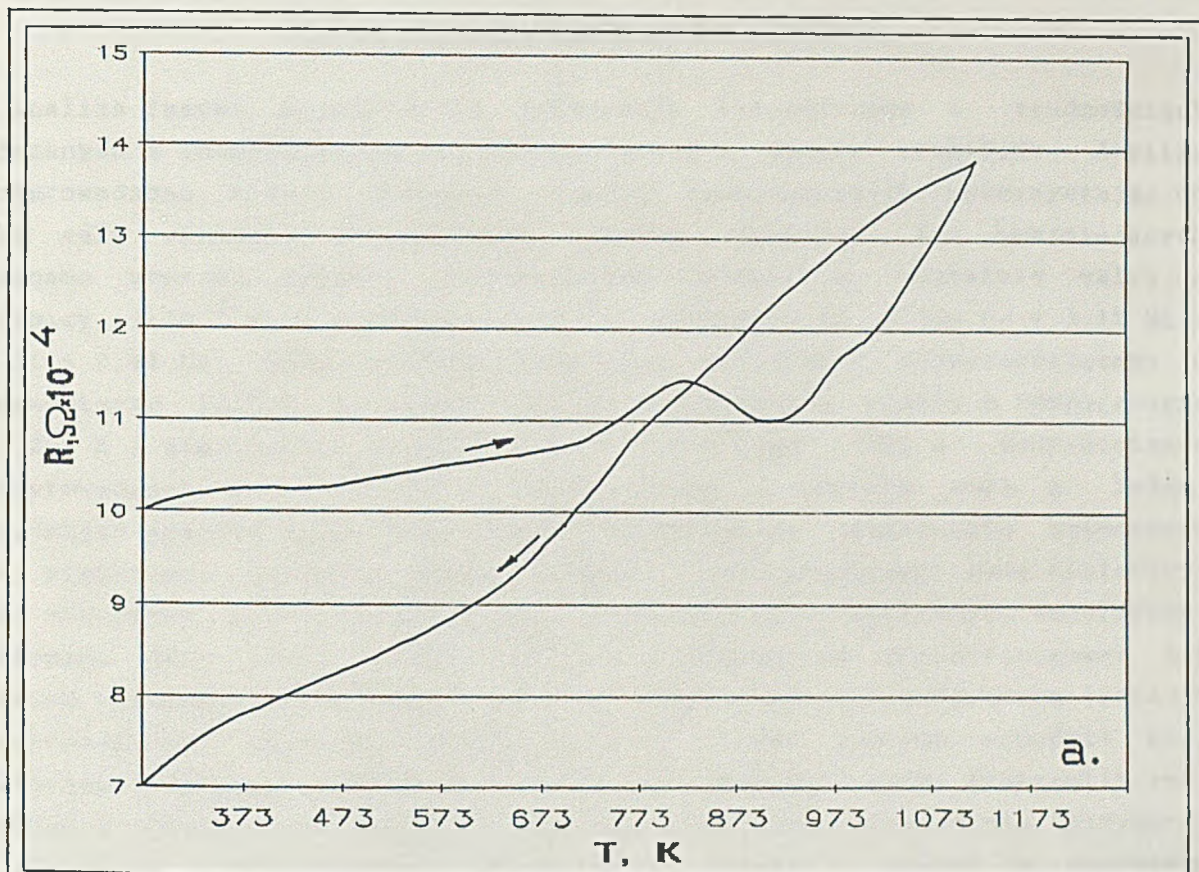
Zależność oporu elektrycznego od temperatury nagrzewania i chłodzenia przesyconych próbek ze stopu CuNiSiCr przedstawiono na rys. 25. Jak z



Rys. 24. Schemat ideowy układu pomiarowego do wyznaczania zmian oporu elektrycznego stopu CuNiSiCr w funkcji temperatury:
1 - piec silitowy rurowy, 2 - badana próbka, 3 - akumulator,
4 - mostek Thomsona, 5 - przewód prądowy, 6 - przewód napięciowy,
7 - termoelement NiCr-Ni, 8 - rejestrator X-Y

niego wynika, duży opór elektryczny próbek po przesycaeniu ($9,9 \cdot 10^{-4} \Omega$) ulega stosunkowo niewielkim zmianom w początkowym okresie nagrzewania. Przyczyną tego są zjawiska zachodzące w strukturze stopu m.in., przegrupowanie atomów składników wewnątrz sieci krystalicznej roztworu stałego, będące stadium przygotowawczym do utworzenia metastabilnych faz pośrednich, a następnie stabilnych dyspersyjnych faz umacniających. Zjawiska te, którym towarzyszy zmniejszenie oporu elektrycznego, kompensują częściowo jego wzrost, wynikający ze wzrostu temperatury. Wydzielanie faz i związane z nim wyraźne zmniejszenie oporu elektrycznego, rozpoczyna się w temperaturze ok. 823 K, a kończy w temperaturze ok. 898 K. Tak więc, niezależnie od tego, czy w trakcie starzenia wydzieliła się jedna faza czy też większa ich ilość, proces wydzielania zachodzi jednoetapowo. Prowadzi to do ważnego wniosku, że skoro w trakcie rozpadu roztworu przesyconego nie zaobserwowano dwóch etapów, związanych z wydzielaniem faz umacniających, nie jest też konieczne prowadzenie dwuetapowego starzenia stopu CuNiSiCr.

Powtórny cykl nagrzewania i chłodzenia próbek nie ujawnił zmian oporu elektrycznego, które można by wiązać ze zmianami struktury stopów utwardzanych dyspersyjnie. Świadczy to, że rozpad roztworu przesyconego nastąpił w trakcie pierwszego procesu nagrzewania, a oddziaływanie podwyższonej temperatury w trakcie kolejnych procesów może powodować jedynie zmianę wielkości i kształtu umacniających cząstek dyspersyjnych.

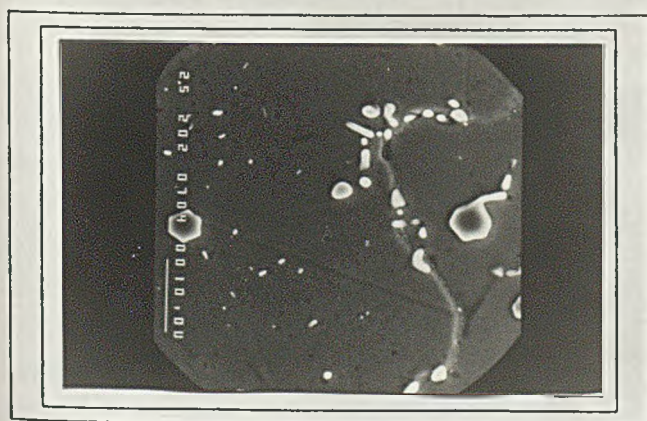


Rys. 25. Zmiany oporu elektrycznego próbek ze stopu CuNiSiCr w trakcie nagrzewania i chłodzenia;
a - pierwszy cykl nagrzewania i chłodzenia (próbka przesycona),
b- drugi cykl nagrzewania i chłodzenia

2.4.4. Analiza fazowa stopu CuNiSiCr

Analiza fazowa potwierdziła informacje literaturowe o trudnościach związanych z identyfikacją faz występujących w stopie CuNiSiCr. Analizę przeprowadzono metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich, wykorzystując do tego celu uprzednio przygotowany izolat. Izolacji faz umacniających dokonano poprzez anodowe rozpuszczenie próbki w kształcie walca o średnicy $3 \cdot 10^{-2}$ m i wysokości $1 \cdot 10^{-1}$ m, wykonanej ze stopu Cu + 3,1% Ni + 1% Si + 0,8% Cr. Stop poddano wcześniej wyżarzaniu rozpuszczającemu w temperaturze 1223 K w ciągu 1800 s, oziębianiu w wodzie o temperaturze ok. 288 K i starzeniu w temperaturze 773 K w ciągu 7200 s. Rozpuszczanie przeprowadzono w naczyniu z elektrolitem chłodzonym wodą z lodem, przyjmując gęstość prądu $4+5 \cdot 10^2$ A/m². Zastosowanie elektrolitu zalecanego dla większości gatunków miedzi stopowej, zawierającego kwas fosforowy, kwas cytrynowy, siarczan miedziowy i wodę, nie dało pozytywnych rezultatów. Otrzymano dużą ilość osadu, którego dyfraktogram charakteryzował się brakiem wyraźnych pików umożliwiających identyfikację faz. Powtórna izolację przeprowadzono stosując elektrolit, w skład którego wchodził kwas fosforowy, siarczan miedziowy, cytrynian amonowy i woda. Elektrolit ten, zgodnie z informacjami zawartymi w pracy [39], jest szczególnie przydatny w badaniach stopów miedzi zawierających krzem i nikiel. W uzyskanym izolacie stwierdzono występowanie faz Cr₃Si i Ni₁₆Cr₆Si₇ oraz znacznej ilości krzemu, nie ujawniono natomiast fazy Ni₂Si. W świetle danych literaturowych obecność fazy Ni₂Si w stopie CuNiSiCr nie budzi wątpliwości [1,39,125, 123,124]. Istnieje możliwość, że faza ta uległa rozkładowi w środowisku kwasu fosforowego i dlatego nie została wykryta podczas analizy rentgenowskiej otrzymanego izolatu, ujawniono natomiast obecność krzemu jako jednego z produktów jej rozkładu.

Obserwacje dokonane przy użyciu mikroskopu skaningowego wykazały, że w strukturze stopu CuNiSiCr utwardzonego dyspersyjnie występują dwa rodzaje faz o wielkości $1+5 \cdot 10^{-6}$ m. Fazy te są widoczne na rys. 26 w formie kryształów ścianowych (sześciokątów) oraz kryształów nieścianowych,



Rys. 26. Kryształy ścianowe i nieścianowe w strukturze stopu CuNiSiCr, pow.2000x

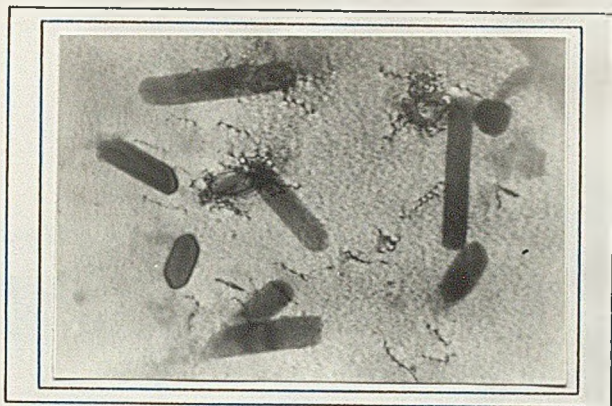
ograniczonych powierzchniami zaokrąglonymi. Analiza widma charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego świadczy, że w skład kryształów

nieścianowych wchodzi chrom, krzem oraz nikiel (rys. 27). Kryształy ścianowe zawierają głównie chrom i krzem, a zawartość niklu jest w nich mniejsza od stężenia tego pierwiastka w osnowie stopu. Istnieje zatem uzasadnione przypuszczenie, że kryształy ścianowe to faza Cr_3Si , natomiast kryształy nieścianowe - faza typu $Cr_xNi_ySi_z$. np. $Ni_{16}Cr_6Si_7$ (zgodnie z wcześniej dokonaną analizą fazową) lub $Cr_{6,5}Ni_{2,5}Si$ (zgodnie z danymi pracy [125]).

Obserwacje cienkich folii, przeprowadzone przy użyciu mikroskopu elektronowego transmisyjnego, ujawniły występowanie w strukturze stopu CuNiSiCr faz dyspersyjnych w kształcie prętów o średnicy $1 \cdot 10^{-7}m$ i długości $1 \cdot 4 \cdot 10^{-7}m$ (rys.28). Nie udało się jednak zidentyfikować tych faz, ani ustalić rodzaju tworzących je pierwiastków.

2.4.5. Wpływ dodatków stopowych na właściwości stopu CuNiSiCr

W celu określenia wpływu niklu, krzemu i chromu na twardość oraz przewodność elektryczną właściwą stopu CuNiSiCr przeprowadzono dziesięć wytopów w indukcyjnym piecu próżniowym IS5/III firmy Leybold-Heraeus, w atmosferze argonu przy użyciu tygla z węgla krzemu. Otrzymane stopy o temperaturze 1573 K odlano do form grafitowych uzyskując wlewki o średnicy $4 \cdot 10^{-2}m$. Wlewki pocięto na części o masie 1 kg i przetopiono w laboratoryjnym indukcyjnym piecu próżniowym VSG-02 firmy Balzers w tyglu alundowym. Przetopione stopy o temperaturze 1573 K odlano do form grafitowych, uzyskując pręty o średnicy $12 \cdot 10^{-3}m$. Z tak odlanych prętów wykonano próbki do badań właściwości fizyczno-mechanicznych, które poddano następnie obróbce cieplnej, polegającej na wyżarzaniu rozpuszczającym w temperaturze 1223 K w ciągu 1800 s, oziębianiu w wodzie o temperaturze ok. 288 K i starzeniu w temperaturach 673, 698, 723, 748, 773 i 798 K (± 2 K) w ciągu 900, 1800, 3600, 5400, 7200, 14400 i 25200 s. Po przeprowadzeniu obróbki cieplnej dokonano pomiarów twardości i przewodności elektrycznej właściwej próbek, a otrzymane wyniki zestawiono w tabelach 10 + 19. W stanie surowym (po odlaniu) stopy 1+5 miały twardość 114,2+116,7 HV i przewodność elektryczną właściwą 17,3+18,3 MS/m, natomiast stopy 6+10 - twardość 160+181 HV i przewodność elektryczną właściwą 16,0+18,1 MS/m. Dla każdego z dziesięciu stopów określono zawartość niklu, krzemu i chromu, maksymalną twardość i odpowiadającą jej przewodność elektryczną właściwą oraz parametry starzenia, dla których uzyskano podane właściwości (tabela 20). Postać funkcyjną oraz siłę zależności pomiędzy ilością dodatków stopowych a twardością i przewodnością elektryczną właściwą badanych stopów wyznaczono metodą analizy regresji i korelacji [178]. Obliczenia przeprowadzono korzystając z komputera CPC 6128 firmy Schneider oraz oprogramowania opracowanego w Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej w Katowicach. Po obliczeniu współczynnika korelacji oraz współczynników regresji przeprowadzono dla nich testy



Rys. 28. Fazy dyspersyjne w strukturze stopu CuNiSiCr, pow. 50000 x

istotności, przyjmując arbitralnie wartość poziomów istotności w tych testach $\alpha=0,05$. W ten sposób ustalono, które z współczynników są na przyjętym poziomie istotności różne od zera.

Obliczony współczynnik korelacji między twardością a zawartością składników stopowych wynosi $R=0,927$, natomiast między przewodnością elektryczną właściwą a zawartością składników stopowych - $R=0,9214$.

Funkcje regresji twardości oraz przewodności elektrycznej właściwej względem zawartości niklu, krzemu i chromu mają postać:

$$HV5 = 107,75 + 37,12 \cdot [\%Ni] \quad (1)$$

$$\gamma = 35,98 - 3,78 \cdot [\%Ni] \quad (2)$$

Na podstawie powyższych równań regresji można stwierdzić, że w badanym zakresie zawartości dodatków stopowych istotny wpływ na twardość i przewodność elektryczną właściwą po obróbce cieplnej wywiera jedynie nikiel. Potwierdzają to rysunki 29 i 30, z których wynika, że charakter funkcyjny ma tylko zależność między właściwościami stopu CuNiSiCr a zawartością niklu.

Uzyskane wyniki, nie są sprzeczne z danymi literaturowymi. Wiadomo, że każdy z pierwiastków wchodzących w skład stopu CuNiSiCr, wprowadzony do miedzi jako jedyny dodatek, powoduje wzrost twardości i obniżenie przewodności elektrycznej właściwej uzyskanego w ten sposób stopu [1,2]. Należy jednak podkreślić, że wpływ dodatków stopowych tworzących w stopach miedzi fazy umacniające, na właściwości tych stopów nie ma charakteru addytywnego. Właściwości stopu CuNiSiCr zależą od bilansu pierwiastków tworzących fazy umacniające oraz wchodzących w skład roztworu stałego. Zgodnie z większością danych literaturowych jedyną fazą umożliwiającą utwardzanie dyspersyjne stopu CuNiSiCr jest faza Ni_2Si , której ilość decyduje w zasadniczy sposób o właściwościach stopu po obróbce cieplnej. Zrozumiała jest zatem dominująca rola niklu, którą potwierdzają uzyskane równania regresji w kształtowaniu się struktury i właściwości badanego stopu. Mniej znaczącego wpływu krzemu, czyli drugiego z pierwiastków tworzących fazę Ni_2Si , nie udało się wyjaśnić. Może on wynikać z faktu, że zgodnie z danymi [1,39,123,124], krzem tworzy w pierwszej kolejności krzemki Cr_3Si , które krystalizują z fazy ciekłej i nie ulegają praktycznie

Tabela 10

Wartości twardości i przewodności elektrycznej właściwej stopu 1 po obróbce cieplnej

Temperatura starzenia, K	Właściwość	Czas starzenia, s						
		900	1800	3600	5400	7200	14400	25200
673	HV	60,2	71,9	73,7	85,2	87,1	88,5	97,0
	γ	14,8	15,6	16,4	17,7	17,8	18,5	19,2
698	HV	88,1	99,1	95,4	99,2	108,2	127,6	120,8
	γ	17,3	17,8	18,2	19,3	19,7	21,2	21,8
723	HV	82,8	101,1	96,6	113,6	130,5	125,5	166,4
	γ	16,6	18,2	19,1	20,0	20,6	23,0	24,5
748	HV	135,3	123,0	130,7	127,7	148,3	152,6	157,2
	γ	21,2	21,8	22,3	23,0	22,5	24,8	24,9
773	HV	113,9	120,9	167,2	146,7	166,5	168,2	163,4
	γ	19,3	20,8	23,5	25,1	25,0	25,8	28,2
798	HV	144,2	151,0	159,3	187,2	167,3	171,2	166,8
	γ	23,5	25,0	26,0	26,3	27,5	29,2	29,8

Tabela 11

Wartości twardości i przewodności elektrycznej właściwej stopu 2 po obróbce cieplnej

Temperatura starzenia, K	Właściwość	Czas starzenia, s						
		900	1800	3600	5400	7200	14400	25200
673	HV	71,7	83,8	85,3	107,3	118,2	139,9	130,3
	γ	16,2	18,25	19,25	20,95	22,0	23,0	23,0
698	HV	111,9	115,6	109,8	126,6	125,6	141,5	148,9
	γ	21,1	21,2	28,3	25,2	24,5	25,1	28,2
723	HV	106,2	121,3	123,2	126,2	159,8	162,4	181,5
	γ	19,8	22,3	24,5	25,3	27,3	28,9	29,1
748	HV	164,8	157,3	164,9	174,0	169,1	165,7	175,3
	γ	25,4	27,6	27,8	29,2	29,3	29,7	28,7
773	HV	153,7	159,8	169,7	179,5	186,5	174,2	174,7
	γ	24,4	25,5	27,8	28,3	28,2	29,8	30,6
798	HV	177,7	155,6	180,1	176,1	173,8	153,2	147,0
	γ	26,2	28,6	29,4	29,3	29,7	31,3	31,8

Tabela 12

Wartości twardości i przewodności elektrycznej właściwej stopu 3 po obróbce cieplnej

Temperatura starzenia, K	Właściwość	Czas starzenia, s						
		900	1800	3600	5400	7200	14400	25200
673	HV	82,7	83,7	79,1	108,9	116,3	121,1	140,4
	γ	16,8	18,2	21,45	21,2	23,4	24,4	24,7
698	HV	126,9	107,0	117,8	113,7	135,7	135,9	146,7
	γ	24,0	21,8	24,9	26,8	21,9	27,3	29,1
723	HV	114,7	116,9	119,9	137,7	155,6	161,0	170,2
	γ	21,9	22,8	25,0	26,9	27,1	28,5	31,1
748	HV	157,5	147,5	176,7	166,6	154,3	165,1	158,6
	γ	25,8	28,0	28,9	30,0	28,5	29,9	30,1
773	HV	146,5	161,0	172,5	190,9	164,1	167,0	177,2
	γ	25,4	25,8	27,9	28,6	28,7	28,5	30,9
798	HV	151,2	151,3	147,0	152,8	155,7	151,5	147,6
	γ	26,7	27,7	28,2	28,6	28,2	29,9	30,1

Tabela 13

Wartości twardości i przewodności elektrycznej właściwej stopu 4 po obróbce cieplnej

Temperatura starzenia, K	Właściwość	Czas starzenia, s						
		900	1800	3600	5400	7200	14400	25200
673	HV	85,2	87,6	84,3	92,4	88,7	123,1	119,1
	γ	17,4	19,4	20,15	21,2	22,0	24,6	25,0
698	HV	102,4	103,0	121,5	109,1	123,4	125,8	163,2
	γ	21,7	22,5	21,5	24,3	24,5	27,3	29,7
723	HV	91,1	120,0	128,4	134,8	154,3	152,6	170,0
	γ	20,55	23,2	23,4	26,0	26,6	30,2	31,5
748	HV	128,9	141,8	163,0	145,4	158,7	107,6	140,0
	γ	23,8	29,8	27,8	29,9	29,8	30,8	32,4
773	HV	149,7	166,5	159,4	169,5	153,2	178,7	156,7
	γ	24,5	26,6	29,8	31,1	30,6	31,4	32,9
798	HV	131,2	134,1	144,6	143,2	164,3	158,3	128,8
	γ	28,1	29,7	30,1	31,0	32,1	30,1	33,3

Tabela 14

Wartości twardości i przewodności elektrycznej właściwej stopu 5 po obróbce cieplnej

Temperatura starzenia, K	Właściwość	Czas starzenia, s						
		900	1800	3600	5400	7200	14400	25200
673	HV	86,6	90,6	105,8	125,5	123,9	136,6	132,6
	γ	17,4	19,5	20,55	21,4	22,65	24,4	25,4
698	HV	141,7	119,6	137,3	154,8	146,3	158,0	166,6
	γ	22,8	23,3	24,3	27,1	25,4	27,4	28,8
723	HV	114,8	131,2	156,0	151,1	162,0	173,7	170,0
	γ	21,85	24,0	24,95	25,4	26,5	29,3	28,9
748	HV	174,6	179,7	176,0	182,6	188,7	162,2	180,0
	γ	27,3	28,5	28,6	29,3	27,8	30,6	30,0
773	HV	163,7	157,8	172,2	186,8	176,0	116,7	158,0
	γ	24,6	26,6	26,8	27,7	28,5	28,9	29,3
798	HV	166,1	186,3	163,3	156,6	139,1	160,8	148,0
	γ	27,3	27,4	27,9	28,5	28,1	29,4	28,6

Tabela 15

Wartości twardości i przewodności elektrycznej właściwej stopu 6 po obróbce cieplnej

Temperatura starzenia, K	Właściwość	Czas starzenia, s						
		900	1800	3600	5400	7200	14400	25200
673	HV	137,6	147,5	151,1	140,0	149,8	168,5	175,1
	γ	16,45	17,4	17,45	18,6	19,7	20,9	21,6
698	HV	172,5	171,1	176,7	174,0	180,6	195,0	199,3
	γ	21,1	20,6	21,1	23,5	20,6	23,8	25,8
723	HV	178,0	180,0	188,0	187,0	179,2	235,5	221,2
	γ	19,45	21,3	22,2	22,6	24,1	24,8	24,9
748	HV	199,5	205,7	220,2	194,1	202,5	208,0	210,7
	γ	24,4	26,5	25,5	25,5	26,8	27,7	25,5
773	HV	197,2	202,2	203,1	211,2	206,5	215,5	215,5
	γ	23,1	24,0	25,8	26,0	27,0	27,7	28,3
798	HV	191,5	191,5	185,0	173,5	177,7	178,0	155,5
	γ	25,3	26,0	26,6	26,3	27,6	27,6	29,4

Tabela 16

Wartości twardości i przewodności elektrycznej właściwej stopu 7 po obróbce cieplnej

Temperatura starzenia, K	Właściwość	Czas starzenia, s						
		900	1800	3600	5400	7200	14400	25200
673	HV	112,4	122,4	131,5	162,1	162,6	164,3	169,5
	γ	14,95	17,15	17,15	16,05	19,35	21,2	22,0
698	HV	173,8	166,9	171,0	179,3	184,5	191,6	198,7
	γ	16,9	20,8	21,4	22,7	21,6	22,7	25,0
723	HV	169,9	173,5	134,3	184,2	200,0	210,7	197,7
	γ	18,7	20,6	20,8	22,2	23,4	25,9	27,9
748	HV	205,3	211,0	224,2	219,2	208,7	179,5	215,2
	γ	24,8	25,9	25,0	26,4	23,4	27,1	27,5
773	HV	215,0	212,5	191,0	191,6	193,5	203,6	172,2
	γ	22,4	22,9	25,5	26,5	26,4	26,2	28,1
798	HV	179,6	178,2	186,8	169,5	179,7	170,3	159,2
	γ	25,5	24,7	26,5	24,6	25,9	27,3	27,0

Tabela 17

Wartości twardości i przewodności elektrycznej właściwej stopu 8 po obróbce cieplnej

Temperatura starzenia, K	Właściwość	Czas starzenia, s						
		900	1800	3600	5400	7200	14400	25200
673	HV	111,0	145,3	156,3	159,0	168,5	154,4	206,1
	γ	16,4	17,4	19,2	19,35	19,2	18,2	22,6
698	HV	183,7	176,9	164,2	205,2	209,5	211,7	199,5
	γ	20,4	18,7	21,0	22,8	22,6	24,0	25,3
723	HV	175,5	176,5	170,3	188,9	190,2	216,7	199,0
	γ	19,55	20,4	17,1	21,5	22,0	25,6	26,5
748	HV	222,5	210,0	210,0	224,7	208,2	204,2	207,5
	γ	23,9	25,7	25,6	26,8	26,7	27,9	28,1
773	HV	198,7	214,7	214,5	232,2	203,5	197,7	181,7
	γ	23,0	24,1	25,1	25,8	26,4	26,7	28,3
798	HV	195,0	193,0	201,5	187,7	186,2	160,7	149,4
	γ	25,0	24,8	25,5	24,5	26,4	27,4	29,5

Tabela 18

Wartości twardości i przewodności elektrycznej właściwej stopu 9 po obróbce cieplnej

Temperatura starzenia, K	Właściwość	Czas starzenia, s						
		900	1800	3600	5400	7200	14400	25200
673	HV	138,6	162,0	170,5	140,6	162,4	188,7	195,5
	γ	15,0	16,0	16,8	17,5	18,5	19,3	21,0
698	HV	160,5	171,1	201,7	210,2	194,3	229,0	230,5
	γ	20,0	19,1	21,3	21,7	22,2	22,5	23,6
723	HV	180,5	210,0	170,3	187,2	205,5	230,0	236,0
	γ	19,1	21,5	21,5	22,5	23,0	25,1	26,0
748	HV	220,0	223,0	280,7	215,0	244,5	238,3	237,5
	γ	23,5	24,5	25,6	26,1	24,7	25,9	26,1
773	HV	212,5	214,5	215,5	219,3	208,3	231,7	228,6
	γ	21,5	22,9	24,3	24,9	26,1	27,0	27,3
798	HV	191,3	193,7	202,8	208,1	190,3	170,1	149,2
	γ	23,9	24,5	25,6	25,9	26,3	26,9	26,9

Tabela 19

Wartości twardości i przewodności elektrycznej właściwej stopu 10 po obróbce cieplnej

Temperatura starzenia, K	Właściwość	Czas starzenia, s						
		900	1800	3600	5400	7200	14400	25200
673	HV	148,4	185,6	203,1	190,2	203,8	217,1	218,4
	γ	13,6	15,2	14,9	16,05	16,3	17,5	20,1
698	HV	201,3	208,1	197,1	217,8	219,3	221,4	224,8
	γ	17,0	17,9	18,9	19,8	19,2	21,0	22,3
723	HV	197,1	217,2	209,9	231,4	238,7	241,5	238,7
	γ	17,3	18,0	18,1	19,3	20,8	23,0	24,6
748	HV	232,6	239,1	242,5	252,8	226,3	230,5	225,0
	γ	21,9	23,8	23,3	24,0	24,1	24,6	25,9
773	HV	207,1	234,1	254,1	223,7	233,5	228,2	226,2
	γ	19,8	21,1	22,1	22,9	22,9	24,8	25,2
798	HV	216,9	230,5	226,5	186,1	180,1	159,2	157,6
	γ	22,2	23,4	24,8	24,1	24,3	26,2	26,6

Tabela 20

Zawartość dodatków stopowych, twardość i przewodność elektryczna właściwa oraz parametry starzenia stopów 1-10

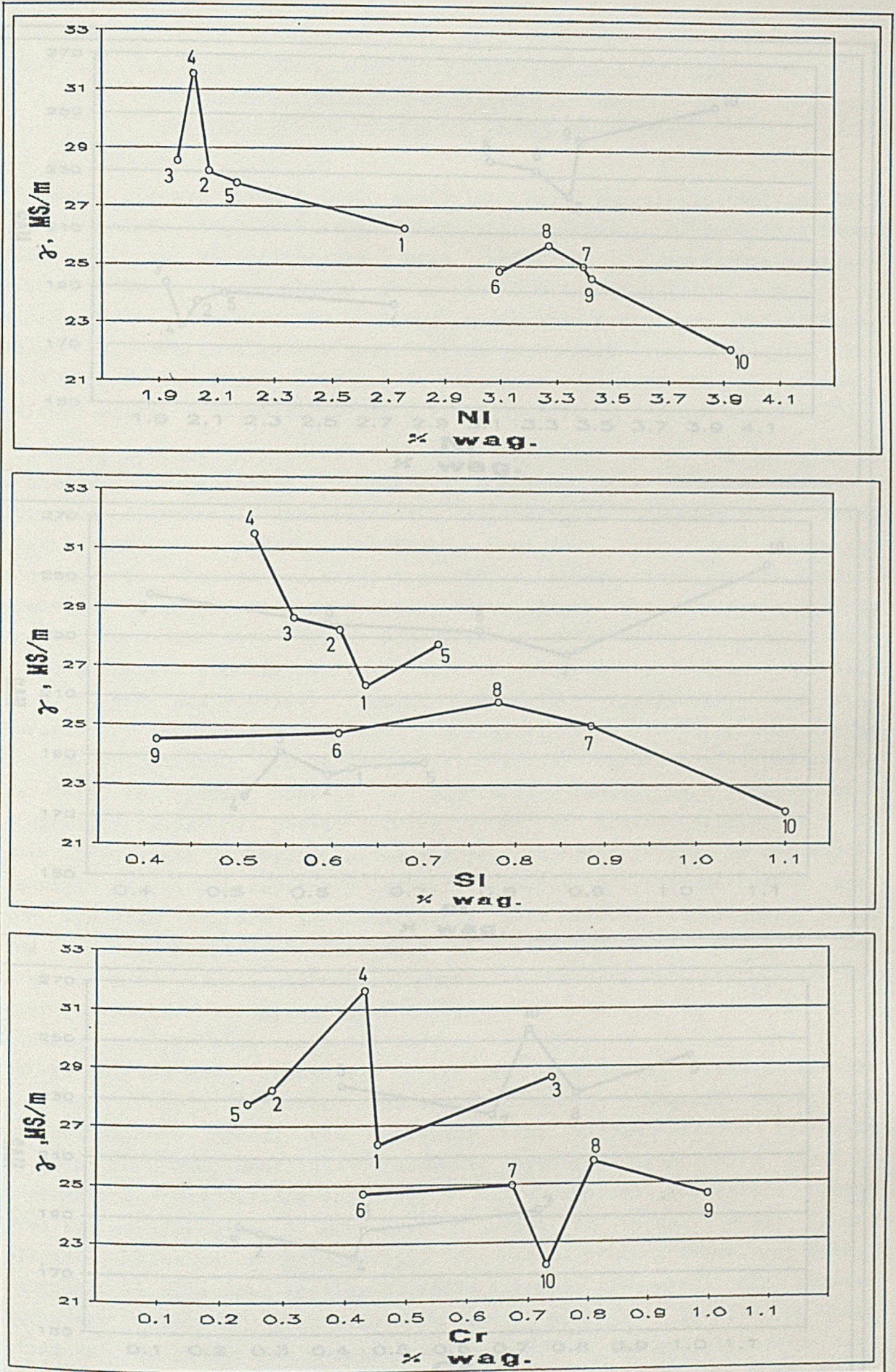
Nr stopu	Zawartość dodatków stopowych % wag			Właściwości		Parametry starzenia	
	Cr	Ni	Si	HV5	γ , MS/m	T, K	t, s
1	0,46	2,77	0,64	187,2	26,2	798	5400
2	0,29	2,09	0,61	186,5	28,2	773	7200
3	0,74	1,96	0,56	190,9	28,6	773	5400
4	0,44	2,03	0,52	178,7	31,4	773	14400
5	0,25	2,16	0,72	188,7	27,8	748	7200
6	0,42	3,10	0,61	235,5	24,9	723	14400
7	0,68	3,40	0,88	224,2	25,0	748	3600
8	0,81	3,29	0,78	232,2	25,8	773	5400
9	1,00	3,43	0,42	244,5	24,7	748	7200
10	0,73	3,92	1,10	254,1	22,1	773	3600

zmianom w trakcie obróbki cieplnej, a dopiero jego nadmiar uczestniczy w powstawaniu fazy Ni_2Si . Tak więc tylko część krzemu tworząca fazę Ni_2Si oddziałuje silnie na twardość i przewodność elektryczną właściwą stopu $CuNiSiCr$, natomiast jego reszta, związana w fazę Cr_3Si , powoduje obniżenie statystycznej istotności tego pierwiastka podczas matematycznej analizy zależności pomiędzy właściwościami stopu a jego składem chemicznym.

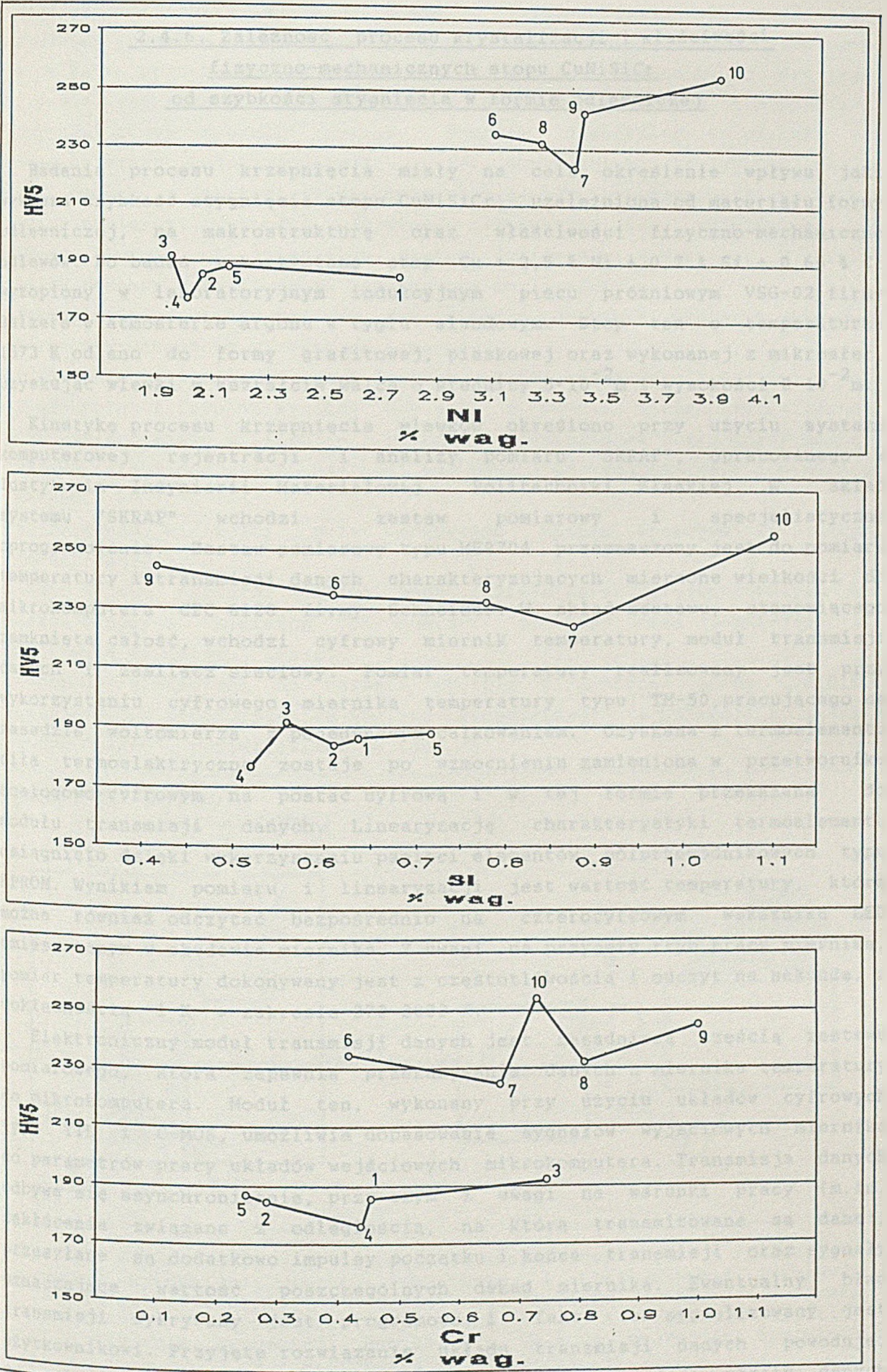
Uzyskane wyniki dostarczyły również ważnych informacji dotyczących parametrów obróbki cieplnej stopów $CuNiSiCr$. Stwierdzono, że prawie wszystkie badane stopy osiągają maksymalną twardość po starzeniu w temperaturze 748-773 K w ciągu 3600-7200 s.



Fig. 1. Zależność przewodności właściwej od zawartości chromu, w stopach $CuNiSiCr$.



Rys. 29. Zależność przewodności elektrycznej właściwej stopów 1+10 od zawartości chromu, niklu i krzemu (cyfry na wykresach oznaczają numer stopu)



Rys. 30. Zależność twardości stopów 1+10 od zawartości chromu, niklu i krzemu (cyfry na wykresach oznaczają numer stopu)

2.4.6. Zależność procesu krystalizacji i właściwości fizyczno-mechanicznych stopu CuNiSiCr od szybkości stygnięcia w formie odlewniczej

Badania procesu krzepnięcia miały na celu określenie wpływu, jaki wywiera szybkość stygnięcia stopu CuNiSiCr, uzależniona od materiału formy odlewniczej, na makrostrukturę oraz właściwości fizyczno-mechaniczne odlewów. Do badań wykorzystano stop Cu + 2,5 % Ni + 0,7 % Si + 0,65 % Cr wytopiony w laboratoryjnym indukcyjnym piecu próżniowym VSG-02 firmy Balzers w atmosferze argonu w tyglu alundowym. Stop ten o temperaturze 1573 K odlano do formy grafitowej, piaskowej oraz wykonanej z mikrosfer, uzyskując wlewki w kształcie walca o średnicy $5 \cdot 10^{-2}$ m i wysokości $8 \cdot 10^{-2}$ m.

Kinetykę procesu krzepnięcia wlewków określono przy użyciu systemu komputerowej rejestracji i analizy pomiaru "SKRAP", opracowanego w Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej. W skład systemu "SKRAP" wchodzi zestaw pomiarowy i specjalistyczne oprogramowanie. Zestaw pomiarowy typu ME8704 przeznaczony jest do pomiaru temperatury i transmisji danych charakteryzujących mierzone wielkości do mikrokomputera CPC 6128 firmy Schneider. W skład zestawu, stanowiącego zamkniętą całość, wchodzi cyfrowy miernik temperatury, moduł transmisji danych i zasilacz sieciowy. Pomiar temperatury realizowany jest przy wykorzystaniu cyfrowego miernika temperatury typu TM-50, pracującego na zasadzie woltomierza z pojedynczym całkowaniem. Uzyskana z termoelementu siła termoelektryczna zostaje po wzmacnieniu zamieniona w przetworniku analogowo-cyfrowym na postać cyfrową i w tej formie przekazana do modułu transmisji danych. Linearyzację charakterystyki termoelementu osiągnięto dzięki wykorzystaniu pamięci elementów półprzewodnikowych typu EPROM. Wynikiem pomiaru i linearyzacji jest wartość temperatury, którą można również odczytać bezpośrednio na czterocyfrowym wskaźniku LED umieszczonym w obudowie miernika. Z uwagi na przyjęty tryb pracy miernika, pomiar temperatury dokonywany jest z częstotliwością 1 odczyt na sekundę, z dokładnością 1 K w zakresie 373-2033 K.

Elektroniczny moduł transmisji danych jest zasadniczą częścią zestawu pomiarowego, która zapewnia przekazywanie danych z miernika temperatury do mikrokomputera. Moduł ten, wykonany przy użyciu układów cyfrowych typu TTL i C-MOS, umożliwia dopasowanie sygnałów wyjściowych miernika do parametrów pracy układów wejściowych mikrokomputera. Transmisja danych odbywa się asynchronicznie, przy czym z uwagi na warunki pracy (m.in. zakłócenia związane z odległością, na którą transmitowane są dane), przesyłane są dodatkowo impulsy początku i końca transmisji oraz sygnały oznaczające wartość poszczególnych dekad miernika. Ewentualny błąd transmisji wykrywany jest programowo i fakt ten sygnalizowany jest użytkownikowi. Przyjęte rozwiązanie układu transmisji danych powoduje, że wystąpienie błędu w przesyłanej informacji nie powoduje utraty danych czy też zatrzymania transmisji.

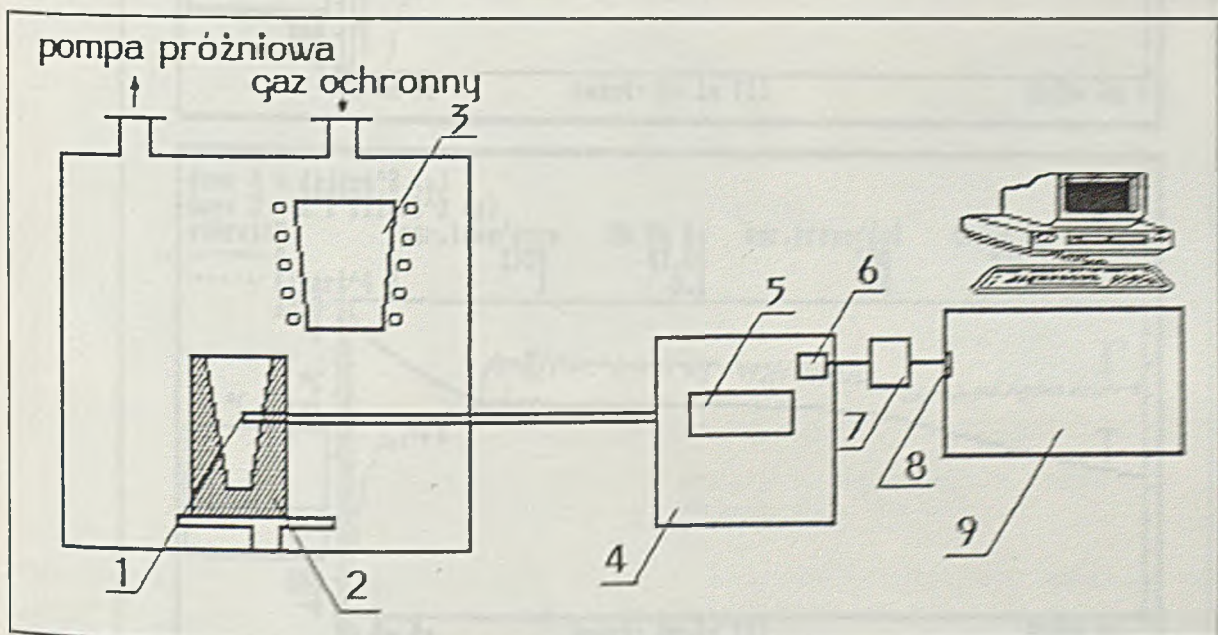
Oprogramowanie systemu "SKRAP" pracuje w dwóch trybach: rejestracji

i analizy dokonanych pomiarów. Każdy z trybów realizowany jest przez niezależny program. Użytkownik może uruchomić dowolny z tych programów, jak i łatwo przechodzić podczas pracy z jednego programu do drugiego. W trybie rejestracji śledzona jest wielkość pomiarowa (temperatura) odczytana przez miernik cyfrowy. Pomiar, dokonywane w okresie i odstępie czasu zadeklarowanych przez użytkownika, zapisywane są do banku danych w pamięci celem późniejszego ich wykorzystania w trybie analizy pomiarów. Wartości mierzonej temperatury są wyświetlane w trakcie pomiaru na ekranie w postaci cyfrowej oraz wykresu. W trybie analizy pomiaru zapewnione są następujące możliwości:

- wykreślenie przebiegu pomiaru, dokonanego w dowolnie wybranym okresie z horyzontu czasowego wszystkich pomiarów;
- odczytanie wartości pomiaru z dowolnej chwili rejestracji;
- wielokrotna filtracja wyników pomiarów z użyciem filtra arytmetycznego lub wykładniczego o liczbie i parametrach wskazanych przez użytkownika;
- wykreślenie i odczytanie wartości pochodnych krzywej pomiarów z dowolnego okresu;
- wyznaczenie wielkości pola zawartego między krzywymi i zadanymi ograniczeniami.

Ponadto w obu trybach możliwe jest zapamiętanie zarejestrowanych lub przekształconych pomiarów w pamięci dyskowej oraz późniejsze ich odtworzenie do dalszej pracy.

Schemat stanowiska do badania procesu krzepnięcia stopu CuNiSiCr, działającego z wykorzystaniem systemu komputerowej rejestracji i analizy pomiaru "SKRAP", przedstawiono na rys. 31.



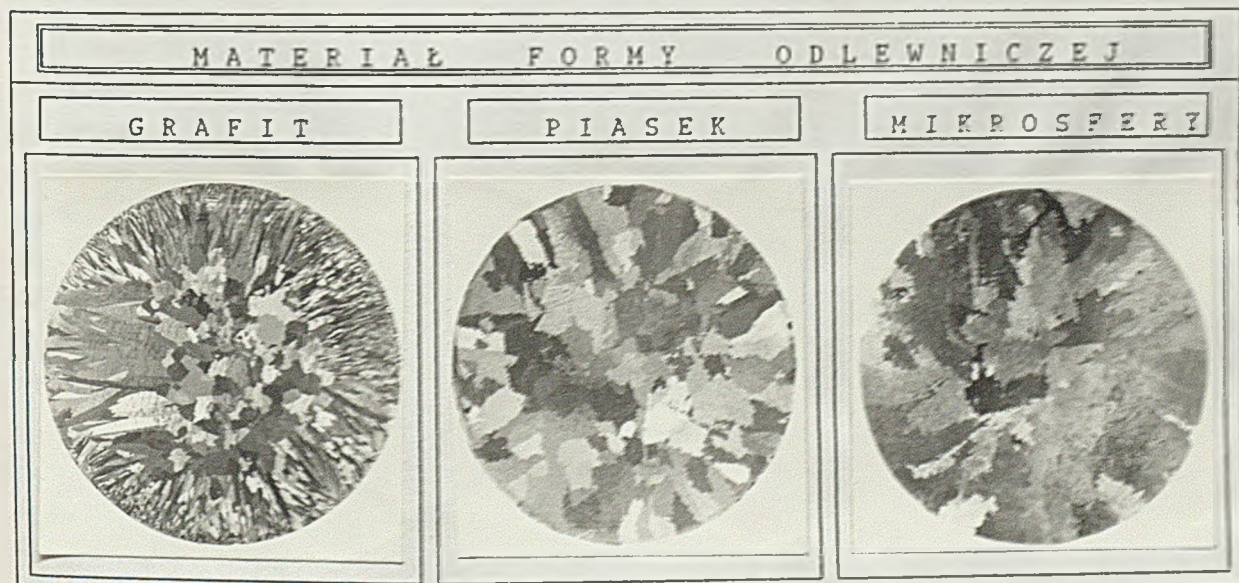
Rys. 31. Schemat układu pomiarowego do analizy termicznej i różniczkowej procesu krzepnięcia metali i ich stopów: 1 - termoelement PtRh10-Pt, 2 - forma odlewnicza, 3 - tygiel do topienia metalu, 4 - zestaw pomiarowy, 5 - wskaźnik temperatury LED, 6 - gniazdo wyjścia, 7 - wyłącznik transmisji danych, 8 - gniazdo wejściowe komputera, 9 - mikrokomputer Schneider CPC 6128

Na podstawie wyników termicznej analizy różniczkowej procesu krzepnięcia stopu CuNiSiCr (rys. 22 i tab. 21) można stwierdzić, że

Wyniki analizy procesu krzepnięcia stopu CuNiSiCr

Materiał formy	Temp.pocz. krzepnięcia T_{liq} T, K	Temp.końca krzepnięcia T_{sol} T, K	Zakres $T_{liq}-T_{sol}$ T, K	Czas począt. krzepn. t, s	Czas końca krzepn. t, s	Czas krzepn. t, s	Srednia szybkość krzepn. w zakres. $T_{liq}-T_{sol}$ K/s
Grafit	1334	1290	44	12	36	24	- 0,5
Piasek	1342	1313	29	78	271	193	- 0,1
Mikrosfery	1347	1315	32	208	828	620	0

wzrost szybkości stygnięcia stopu w formie odlewniczej powoduje obniżenie temperatury początku i końca krystalizacji oraz skrócenie czasu krzepnięcia wlewa. Obniżenie temperatury początku krystalizacji jest równoznaczne ze wzrostem przechłodzenia ciekłego metalu, które przy stałej temperaturze odlewania jest głównym czynnikiem wpływającym na proces kształtowania się makrostruktury odlewów. Jak wynika z rys. 33 oraz



Rys. 33. Makrostruktury stopu CuNiSiCr krzepnącego z różną szybkością stygnięcia

tab. 22, w której zamieszczono wyniki analizy ilościowej makrostruktur stopu CuNiSiCr, wzrost stopnia przechłodzenia powoduje zwiększenie liczby ziarn w odlewie oraz zmniejszenie ich wymiarów. Stwierdzono również, że wolne stygnięcie stopu w formie piaskowej i wykonanej z mikrosfer powoduje powstanie tylko jednej strefy krystalicznej, złożonej z dużych ziarn równoosiowych. Wzrost szybkości stygnięcia i stopnia przechłodzenia stopu prowadzi do powstania dodatkowo strefy ziarn słupkowych, obejmującej ok. 40 % powierzchni przekroju poprzecznego wlewa, oraz zmniejszenia wielkości ziarn równoosiowych. Ponieważ w

Wyniki analizy ilościowej makrostruktur stopu CuNiSiCr krzepącego z różną szybkością stygnięcia

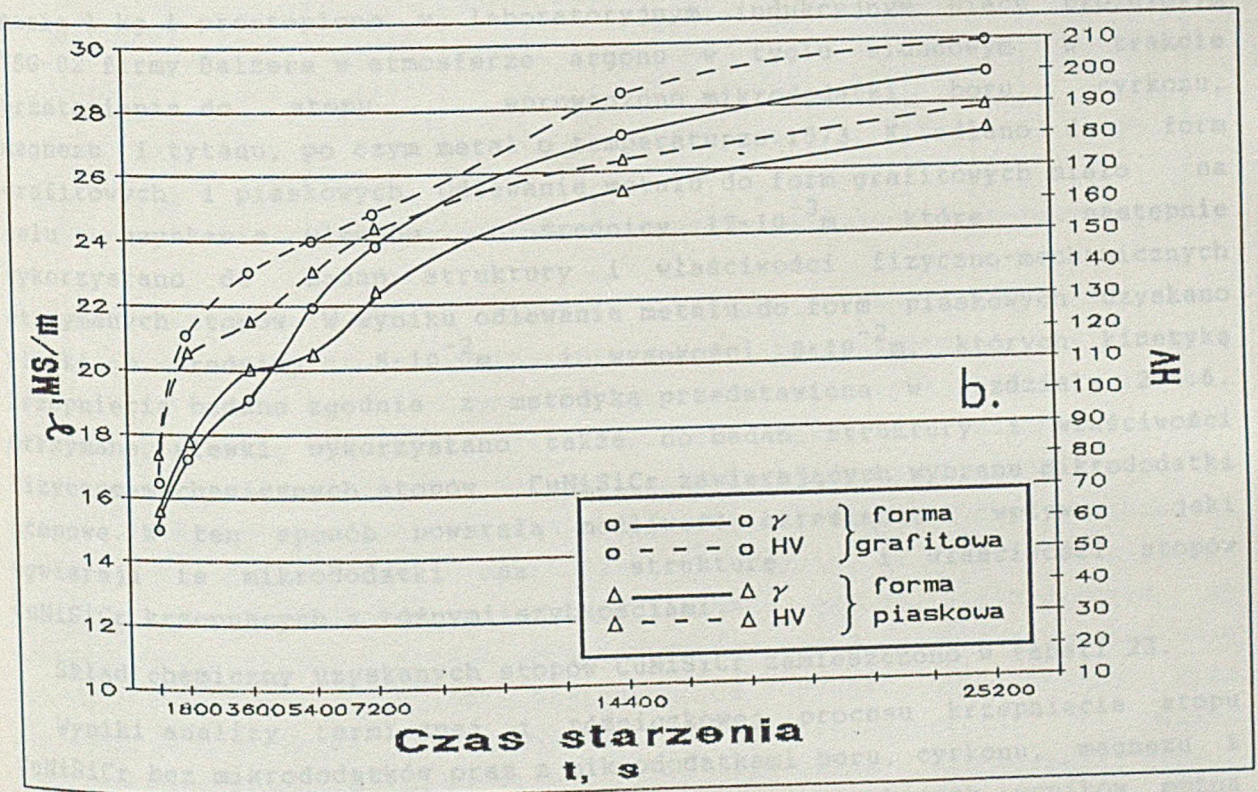
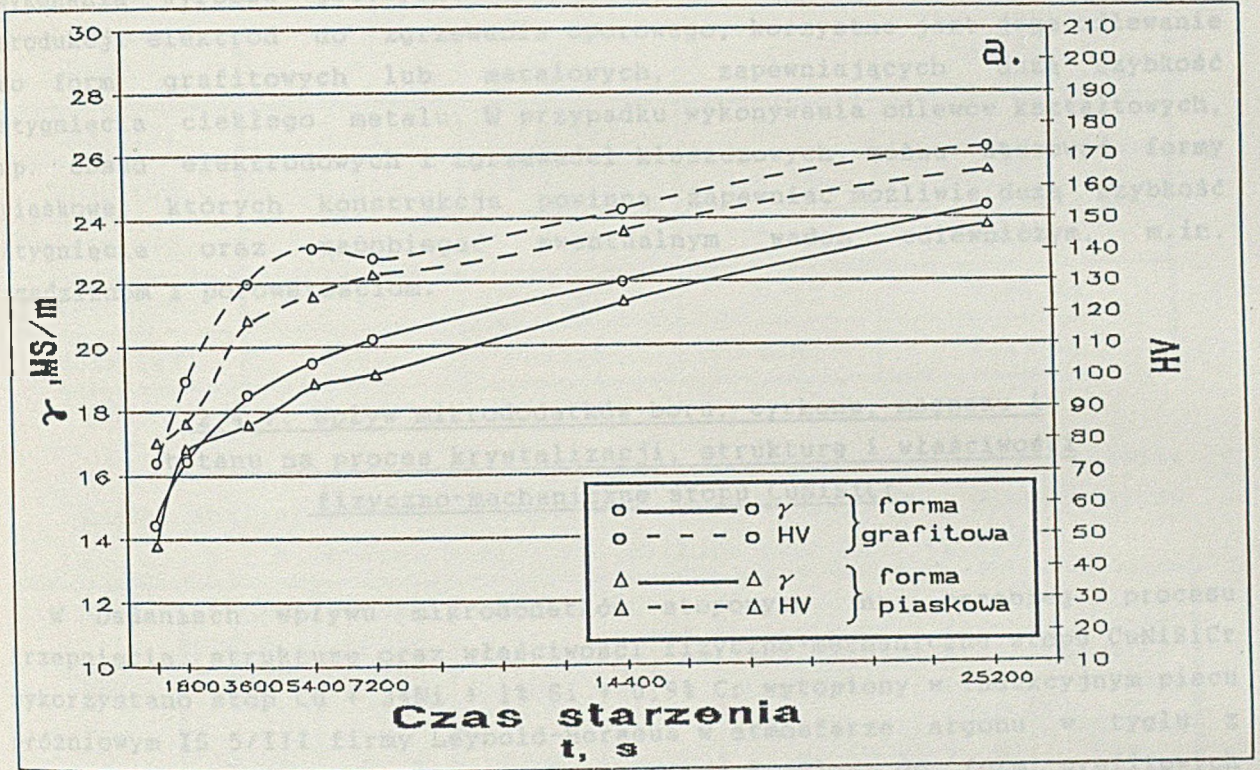
Materiał formy	Średnia liczba ziarn na jednostkę pow. m^{-2}		Średnie pole powierzchni ziarn $\cdot 10^{-6}, m^2$		Średni współczynnik kształtu	
	strefa krysz. słupkowych	strefa krysz. równoosiowych	strefa krysz. słupkowych	strefa krysz. równoosiowych	strefa krysz. słupkowych	strefa krysz. równoosiowych
Grafit	558515	181205	1,79	5,52	0,3226	0,5089
Piasek	0	103355	0	9,68	----	0,4600
Mikrosfery	0	38440	0	26,01	----	0,4153

strukturze wlewka uzyskanego po odlaniu stopu CuNiSiCr do formy wykonanej z mikrosfer występują wyraźnie widoczne rzadziny i porowatości (rys.33) uznano, że odlewanie metalu do tego typu form, charakteryzujących się zbyt małą szybkością stygnięcia metalu, nie jest korzystne i dalsze badania prowadzono jedynie dla stopów odlanych do form grafitowych i piaskowych.

W celu określenia wpływu szybkości stygnięcia metalu na jego właściwości fizyczno-mechaniczne, stop CuNiSiCr o temperaturze 1573 K odlano do formy grafitowej i piaskowej, uzyskując pręty o średnicy $12 \cdot 10^{-3} m$. Po pocięciu uzyskane próbki poddano wyżarzaniu rozpuszczającemu w temperaturze 1223 K w ciągu 1800 sekund, oziębianiu w wodzie o temperaturze ok. 288 K i starzeniu w temperaturze 733 K i 753 K w ciągu 900, 1800, 3600, 5400, 7200, 14400 i 25200 sekund. Po obróbce cieplnej dokonano pomiarów twardości i przewodności elektrycznej właściwej próbek, a uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 34. Na ich podstawie można stwierdzić, że wzrost szybkości stygnięcia ciekłego metalu w formie odlewniczej powoduje, po obróbce cieplnej, wzrost twardości i przewodności elektrycznej właściwej stopu, przy czym różnice tych właściwości zwiększają się ze wzrostem temperatury starzenia. Potwierdza to dane literaturowe [162], zgodnie z którymi stopy o makrostrukturze charakteryzującej się szeroką strefą ziarn słupkowych mają wyższe właściwości mechaniczne oraz wyższą przewodność elektryczną i cieplną w porównaniu ze stopami o makrostrukturze złożonej z ziarn równoosiowych.

Wpływ szybkości stygnięcia na mikrostrukturę stopu CuNiSiCr omówiony został w rozdziale 2.4.7., w którym przedstawiono również oddziaływanie mikrododatku wprowadzonych do stopu na przebieg jego krzepnięcia, strukturę i właściwości fizyczno-mechaniczne.

Przeprowadzone badania wykazały, że wzrost szybkości stygnięcia stopu CuNiSiCr w formie odlewniczej wywiera korzystny wpływ zarówno na jego makrostrukturę, jak i na właściwości fizyczno-mechaniczne po obróbce



Rys. 34. Kinetyka zmian właściwości fizyczno-mechanicznych stopu CuNiSiCr w trakcie starzenia w temperaturze 733 K (a) i 753 K (b)

cieplnej. Jeżeli zatem stop ten wykorzystywany jest jako materiał do wykonania wyrobów gotowych metodą obróbki skrawaniem, np. w przypadku produkcji elektrod do zgrzewania oporowego, korzystne jest jego odlewanie do form grafitowych lub metalowych, zapewniających dużą szybkość stygnięcia ciekłego metalu. W przypadku wykonywania odlewów kształtowych, np. osad elektrodowych i zgrzewadeł kleszczowych, można stosować formy piaskowe, których konstrukcja powinna zapewniać możliwie dużą szybkość stygnięcia oraz zapobiegać ewentualnym wadom odlewniczym, m.in. rzadzinom i porowatościom.

2.4.7. Wpływ mikrododatku boru, cyrkonu, magnezu i tytanu na proces krystalizacji, strukturę i właściwości fizyczno-mechaniczne stopu CuNiSiCr.

W badaniach wpływu mikrododatku stopowych na przebieg procesu krzepnięcia, strukturę oraz właściwości fizyczno-mechaniczne stopu CuNiSiCr wykorzystano stop Cu + 3%Ni + 1% Si + 0,9% Cr wytopiony w indukcyjnym piecu próżniowym IS 5/III firmy Leybold-Heraeus w atmosferze argonu w tyglu z węgla krzemu. Stop ten o temperaturze 1573 K odlano do form grafitowych uzyskując pręty o średnicy $4 \cdot 10^{-2}$ m, które następnie pocięto na części o masie 1 kg i przetopiono w laboratoryjnym indukcyjnym piecu próżniowym VSG-02 firmy Balzers w atmosferze argonu w tyglu alundowym. W trakcie przetapiania do stopu wprowadzono mikrododatki boru, cyrkonu, magnezu i tytanu, po czym metal o temperaturze 1573 K odlano do form grafitowych i piaskowych. Odlewanie metalu do form grafitowych miało na celu uzyskanie wlewków o średnicy $12 \cdot 10^{-3}$ m, które następnie wykorzystano do badań struktury i właściwości fizyczno-mechanicznych otrzymanych stopów. W wyniku odlewania metalu do form piaskowych uzyskano wlewki o średnicy $5 \cdot 10^{-2}$ m i wysokości $8 \cdot 10^{-2}$ m, których kinetykę krzepnięcia badano zgodnie z metodyką przedstawioną w rozdziale 2.4.6. Otrzymane wlewki wykorzystano także do badań struktury i właściwości fizyczno-mechanicznych stopów CuNiSiCr zawierających wybrane mikrododatki stopowe. W ten sposób powstała możliwość określenia wpływu, jaki wywierają te mikrododatki na strukturę i właściwości stopów CuNiSiCr krzepnących z różnymi szybkościami.

Skład chemiczny uzyskanych stopów CuNiSiCr zamieszczono w tabeli 23.

Wyniki analizy termicznej i różniczkowej procesu krzepnięcia stopu CuNiSiCr bez mikrododatku oraz z mikrododatkiem boru, cyrkonu, magnezu i tytanu zamieszczono w tabeli 24. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że wszystkie mikrododatki stopowe powodują przyśpieszenie początku krzepnięcia o 18-28 sekund, czyli o 25-38% w stosunku do

Tabela 23

Zawartość dodatków stopowych i mikrodotatków w badanych stopach miedzi, % wag

Stop	Ni	Si	Cr	Zawartość mikrodotatków
CuNiSiCr	2,71	0,73	0,84	-----
CuNiSiCrB	2,90	0,91	0,78	0,11 B
CuNiSiCrZr	2,80	0,97	0,82	0,05 Zr
CuNiSiCrMg	2,82	0,97	0,81	0,08 Mg
CuNiSiCrTi	2,79	0,93	0,85	0,12 Ti

Tabela 24

Wyniki analizy procesu krzepnięcia stopu CuNiSiCr bez mikrodotatków i z mikrodotatkami boru, cyrkonu magnezu i tytanu.

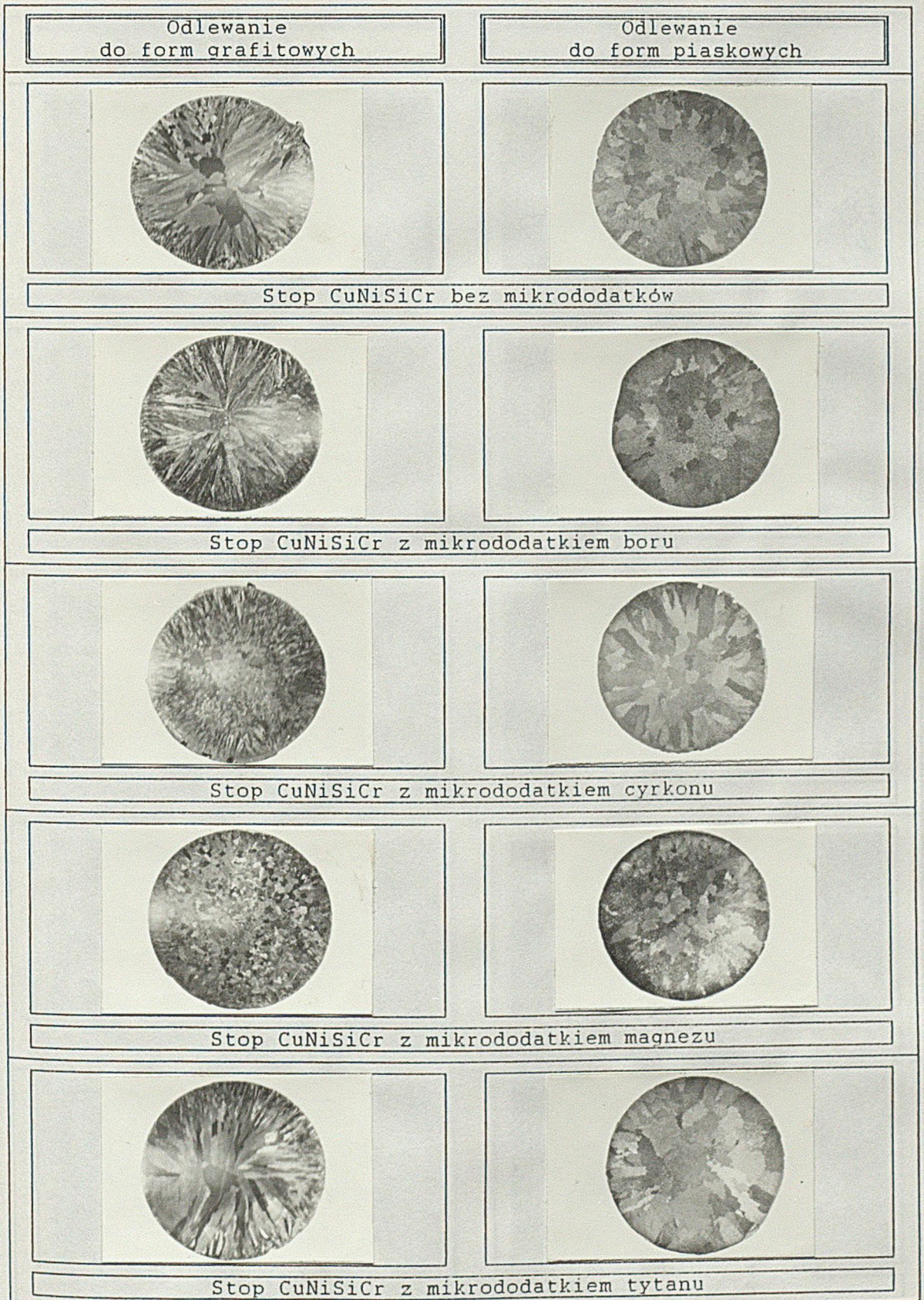
Stop	Temp. począt. krzepn. T_{liq} T, K	Temp. końca krzepn. T_{sol} T, K	Zakres $T_{liq}-T_{sol}$ T, K	Czas począt. krzepnięcia t, s	Czas końca krzepnięcia t, s	Czas krzepnięcia t, s	Maks. stopień przechł. T, K	Srednia szybkość krzepn. w zakres. $T_{liq}-T_{sol}$ K/s
CuNiSiCr	1334	1313	21	73	270	197	4	0
CuNiSiCrB	1331	1298	33	45	246	201	1	-0,05
CuNiSiCrZr	1336	1303	33	45	228	183	1	0
CuNiSiCrMg	1328	1303	25	55	264	209	6	-0,05
CuNiSiCrTi	1343	1318	25	53	223	170	1	0

początku krzepnięcia stopu CuNiSiCr nie zawierającego mikrodotatków. Powodują one również przyśpieszenie końca krzepnięcia o 6+47 sekund (2+17%). Skrócenie czasu krzepnięcia wywołuje jednak tylko tytan i cyrkon. Zakres temperatury solidus-likwidus jest dla wszystkich badanych stopów zbliżony i wynosi 21+31 K. Maksymalne przechłodzenie, zarejestrowane w trakcie krzepnięcia, wynosi 1 K dla stopów z mikrodotatkiem boru, cyrkonu i tytanu, 6 K - dla stopów z mikrodotatkiem magnezu i 4 K - dla stopu CuNiSiCr bez mikrodotatków. Jest to równoznaczne ze stwierdzeniem, że dodatki boru, cyrkonu i tytanu, poprzez zmniejszenie stopnia przechłodzenia metalu, zwiększają promień krytyczny i pracę zarodkowania oraz zmniejszają szybkość zarodkowania, co jest niekorzystne z punktu widzenia kształtowania się struktury pierwotnej stopu. Jednocześnie jednak zmniejszenie stopnia przechłodzenia powoduje zmniejszenie liniowej prędkości wzrostu kryształu, co przeciwdziała szybkiemu wzrostowi małej liczby zarodków i ukształtowaniu gruboziarnistej struktury. Odwrotny skutek wywołuje mikrodotatek magnezu. Zwiększając stopień przechłodzenia powoduje on zmniejszenie promienia krytycznego zarodka i pracy zarodkowania, wzrost

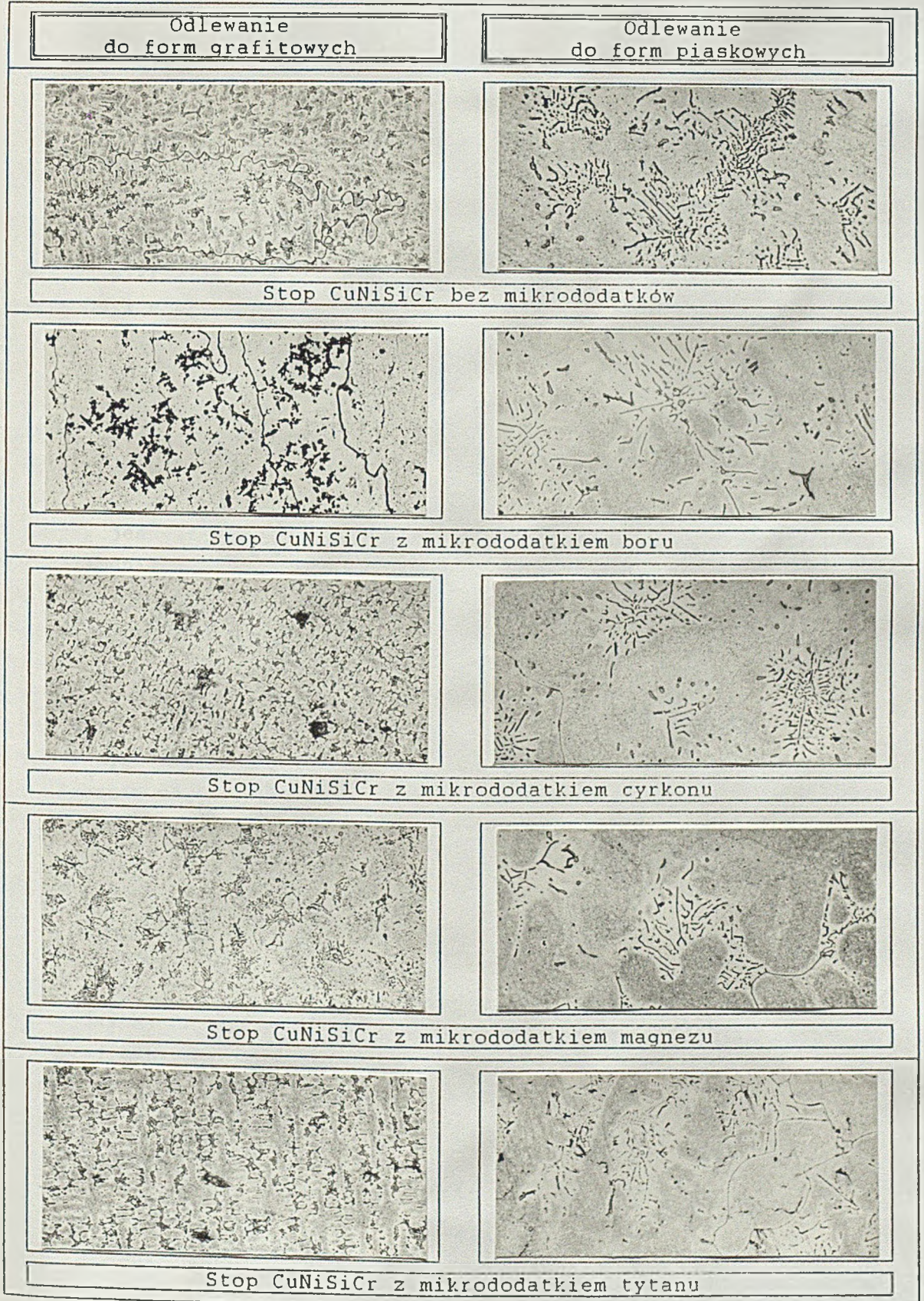
szybkości zarodkowania i zwiększenie liniowej prędkości wzrostu kryształów. Trudno jest zatem teoretycznie rozstrzygnąć, które z mikrodotyków i w jaki sposób wpływają na proces kształtowania się struktury pierwotnej stopu CuNiSiCr. Aby to ustalić dokonano analizy makrostruktur wlewków uzyskanych po odlaniu badanych stopów do form piaskowych i grafitowych. Przeprowadzone obserwacje wykazały, że makrostruktury wszystkich stopów odlewanych do form piaskowych zawierają jedną strefę krystaliczną, złożoną z dużych ziarn równoosiowych (rys.35). Można zatem stwierdzić, że mikrodotyki boru, cyrkonu, magnezu i tytanu, mimo zmiany stopnia przechłodzenia ciekłego metalu podczas krystalizacji, nie wpływają modyfikująco na strukturę stopu CuNiSiCr odlanego do tego typu form. Analiza makrostruktur wlewków odlanych do form grafitowych świadczy, że mikrodotyk cyrkonu spowodował znaczne rozdrobnienie zarówno ziarn wchodzących w skład strefy kryształów słupkowych, jak i ziarn wchodzących w skład strefy kryształów równoosiowych. Mikrodotyk boru wywołał zanik strefy kryształów równoosiowych, co w świetle danych literaturowych [162] powinno korzystnie wpłynąć na właściwości fizyczno-mechaniczne stopu, oraz spowodował rozdrobnienie strefy ziarn słupkowych. Makrostruktura stopu z mikrodotykiem magnezu składa się wyłącznie z drobnych ziarn równoosiowych, a więc właściwości tego stopu po obróbce cieplnej, a szczególnie jego przewodność elektryczna właściwa, mogą okazać się niższe od właściwości stopu bez mikrodotyków. Mikrodotyk tytanu nie spowodował wyraźnych zmian makrostruktury stopu CuNiSiCr.

Mikrostruktury stopów CuNiSiCr zawierających mikrodotyki boru, cyrkonu, magnezu i tytanu oraz stopu CuNiSiCr bez mikrodotyków przedstawiono na rys. 36. Wykorzystując informacje literaturowe [125] oraz wyniki badań dokonanych przy użyciu mikroanalizatora rentgenowskiego można stwierdzić, że struktura omawianych stopów składa się z kryształów pierwotnej fazy α , będącej roztworem stałym na osnowie miedzi, rozmieszczonych w jej obrębie drobnych wydzieleni faz Cr_3Si i $Ni_{16}Cr_6Si_7$ (lub zgodnie z [125] - $Cr_{6,5}Ni_{2,5}Si$) oraz anomalnej nieregularnej eutektyki ($\alpha + Cr_3Si$). Wyjątek stanowi stop CuNiSiCr z mikrodotykiem boru odlany do formy grafitowej, w strukturze którego widoczne są zamiast eutektyki ($\alpha + Cr_3Si$) skupiska dużych wydzieleni fazy Cr_3Si . Pozostałe mikrodotyki stopowe wpływają na morfologię faz występujących w stopach CuNiSiCr, odlanych do form grafitowych. W stopach z mikrodotykami cyrkonu i tytanu faza α ma kształt rozwiniętych komórek dendrytycznych lub słabo rozwiniętych dendrytów, a drobnoziarnista mieszanina eutektyczna ($\alpha + Cr_3Si$) jest rozmieszczona w przestrzeniach międzykomórkowych lub międzydendrytycznych. Podobny wygląd ma struktura stopu nie zawierającego mikrodotyków. W stopie CuNiSiCr z mikrodotykiem magnezu faza α ma formę ziarnistą, a eutektyka ($\alpha + Cr_3Si$) jest bardziej gruboziarnista, niż w przypadku stopu CuNiSiCr bez mikrodotyków lub z mikrodotykami tytanu i cyrkonu.

Zastosowane mikrodotyki nie wpływają zasadniczo na mikrostrukturę stopu CuNiSiCr odlanego do form piaskowych. Struktura wszystkich stopów składa



Rys. 35. Makrostruktury stopów CuNiSiCr bez mikrodotatków oraz z mikrodotatkami boru, cyrkonu, magnezu i tytanu



Rys. 36. Mikrostruktury stopów CuNiSiCr bez mikrodotatków oraz z mikrodotatkami boru, cyrkonu, magnezu i tytanu, pow.100x

się z dużych kryształów ziarn fazy α i gruboziarnistej mieszaniny eutektycznej ($\alpha + \text{Cr}_3\text{Si}$).

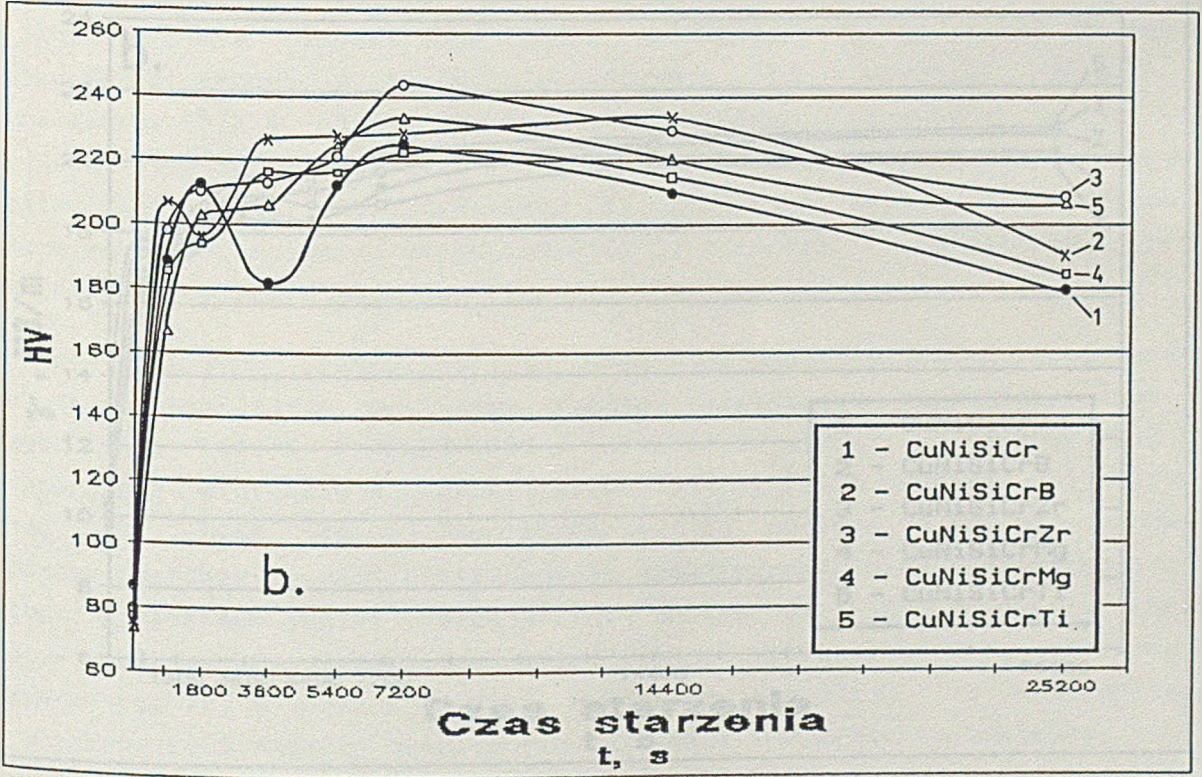
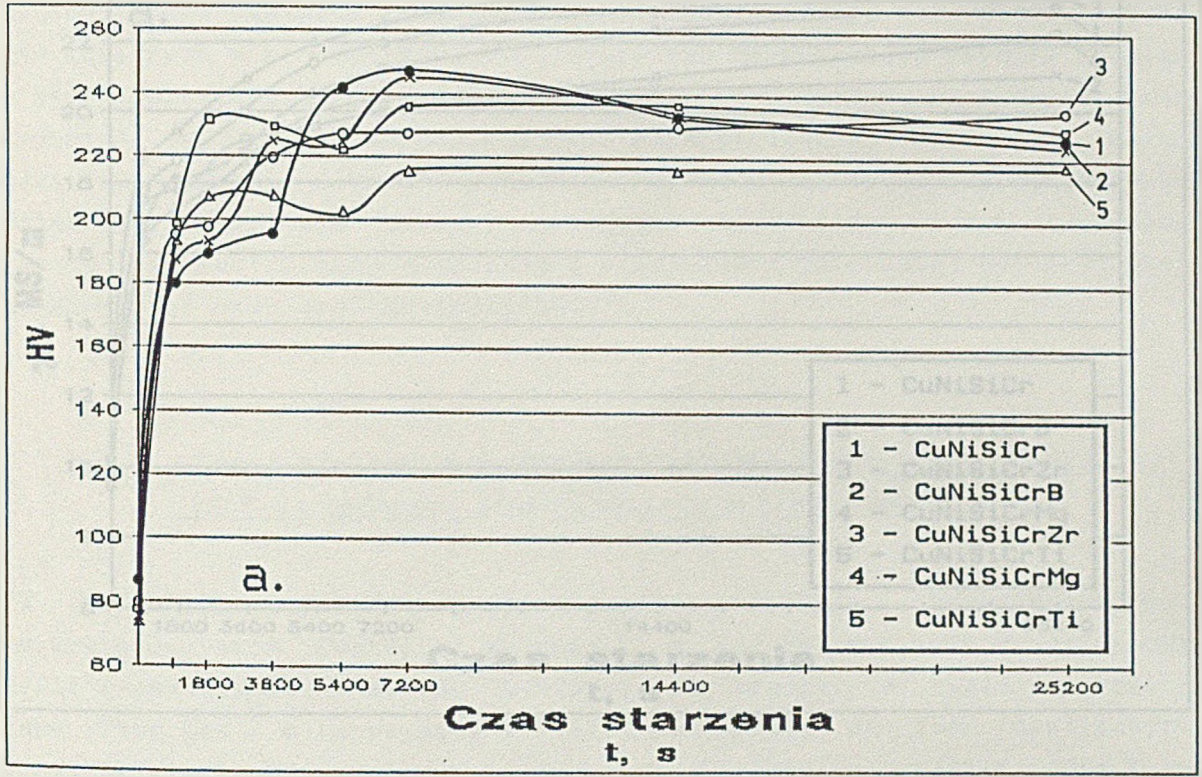
W celu określenia wpływu mikrododatków stopowych na właściwości fizycznomechaniczne stopu CuNiSiCr krzepnącego z różną szybkością stygnięcia, wlewki odlane do form grafitowych i piaskowych pocięto na części i poddano obróbce cieplnej, polegającej na wyżarzaniu rozpuszczającym w temperaturze 1223 K w ciągu 1800 sekund, oziębianiu w wodzie o temperaturze ok. 288 K i starzeniu w temperaturze 773 K w ciągu 900, 1800, 3600, 5400, 7200, 14400 i 25200 sekund. Po obróbce cieplnej dokonano pomiarów twardości i przewodności elektrycznej właściwej próbek.

Wpływ mikrododatków stopowych na kinetykę zmian twardości i przewodności elektrycznej właściwej stopu CuNiSiCr w trakcie starzenia ilustrują rys. 37 + 38. Ich analiza prowadzi do następujących wniosków. Mikrododatki boru i magnezu wprowadzone do stopu CuNiSiCr krzepnącego w formie grafitowej obniżają zarówno maksymalną twardość możliwą do osiągnięcia przez badany stop po obróbce cieplnej, jak i jego przewodność elektryczną właściwą. Kinetyka zmian twardości stopów z mikrododatkami cyrkonu i tytanu świadczy, że po 25200 sekundach starzenia stopy te nie osiągnęły jeszcze maksymalnej twardości. Potwierdza to dane literaturowe [39], zgodnie z którymi cyrkon opóźnia procesy wydzielania i wzrostu faz dyspersyjnych w miedzi stopowej oraz dowodzi, że podobny skutek wywołuje także mikrododatek tytanu. Cyrkon i tytan powodują jednocześnie wzrost średniej przewodności elektrycznej właściwej stopu CuNiSiCr po obróbce cieplnej.

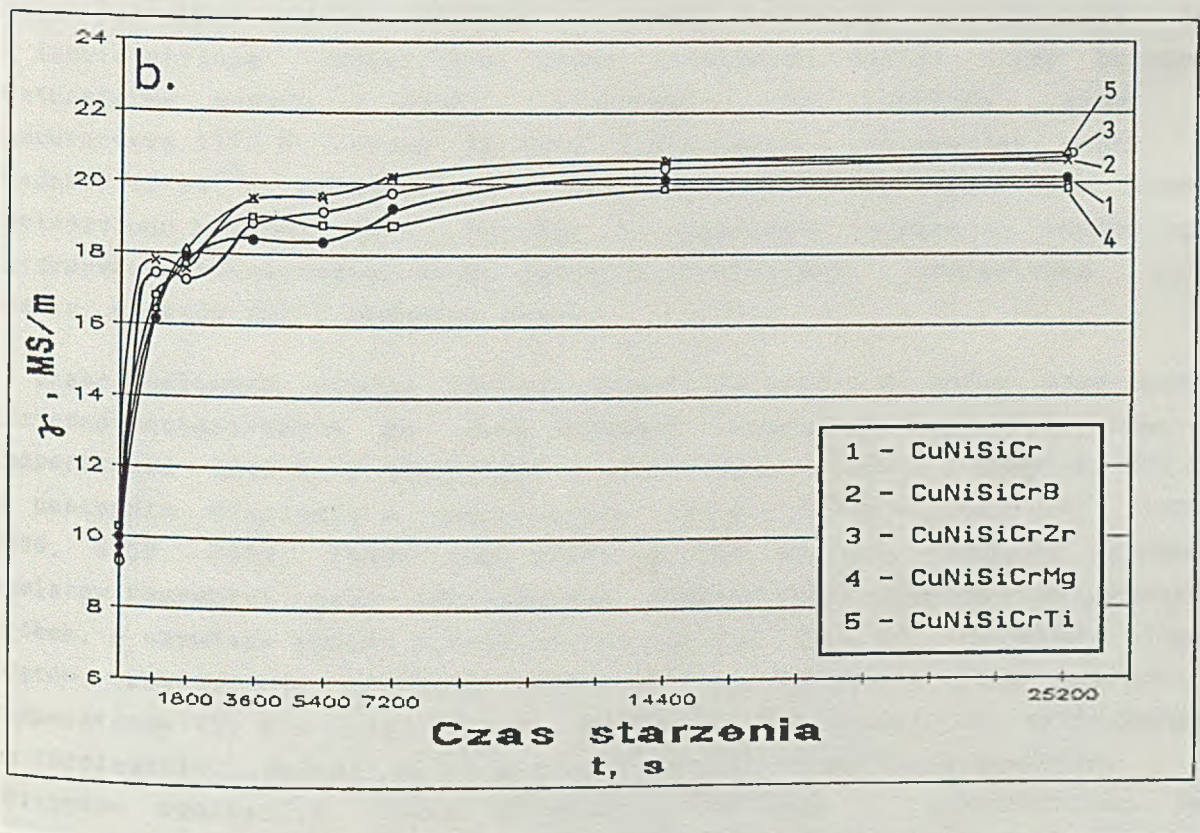
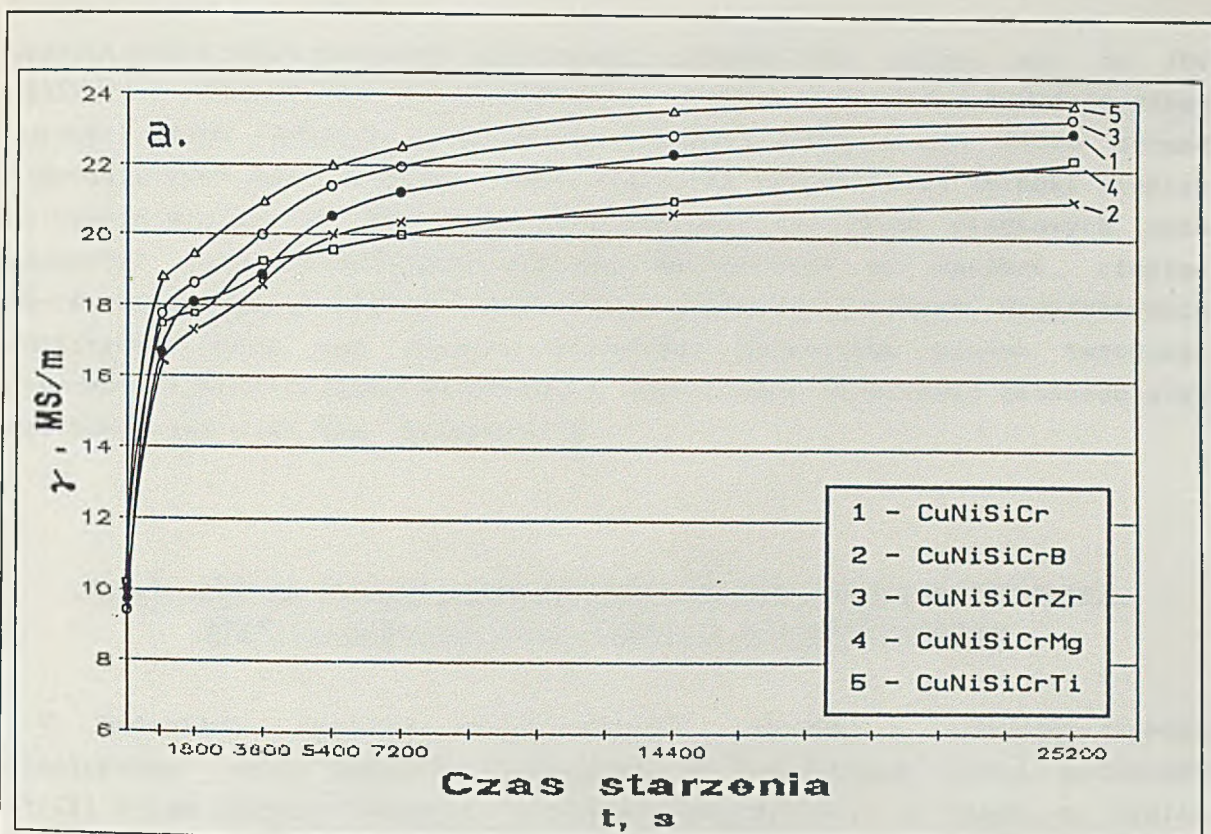
Analiza wpływu mikrododatków na zmiany właściwości fizyczno-mechanicznych stopu CuNiSiCr krzepnącego w formie piaskowej pozwala na sformułowanie następujących wniosków. Mikrododatki boru, cyrkonu i tytanu powodują wzrost maksymalnej twardości i przewodności elektrycznej właściwej stopu CuNiSiCr po obróbce cieplnej. Cyrkon i tytan zmniejszają również szybkość spadku twardości stopu w trakcie starzenia, a więc podwyższają jego stabilność termiczną. Fakt ten stanowi dodatkowe potwierdzenie, że cyrkon i tytan opóźniają procesy dyfuzyjne zachodzące w osnowie stopu CuNiSiCr, prowadzące do wydzielania i koagulacji umacniających faz dyspersyjnych. Podobnie jak w przypadku stopu CuNiSiCr odlanego do formy grafitowej mikrododatek magnezu powoduje, po obróbce cieplnej, obniżenie maksymalnej twardości oraz przewodności elektrycznej właściwej stopu odlanego do formy piaskowej.

Przebieg krzywych kinetyki zmian twardości i przewodności elektrycznej właściwej badanych stopów potwierdził wyniki badań przedstawione w rozdziale 2.4.6., zgodnie z którymi wzrost szybkości stygnięcia stopu w formie odlewniczej prowadzi do wzrostu jego maksymalnej twardości i przewodności elektrycznej właściwej osiągniętej po obróbce cieplnej.

Podsumowując przeprowadzone badania można stwierdzić, że mikrododatki boru, cyrkonu, magnezu i tytanu nie wpływają korzystnie na strukturę i właściwości fizyczno-mechaniczne stopu CuNiSiCr odlewane do form



Rys. 37. Kinetyka zmian twardości stopu CuNiSiCr po przesycaeniu (1223 K/1800 s/H₂O) i starzeniu w temperaturze 773 K w zależności od rodzaju mikrodotadku stopowego
a - odlewanie do formy grafitowej
b - odlewanie do formy piaskowej



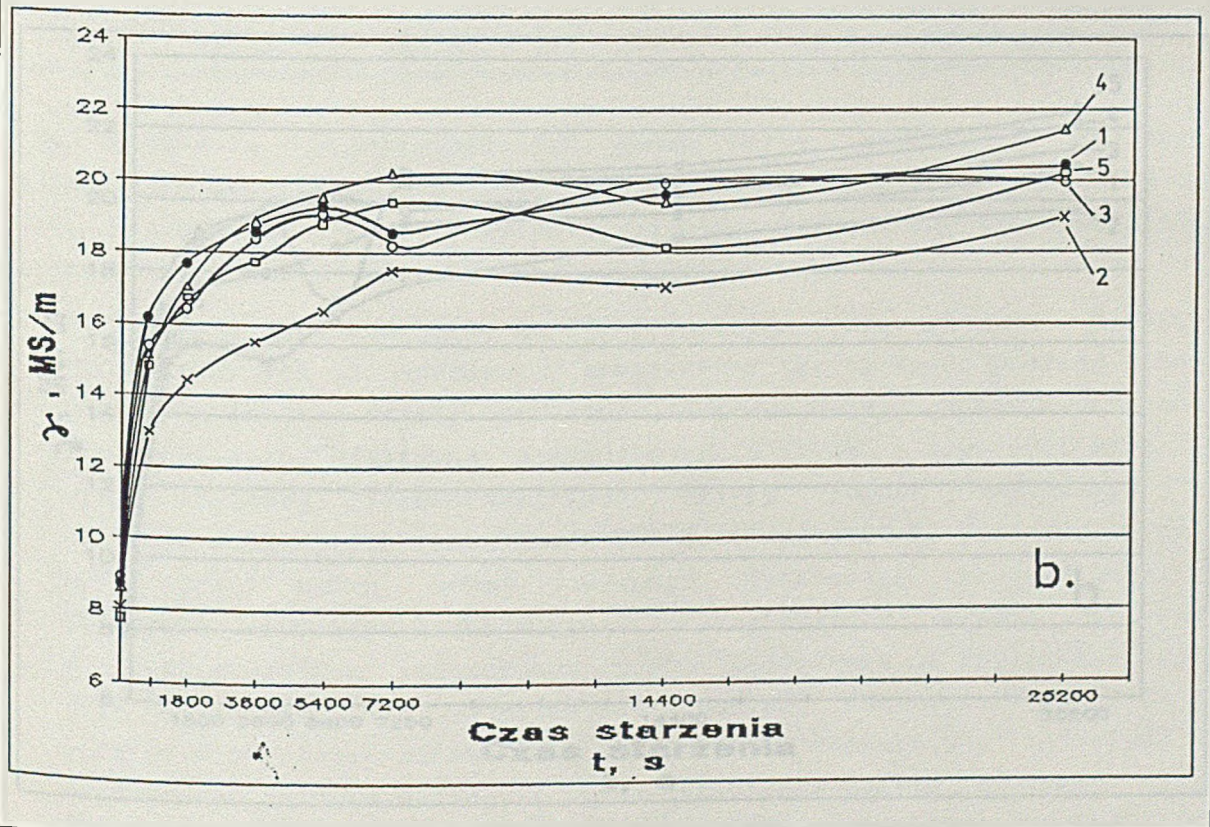
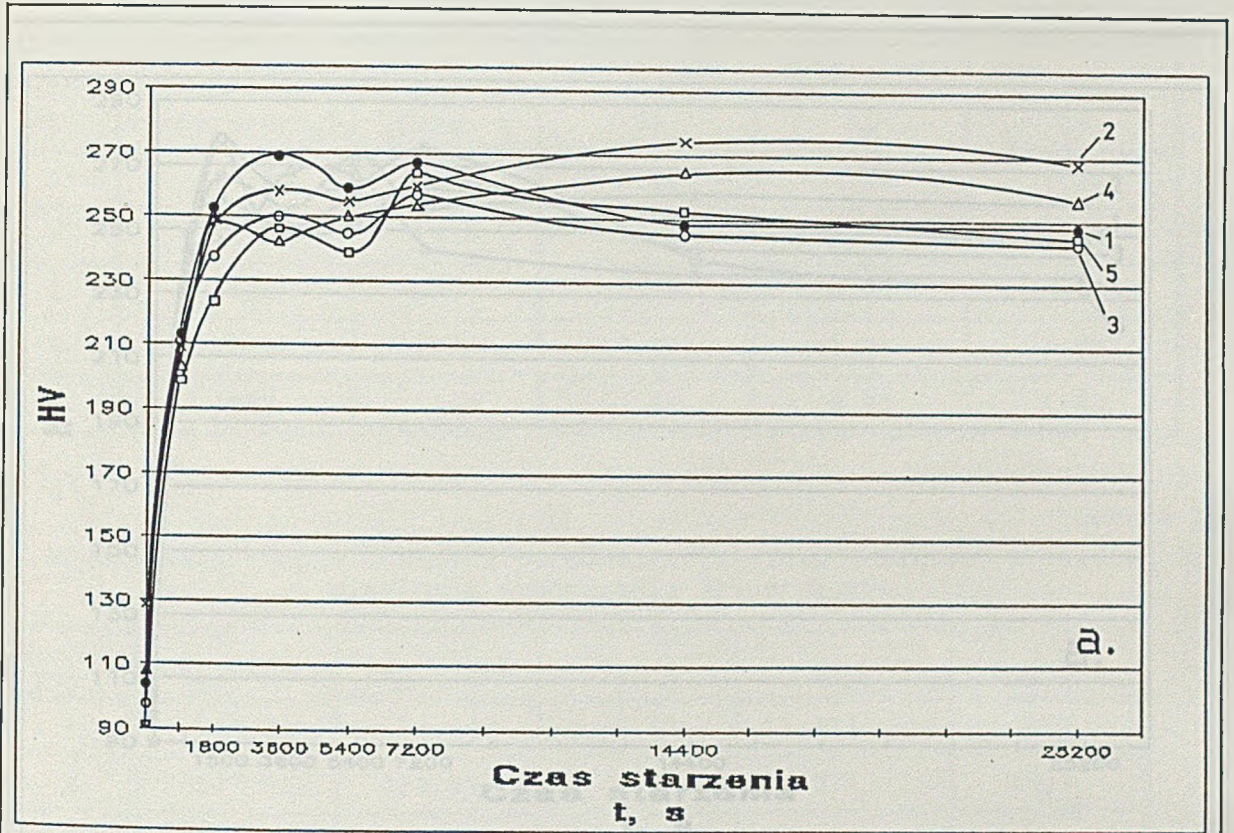
Rys. 38. Kinetyka zmian przewodności elektrycznej stopu CuNiSiCr po przesycaniu (1223 K/1800 s/H₂O) i starzeniu w temperaturze 773 K w zależności od rodzaju mikrodotatku stopowego
a - odlewanie do formy grafitowej
b - odlewanie do formy piaskowej

zapewniających dużą szybkość stygnięcia krzepnącego stopu, np. do form grafitowych. Zakładając, że mikrododatek cyrkonu lub tytanu powoduje wzrost twardości stopu CuNiSiCr po starzeniu w czasie dłuższym niż 25200 sekund, stosowanie tych mikrododatku, wymagające tak długotrwałej obróbki cieplnej nie wydaje się celowe. Odlewając stop CuNiSiCr do form piaskowych można podwyższyć jego właściwości fizyczno-mechaniczne po obróbce cieplnej poprzez zastosowanie mikrododatku boru, cyrkonu lub tytanu. Najefektywniej oddziałują przy tym cyrkon, powodując największy wzrost twardości, przewodności elektrycznej właściwej i stabilności termicznej badanego stopu oraz skracając czas jego krzepnięcia.

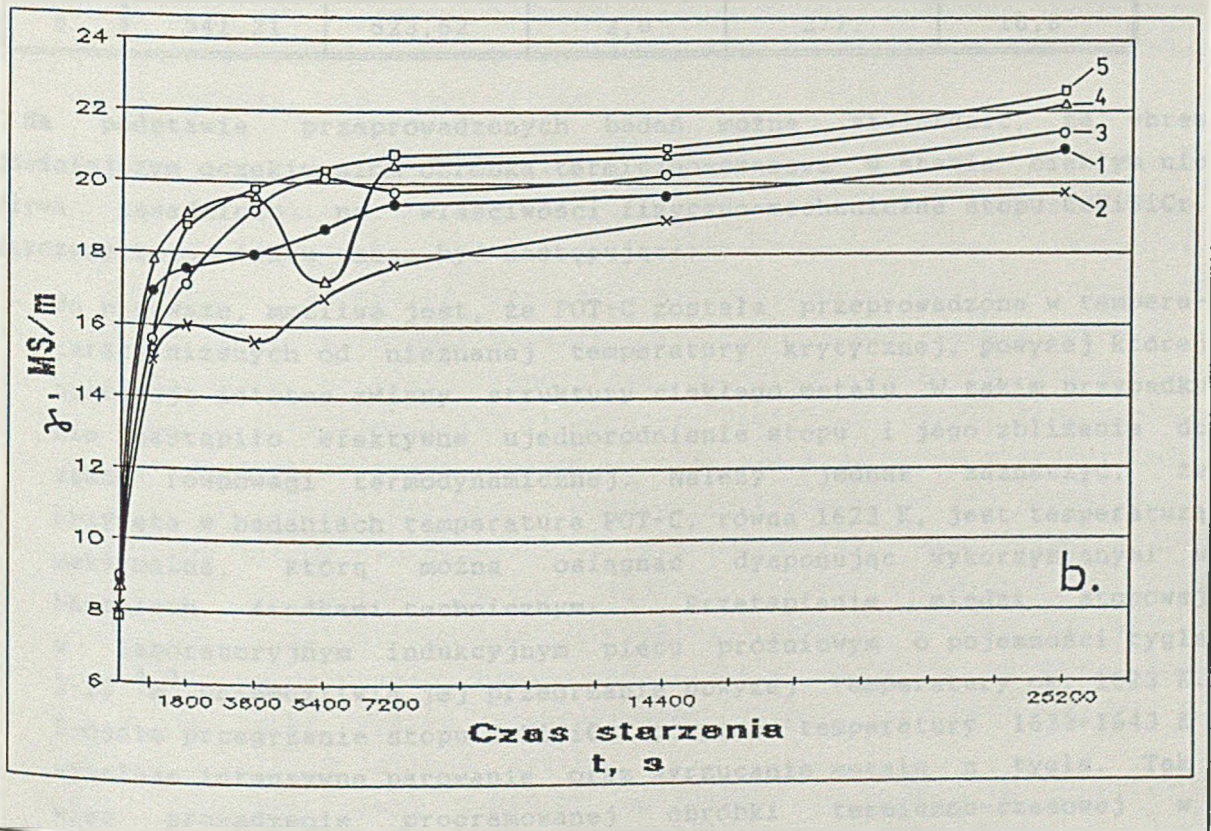
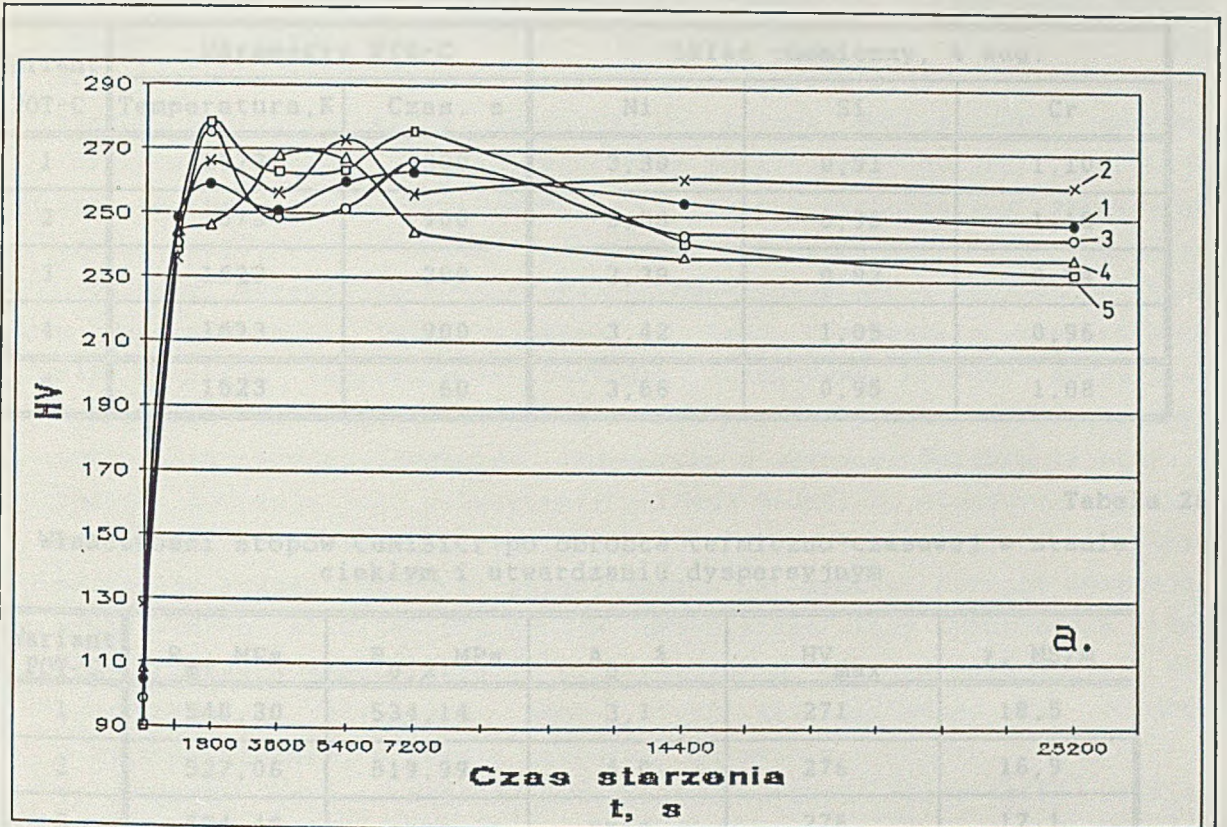
2.4.8. Ocena efektów programowanej obróbki termiczno-czasowej (POT-C) badanego stopu CuNiSiCr w stanie ciekłym

W badaniach efektów programowanej obróbki termiczno-czasowej wykorzystano stop CuNiSiCr wytopiony w indukcyjnym piecu próżniowym IS5/III firmy Leybold-Heaueus, w atmosferze argonu, w tyglu z węgla krzemu. Stop ten, o temperaturze 1573 K, odlano do form grafitowych, otrzymując wlewki o średnicy $4 \cdot 10^{-2}$ m. Wlewki pocięto na części o masie 1 kg, które następnie poddano obróbce w stanie ciekłym, przetapiając je w laboratoryjnym indukcyjnym piecu próżniowym VSG-02 firmy Balzers, w atmosferze argonu w tyglu alundowym. Po obróbce stopy o temperaturze 1573 K odlano do form grafitowych, otrzymując pręty o średnicy $12 \cdot 10^{-3}$ m. Parametry POT-C oraz skład chemiczny uzyskanych stopów zamieszczono w tabeli 25. Wariant 5 odpowiadał zwykłej technologii otrzymywania odlewniczego stopu CuNiSiCr i stanowił odniesienie przy ocenie efektów POT-C badanego stopu.

Część odlanych prętów pocięto, uzyskując próbki do badań właściwości fizyczno-mechanicznych po czym poddano wyżarzaniu rozpuszczającemu w temperaturze 1223 K w ciągu 1800 s, oziębianiu w wodzie o temp ok. 288 K, a następnie starzeniu w temperaturze 753 K i 773 K w ciągu 900, 1800, 3600, 5400, 7200, 14400 lub 25200 s. Po obróbce cieplnej dokonano pomiarów twardości oraz przewodności elektrycznej właściwej otrzymanych próbek, a uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 39 i 40. Pozostałą część prętów przesycono, stosując wyżej podane parametry oraz starzono w temperaturze 753 K w ciągu 7200 s. Następnie określono ich wytrzymałość na rozciąganie, umowną granicę plastyczności i wydłużenie względne. Otrzymane wyniki, a także maksymalną twardość i odpowiadającą jej przewodność elektryczną właściwą stopów CuNiSiCr, zamieszczono w tabeli 26.



Rys. 39. Kinetyka zmian twardości (a) i przewodności elektrycznej właściwej (b) stopu CuNiSiCr poddanego POT-C po przesycaniu (1223 K/ 1800 s/ H₂O) i starzeniu w temperaturze 753 K



Rys. 40. Kinetyka zmian twardości (a) i przewodności elektrycznej właściwej (b) stopu CuNiSiCr poddawanego POT-C po przesycaniu (1223 K/ 1800 s/ H₂O) i starzeniu w temperaturze 773 K

Tabela 25

Parametry POT-C oraz skład chemiczny uzyskanych stopów CuNiSiCr

Wariant POT-C	Parametry POT-C		Skład chemiczny, % wag.		
	Temperatura, K	Czas, s	Ni	Si	Cr
1	1573	300	3,30	0,91	1,10
2	1573	900	3,38	0,96	1,18
3	1623	300	3,38	0,92	0,94
4	1623	900	3,42	1,05	0,96
5	1523	60	3,66	0,95	1,08

Tabela 26

Właściwości stopów CuNiSiCr po obróbce termiczno-czasowej w stanie ciekłym i utwardzaniu dyspersyjnym

Wariant POT-C	R_m , MPa	$R_{0,2}$, MPa	A_5 , %	HV_{max}	γ , MS/m
1	548,30	534,14	3,1	271	18,5
2	527,06	519,99	4,0	276	16,9
3	524,48	----	----	276	17,1
4	526,10	----	----	267	19,5
5	541,21	523,52	2,0	277	18,8

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że wbrew wcześniejszym oczekiwaniom obróbka termiczno-czasowa w stanie ciekłym nie wpływa zasadniczo na właściwości fizyczno-mechaniczne stopu CuNiSiCr. Przyczyny tego faktu mogą być następujące:

- Po pierwsze, możliwe jest, że POT-C została przeprowadzona w temperaturach niższych od nieznanej temperatury krytycznej, powyżej której następują istotne zmiany struktury ciekłego metalu. W takim przypadku nie nastąpiło efektywne ujednorodnienie stopu i jego zbliżenie do stanu równowagi termodynamicznej. Należy jednak zaznaczyć, że przyjęta w badaniach temperatura POT-C, równa 1623 K, jest temperaturą maksymalną, którą można osiągnąć dysponując wykorzystanymi w badaniach środkami technicznymi. Przetapianie miedzi stopowej w laboratoryjnym indukcyjnym piecu próżniowym o pojemności tygla $2 \cdot 10^{-4} m^3$ uniemożliwia jej przegrzanie powyżej temperatury ok. 1623 K. Ponadto przegrzanie stopu CuNiSiCr powyżej temperatury 1633+1643 K wywołuje intensywne parowanie oraz wyrzucanie metalu z tygla. Tak więc prowadzenie programowanej obróbki termiczno-czasowej w temperaturach wyższych od temperatur przyjętych w badaniach wiąże się z trudnościami technicznymi, które należy uwzględnić w przypadku projektowania procesu technologicznego.

- Po drugie, ze względu na małą ilość dodatków stopowych (łącznie ok. 5%), efekt POT-C może być zbyt mały, by w znaczący sposób wpłynąć na właściwości metalu w stanie stałym.
- Po trzecie, możliwe jest, że ewentualne różnice w budowie strukturalnej stopów CuNiSiCr, które powstały na skutek programowanej obróbki termiczno-czasowej, zanikają w trakcie późniejszej obróbki cieplnej. Jest to tym bardziej prawdopodobne, że zmiany zachodzące w strukturze stopu CuNiSiCr w czasie przesycań i starzenia mają charakter gruntowny. Wyżarzanie rozpuszczające omawianego stopu prowadzone jest w temperaturze ok. 100 K niższej od jego temperatury topnienia. W tak wysokiej temperaturze zachodzą intensywne procesy dyfuzyjne, polegające na rozpuszczeniu znacznej ilości wydzieleni i częściowym wyrównaniu stężeń dodatków stopowych w osnowie. Oziębienie stopu w wodzie powoduje jego przesylenie zarówno dodatkami stopowymi, jak i wakansami pośredniczącymi w transporcie masy. W trakcie starzenia następuje rozpad roztworu przesyconego, w wyniku którego powstają przez szereg stadiów pośrednich umacniające fazy dyspersyjne. Tak więc struktura stopu CuNiSiCr po utwardzaniu dyspersyjnym różni się zasadniczo od struktury tego stopu ukształtowanej po obróbce termiczno-czasowej w stanie ciekłym i odlewaniu.
- Po czwarte, stop CuNiSiCr może charakteryzować się w ogóle brakiem temperatury krytycznej, co oznacza, że należy on do grupy stopów charakteryzujących się brakiem istotnych zmian strukturalnych w stanie ciekłym. W takim przypadku programowana obróbka termiczno-czasowa nie prowadzi do poprawy właściwości w stanie stałym, a więc jej stosowanie nie jest celowe.

Ostateczne rozstrzygnięcie, która z wymienionych przyczyn spowodowała brak widocznych efektów obróbki stopu CuNiSiCr w stanie ciekłym, wymaga przeprowadzenia kompleksowych badań laboratoryjnych. Przede wszystkim należy wyznaczyć zależność lepkości kinematycznej ciekłego stopu od temperatury i na tej podstawie ustalić, czy stop posiada jedną z temperatur charakterystycznych, a więc temperaturę początku histerezy, temperaturę anomalnej zmiany właściwości lub temperaturę krytyczną. Jeżeli stop posiada temperaturę charakterystyczną, należy ustalić wielkość zmian strukturalnych zachodzących na skutek obróbki w stanie ciekłym powyżej tej temperatury, przeprowadzając wytopy lub przetopy w wysokotemperaturowym dyfraktometrze rentgenowskim i określając zmiany średniej liczby koordynacyjnej oraz najkrótszej odległości międzypatomowej ciekłego metalu. Jeżeli na skutek POT-C wartości wymienionych parametrów ulegają istotnym zmianom, można przystąpić do oceny wpływu programowanej obróbki termiczno-czasowej na właściwości metalu w stanie stałym.

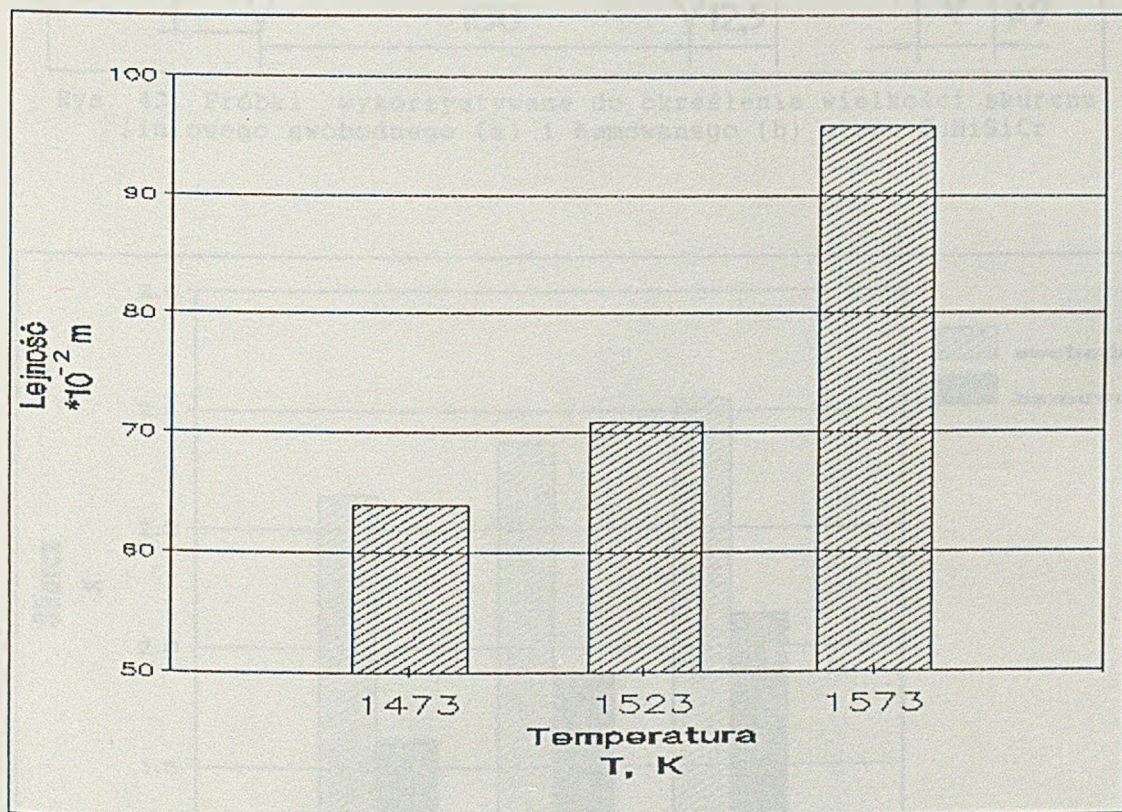
Badania ciekłego stopu CuNiSiCr należałoby prowadzić w atmosferze ochronnej, ponieważ w przeciwnym razie mógłby nastąpić znaczny zgar dodatków stopowych i trudno byłoby ustalić, czy zmiany właściwości są rezultatem przeprowadzonej obróbki termiczno-czasowej, czy też wynikają ze zmiany składu chemicznego stopu. Tego typu badania wymagają użycia

specjalistycznej aparatury oraz wnikliwej analizy teoretycznej uzyskanych wyników, co wykracza poza ramy niniejszej pracy.

2.4.9. Określenie wybranych właściwości odlewniczych

W ramach badań właściwości odlewniczych stopu CuNiSiCr określono jego lejność, skurcz liniowy swobodny i hamowany oraz odtwarzalność. Badania przeprowadzono dla stopu Cu + 3,1% Ni + 1% Si + 0,8% Cr, odlewając go w atmosferze argonu do form piaskowych. Temperatura odlewania wynosiła 1473, 1523 i 1573 K.

Lejność określono na podstawie próby spiralnej z kanałem o stałym przekroju w położeniu poziomym, zgodnie z PN-61/H-04677. Uzyskane wyniki zilustrowano na rys. 41.



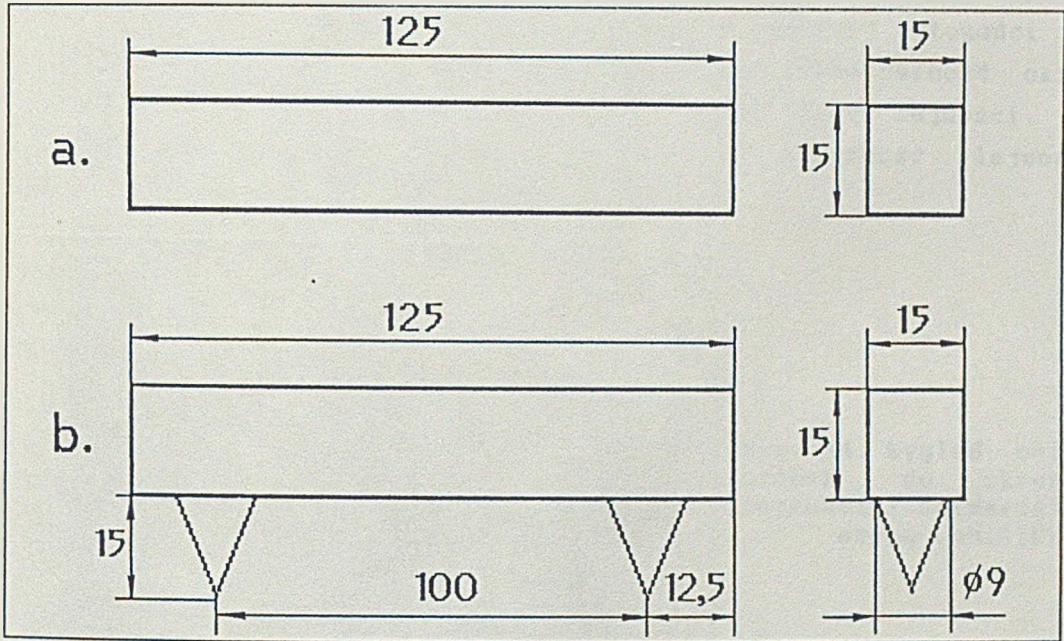
Rys. 41. Zależność lejności stopu CuNiSiCr od temperatury odlewania (w/g PN-61/H-04677)

Skurcz liniowy swobodny i hamowany określono na podstawie zmian wymiarów liniowych próbek przedstawionych na rys. 42. Wielkość skurczu obliczono według wzoru:

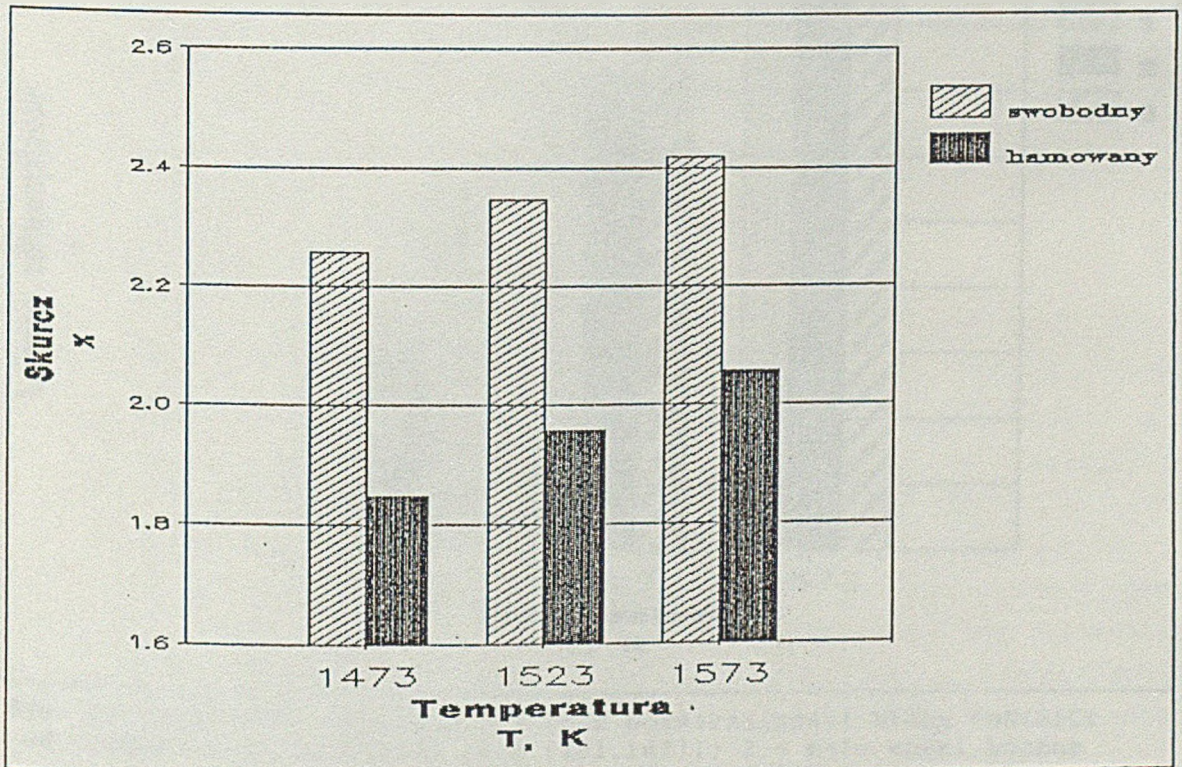
$$s = \frac{l_0 - l}{l} \cdot 100\%$$

gdzie: l_0 - wymiar początkowy wnętrza formy,
 l - wymiar końcowy odlewu.

Zależność skurczu liniowego swobodnego i hamowanego od temperatury odlewania przedstawiono na rys. 43.



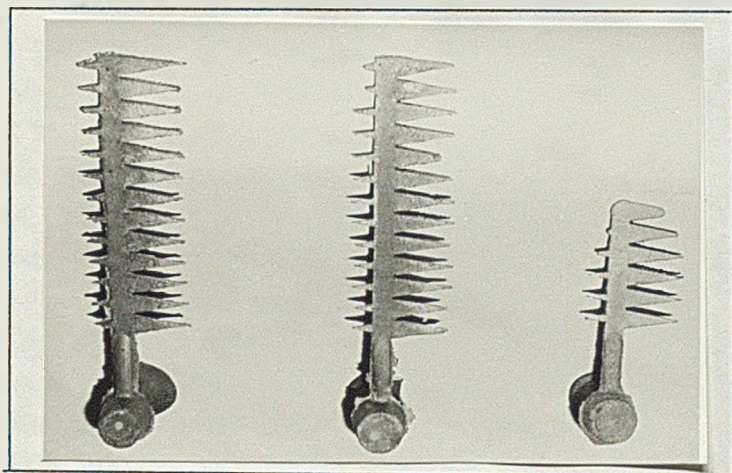
Rys. 42. Próbki wykorzystywane do określenia wielkości skurczu liniowego swobodnego (a) i hamowanego (b) stopu CuNiSiCr



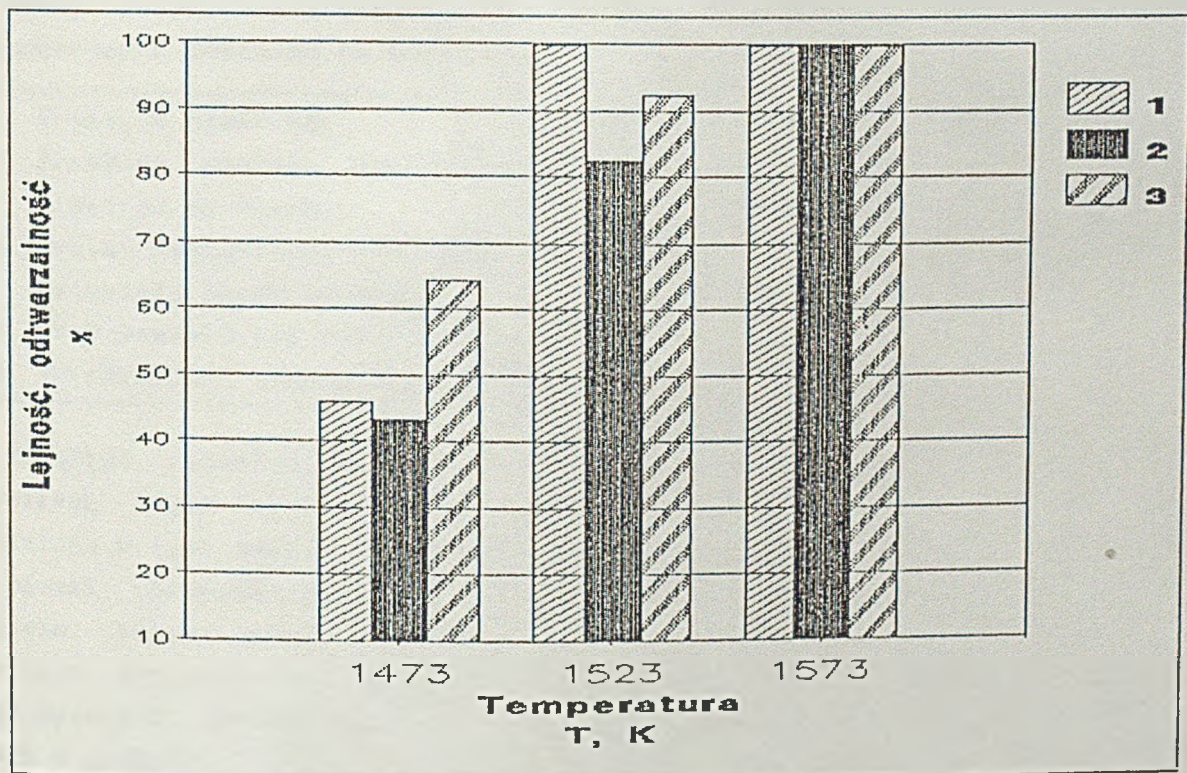
Rys. 43. Zależność skurczu liniowego swobodnego i hamowanego stopu CuNiSiCr od temperatury odlewania

Odtwarzalność wnęki formy przez ciekły stop CuNiSiCr określono na podstawie próby technologicznej opracowanej przez badaczy hiszpańskich [179,180]. Próba ta pozwala na wyznaczenie oprócz odtwarzalności również lejności ciekłego metalu, której miarą jest długość wypnionego przez metal poziomego kanału głównego. Odtwarzalność podawana jest jako wyrażony w

procentach stosunek długości części kanału głównego, której odpowiadają całkowicie wypełnione trójkątne wnęki boczne, do ogólnej długości kanału głównego wypełnionego przez ciekły metal. Tak więc odtwarzalność określona jest w omawianej próbie jako wyrażona w procentach część lejności. Wygląd próbek po odlaniu przedstawia rys. 44, a zależność lejności i odtwarzalności od temperatury odlewania - rys. 45.



Rys. 44. Wygląd odlanych próbek do określania lejności i odtwarzalności stopu CuNiSiCr



Rys. 45. Zależność lejności (1) oraz odtwarzalności stopu CuNiSiCr od temperatury odlewania (w/g [181,182]); 2 - małe wnęki boczne 3 - duże wnęki boczne

Przedstawione wyniki stanowią podstawę do stwierdzenia, że stop CuNiSiCr ma niskie właściwości odlewnicze. Charakteryzuje się dużym skurczem liniowym, małą lejnością i odtwarzalnością a także skłonnością do porowatości gazowej i chropowatości powierzchni. Warunkiem uzyskania odlewów o dobrej jakości ze stopu CuNiSiCr jest stosowanie wysokiej temperatury odlewania, mieszczącej się w granicach 1523 + 1573 K.

2.4.10. Ocena przydatności elektrod odlanych ze stopu CuNiSiCr do zgrzewania punktowego blach karoseryjnych

Badania mające na celu określenie przydatności elektrod wykonanych ze stopu odlewniczego CuNiSiCr do zgrzewania oporowego blach karoseryjnych przeprowadzono w Zakładzie Techniki Montażu i Łączenia Uniwersytetu Technicznego w Dreźnie. W badaniach wykorzystano blachę karoseryjną o grubości $8 \cdot 10^{-4}$ m oraz stop Cu + 3,1 % Ni + 1 % Si + 0,8 % Cr, wytopiony w indukcyjnym piecu próżniowym IS5/III firmy Leybold-Heraeus w atmosferze argonu, przy użyciu tygla z węgla krzemu. Stop ten, o temperaturze 1573 K, odlano do form grafitowych, uzyskując wlewki o średnicy $3 \cdot 10^{-2}$ m. Wlewki poddano wyżarzaniu rozpuszczającemu w temperaturze 1223 K w ciągu 1800 s, po czym oziębiono w wodzie o temperaturze ok. 288 K, a następnie starzono w temperaturze 773 K w ciągu 7200 s. W wyniku tej obróbki cieplnej stop osiągnął twardość 265 HV i przewodność elektryczną właściwą 18,3 MS/m. Po obróbce cieplnej z wlewków wytoczono elektrody typu B 20x63 według TGL 200-3041.

Oceny przydatności elektrod do zgrzewania oporowego punktowego blach karoseryjnych dokonano na podstawie takich kryteriów jak:

1. Trwałość elektrod.
2. Przebieg procesu zgrzewania (iskwienie, rozpryski, przywieranie elektrod do blach).
3. Wygląd zewnętrzny zgrzein (zasięg strefy ciepła, ślady przywartego materiału elektrodowego).
4. Stan powierzchni roboczych elektrod.
5. Wytrzymałość złączy na ścinanie.

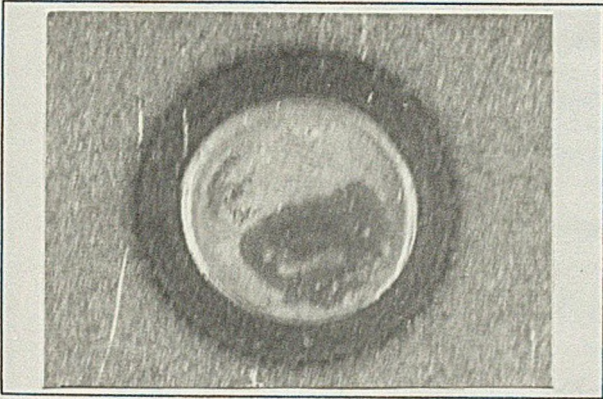
Trwałość elektrod ze stopu CuNiSiCr określono na podstawie tzw. szybkiego testu elektrodowego (Schnellprüfung) [132], porównując ją z określoną w tych samych warunkach zgrzewania trwałością elektrod wykonanych z miedzi chromowo-cyrkonowej CuCr1Zr. Ze względu na niewielką ilość zgrzein, którą należy wykonać w celu określenia trwałości badanych elektrod, przyjęty test elektrodowy pozwala na znaczną oszczędność czasu oraz materiału niezbędnego do przeprowadzenia badań. Podczas zgrzewania blach o grubości $1 \cdot 10^{-3}$ m oszczędność czasu wynosi ok. 6 godzin, a oszczędność zgrzewanego materiału ok. 39 kg w porównaniu z testem, w którym wykonano 8000 zgrzein [130].

Zgrzewanie przeprowadzono przy użyciu hydraulicznej zgrzewarki punktowej P40Hy (ZIS 479), zbudowanej według normy TGL 15293. Badania wytrzymałości złączy wykonano zgodnie z normą TGL 14914/08. Parametry zgrzewania dla blachy o grubości $8 \cdot 10^{-4}$ m, dobrane wstępnie zgodnie z normą TGL 36481, były następujące:

- prąd zgrzewania - $I_S = 8$ kA,
- czas zgrzewania - $t_S = 7$ okr.
- siła docisku elektrod - $F_E = 2000$ N.

Minimalna siła ścinająca, odpowiadająca pierwszej klasie jakości złącza, wynosi dla podanych parametrów 3600 N.

Próby zgrzewania przeprowadzone przy wstępnie dobranych parametrach nie dały pozytywnych wyników. Procesowi zgrzewania towarzyszyły bowiem silne rozpryski, na powierzchni zgrzeiny widoczna była warstwa przywartego materiału elektrodowego, a wokół zgrzeiny - duża strefa oddziaływania ciepła (rys. 46). W celu skorygowania parametrów wykonano serię zgrzein, określając jednocześnie wytrzymałość na ścinanie uzyskanych połączeń.



Rys. 46. Wygląd zgrzeiny wykonanej przy parametrach zgrzewania dobranych w/g normy TGL 36481; pow.4 x ($I_S=8$ kA, $F_E=2000$ N, $t_S=7$ okr.)

Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 27. Na podstawie przeprowadzonych badań ustalono następujące parametry zgrzewania: $I_S = 6$ kA, $t_S = 9$ okr., $F_E = 2700$ N. Dla przyjętych parametrów przeprowadzono szybki test elektrodowy, polegający na określeniu zależności twardości powierzchni roboczych elektrod od liczby wykonanych zgrzein. Wyniki testu zamieszczono na rys. 47. Trwałość elektrod obliczono w/g wzoru:

$$T = 200 \cdot n_w - 500$$

gdzie:

n_w - liczba zgrzein odpowiadająca punktowi załamania na wykresie zależności twardości powierzchni roboczych elektrod od liczby wykonanych zgrzein.

Ponieważ trwałość odlewanych elektrod wykonanych ze stopu CuNiSiCr wyniosła zaledwie 500 i 600 zgrzein (odpowiednio dla elektrody górnej i dolnej), a wytrzymałość na ścinanie uzyskanych złączy wynosiła 4200+4600 N, zmniejszono prąd zgrzewania, po czym przeprowadzono drugi test elektrodowy, przyjmując następujące parametry: $I_S = 5,8$ kA, $t_S = 9$ okr., $F_E = 2700$ N. Uzyskane wyniki zamieszczono na rys. 48. Obliczona trwałość elektrod wyniosła w tym przypadku 1500 i 1800 zgrzein. Trwałość tą uznano również za zbyt niską, a ponieważ wytrzymałość złączy na ścinanie wynosiła 4280+4460 N, a więc znacznie przewyższała minimalną wartość 3600 N,

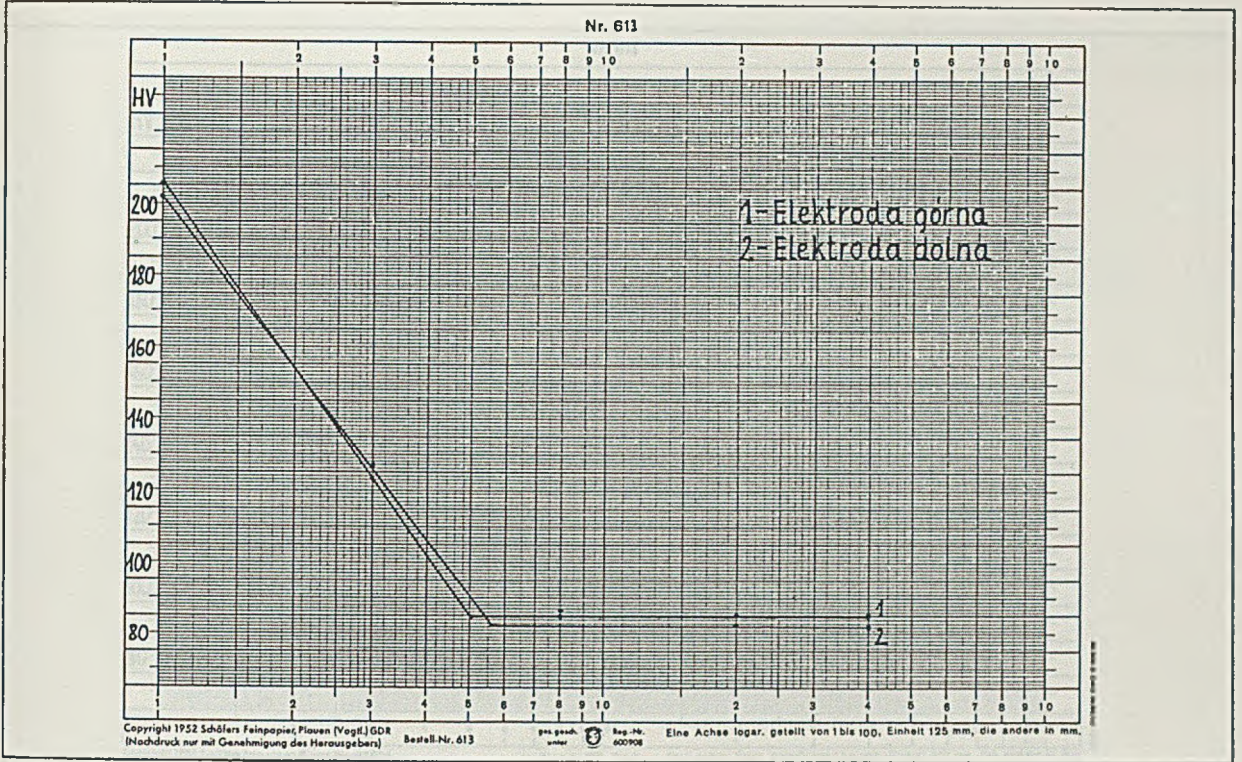
Wyniki wstępnych prób zgrzewania przy zastosowaniu elektrod
ze stopu CuNiSiCr

L.p	Prąd zgrzew. I_S , kA	Czas zgrzew. t_S , okr	Siła docisku elektrod F_E , N	Siła zrywająca F_Z , N	U W A G I
1	7,0	5	2000	3400	Silne rozpryski. Wyłuskanie zgrzeiny
2	5,6	7	2000	3160	Silne rozpryski. Wyłuskanie zgrzeiny
3	7,2	5	2900	3380	Rozpryski. Wyłuskanie zgrzeiny
4	6,8	5	2900	3480	Rozpryski. Wyłuskanie zgrzeiny
5	5,0	5	2700	2400	Brak rozprysków. Zniszczenie złącza bez wyłuskania.
6	4,8	5	2700	2580	Brak rozprysków. Zniszczenie złącza bez wyłuskania.
7	5,2	5	2700	2990	Brak rozprysków. Zniszczenie złącza bez wyłuskania.
8	5,2	5	1700	2940	Brak rozprysków. Zniszczenie złącza bez wyłuskania.
9	5,4	7	2700	3390	Brak rozprysków. Duże jądro zgrzeiny Wyłuskanie zgrzeiny.
10	5,2	7	2700	3400	Brak rozprysków. Duże jądro zgrzeiny Wyłuskanie zgrzeiny.
11	5,6	7	2700	3480	Brak rozprysków. Duże jądro zgrzeiny Wyłuskanie zgrzeiny.
12	5,6	7	2700	3440	Brak rozprysków. Duże jądro zgrzeiny Wyłuskanie zgrzeiny.
13	5,8	7	2700	3320	Brak rozprysków. Duże jądro zgrzeiny Wyłuskanie zgrzeiny.
14	5,8	7	2700	3500	Brak rozprysków. Duże jądro zgrzeiny Wyłuskanie zgrzeiny.
15	5,8	7	2700	3420	Brak rozprysków. Duże jądro zgrzeiny Wyłuskanie zgrzeiny.
16	7,2	7	2700	3250	Silne rozpryski. Wyłuskanie zgrzeiny
17	5,9	7	2700	3450	Brak rozprysków. Wyłuskanie zgrzeiny
18	6,0	7	2700	3440	Brak rozprysków. Wyłuskanie zgrzeiny
19	6,4	9	2700	3440	Brak rozprysków. Wyłuskanie zgrzeiny
20	5,8	5	2700	3140	Brak rozprysków. Wyłuskanie zgrzeiny
21	5,6	7	2700	3700	Brak wpływu bocznego. Zniszczenie złącza bez wyłuskania.

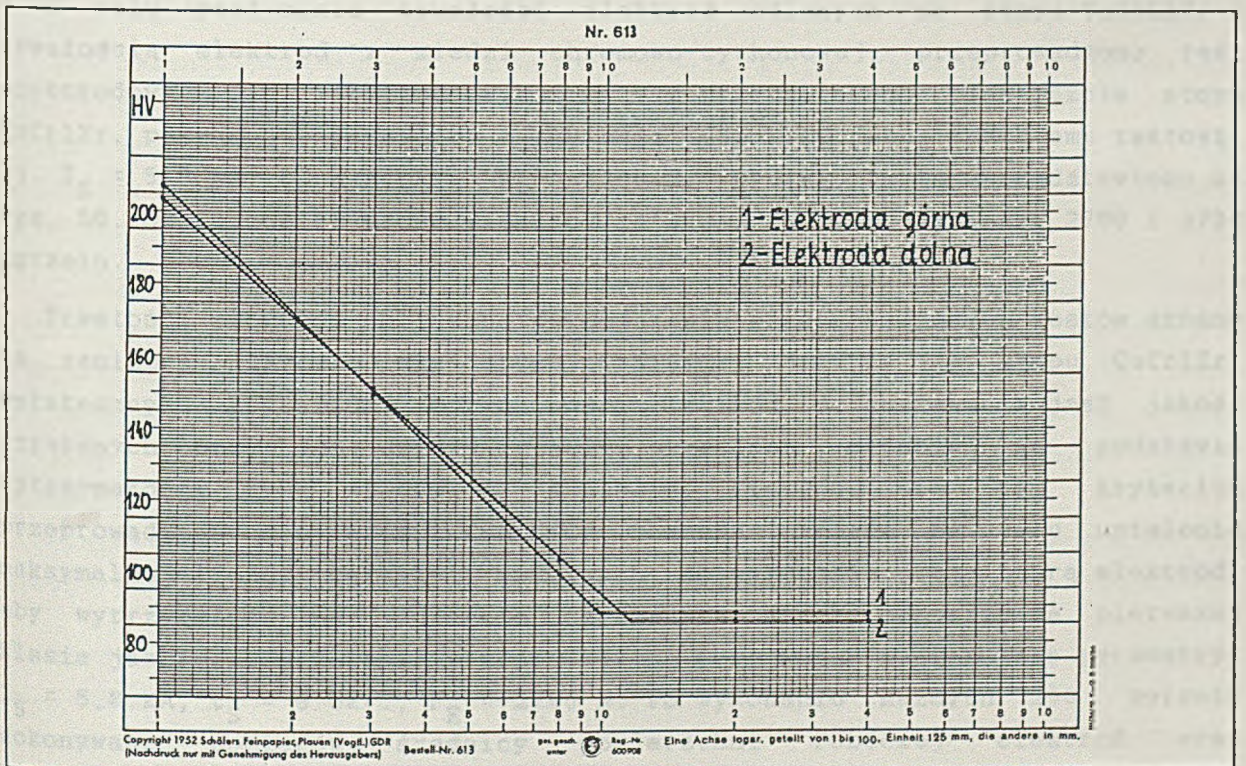
Wyniki wstępnych prób zgrzewania przy zastosowaniu elektrod
ze stopu CuNiSiCr

L.p	Prąd zgrzew. I_S , kA	Czas zgrzew. t_S , okr	Siła docisku elektrod F_E , N	Siła zrywająca F_Z , N	U W A G I
22	5,6	7	2700	3660	Z wpływem bocznym. Zniszczenie złącza z wyluskaniem.
23	5,7	7	2700	3820	Z wpływem bocznym. Zniszczenie złącza z wyluskaniem.
24	6,0	7	2700	3760	Zniszczenie złącza bez wyluskania zgrzeiny.
25	6,0	7	2700	3660	Zniszczenie złącza bez wyluskania zgrzeiny.
26	5,8	7	2300	3410	Rozpryski. Zniszczenie z wyluskaniem zgrzeiny.
27	6,5	9	2700	4380	Bez rozprysków. Zniszczenie bez wyluskania zgrzeiny.
28	6,0	9	2700	4440	Bez rozprysków. Zniszczenie z wyluskaniem zgrzeiny.
29	6,5	9	2700	4360	Bez rozprysków. Zniszczenie z wyluskaniem zgrzeiny.
30	6,2	8	2700	4080	Bez wpływu bocznego. Wyluskanie zgrzeiny.
31	6,0	8	2700	3980	Z wpływem bocznym. Wyluskanie zgrzeiny.
32	6,2	10	2700	4220	Ślady materiału elektrody na blachach.
33	6,2	8	2700	3840	Ślady materiału elektrody na blachach.
34	7,4	7	2700	4100	Ślady materiału elektrody na blachach.
35	7,2	5	2700	3840	Ślady materiału elektrody na blachach. Bez wyluskania zgrzeiny.

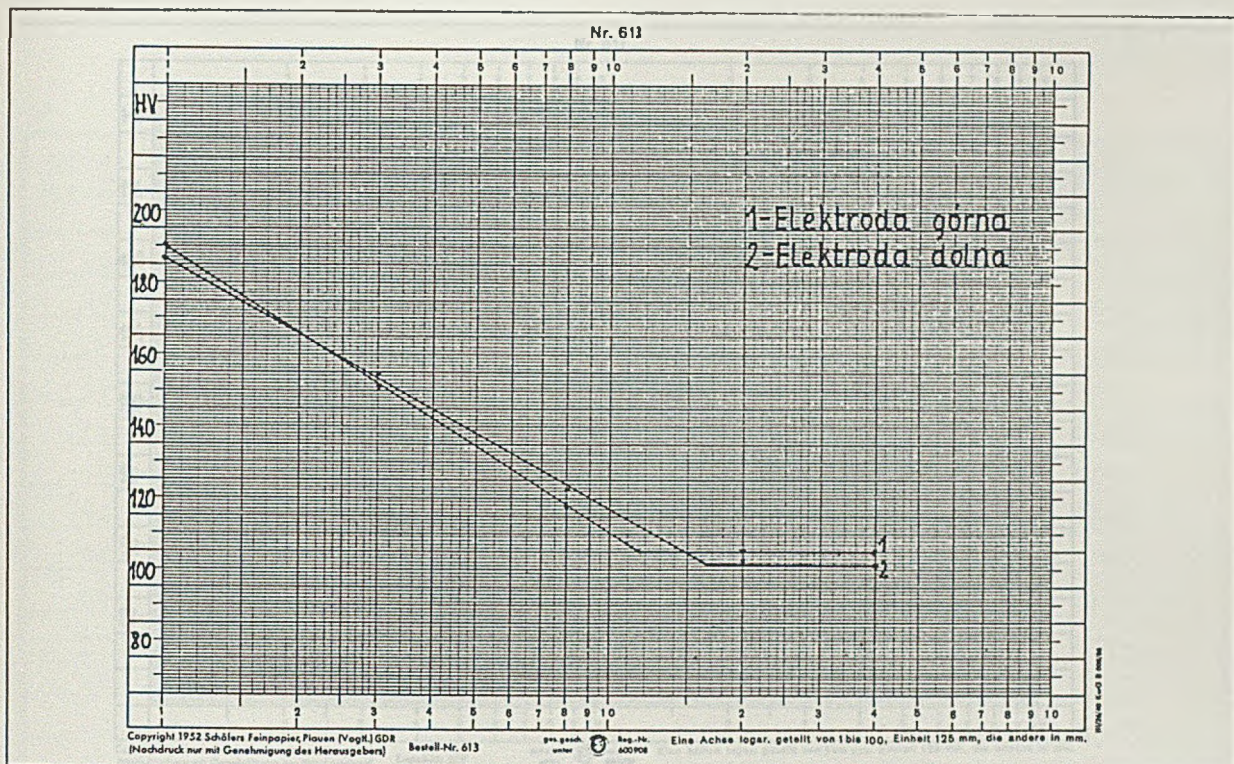
odpowiadająca pierwszej klasie jakości, zmniejszono czas zgrzewania i przeprowadzono trzeci test elektrodowy przyjmując następujące parametry zgrzewania: $I_S = 5,8$ kA, $t_S = 8$ okr., $F_E = 2700$ N. Wyniki testu zamieszczono na rys. 49. Obliczona trwałość elektrody dolnej i górnej wyniosła odpowiednio 1800 i 2800 zgrzein. Dalsze obniżenie parametrów zgrzewania spowodowało, że część złączy charakteryzowała się wytrzymałością na ścinanie odpowiadającą drugiej klasie jakości, dlatego parametry te uznano za zbyt niskie.



Rys. 47. Wyniki szybkiego testu elektrodowego dla elektrod odlanych ze stopu CuNiSiCr. Parametry zgrzewania: $I_S=6$ kA, $t_S=9$ okr, $F_E=2700$ N



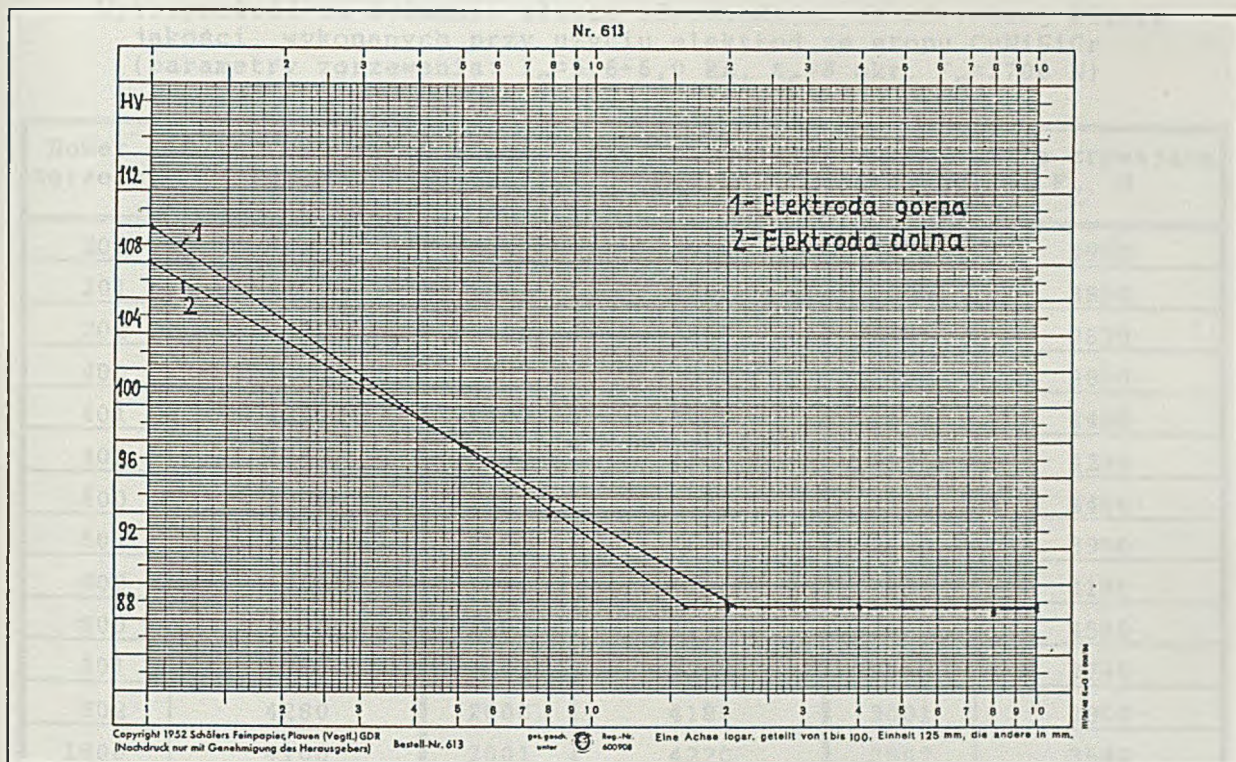
Rys. 48. Wyniki szybkiego testu elektrodowego dla elektrod odlanych ze stopu CuNiSiCr. Parametry zgrzewania: $I_S=5,8$ kA, $t_S=9$ okr, $F_E=2700$ N



Rys. 49. Wyniki szybkiego testu elektrodowego dla elektrod odlanych ze stopu CuNiSiCr. Parametry zgrzewania: $I_S = 5,8$ kA, $t_S = 8$ okr., $F_E = 2700$ N

W celu porównania trwałości elektrod odlanych ze stopu CuNiSiCr z trwałością elektrod z miedzi chromowo-cyrkonowej, przeprowadzono test elektrodowy dla elektrod wykonanych z przerabianego plastycznie stopu CuCr1Zr, przyjmując parametry zgrzewania odpowiadające trzeciemu testowi, tj. $I_S = 5,8$ kA, $t_S = 8$ okr., $F_E = 2700$ N. Wyniki testu przedstawiono na rys. 50. Obliczona trwałość elektrod ze stopu CuCr1Zr wyniosła 2700 i 3700 zgrzein.

Trwałości elektrod obliczone na podstawie przeprowadzonych testów uznano za zaniżone zarówno dla stopu CuNiSiCr, jak i dla stopu CuCr1Zr. Ostatecznym kryterium przydatności elektrod do zgrzewania jest jakość uzyskanych przy ich użyciu złączy, określona głównie na podstawie wytrzymałości tych złączy na ścinanie. Kierując się tym kryterium przeprowadzono dla stopu CuNiSiCr badania, mające na celu ustalenie maksymalnej liczby zgrzein, możliwych do wykonania jedną parą elektrod, aby wytrzymałość na ścinanie uzyskanych złączy odpowiadała pierwszej klasie jakości. Zgrzewanie przeprowadzono przyjmując następujące parametry: $I_S = 5,8$ kA, $t_S = 8$ okr., $F_E = 2700$ N. Po wykonaniu każdego 200 zgrzein dokonywano pomiarów średnicy powierzchni roboczej elektrod oraz wytrzymałości złączy na ścinanie. Wyniki przeprowadzonych badań zamieszczono w tabeli 28 i na rys. 51. Na ich podstawie można stwierdzić, że przy użyciu elektrod ze stopu CuNiSiCr można wykonać ok. 3200 zgrzein, dla których wytrzymałość złączy jest wyższa od 3600 N, czyli odpowiada pierwszej klasie jakości. Po przekroczeniu 3200 zgrzein wytrzymałość



Rys. 50. Wyniki szybkiego testu elektrodowego dla elektrod ze stopu CuCr1Zr. Parametry zgrzewania: $I_s=5,8$ kA, $t_s=8$ okr, $F_E=2700$ N

nie spełnia powyższego warunku i odpowiada drugiej klasie jakości.

Zwiększenie powierzchni roboczej elektrod po wykonaniu 3203 zgrzein wynosi ok. 30 %. Wygląd powierzchni roboczych elektrod ze stopu CuNiSiCr przed zgrzewaniem oraz po wykonaniu 3203 zgrzein przedstawia rys. 52, natomiast wygląd zewnętrzny pierwszej i ostatniej (3203) zgrzeiny przedstawia rys. 53.

Ciepło wydzielające się w trakcie zgrzewania powoduje zmiany struktury stopu CuNiSiCr, w wyniku których maleje twardość elektrod w pobliżu ich powierzchni roboczej. W celu określenia zasięgu strefy oddziaływania ciepła po wykonaniu 3203 zgrzein elektrody pocięto, a następnie przeprowadzono pomiary mikrotwardości wzdłuż ich osi symetrii. Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 54.

Mikrostruktura elektrod, którymi wykonano 3203 zgrzein nie różni się zasadniczo od mikrostruktury elektrod przed zgrzewaniem (rys. 55).

Świadczy to, że przyczyną obniżenia twardości stopu CuNiSiCr w trakcie zgrzewania jest zmiana morfologii faz dyspersyjnych, niewidocznych przy użyciu mikroskopu świetlnego.

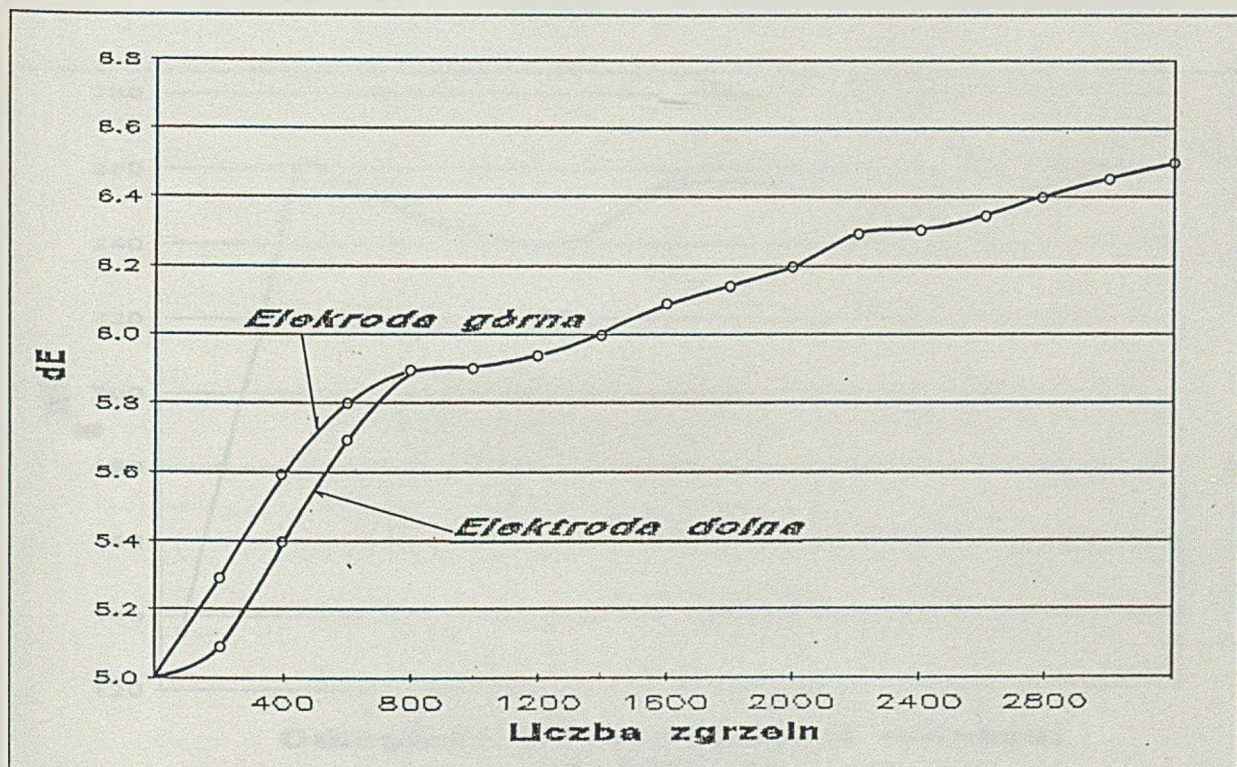
Podsumowując przeprowadzone badania można stwierdzić, że elektrody odlane ze stopu CuNiSiCr są przydatne w technologii zgrzewania oporowego punktowego blach karoseryjnych. Po dobraniu optymalnych parametrów nie obserwuje się w trakcie zgrzewania negatywnych zjawisk, np. iskrzenia, rozprysków i przywierania elektrod do blach, a uzyskane

Tabela 28

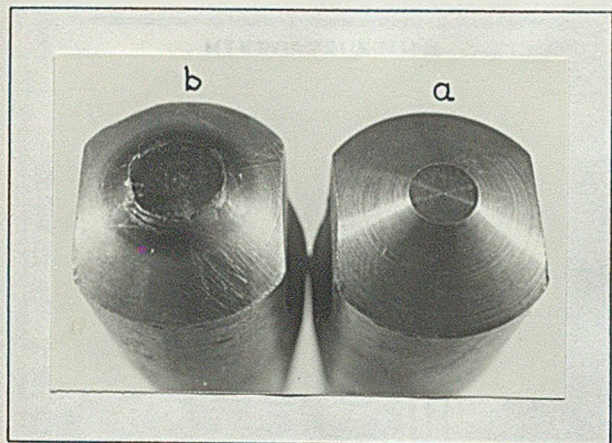
Wytrzymałość na ścinanie złączy odpowiadających pierwszej klasie jakości, wykonanych przy użyciu elektrod ze stopu CuNiSiCr (parametry zgrzewania: $I_S=5,6+6,0$ kA, $t_S=8$ okr, $F_E=2700$ N)

Numer zgrzeiny	Siła zrywająca F_2 , N	Numer zgrzeiny	Siła zrywająca F_2 , N	Numer zgrzeiny	Siła zrywająca F_2 , N
200	4420	1201	4020	2202	3900
201	4400	1202	4200	2400	3860
202	4380	1400	3980	2401	3620
400	4200	1401	4020	2402	3800
401	4320	1402	4000	2600	4400
402	4440	1600	4340	2601	4200
600	4380	1601	4280	2602	4460
601	4340	1602	4540	2800	3900
602	4480	1800	4120	2801	4100
800	4360	1801	4140	2802	4580
801	4380	1802	4200	3000	3740
802	4280	2000	4180	3001	3800
1000	4100	2001	4220	3002	3640
1001	4300	2002	4100	3200	3620
1002	4300	2200	3800	3201	3540*
1200	4180	2201	3920	3202	3580*

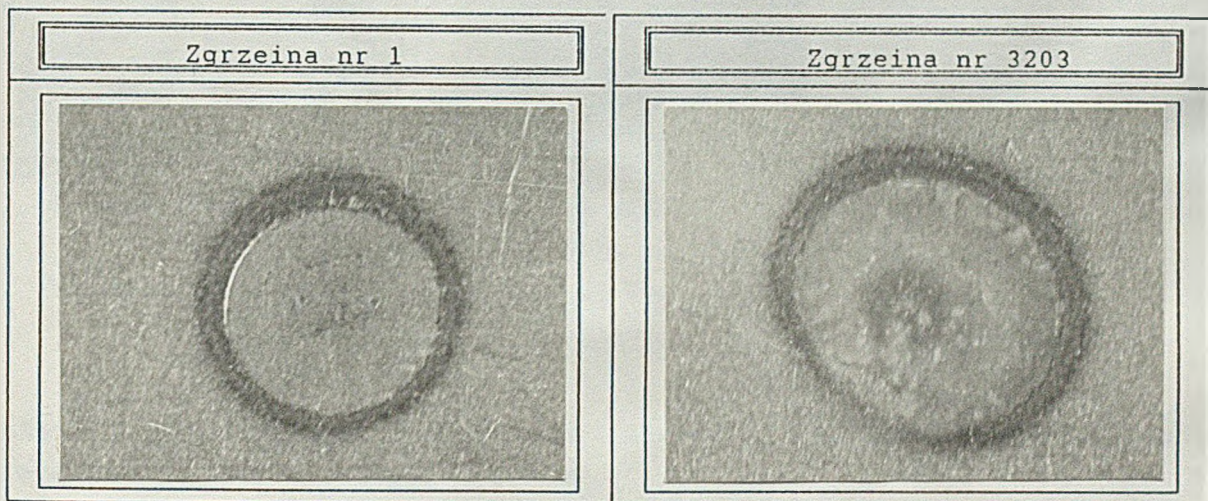
* - 2 klasa jakości złączy



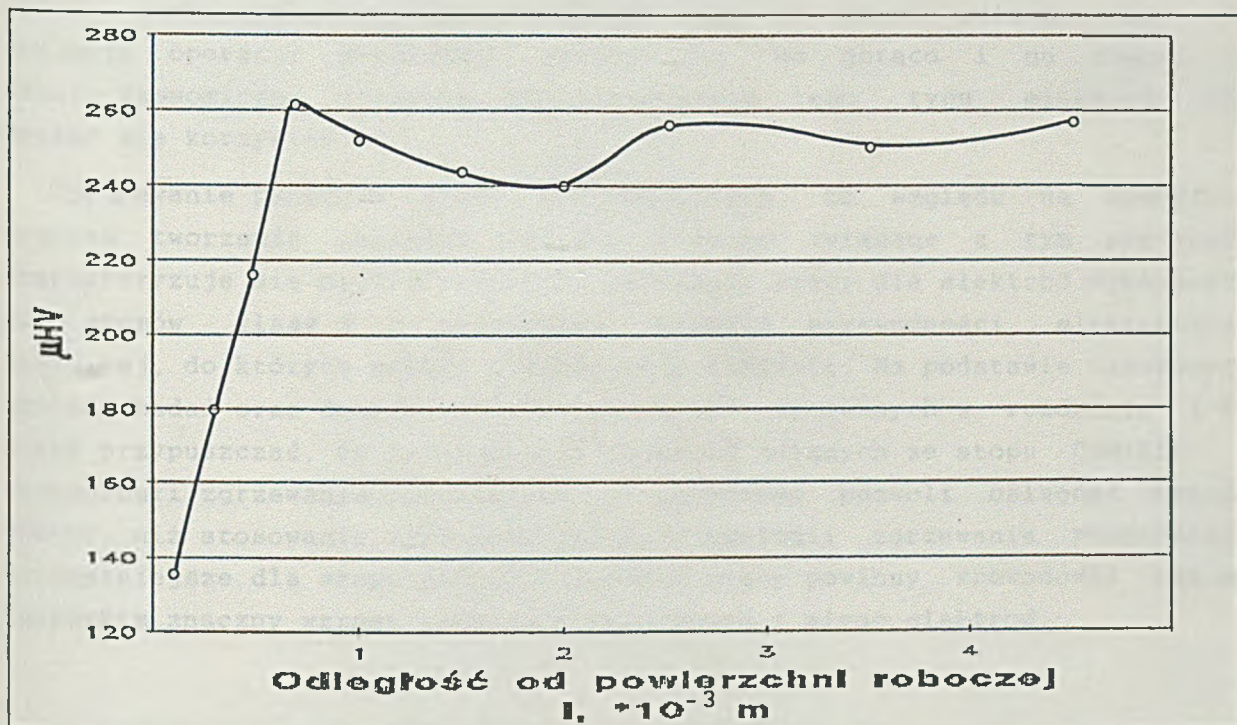
Rys. 51. Zmiana średnicy powierzchni roboczej elektrod ze stopu CuNiSiCr w trakcie zgrzewania blach karoseryjnych ze stali niskowęglowej



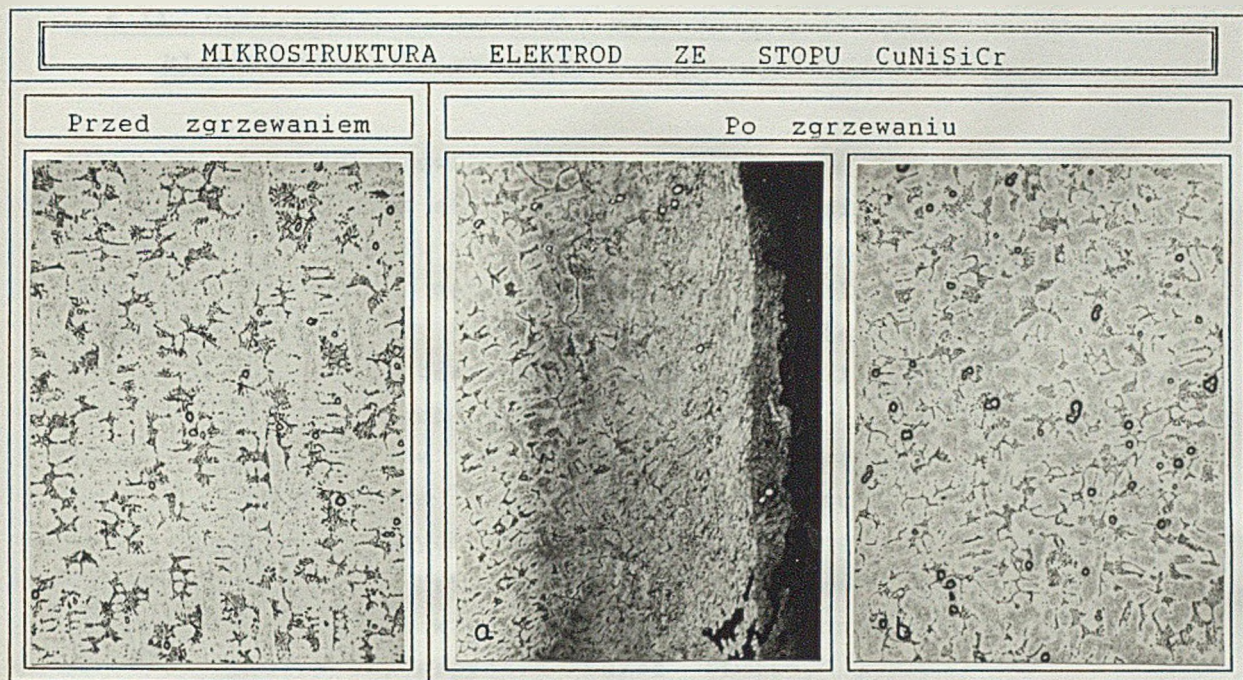
Rys. 52. Wygląd powierzchni roboczych elektrod odlanych ze stopu CuNiSiCr
a - przed zgrzewaniem,
b - po wykonaniu 3203 zgrzein



Rys. 53. Wygląd zgrzein wykonanych elektrodami ze stopu CuNiSiCr



Rys. 54. Zmiany mikrotwardości elektrody odlanej ze stopu CuNiSiCr po wykonaniu 3203 zgrzein w funkcji odległości od jej powierzchni roboczej



Rys. 55. Mikrostruktury elektrod wykonanych ze stopu CuNiSiCr przed zgrzewaniem (w odległości $2 \cdot 10^{-3}$ m od powierzchni roboczej) oraz po zgrzewaniu (w pobliżu powierzchni roboczej (a) i w odległości $2 \cdot 10^{-3}$ m od powierzchni roboczej (b)), pow.100x

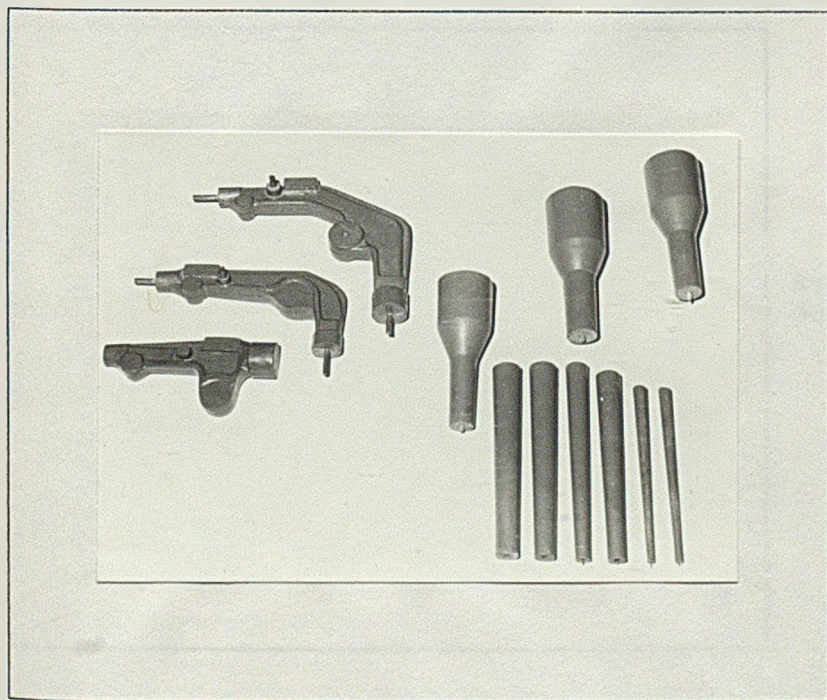
połączenia charakteryzują się wytrzymałością na ścinanie odpowiadającą pierwszej klasie jakości złączy.

Trwałość elektrod ze stopu CuNiSiCr jest niższa od trwałości elektrod z miedzi chromowo-cyrkonowej CuCr1Zr o ok. 24%. Biorąc jednak pod uwagę, że proces technologiczny wykonywania elektrod ze stopu odlewniczego nie obejmuje operacji przeróbki plastycznej na gorąco i na zimno, to efekty ekonomiczne związane ze stosowaniem tego typu elektrod mogą okazać się korzystne.

Zgrzewanie punktowe stali niskowęglowych, ze względu na specyfikę procesu tworzenia zgrzeiny i efekty cieplne związane z tym procesem, charakteryzuje się najtrudniejszymi warunkami pracy dla elektrod wykonanych ze stopów klasy 3 o stosunkowo niskiej przewodności elektrycznej właściwej, do których należy również stop CuNiSiCr. Na podstawie uzyskanych wyników badań oraz danych literaturowych [1], cytowanych w rozdziale 1.5. można przypuszczać, że zastosowanie elektrod odlanych ze stopu CuNiSiCr w technologii zgrzewania doczołowego i garbowego pozwoli osiągnąć lepsze efekty, niż stosowanie tych elektrod w technologii zgrzewania punktowego. Korzystniejsze dla stopu CuNiSiCr warunki pracy powinny spowodować przede wszystkim znaczny wzrost trwałości wykonanych z niego elektrod.

2.4.11. Opracowanie technologii odlewania oraz wykonanie zgrzewadeł kleszczowych do zgrzewania punktowego blach karoseryjnych

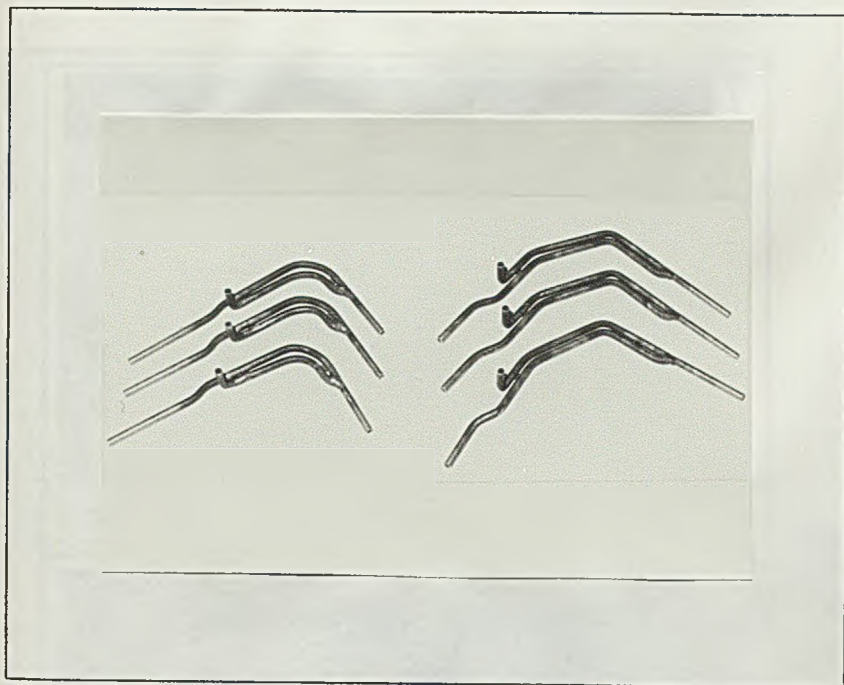
Przydatność nowo opracowanego stopu odlewniczego CuNiSiCr na narzędzia do zgrzewania oporowego, nie stykające się bezpośrednio z materiałem zgrzewanym sprawdzono w produkcji zgrzewadeł kleszczowych, wykorzystywanych w technologii zgrzewania oporowego punktowego blach karoseryjnych. Do wykonania wytypowano trzy rodzaje zgrzewadeł kleszczowych o konstrukcji zgodnej z dokumentacją techniczną firmy FIAT (93179, M48'421103, M48'927294). Rysunki konstrukcyjne tych zgrzewadeł stanowiły podstawę do opracowania rysunków surowych odlewów oraz rysunków konstrukcyjnych i wykonawczych układów chłodzących. Na podstawie rysunków surowych odlewów wykonano rysunki zespołów modelowych, składających się z modeli zgrzewadeł, układów wlewowych, nadlewów i przelewów. Przy obliczaniu układów wlewowych i nadlewów oraz określaniu wielkości naddatków technologicznych i naddatków na obróbkę skrawaniem, przyjęto skurcz liniowy równy 2%. Z uwagi na kształt odlewów przyjęto poziomy podział formy odlewniczej. Zespoły modelowe zgrzewadeł kleszczowych wykonano z drewna, a ich wygląd przedstawiono na rysunku 56.



Rys.56. Zespoły modelowe zgrzewadeł kleszczowych

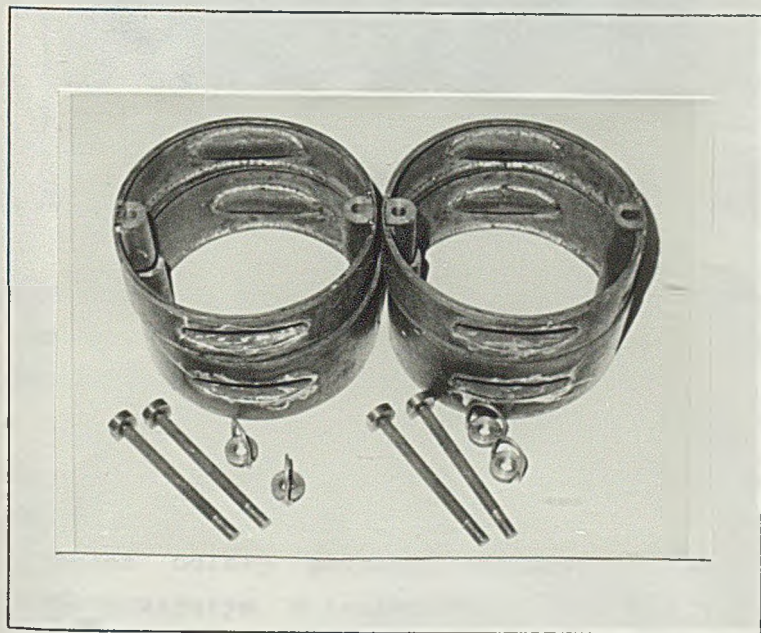
Układy chłodzące zgrzewadeł wykonano z rurek ze stali 1H18N9T o średnicy zewnętrznej $1 \cdot 10^{-2}$ m i grubości ścianki $2 \cdot 10^{-3}$ m, które łączono techniką spawania. Wykonane układy chłodzące przedstawiono na rys. 57.

Formy odlewnicze przygotowano przez ręczne zagęszczanie kwarcowej masy bentonitowej. Do wykonania tej masy zastosowano piasek kwarcowy wzorcowy 1K-0,20/0,16/0,32-J80, bentonit (6 części wagowych) i wodę (2 części wagowe). Ze względu na warunki odlewania, formy suszono w ciągu 3600 sekund w temperaturze 523 K. Do wykonania form wykorzystano specjalnie



Rys.57. Układy chłodzące zgrzewadeł kleszczowych

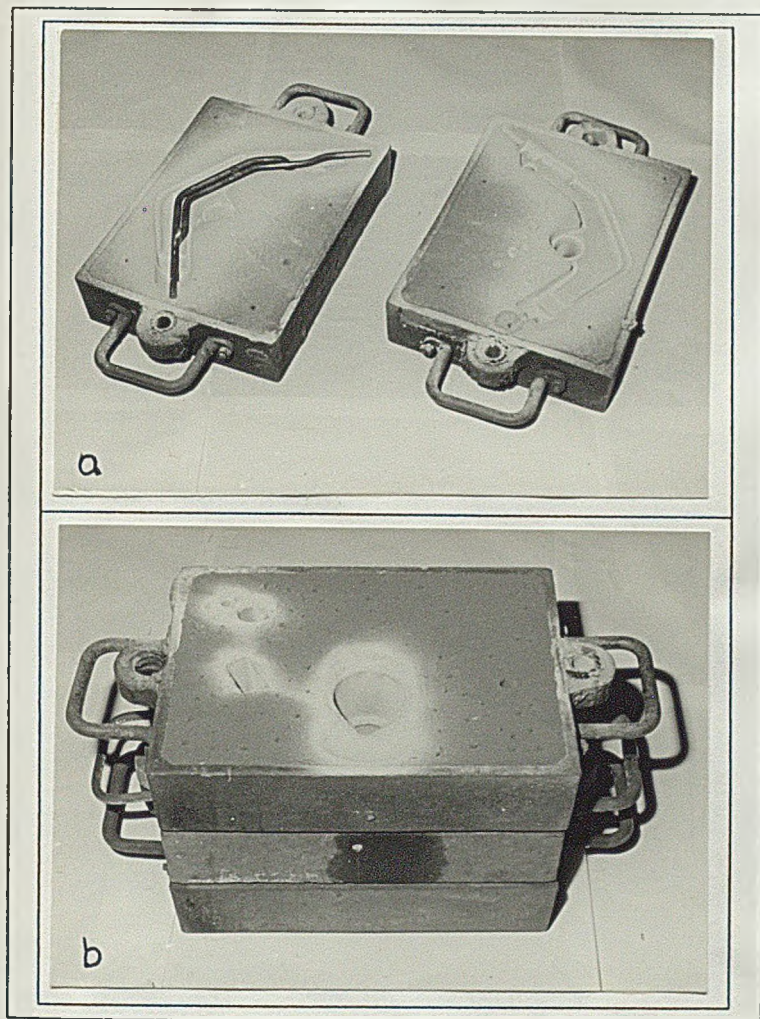
zaprojektowane i wykonane skrzynki formierskie. Wygląd jednej ze skrzynek przedstawiono na rys. 58.



Rys.58. Skrzynki formierskie do wykonywania form odlewów zgrzewadeł kleszczowych

Po wykonaniu form na ich powierzchnię nałożono powłokę ochronną Cyrkonit firmy FOSECO (Austria), która zapewnia uzyskanie odlewów pozbawionych wad powierzchniowych. W dolnej części form zamontowano układy chłodzące, a następnie formy składano i umieszczano w komorze pieca. Na rys. 59 przedstawiono formę przygotowaną do odlewania zgrzewadła kleszczowego.

Materiałem wykorzystanym do odlewania wybranych rodzajów zgrzewadeł kleszczowych był stop $\text{Cu} + 3,0-3,1 \% \text{Ni} + 0,95-1,0 \% \text{Si} + 0,85-0,95 \% \text{Cr} + 0,05-0,06 \% \text{Zr}$, wytopiony w indukcyjnym piecu próżniowym IS5/III firmy Leybold-Heraeus, w atmosferze argonu w tyglu z węgliką krzemu. Stop ten, o temperaturze 1573 K, odlano do wcześniej przygotowanych form z kwarcowej



Rys.59. Forma do odlewania zgrzewadła kleszczowego:

- a - po montażu układu chłodzącego,
- b - po złożeniu

masy bentonitowej. Po odlaniu oraz ostygnięciu odlewu, formy wyjęto z komory pieca i wybito. Odlew zgrzewadła kleszczowego po wybicciu formy przedstawiono na rys. 60.

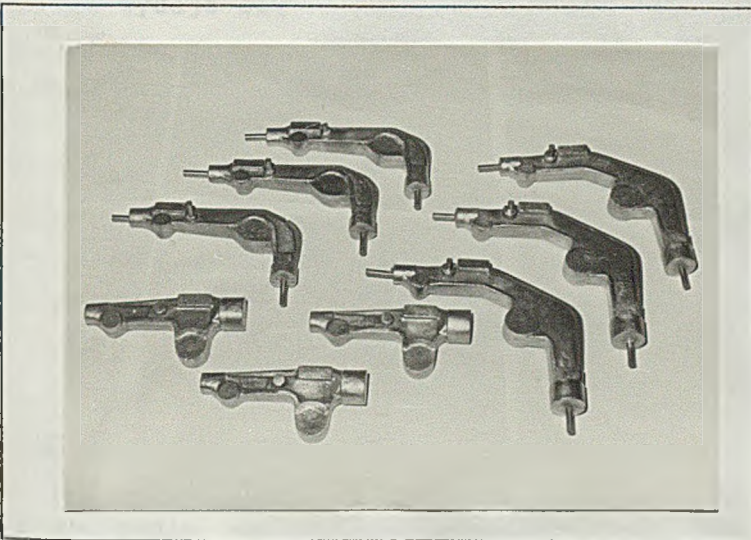
Stwierdzono, iż uzyskane odlewy nie mają wad kształtu, wad powierzchni surowej i wad wewnętrznych, a układy chłodzące zachowały drożność. Po odcięciu układów wlewowych, nadlewów i przelewów oraz po usunięciu zalewek, uzyskane odlewy poddano obróbce cieplnej, polegającej na wyżarzaniu rozpuszczającym w temperaturze 1223 K w ciągu 1800 sekund, oziębianiu w wodzie o temperaturze ok. 288 K i starzeniu w temperaturze 773 K w ciągu 7200 sekund. W wyniku przeprowadzonej obróbki cieplnej odlewy uzyskały twardość 242+255 HV i przewodność elektryczną właściwą 20,1+20,6 MS/m.

Łącznie odlano 9 zgrzewadeł kleszczowych (po 3 sztuki z każdego wybranego rodzaju), które po obróbce na gotowo przedstawia rys. 61.

Po wykonaniu niezbędnych przyłączy do układów chłodzących, odlewy poddano próbom produkcyjnym w Fabryce Samochodów Małolitrażowych - Zakładzie Nr 2 w Tychach. Wyniki dotychczas przeprowadzonych prób nie wykazały różnic jakości oraz przydatności w technologii zgrzewania oporowego punktowego



Rys. 60. Odlew zgrzewadła
po wybiciu formy



Rys. 61. Odlewy zgrzewadeł
kleszczowych ze stopu
CuNiSiCrZr

blach karoseryjnych zgrzewadeł kleszczowych wykonanych ze stopu CuNiSiCrZr
i zgrzewadeł kleszczowych produkcji Włoskiej, odlanych ze stopu CuNi2Be.

3. OMOWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

W wyniku przeprowadzonych badań, dotyczących wpływu materiału tygla na strukturę i właściwości stopu CuNiSiCr stwierdzono, że chrom, krzem i nikiel wprowadzone do miedzi zmieniają jej właściwości fizyczno - chemiczne, powodując m.in zmniejszenie skrajnego kąta zwilżania grafitu przez uzyskany ciekły stop. Ułatwia to dyfuzję do metalu węgla pochodzącego z przestrzeni topienia, który zmieniając skład chemiczny stopu CuNiSiCr, zmienia również jego właściwości fizyczno-mechaniczne po obróbce cieplnej - podwyższa maksymalną twardość i obniża przewodność elektryczną właściwą. Aby uniknąć niezamierzonych zmian składu chemicznego i właściwości wytapianego stopu celowe wydaje się używanie zamiast tygli grafitowych tygli obojętnych chemicznie, wykonanych np. z węglika krzemu wiązanego azotkiem krzemu lub z tlenku aluminium. Prowadzenie wytopów w próżni lub gazowej atmosferze ochronnej pozwala na rezygnację ze stosowania rafinatorów i pokryć ochronnych, które mogą być źródłem zanieczyszczeń przechodzących do stopu. Stosowanie atmosfery ochronnej umożliwia również używanie w charakterze składników wsadowych czystych metali, zamiast kosztownych i trudnych do uzyskania zapraw, takich jak np. zaprawa Cu-Cr.

Badania kinetyki rozpuszczania chromu w roztworach ciekłych Cu-Ni i Cu-Si nie potwierdziły przypuszczeń zawartych w pracy [39], że krzem opóźnia proces rozpuszczania chromu w ciekłej miedzi. Stwierdzono, że istnieje optymalny czas wytapiania stopu CuNiSiCr, zapewniający wprowadzenie do stopu maksymalnej ilości chromu w korzystnej, z punktu widzenia struktury i właściwości, postaci. Zbyt krótki czas wytapiania uniemożliwia całkowite rozpuszczenie chromu i powoduje, że występuje on w strukturze stopu w formie grubych wtrąceń, nierównomiernie rozmieszczonych w osnowie. Zbyt długi czas wytapiania wywołuje nadmierny zgar chromu i zmniejszenie jego zawartości w stopie. Optymalny czas wytapiania zależy od temperatury ciekłego metalu, ilości zawartego w nim tlenu i domieszek, wymiarów kawałków wsadu oraz intensywności mieszania ciekłego stopu. Dla warunków przyjętych w przeprowadzonych badaniach czas ten wynosi 900 sekund od chwili wprowadzenia chromu do ciekłego metalu.

Badania zależności przebiegu procesu krzepnięcia oraz struktury i właściwości fizyczno-mechanicznych stopu CuNiSiCr od szybkości stygnięcia w formie odlewniczej wykazały, że wzrost szybkości stygnięcia powoduje nie tylko skrócenie czasu krzepnięcia stopu, ale również korzystne zmiany jego struktury i właściwości. Struktura stopu szybko stygnącego składa się z dwóch stref krystalicznych: strefy ziarn równoosiowych i strefy ziarn słupkowych, która nie występuje w przypadku wolnego stygnięcia stopu. Morfologia ziarn słupkowych zapewnia uzyskanie przez stop szybko stygnący wyższej twardości i przewodności elektrycznej właściwej po obróbce cieplnej w porównaniu z właściwościami stopu stygnącego wolno.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że stop CuNiSiCr odlewany do form grafitowych lub metalowych nie powinien zawierać mikrodotyków boru, cyrkonu, magnezu i tytanu, ponieważ nie wpływają one korzystnie na jego właściwości fizyczno-mechaniczne po obróbce cieplnej. Mikrodotydek cyrkonu wprowadzony do stopu CuNiSiCr odlewanych do form piaskowych powoduje wzrost jego maksymalnej twardości, przewodności elektrycznej właściwej i stabilności termicznej, a także skrócenie czasu krzepnięcia odlewu. Podobny efekt wywołuje wprowadzony do stopu tytan. Przeprowadzone badania nie ujawniły korzystnej roli magnezu w procesie kształtowania struktury i właściwości fizyczno-mechanicznych stopu CuNiSiCr. Wyniki badań stopu odlewniczego nie są więc zbieżne z rezultatami osiągniętymi przez autorów prac [44,45,112], którzy z pozytywnym skutkiem stosowali mikrodotydek magnezu do stopu CuNiSiCr przerabianego plastycznie.

Mimo zaobserwowanych zależności trudno jest ustalić prawidłowości dotyczące kształtowania się właściwości fizyczno-mechanicznych odlewniczego stopu CuNiSiCr. Stwierdzono, że wyższą twardością i przewodnością elektryczną właściwą po obróbce cieplnej charakteryzują się stopy o makrostrukturze zawierającej większe ilości ziarn słupekowych. Zależność ta dotyczy stopów CuNiSiCr bez mikrodotyków, krzepnących z różną szybkością stygnięcia i jest zgodna z danymi [162]. Jednocześnie jednak stop CuNiSiCr z mikrodotykiem magnezu, odlany do formy grafitowej, charakteryzuje się po starzeniu w czasie dłuższym niż 14400 s (rys.37-38) wyższą twardością i przewodnością elektryczną właściwą od stopu z mikrodotykiem boru, mimo, iż pierwszy stop ma makrostrukturę złożoną wyłącznie z ziarn równoosiowych, a drugi wyłącznie z ziarn słupekowych (rys.35). Ponadto stopy CuNiSiCr krzepące w formach piaskowych mają, niezależnie od rodzaju wprowadzonego mikrodotytku stopowego, praktycznie nie różniące się makrostruktury, a mimo to wyraźna jest różnica kinetyki zmian twardości tych stopów w trakcie starzenia.

Trudne do ustalenia są również związki pomiędzy mikrostrukturą stopu CuNiSiCr obserwowaną metodami mikroskopii świetlnej, a jego właściwościami fizyczno-mechanicznymi. Stopy o praktycznie nie różniących się mikrostrukturach (stopy z mikrodotykami, krzepące w formach piaskowych) mają różne właściwości fizyczno-mechaniczne, a stopy o zasadniczo różniących się mikrostrukturach (stopy CuNiSiCr z mikrodotykami boru i magnezu krzepące w formach grafitowych) - zbliżone właściwości fizyczno-mechaniczne po obróbce cieplnej. Ponieważ w trakcie obróbki cieplnej nie zauważono zmian makrostruktury i mikrostruktury stopów CuNiSiCr obserwowanej metodami mikroskopii świetlnej można przypuszczać, że kinetyka zmian właściwości fizyczno-mechanicznych tych stopów, a tym samym maksymalna twardość i przewodność elektryczna właściwa osiągnane po obróbce cieplnej, zależą przede wszystkim od zjawisk związanych z rozpadem przesyconego roztworu stałego na osnowie miedzi. Na podstawie krzywych zmian twardości stopów CuNiSiCr w trakcie starzenia (rys.37) można stwierdzić, że mikrodotyki cyrkonu i tytanu wydłużają czas starzenia niezbędny do osiągnięcia przez badany stop, odlany do form grafitowych

maksymalnej twardości, a także zmniejszając szybkość spadku twardości stopów odlanych do form piaskowych. Uwzględniając powyższe stwierdzenie oraz wyniki badań miedzi chromowo-cyrkonowej omówione w pracy [39], można sformułować tezę, że w stopach miedzi utwardzanych wydzieleniowo, cyrkon opóźnia procesy dyfuzyjne związane z wydzieleniem i koagulacją dyspersyjnych faz umacniających, a mechanizm jego oddziaływania polega na "zatruciu" wakansów pośredniczących w transporcie masy.

Wyniki przeprowadzonych badań dowiodły, że szybkość procesów dyfuzyjnych zachodzących w osnowie stopu CuNiSiCr zależy od jego struktury pierwotnej. W stopach krzepnących z małą szybkością stygnięcia, o strukturze złożonej z dużych ziarn równoosiowych, procesy wydzielenia i wzrostu faz zachodzą szybciej niż w stopach krzepnących z dużą szybkością stygnięcia, które charakteryzują się drobnoziarnistą strukturą, złożoną z ziarn równoosiowych i słupkowych (rys.37). Ponadto maksymalna twardość i przewodność elektryczna właściwa, osiągane w wyniku obróbki cieplnej, są w przypadku stopów gruboziarnistych niższe niż w przypadku stopów drobnoziarnistych. Większa liczba granic ziarn w stopach drobnoziarnistych sprzyja wzrostowi ich właściwości mechanicznych nie powodując jednocześnie istotnego pogorszenia przewodności elektrycznej właściwej. Przyjmując bowiem, że granice ziarn mają budowę dyslokacyjną [183], wzrost oporu elektrycznego wywołany obecnością w stopie tego typu defektów struktury jest pomijalnie mały (wzrost gęstości dyslokacji o jednostkę powoduje wzrost oporu elektrycznego średnio o $1,2 \cdot 10^{-14} \mu\Omega \cdot \text{cm}$ [184,185]).

Przedstawione spostrzeżenia pozwalają na sformułowanie kolejnej tezy, zgodnie z którą stop CuNiSiCr o drobnoziarnistej strukturze złożonej z ziarn słupkowych, uzyskany metodą krystalizacji kierunkowej, powinien charakteryzować się po obróbce cieplnej wyższą twardością i przewodnością elektryczną właściwą w porównaniu ze stopem o tym samym składzie chemicznym otrzymanym w wyniku krystalizacji objętościowej.

Weryfikacja przedstawionych tez może stanowić istotny element prac mających na celu określenie zależności pomiędzy składem chemicznym, strukturą pierwotną, strukturą wtórną i właściwościami stopów miedzi utwardzanych wydzieleniowo.

Próba podwyższenia właściwości fizyczno-mechanicznych stopu CuNiSiCr poprzez zastosowanie programowanej obróbki termiczno-czasowej w stanie ciekłym (POT-C) nie przyniosła pozytywnych rezultatów. Zwiększenie temperatury POT-C powyżej 1623 K, które mogłoby doprowadzić do istotnych zmian strukturalnych ciekłego metalu i w efekcie do poprawy właściwości w stanie stałym, wiąże się z szeregiem trudności technicznych oraz znacznym zużyciem energii w trakcie procesu. Przyniesione fakty wykazały więc, że stosowanie tego typu obróbki podczas wytapiania stopu CuNiSiCr nie jest celowe.

Badania właściwości odlewniczych stopu CuNiSiCr wykazały, że charakteryzuje się on dużym skurczem odlewniczym, małą lejnością i odtwarzalnością, a także skłonnością do porowatości gazowej i chropowatości

powierzchni. Uzyskanie odlewów o dobrej jakości, wykonanych ze stopu CuNiSiCr, wymaga stosowania wysokiej temperatury odlewania, mieszczącej się w granicach 1523+1573 K.

Badania procesu przesycania stopu CuNiSiCr umożliwiły, oprócz określenia optymalnego zakresu temperatury wyżarzania rozpuszczającego, również weryfikację danych literaturowych dotyczących czasu wygrzewania w tej temperaturze. Określono także jaki wpływ wywierają na strukturę i właściwości stopu stosowane podczas przesycania ośrodki chłodzące, czyli woda i powietrze. Stwierdzono, że optymalny zakres temperatury wyżarzania rozpuszczającego wynosi 1173-1223 K, a czas wyżarzania rozpuszczającego, niezbędny do uzyskania przez stop CuNiSiCr po starzeniu maksymalnej twardości i stabilności termicznej, wynosi 1200+1800 sekund. Nie jest więc konieczne wyżarzanie trwające 1+3 godziny, jak zalecają autorzy pracy [41]. Chłodzenie stopu CuNiSiCr w powietrzu jest mniej efektywne od jego oziębienia w wodzie. Zmniejszenie szybkości chłodzenia prowadzi do obniżenia maksymalnej twardości osiągananej przez stop po utwardzaniu dyspersyjnym o 27+67 HV, w zależności od temperatury wyżarzania rozpuszczającego.

Badania procesu starzenia stopu CuNiSiCr wykazały, że jego dwuetapowe starzenie, którego parametry zamieszczono w pracy [41], nie jest uzasadnione. Stwierdzono bowiem, że umacniające fazy dyspersyjne wydzielają się podczas starzenia w trakcie jednego etapu. Przeprowadzone badania potwierdziły przydatność stanowiska, rejestrującego zmiany oporu elektrycznego metali w funkcji temperatury, do analizy zachodzącego w trakcie starzenia rozpadu roztworów przesyconych.

Analiza fazowa stopu CuNiSiCr nie ujawniła występowania w jego strukturze fazy Ni_2Si , o obecności której informują dane literaturowe [1,39,123,124,125]. Istnieje przypuszczenie, że faza Ni_2Si uległa rozkładowi w trakcie przygotowania izolatu użytego do badań, a wykryty podczas analizy krzem jest jednym z produktów rozkładu tej fazy. W izolacie stwierdzono również obecność faz Cr_3Si i $Ni_{16}Cr_6Si_7$, widocznych w strukturze stopu CuNiSiCr zarówno po jego odlaniu, jak i po przesycaniu i starzeniu.

Analiza wpływu dodatków stopowych na twardość i przewodność elektryczną właściwą stopu CuNiSiCr wykazała, że w sposób statystycznie istotny na właściwości te oddziałuje tylko nikiel. Wzrost jego zawartości powoduje obniżenie przewodności elektrycznej właściwej i wzrost twardości badanego stopu. Mimo braku statystycznej istotności oddziaływania chromu i krzemu na właściwości fizyczno-mechaniczne stopu CuNiSiCr, pierwiastki te są niezbędnymi jego składnikami, zapewniającymi utworzenie właściwych faz umacniających oraz ukształtowanie prowidłowej struktury i korzystnych właściwości stopu.

Analizując wyniki badań nad przydatnością stopu CuNiSiCr na odlewane elektrody do zgrzewania oporowego punktowego blach karoseryjnych, dokonano następujących spostrzeżeń. Elektrody odlane ze stopu Cu + 3,1 % Ni + 1 % Si

+ 0,8 % Cr osiągają po obróbce cieplnej twardość 265 HV i przewodność elektryczną właściwą 18,3 MS/m. Po dobraniu optymalnych parametrów proces zgrzewania przy użyciu tych elektrod przebiega prawidłowo: nie obserwuje się iskrzenia, rozprysków i przywierania elektrod do blach, a uzyskane połączenia charakteryzują się wytrzymałością na ścinanie odpowiadającą pierwszej klasie jakości złączy. Trwałość elektrod odlanych ze stopu CuNiSiCr jest niższa od trwałości elektrod z miedzi chromowo-cyrkonowej CuCr1Zr o ok. 24 % . Ponieważ jednak proces technologiczny wykonywania elektrod ze stopu CuNiSiCr nie obejmuje operacji przeróbki plastycznej na gorąco i na zimno, to efekt ekonomiczny związany z ich stosowaniem w technologii zgrzewania oporowego punktowego nie ocynkowanych blach karoseryjnych, może okazać się korzystny. Istnieją również uzasadnione przypuszczenia, że zastosowanie elektrod odlanych ze stopu CuNiSiCr w technologii zgrzewania garbowego i doczołowego pozwoli na osiągnięcie znacznie lepszych efektów, niż ich stosowanie w technologii zgrzewania oporowego punktowego. Warunki zgrzewania garbowego i doczołowego, korzystne dla stopu CuNiSiCr, powinny spowodować przede wszystkim znaczny wzrost trwałości odlanych z niego elektrod.

Mimo niskich właściwości odlewniczych stopu CuNiSiCr, opracowana technologia odlewania narzędzi do zgrzewania oporowego pozwoliła na wykonanie zgrzewadeł kleszczowych pozbawionych wad wewnętrznych i powierzchniowych, o twardości 242+255 HV i przewodności elektrycznej właściwej 20,1+20,6 MS/m. Jak wykazały wstępne próby eksploatacyjne przeprowadzone w FSM Zakładzie Nr 2 w Tychach, zgrzewadła kleszczowe odlane ze stopu CuNiSiCrZr są przydatne w procesie zgrzewania ocynkowanych i nie ocynkowanych blach karoseryjnych.

4. WNIOSKI

Analiza uzyskanych wyników badań pozwoliła na sformułowanie szeregu istotnych wniosków.

1. W warunkach krajowych możliwe jest otrzymanie narzędzi do zgrzewania oporowego, odlanych ze stopu CuNiSiCr nie zawierającego berylu. Stopy Cu + 2,8+3,4% Ni+0,8+1,0% Si + 0,9+1,1% Cr posiadają twardość 240+280 HV i przewodność elektryczną właściwą 17+23 MS/m, a więc właściwości fizyczno-mechaniczne odpowiadające odlewniczym stopom Cu + 2,4+2,7% Co + 0,4+0,7% Be.
2. Warunkiem otrzymania ze stopu CuNiSiCr odlewów o wysokiej jakości, charakteryzujących się podanymi wyżej właściwościami fizyczno-mechanicznymi, jest prawidłowo przeprowadzony proces technologiczny, składający się z wytapiania, odlewania i obróbki cieplnej.
3. Wytapianie stopu CuNiSiCr powinno być prowadzone w atmosferze ochronnej w tyglu obojętnym chemicznie, np. z węgla krzemu. W charakterze składników stopowych, należy używać czystych metali o możliwie małej ilości zanieczyszczeń, w tym szczególnie tlenu. Chrom powinien być wprowadzany do ciekłego metalu o temperaturze ok. 1573 K w postaci kawałków o wymiarach $8 \cdot 10^{-3}$ m. Proces odlewania należy przeprowadzić po ok. 900 sekundach od chwili wprowadzenia chromu do ciekłego stopu.
4. Stop CuNiSiCr o drobnoziarnistej strukturze złożonej z ziarn słupekowych i równoosiowych uzyskany po odlewaniu do form grafitowych, posiada po obróbce cieplnej wyższe właściwości fizyczno-mechaniczne niż stop o tym samym składzie chemicznym odlany do form piaskowych, którego struktura składa się wyłącznie z dużych ziarn równoosiowych.
5. Procesy dyfuzyjne związane z wydzielaniem i koagulacją dyspersyjnych faz umacniających zachodzą szybciej w stopach o strukturze złożonej z dużych ziarn równoosiowych, niż w stopach o strukturze złożonej z drobnych ziarn słupekowych i równoosiowych, bez względu na rodzaj wprowadzonego do stopu CuNiSiCr mikrododatku stopowego.
6. Stop CuNiSiCr przeznaczony na elektrody do zgrzewania oporowego powinien być odlany do form grafitowych lub metalowych. Zgrzewadła kleszczowe należy wykonywać odlewając metal do form piaskowych, przy czym korzystne jest wprowadzenie do stopu 0,05+0,06% cyrkonu, który skraca czas krzepnięcia oraz powoduje wzrost właściwości fizyczno-mechanicznych stopu po obróbce cieplnej. Temperatura odlewania powinna wynosić 1523+1573 K.

7. Obróbkę cieplną narzędzi ze stopu CuNiSiCr można prowadzić w atmosferze powietrza. Powinna ona polegać na wyżarzaniu rozpuszczającym w temperaturze 1173+1223 K w ciągu 1200+1800 sekund, oziębianiu w wodzie i starzeniu w temperaturze 773 ± 2 K w ciągu 7200 sekund.
8. Elektrody odlane ze stopu CuNiSiCr są przydatne w technologii zgrzewania oporowego punktowego nie ocynkowanych blach karoseryjnych. Zaleca się jednak stosowanie tych elektrod w technologii zgrzewania garbowego i doczołowego, przewidując ich wyższą trwałość, w porównaniu z trwałością wykazywaną podczas zgrzewania oporowego punktowego.
9. Zgrzewadła kleszczowe odlane ze stopu CuNiSiCrZr pod względem jakości nie ustępują importowanym narzędziom odlewanych ze stopów CuCo2Be i CuNi2Be. Mogą one być stosowane w przemyśle motoryzacyjnym do zgrzewania blach karoseryjnych.
10. Uzyskane wyniki wskazują na celowość podjęcia badań nad stopami CuNiSiCr krzepnącymi kierunkowo, które powinny charakteryzować się po obróbce cieplnej wyższą twardością i przewodnością elektryczną właściwą, niż stopy o tym samym składzie chemicznym krystalizujące objętościowo.



111) Johnston L.B., Felten G.H., J. Heat. Treat., 1978, 7, nr. 21-24.
112) Jones K., Kupfer and Kupferlegierungen für den Automobilbau, Berlin, Springer Verlag, 1963.
113) Kolaček V.A., Lavrent'ev V.I., Metallovedenie i Mashinostroyeniye, 1972, 1, nr. 11-12, s. 1253-1257.
114) Frankel J., J. Heat. Treat., 1982, 1, nr. 1, s. 1-4.
115) Bell, M.C., Karaslow B.J., J. Heat. Treat., 1981, 1, nr. 1, s. 207-214.
116) Zevina M.J., Izv. Vuz. Fiz., 1978, 20, nr. 106-110.
117) Kovikov A.J., Rozenberg V.M., Fiz. Met. i Metalloved., 1978, 3, nr. 291-293.
118) Zakharev N.V., Zhepnevskiy N.V., Stalovyye Met., 1978, 3, nr. 27-31.
119) Zakharev N.V., Zhepnevskiy N.V., Stalovyye Met., 1987, 3, nr. 21-27.
120) Sokolovskaya E.M., Izv. Vuz. Fiz., 1978, 20, nr. 192.
121) Zevina M.J., Bakorov A.K., Rozenberg V.M., Izv. AN SSSR, Metallurgiya, 1978, 1, nr. 215-218.
122) Kovikov A.J., Zakharev N.V., Izv. Vuz. Fiz., 1978, 20, nr. 291-293.
123) Chelmer S., Izv. Vuz. Fiz., 1978, 20, nr. 291-293.
124) Chelmer S., Kuznetsov U., Metallurgiya, 1978, 1, nr. 192.
125) Frankel J., J. Heat. Treat., 1982, 1, nr. 1, s. 1-4.
126) Frankel J., J. Heat. Treat., 1982, 1, nr. 1, s. 1-4.
127) Lloyd D.J., Strength Metals and Alloys, London, Butterworths, 1978, 1, nr. 174-178.

LITERATURA

- [1] Nikolaev A.K., Rozenberg V.M.: Splavy dlja elektrodov kontaktnoj svarki. M.: Metallurgija, 1978.
- [2] Tokarski M.: Metaloznawstwo metali i stopów nieżelaznych w zarysie. Wyd. "Śląsk", Katowice, 1985.
- [3] Malcev M.V.: Metallografija cvetnych metallov i splavov. M.: Metallurgija, 1970.
- [4] Kabanov N.S.: Svarka na kontaktnych mašinach. Vysšaja škola. Moskva, 1985.
- [5] Tałach-Dumańska M.: Archiwum Hutnictwa, 1983, t.28, 1, ss.49-78.
- [6] Korbel A., Bochniak W., Pawełek A.: Archiwum Hutnictwa, 1981, t.26, 2, ss. 153-175.
- [7] Nikolaev A.K., Pružinin J.F., Rozenberg V.M.: Cvetnyje metally, 1976, 2, ss .75-77.
- [8] Nikolaev A.K., Pružinin J.F., Rozenberg V.M.: Metallovedenie medi i mednych splavov. M. : Metallurgija, 1975.
- [9] Gorelik S.S.: Rekristalizacija metallov i splavov. M.: Metallurgija, 1978.
- [10] Fleischer R.L.: Acta Metall.,1963, 21, s. 203.
- [11] Johnston T.L., Feltner C.E.: Met. Trans., 1970, 1, s. 1161.
- [12] Dies K.: Kupfer und Kupferlegierungen in der Technik. Berlin, Springer Verlag, 1967.
- [13] Kolačev V.A., Livanov V.A., Eljagin V.J.: Metallovedenie i termičeskaja obrabotka cvetnych metallov i splavov. M.:Metallurgija, 1972.
- [14] Kawakatsu j., Suzuki H., Kitano H.: J. Japan Inst. Metals, 1967, t.31, 11, ss. 1253-1257.
- [15] Hall M.G., Aaranson H.J., Kinsmank R.: Surface Science, 1972, t.31, 6, ss. 257-274.
- [16] Revina N.J. i inni: Izv. V.U.Z., "Cvetnaja Metallurgija", 1973, 6, ss. 106-110.
- [17] Novikov A.J., Rozenberg V.M.: F.M.M., 1974, t.37. 1. ss. 201-203.
- [18] Zacharov M.V., Stepanova M.V., Glazov V.M.: MiTOM, 1956, 3, ss. 23-25.
- [19] Zacharov M.V., Stepanova M.V., Glazov V.M.: MiTOM, 1957, 3, ss. 23-27.
- [20] Sokolovskaja E.M. i inni: Izv. AN SSSR, Metally, 1973, t.6, s. 192.
- [21] Revina N.J., Nikolaev A.K., Rozenberg V.M.: Izv. AN SSSR, Metally, 1975, 1, ss. 215-218.
- [22] Novikov D.J., Zacharov M.V.:Termičeskaja obrabotka metallov i splavov. M.: Metallurgizdat, 1962.
- [23] Chojsler D., Daut HH.: Teorija i praktika processov cvetnoj metallurgii. Opyt Metallurgov GDR, M.: Metallurgija, 1987, ss. 39-45.
- [24] Differt K., Essmann U., Mughrabi H.: Models of particle destruction in fatigued precipitation - hardened alloys. Phys. Status Sol. Ser. Appl. Res., 1978, t.104, 1, s. 95-106.
- [25] Prasad Rao P., Agrwol B.K., Rao A.M.: Mat. Sci. Eng., 1987, t.92, Aug, ss. 199-206.
- [26] Thompson W., Wilems J.C.: Met. Trans., 1984, A.15, 1, ss. 931-937.
- [27] Lloyd D.J.: Strength Metals and Alloys (ICSMA7): Proc. 7th Int. Conf., Montreal 12-16 Aug., 1985, Vol.3, Oxford e.a., 1986, ss. 1745-1778.

- [28] Martin D.U.: Mikromechanizmy dispersionnogo tverdenija splavov M.: Metallurgija, 1983.
- [29] Bernst R., Böttger W., Luschnig C.: Zum Aushärtungsverfahren einer nicht-magnetisierbaren Kupfer-Beryllium-Legierung. Neue Hütte, 1984, t. 29, 5, ss. 195-196.
- [30] Kančeev D.D.: Izv. AN. SSSR, Metally, 1984, 6, ss. 161-169.
- [31] Porter A.J., Thomson A.W.: Scr. Metall., 1984, t.18, 11, ss.1185-1186.
- [32] Unckel H.: Metall., 1981, t. 35, 7, ss. 553-558.
- [33] Bapna M.S.: Phys. Status Solidi, 1982, A. 72, 2, ss. 799-807.
- [34] Hansen N., Ralph B.: Strenght Metals and Alloys (ICSMA6), Proc. 6th Inf.Conf., Melbourne 16-20 Aug.1982, V.1. Oxford c.a.,1982, ss.295-300.
- [35] Nardone V.C., Tien I.K.: Scr. Metall., 1983, t. 17, 4, ss. 467-470.
- [36] Nembach E.: Scr. Metall., 1984, t.18, 1, ss. 105-110.
- [37] Goro Y.: Jap. J. Appl. Phys., 1976, 15, 2, ss. 375-376.
- [38] Smirjagin A.P., Smirjagina N.A., Belova A.V.: Promyšlennye cvetnye metally i splavy. M.: Metallurgija, 1974.
- [39] Nikolaev A.K., Novikov A.I., Rozenberg V.M.: Chromovye bronzy. M.: Metallurgija, 1983.
- [40] AMPCOLOY 940, Alloy Digest, Cu-434, April 1982.
- [41] Patent USA nr 4191601.
- [42] Patent USA nr 4260435.
- [43] Nikolaev A.K. i inni: Metallovedenie i termičeskaja obrabotka cvetnych metallov i splavov. Nauč. tr./ Giprocvetmatobtabotka. M.: Metallurgija 1980, 64, ss. 30- 36.
- [44] Patent PRL nr 133276.
- [45] Patent PRL nr 138422.
- [46] Čursin V.M. - Plavka mednych splavov.M.: Metallurgija,1982, ss.102-143.
- [47] Moldavskij O.D., Strel'cov F.N., Fridljanskij R.M.: Soveršenstvovanie tehnologii proizvodstva polufabrikatov iz cvetnych metallov i splavov: Nauč. tr./ Giprocvetmatobtabotka. M.: Metallurgija 1977, 50, ss. 21-31.
- [48] Moldavskij O.D.: Cvetnye metally, 1981, 11, ss.33-35.
- [49] Možaev V.M., Nikiforov A.M., Sergeev L.N, Sokolov V.J.: Special'naja elektrometallurgija. Cz.I. Kiev: Naukova Dumka, 1972, ss. 94-101.
- [50] Stomachina T.A., Sidochina N.B., Moldarskij O.D., Vajnštok M.J.: Izv. AN SSSR, Metally, 1974, 1, ss. 69-79.
- [51] Nikolaev A.K.: Plavka i lit'e cvetnych metallov i splavov. Nauč.tr./ Giprocvetmatobtabotka. M.: Metallurgija, 1971, 35, ss. 9-13.
- [52] Strel'cov F.N., Klevcov A.A.: Cvetnye metally, 1980, 7, ss. 101-104.
- [53] Kuprjakov Ju.P.: Ognevoe rafinirovanie medi i proizvodstvo mednych slitkov. M.: Metallurgija, 1970.
- [54] John Mr.: Foundry, 1956, 12, ss. 129-137.
- [55] Potapov J.J.: Fizika i chimija obrabotki materialov. 1975, 2, s.65 ; 4, ss. 111-117.
- [56] Moldavskij O.D.: Oborudovanie elektrošlakovogo pereplava cvetnych metallov. M.: Cvetmetinformacija, 1975.
- [57] Indukcionnye kanalnye peči i miksery dlja plavki i razlivki cvetnych metallov i splavov. Katalog pečej. M.: Informistandartelektro, 1968.
- [58] Stolov M.Ja., Leonova E.P.:Osnovnye napravlenija po dal'nejšemu razvittiju i soveršenstvovaniju processov lit'ja i obrabotki.M.: CNII Ekonomiki i Informacii Cvetnoj Metallurgii, 1979, ss. 15-16.
- [59] Elkin D.M.: Cvetnaja Metallurgija, 1961, 22, ss. 55-56.
- [60] Osincev V.G., Pancenko J.G., Vatruišin L.S.: Proizvodstvo polos i lent iz beskislородnoj medi. M.: Cvetmetinformacija, 1975.

- [61] Snegirev A.J.: Cvetnye metally, 1977, 3, ss. 68-70.
- [62] Gamov E.S.: Litejnoe proizvodstvo, 1977, 9, ss. 25-26.
- [63] Cyganov V.A.: Plavka cvetnych metallov v indukcionnyh pečach. M.: Metallurgija, 1974.
- [64] Fridman L.P., Norikov A.V., Kuz'min V.G.: Cvetnye metally 1975, 10, ss. 50-52.
- [65] Bryzgalov M.L., Ermolova E.J.: Litejnoe proizvodstvo, 1969, 3, ss. 25-26.
- [66] Koloskov V.F. i inni: Litejnoe proizvodstvo, 1970, 8, ss. 19-20.
- [67] Žuravlev V.P. i inni. Litejnoe proizvodstvo, 1973, 4, ss. 16-17.
- [68] Iljušenko V.M. i inni: Aktualnye problemy svarki cvetnych metallov. Naukova Dumka, 1980, s. 217-221.
- [69] Romankiewicz F.: Modyfikacja miedzi i jej niektórych stopów w warunkach procesu metalurgicznego. Zielona Góra, Red. Wyd. Ucz. Wyższej Szkoły Inżynierskiej, Monografia 20, 1983.
- [70] Gofenšelfer L.I. i inni: Cvetnye metally, 1981, 9, 90-91.
- [71] Fridljanskij R.M., Strel'cov F.N., Moldavskij O.D.: Vakuumnaja plavka mednych splavov. M.: Cvetmetiformacija, 1974.
- [72] Vajnštok M.J. i inni: Cvetnye Metally, 1971, 4, ss. 69-71.
- [73] Stomachina T.A. i inni: Cvetnye Metally, 1971, 8, ss. 59-61.
- [74] Stomachina T.A. i inni: Cvetnye Metally, 1971, 12, ss. 57-59.
- [75] Iwanciv E., Golonka J.: Archiwum Hutnictwa, T.1, 1, 1957, ss. 93-123.
- [76] Goloveško V.F., Polunin N.N.: Litejnoe proizvodstvo, 1980, 12, s.14.
- [77] Moldavskij O.D.: Elektroślakovyj pereplav tjaželych cvetnych metallov M.: Metallurgija, 1980.
- [78] Nikolaev A.K., Bogdanov D.R.: Plavka i lit'e cvetnych metallov i splavov: Nauč. tr./ Giprocvetmetobrabotka. M.: Metallurgija, 1971, 35, ss. 20-22.
- [79] Fedorov V.N., Zacharov M.V., Kučerov V.J.: Plavka i lit'e cvetnych metallov i splavov: Nauč. tr./ Giprocvetmetobrabotka. M.: Metallurgija, 1971, 35, ss. 22-25.
- [80] Spass'kij A.G., Kljagina N.S.: Litejnoe Proizvodstvo, 1959, 4, ss. 20-21.
- [81] Kurdjumov A.V. i inni: Fljusovaja obrabotka i filtrovanie aljuminievych rasplavov. M.: Metallurgija, 1980.
- [82] Telis M.Ja.: Fasonnoe lit'e mednych splavov. M.: Mašgiz, 1957, ss. 75-84.
- [83] Golovesko V.F., Sokolov V.J.: Plavka i lit'e cvetnych metallov i splavov. Nauč. tr./ Giprocvetmetobrabotka. M.: Metallurgija, 1969, 32, ss. 105-112.
- [84] Goloveško V.F., Sergeev L.N.: Cvetnye metally, 1972, 10, ss. 63-65.
- [85] Strel'cov F.N., Fridljanskij R.M., Krasnych V.J.: Plavka i lit'e cvetnych metallov i splavov. Nauč. tr./ Giprocvetmetobrabotka. M.: Metallurgija, 1980, 63, ss. 28-32.
- [86] Fridljanskij R.M., Brenner A.L., Kondraševa V.F.: Plavka i lit'e cvetnych metallov i splavov. Nauč. tr./ Giprocvetmetobrabotka. M.: Metallurgija 1980, 63, ss. 18-27.
- [87] Gribov A.A. i inni: Cvetnaja Metallurgija, 1967, 7, ss. 44-46.
- [88] Belousov N.P., Sergeev L.N., Chnyžov B.N., Cvetnye metally, 1978, 4, ss. 61-62.
- [89] Nikolaev A.K., Vodjanaja T.A., Revina N.J.: Plavka i lit'e cvetnych metallov i splavov. Nauč. tr./ Giprocvetmetobrabotka. M.: Metallurgija, 1969, 32, ss. 41-48.
- [90] Nikolaev A.K., Revina N.J.: Plavka i lit'e cvetnych metallov i splavov. Nauč. tr./ Giprocvetmetobrabotka. M.: Metallurgija, 1969, 32, ss. 103-105.

- [91] Rozenberg V.M., Nikolaev A.K.: Severšenstvovanie tehnologii proizvodstva polufabrikatov iz cvetnyh metallov i splavov. Nauč. tr./Giprocvetmetobrabotka. M.: Metallurgija, 1977, 50, ss. 50-67.
- [92] Mantle E.C.: La Metallurgija Italiana, 1974, 7-8, ss. 420-425.
- [93] Steinkamp W.: Z. Metallkunde, 1977, Bd. 68, 7, s. 470-477.
- [94] Rozenberg V.M., Nikolaev A.K.: Cvetnye Metally, 1972, 8, ss. 65-70.
- [95] Butomo D.G., Zedin N.J., Suturin G.J.: Cvetnye Metally, 1961, 10, ss. 69-76.
- [96] Grebe W.: Metall, 1965, 19, s. 462.
- [97] Rose A.: Neuere Erkenntnisse über die Vorgänge bei der Austenitisierung der Stähle. Vortrag XIII, Härtereikoll., Essen, 1957.
- [98] Simmen B.: Neue Hütte, 1972, 5, ss. 269-275.
- [99] Rdzawski Z.: Praca doktorska, AGH, Kraków, 1977.
- [100] Novikov J.J., Zacharov M.V.: Termičeskaja obrabotka metallov i splavov. M.: Metallurgizdat, 1962.
- [101] Patent PRL nr 97353.
- [102] Nikolaev A.K. i inni: Metallovedenie i termičeskaja obrabotka cvetnyh metallov i splavov. Nauč. tr./Giprocvetmetobrabotka. M.: Metallurgija 1980, 64, ss. 30-36.
- [103] Rdzawski Z., Stobrawa J.: Rudy i Metale Nieżelazne, 1981, 9, ss. 492-494
- [104] Korbek i inni: Rudy i Metale Nieżelazne, 1980, 10, ss. 431-440.
- [105] Ryś J., Rdzawski Z.: Metals Technology, 1980, 1, s. 32.
- [106] Balcerowska B., Balcerowski M., Tkaczyk S.: Rudy i Metale Nieżelazne, 1980, 11, ss. 510-515.
- [107] Butomo D.G., Zedin N.J., Firković J.A.: Cvetnye Metally, 1960, 11, ss. 65-69.
- [108] Butomo D.G., Zedin N.J.: Cvetnye Metally, 1960, 5, ss. 62-68.
- [109] Šćirin V.F., Rozenberg V.M., Belousov N.P.: Cvetnye Metally, 1971, 12, ss. 74-75.
- [110] Simmen B.: Neue Hütte, 1969, 3, s. 168.
- [111] Zlotin L.B., Orzechovskij V.L.: Cvetnye Metally, 1973, 2, ss. 68-69.
- [112] Rdzawski Z., Stobrawa J.: The New CuNiSiCrMg Alloy-Structure-Properties and Applications. Proc. 3th Int. Conf. "METALS'89", Zakopane, 17-20 May, 1989.
- [113] Raškov N., Martinova Z., Zlateva G.: Metallurgija, 1974, t. 29, 6, ss. 20-25.
- [114] Suzuki H., Kanno M.: Japan Inst. Metals, 1971, v.35, 5, ss. 434-439.
- [115] Suzuki H., Kitano M.: Japan Inst. Metals, 1975, v.37, 1, ss. 15-22.
- [116] Suzuki H., Kanno M.: Japan Inst. Metals, 1972, v.36, 4, ss. 363-371.
- [117] Nagai T. i inni: Trans. Jap. Inst. Metals, 1973, v.14, 17, s. 462-471.
- [118] Novikov A.J., Nikolaev A.K., Rozenberg V.M.: Izv. V.U.Z. Cvetnaja metallurgija, 1978, 6, ss. 108-110.
- [119] Forgette B., Whitwham D., Diner D.: Met. Sci. Rev. Met, 1971, v. 68, 9, ss. 565-573.
- [120] Nikolaev A.K., Pružinin J.F., Rozenberg V.M.: Cvetnye Metally, 1976, 2, ss. 75-77.
- [121] Šćirin V.F.: Zavodskaja laboratorija, 1972, 12, ss. 1481-1489.
- [122] Gorelik S.S.: Rekrystalizacija metallov i splavov. M.: Metallurgija, 1978.
- [123] Gladyševskij E.J.: Žurnal strukturnoj chimii, 1962, ss. 300-305.

- [124] Gallo S.: La Metallurgia Italiana, 1958, 1, ss.15-18.
- [125] Spaič S., Križman A., Marinkovič V.: Metall (W. Berlin), 1985, 1, ss.43-48.
- [126] Rdzawski Z., Kowalczyk J., Misiólek Z., Strobawa J.: Prace IMN, t. X, 1981, 2, ss. 72-79.
- [127] Savickij E.M. i inni: Električeskie i emissionnye svojstva splavov. M.: Nauka, 1978.
- [128] Wrought Beryllium Copper, Brush Wellman Inc, 1977, USA.
- [129] Sliozberg S.K., Čulošnikov P.L.: Elektrody dlja kontaktnoj svarki. L.: Mašinostroenie, 1972.
- [130] Sitte G.: Elektrodenstandzeit beim Widerstandspunktschweissen. ZIS, Halle, 1988, 95/4.
- [131] Sitte G.: Elektrodenstandzeit beim WP - Schweissen. ZIS- Mitteilungen Halle, 1975, 17/8.
- [132] Sitte G.: Schnellprüfung von Punktschweisselektroden, ZIS-Mitteilungen 1975, 17/8.
- [133] Proposal for Comprehensive Scheme for Testing of Resistance Spot Welding Electrodes, IIW-Doc.III, 484-73.
- [134] Chang U.J., Mitchell J.W., Young L.G.: Evaluation Techniques for Electrode caps used in Resistance. Spot Welding. Weld.Journal. New York, 1972, 9, ss. 617-625.
- [135] Kolačev B.A., Livanov V.A., Eljagin V.J.: Metallovedenie i termičeskaja obrabotka cvetnych metallov i splavov. M.:Metallurgija, 1972.
- [136] Schultze A.: Kupfer als Leitwerkstoff. Sonderheft, 1947.
- [137] Szkoda F., Nitkiewicz Z.: Archiwum Hutnictwa, 1979, 24, 4, ss.559-568.
- [138] Zyrjankin G.A., Černov V.S., Nam B.P.: Cvetnye Metally, 1977, 2, ss. 62-63.
- [139] Černov V.S., Zyrjankin G.A., Nam B.P.: Metallovedenie i termičeskaja obrabotka metallov, 1980, 3, ss. 33-34.
- [140] Hässler H., Kippenberg H.: Metall.(W.Berlin), 1981, 9, ss.890-893.
- [141] Moldavskij O.D.: Cvetnye Metally, 1973, 12, s. 42.
- [142] Anikin Z.T. i inni: Cvetnye Metally, 1977, 12, s. 32.
- [143] Bever M.B., Floe C.F., AIME, 1946, ss. 128-141.
- [144] Kubiak A.: Archiwum Hutnictwa, 1975, 2, s. 327.
- [145] Humenik M., Hall D.W., Van Alsten R.L.: Met. Progr., 1962, 81, ss. 107-108.
- [146] Baum B.A. i inni: Svojstva splavov v otlivkach. M. : Nauka, 1975, ss. 166-169.
- [147] Gel'd P.V., Baum B.A., Petruševskij M.S.: Rasplavy ferrosplavnogo proizvodstva. M.: Metallurgija, 1973.
- [148] Elanskij G.N., Kudrin V.A.: Stroenie i svojstva židkogo metalla. M.: Metallurgija, 1983.
- [149] Vatolin N.A., Pastuchov E.A.: Difrakcionnye issledovanija stroenija vysokotemperaturnych rasplavov. M. Nauka, 1980.
- [150] Fizika prostych židkostej (Pod red. Temperli G. M.: Mir, t. 1, 1971, t. 2, 1973.
- [151] Dutčak Ja.J.: Rentgenografija židkich metallov. Lvov, Vysšaja Škola, 1977.
- [152] Skryševskij A.F.: Strukturnyj analiz židkostej. M.: Vysšaja Škola, 1971.
- [153] Bernal D.: Uspechi chimii, 1961, t.30, 10, ss. 1312-1323.
- [154] Popel'S.J., Spiridonov M.A., Maslennikov Ju.J.: Stal'1981,9, ss.17-20
- [155] Uchov V.J. i inni: Mezčastičnoe vzaimodejstvie v židkich metallach. M.: Nauka, 1979.

- [156] Ree T. S., Ree T., Eyring M.: Angew. Chem., 1965, Bd 77, ss. 981-987.
- [157] Ulbelode A.P.: Rasplavlennoe sostojanie veščestva. M.: Metallurgija, 1982.
- [158] Ivachnienko J.S.: Informacionnyj listok, 77, M.:IMET AN SSSR, 1980.
- [159] Židkie Metally (pod red. Evansa P.), M.: Metallurgija, 1980.
- [160] Baum B.A.: Metalličeskie židkosti. M.: Nauka, 1979.
- [161] Baum B.A. i inni: Problemy stal'nogo slitka. M.: Metallurgija, 1976.
- [162] Efimov V.A.: Razlivka i kristalizacija stali. M.:Metallurgija, 1976.
- [163] Fletcher N.M.: J. of. Crystal Growth, 1975, v.26, 5, ss.375-384.
- [164] Chasin G.A. i inni: Stal', 1978, 9, ss.814-817.
- [165] Taha M.A.: Met. Sci., 1979, v.13, 1, ss. 9-12.
- [166] Baum B.A. i inni.: Židkaja stal'. M.: Metallurgija, 1984.
- [167] Poručnikov J.P. i inni: Cvetnye metally, 1976, 11, s.51.
- [168] Lajnier D.J. i inni: Cvetnye metally, 1972, 8, s.70.
- [169] Bobylev A.V. i inni: Cvetnye metally, 1972, 8, s.71.
- [170] Sučkov D.J.: Med' i ej splavy. M.: Metallurgija, 1967.
- [171] Fraś E.: Teoretyczne podstawy krystalizacji. Cz.I, Skrypt AGH, nr.930 Kraków, 1984.
- [172] Podrzucki Cz., Szopa J.: Piece i urządzenia metalurgiczne stosowane w odlewnictwie. Wyd. "Śląsk", Katowice, 1982.
- [173] Missol W.: Energia powierzchni rozdziału faz w metalach. Wyd. "Śląsk" Katowice, 1975.
- [174] Whitte D.W.G.:A Supplement to the tables of Bashforth and Adams, Ottawa, 1967.
- [175] Pucka G., Mikuszewski T., Liberski P.: Inżynieria Materiałowa, 1990, 4, ss. 96-99.
- [176] Mikuszewski T., Gierek A., Pucka G.: Physical and chemical properties of alloy copper obtained by the method of the vacuum metallurgy. Proc. 3th Int. Conf. "METALS'89", Zakopane, 17-20 May 1989, ss.17-20.
- [177] Mikuszewski T., Wyciślik A., Pucka G.: Neue Hütte, 1990, 35, 12, ss. 459-461.
- [178] Greń J.: Statystyka matematyczna, Modele i zadania. PWN, Warszawa, 1976.
- [179] Navarro-Alcacer J., Navarro-Alvargonzales J.M.: Copatitè de reproductions des détails de la fonte. Etude sur une éprouvette. Ref. No 17, 31 - MKO, Amsterdam, 1964.
- [180] Podrzucki Cz., Kalata Cz.: Metalurgia i odlewnictwo żeliwa. Wyd. "Śląsk", Katowice, 1976.
- [181] Rdzawski Z., Stroba A.: Rudy i metale nieżelazne, 5, 1981, ss.277-280.
- [182] Heptner H., Stroppe H: Magnetyczne indukcyjne badania metali. Wyd. "Śląsk", Katowice, 1972
- [183] Staub F. i inni: Metaloznawstwo, Wyd. "Śląsk", Katowice, 1979.
- [184] Broom T., Ham P.K.: Vacancies and other point defects in metals and alloys. Inst. of Metals Monograph Raport, No 23, The Institut of Metals, London 1958.
- [185] Damask A.C.: Point defects in metals. Gordon and Breach Science Publ. New York, London, 1963.



