

Mieczysław TOKARSKI,  
Stanisław KRÓL,  
Reinhold KONIECZKO

Wyższa Szkoła Inżynierska w Opolu

Stanisław TKACZYK

Instytut Metaloznawstwa i Spawalnictwa  
Politechniki Śląskiej

#### ANALIZA WCZESNEGO STADIUM STARZENIA NISKOALUMINIOWEGO ODLEWNICZEGO STOPU $ZnAl_4Cu_1$

**Streszczenie.** W pracy przedstawiono wyniki badań nad wpływem temperatury i czasu na wczesne stadium starzenia odlewniczego stopu  $ZnAl_4Cu_1$ . W wyniku badań stwierdzono wpływ powyższych czynników na rozpad przesyconej fazy  $\eta$  oraz przechłodzonej fazy  $\beta$ . Ustalono również wyraźniejszy wpływ temperatury aniżeli czasu na przebieg powyższych zjawisk.

#### Wstęp

Odlewnicze stopy cynku z aluminium i miedzą typu  $ZnAl_4Cu_1$  są stopami utwardzalnymi dyspersyjnie. W trakcie ich starzenia zachodzi jednak nie tylko rozpad przesyconej fazy  $\eta$ , lecz również eutektoidalna przemiana przechłodzonej fazy  $\beta$  [1-4]. W wyniku tych przemian następuje zwiększenie własności wytrzymałościowych przy równoczesnych zmianach objętości, szczególnie przy starzeniu przyspieszonym [1, 5, 6].

Wynikająca ze zmian objętości niestabilność wymiarów wyrobów ze stopów  $ZnAl_4Cu_1$  ogranicza ich stosowanie, mimo osiągnięcia dobrych własności mechanicznych, niewiele ustępujących niektórym stopom miedzi [1-2].

Celem pracy było wyjaśnienie wpływu temperatury i czasu na wczesne stadium starzenia badanego stopu  $ZnAl_4Cu_1$ . Szczególną uwagę zwrócono na możliwość zmniejszenia zmian objętości.

Badania własne

## Materiał do badań i obróbka cieplna

Badania przeprowadzono na próbkach odlanych w formach metalowych metodą statyczną ze stopu ZnAl4Cu1.

Skład chemiczny stopu zawiera tablica 1.

Tablica 1

Skład chemiczny badanego stopu

Oznaczenie stopu	Zawartość składników stopowych, %							
	Zn	Al	Cu	Mg	Fe	Pb	Cd	Sn
ZnAl4Cu1	99,05	3,95	0,85	0,05	0,02	0,004	0,002	0,0001

Próbki badanego stopu przesycało z temperatury 360°C w wodzie z lodem. Przesycanie prowadzono w elektrycznym piecu oporowym w atmosferze azotu, z dokładnością regulacji temperatury  $\pm 5^\circ\text{C}$ , starzenie prowadzono zaś w suszarce laboratoryjnej typu SUP-4 z wprowadzoną atmosferą ochronną azotu, w zakresie temperatur 75, 100 i 150°C w czasie do 24 godzin.

Przebieg badań

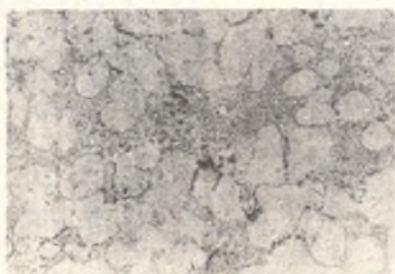
Celem określenia wpływu temperatury i czasu na wczesne stadium starzenia stopu ZnAl4Cu1 przeprowadzono badania:

- metalograficzne mikroskopowe - na mikroskopie optycznym Neophot 2. Zgłady trawiono w 15% wodnym roztworze  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,
- na mikroskopie elektronowym - typu Tesla BS-613, przy napięciu przyspieszającym 80 kV. Do obserwacji wykorzystano węglowe repliki ekstrakcyjne,
- rentgenowską analizę fazową - na aparacie DRON-1,5, metodą dyfraktometryczną przy zastosowaniu filtrowanego promieniowania anody kobaltowej. Stosowano napięcie lampy 38 kV, szybkość goniometru 0,5°/min, szybkość zliczeń 5000 imp/s, stałą czasową 80 s oraz przesłony 1-1-0,5,
- próby rozciągania - na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej ZMD-10, z nastawieniem siłomierza na 20000 MPa (2000kG). Badania obejmowały pomiary wytrzymałości na rozciąganie  $R_m$  oraz wydłużenia  $A_5$ ,
- próby uderności K - na próbkach typu Mesnagera. Badania przeprowadzono przy użyciu młota wahadłowego typu Charpy firmy Losenhausenwerk o zakresie do 49 Nm (5 kGm),

- p r ó b y t w a r d o ś c i - metodą Vickersa, na twardościomierzu HPO-250, przy obciążeniu 49N (5 kG). Czas działania obciążenia wynosił 30 s,
- b a d a n i a d y l a t o m e t r y c z n e - na dylatometrze DP 49, stosując głowicę izotermiczną MI. Rozszerzalność cieplną próbek badano w porównaniu z próbką wzorcową Pyros 56. Uprzednio przesycone próbki umieszczano natychmiast w dylatometrze i wytrzymywano izotermicznie w temperaturach 75, 100 i 150°C w czasie do 24 godzin. Zmiany rozszerzalności i czas rejestrowano fotograficznie,
- t e r m i c z n ą a n a l i z ę r ó ż n i c o w ą DTA - przeprowadzono jakościowo dla próbek badanego stopu, starzonych w temperaturach 75, 100 i 150°C przez 6 godzin, za pomocą mikrokalorymetru różnicowego typu L-62 firmy Linseis. Stosowano termoparę Pt-Pt/Rh, szybkość przesuwu taśmy 5 mm/min, skok pisaka 2,5 mm oraz platynowe pojemniki na próbki. Jako próbki biernej użyto cynku rektyfikowanego Zn 99,995.

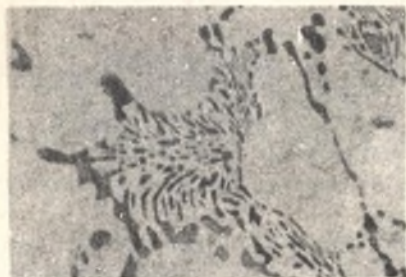
### Wyniki badań i ich dyskusja

B a d a n i a m e t a l o g r a f i c z n e, a także badania przeprowadzone na mikroskopie elektronowym wykazały:

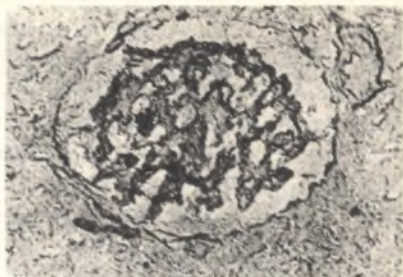


Rys. 1. Struktura stopu ZnAl4Cu1 po przesyleniu z temperatury 360°C w wodzie z lodem; ziarna fazy  $\eta$  i eutektyka ( $\eta + \beta$ ). Traw. NaOH, pow. 100x

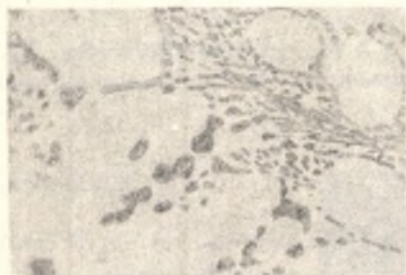
- po przesyleniu z temperatury 360°C w wodzie z lodem obecność struktury podeutektycznej, złożonej z ziarn fazy  $\eta$  i eutektyki ( $\eta + \beta$ ) (rys. 1). Po starzeniu w 100°C przez 1 godzinę obserwuje się ziarna fazy  $\eta$  i eutektykę złożoną z fazy  $\eta$  i fazy  $\beta$  oraz przypuszczalnie fazy  $\beta'$  (rys. 2 i 3). Po 3 godzinach starzenia w temperaturze 100°C obserwuje się ziarna fazy  $\eta$  oraz eutektykę ( $\eta + \beta$ ). Przypuszczalnie w eutektyce występuje również nieznaczna ilość fazy  $\beta$ , która nie uległa rozpadowi (rys. 4).



Rys. 2. Struktura stopu  $ZnAl_4Cu_1$  po przesyceniu i starzeniu w temperaturze  $100^\circ C$  i czasie 1 h; jasne ziarna fazy  $\eta$  oraz eutektyka o zróżnicowanej postaci składająca się z fazy  $\eta$  i fazy  $\beta$  (szara) lub fazy  $\beta'$  (ciemna). Traw. NaOH; pow. 500x



Rys. 3. Struktura stopu  $ZnAl_4Cu_1$  jak dla rys. 2; obszar eutektyki ( $\eta+\beta$ ). Replika ekstrakcyjna, pow. 27000x



Rys. 4. Struktura stopu  $ZnAl_4Cu_1$  po przesyceniu i starzeniu w  $100^\circ C$  i czasie 3 h; jasne ziarna roztworu stałego  $\eta$  oraz eutektyka ( $\eta+\beta'$ ), z nieznaczną ilością fazy  $\beta$ . Traw. NaOH, pow. 500x



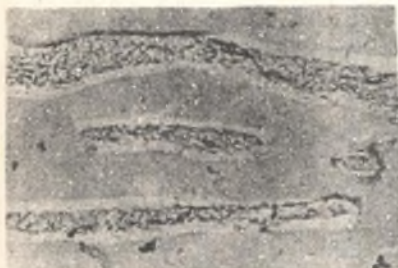
Rys. 5. Struktura stopu  $ZnAl_4Cu_1$  po przesyceniu i starzeniu w  $100^\circ C$  i czasie 24 h; jasne ziarna fazy  $\eta$  oraz eutektyka ( $\eta+\beta'$ ). Traw. NaOH; pow. 500x

Po 24 godzinach starzenia w  $100^\circ C$  w strukturze występuje faza  $\eta$  oraz eutektyka ( $\eta+\beta'$ ) (rys. 5 i 6).

W strukturze próbek starzonych w  $75^\circ C$  przez 3 godziny obserwowano ziarna fazy  $\eta$  oraz eutektykę ( $\eta+\beta'$ ), z małymi obszarami nie uległej jeszcze rozpadowi fazy  $\beta$  (rys. 7).

W próbkach starzonych w  $150^\circ C$  przez 1 i 24 godziny występuje faza  $\eta$  i eutektyka ( $\eta+\beta'$ ) (rys. 8, 9).

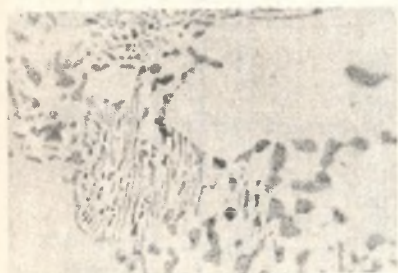
Po starzeniu przez 24 godziny w  $150^\circ$  w obszarze ziarn fazy  $\eta$  widoczne są bardzo drobne, wtórne wydzielenia fazy  $\beta'$  (rys. 9).



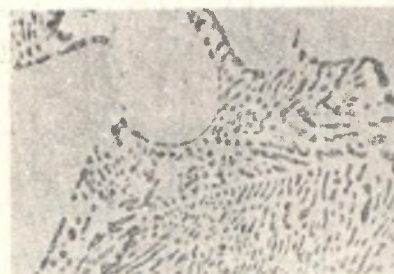
Rys. 6. Struktura stopu  $ZnAl_4Cu_1$  jak dla rys. 5; obszar eutektyki ( $\eta + \beta$ ). Replika ekstrakcyjna; pow. 4900x



Rys. 7. Struktura stopu  $ZnAl_4Cu_1$  po przesyleniu i starzeniu w  $75^\circ C$  przez 3 h, jasne ziarna fazy  $\eta$  oraz eutektyka ( $\eta + \beta'$ ), z niewielkimi obszarami  $\beta$ . Traw. NaOH; pow. 500x



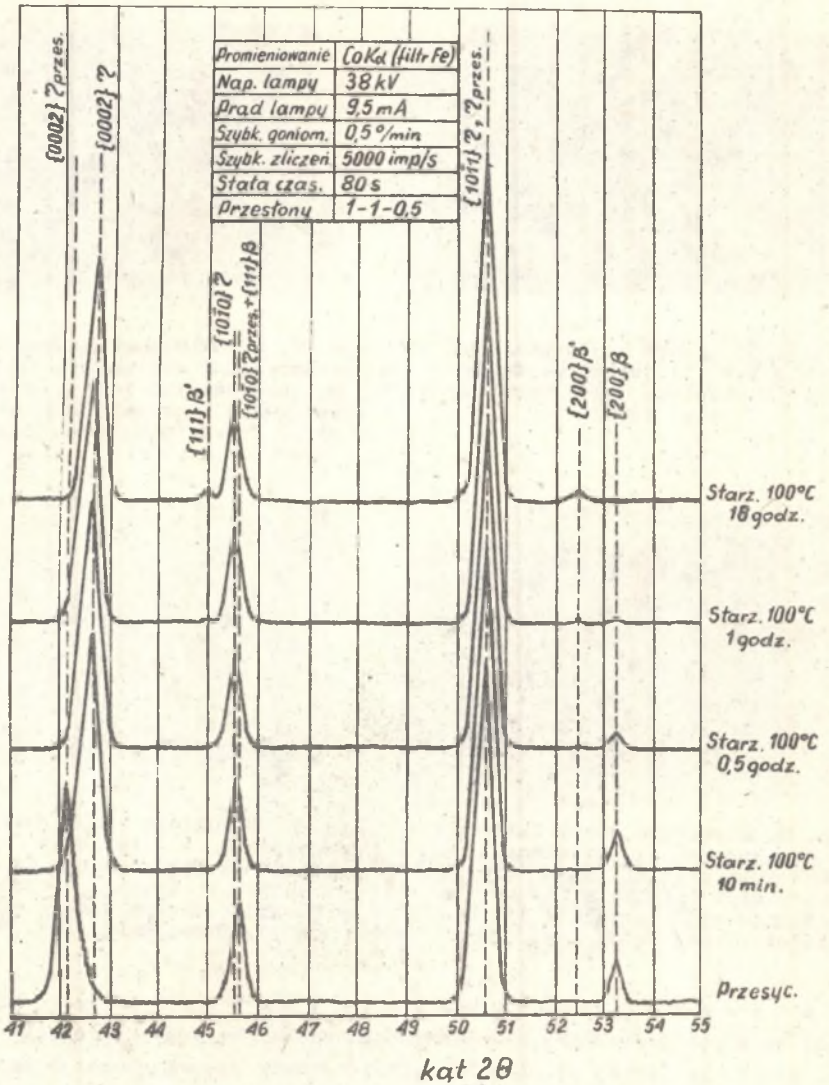
Rys. 8. Struktura stopu  $ZnAl_4Cu_1$  po przesyleniu i starzeniu w  $150^\circ C$  i czasie 1h; jasne ziarna fazy  $\eta$  oraz eutektyka ( $\eta + \beta$ ), o zróżnicowanym kształcie i wielkości. Traw. NaOH; pow. 500x



Rys. 9. Struktura stopu  $ZnAl_4Cu_1$  po przesyleniu i starzeniu w  $150^\circ C$  przez 24 h; jasne ziarna fazy  $\eta$  oraz eutektyka ( $\eta + \beta'$ ). W osnowie fazy  $\eta$  bardzo drobne wydzielenia wtórne  $\beta'$ . Traw. NaOH; pow. 500x

Badania rentgenograficzne wykazały we wszystkich badanych próbkach występowanie heksagonalnej fazy  $\eta$  oraz faz  $\beta$  lub  $\beta'$  o sieci regularnej  $A_1$ . Zestaw dyfraktogramów próbek stopu badanego po przesyleniu i starzeniu w  $100^\circ C$ , w różnych czasach, przedstawiono na rys. 10. Obliczone parametry sieciowe faz  $\eta$ ,  $\beta$  oraz  $\beta'$  w próbkach stopu  $ZnAl_4Cu_1$  po kilku czasach starzenia w  $100^\circ C$  podano w tablicy 2.

Badania wytrzymałości na rozciąganie  $R_m$  oraz wydłużenia  $A_5$  wykazały przesuwanie się maksymalnej wartości wytrzymałości  $R_m$  ku krótszym czasom starzenia w zależności od jego temperatury. Maksimum wytrzymałości na rozciąganie  $R_m$  dla próbek starzonych w  $150^\circ C$  występuje już bowiem po upływie 0,5 godziny, a dla próbek starzonych w  $100^\circ C$  i w  $75^\circ$  odpowiednio po upływie 3 oraz 6 godzin (rys. 11).

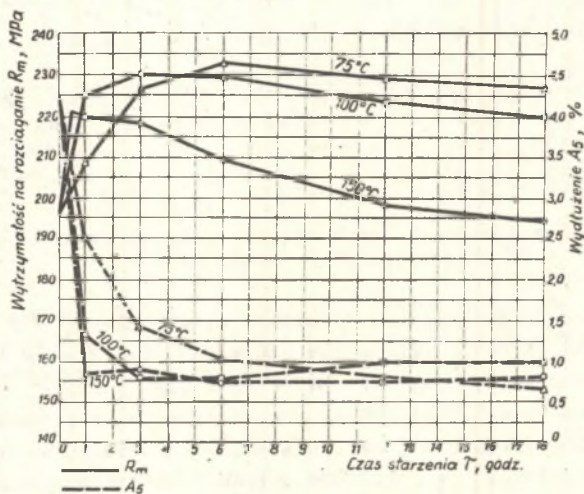


Rys. 10. Dyfraktogramy próbek stopu ZnAl<sub>4</sub>Cu<sub>1</sub> po przesyceniu i starzeniu w temperaturze 100°C, w różnym czasie

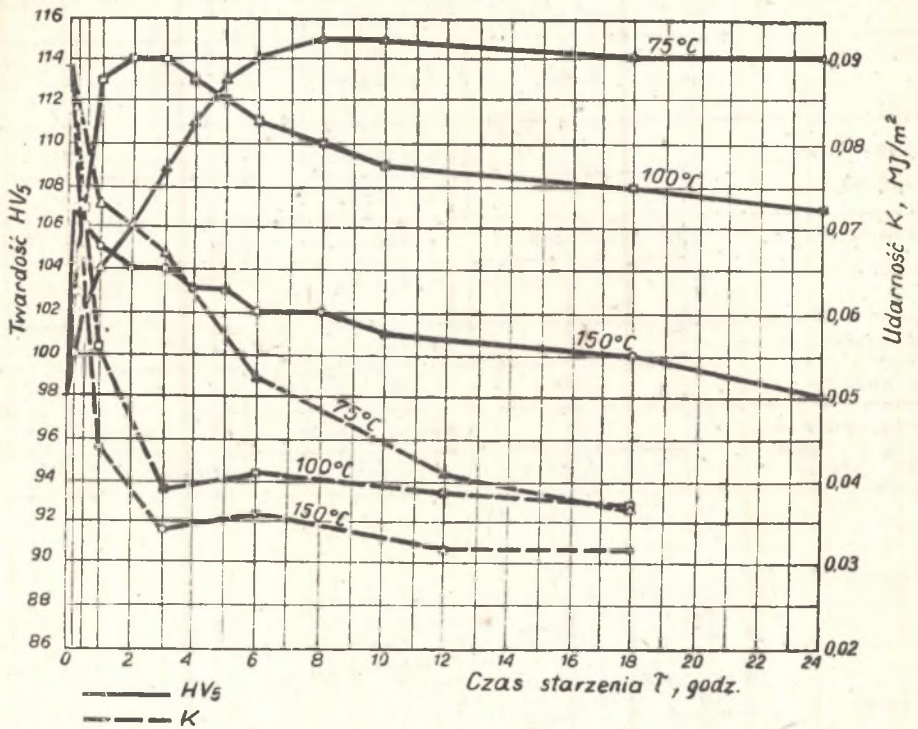
Tablica 2

Obliczone parametry sieciowe poszczególnych faz w próbkach stopu ZnAl4Cu1, starzonego w 100°C w różnych czasach

Rodzaj obróbki cieplnej	Faza	Sieć	Parametr sieci, pm	
			a	c
Stan surowy	$\eta$	heksagonalna	266,4	491,4
	$\beta'$	regularna	404,4	-
Przesycanie z 360°C	$\eta$ - przesycona	heksagonalna	266,1	497,4
	$\beta$ - przechłodzona	regularna	399,6	-
Starzenie w 100°C przez 6 godzin	$\eta$	heksagonalna	266,3	498,8
	$\beta'$	regularna	403,3	-
Starzenie w 100°C przez 18 godzin	$\eta$	heksagonalna	266,3	492,0
	$\beta'$	regularna	402,8	-



Rys. 11. Zmiana wytrzymałości na rozciąganie  $R_m$  oraz wydłużenia  $A_5$  stopu ZnAl4Cu1 w zależności od temperatury i czasu starzenia



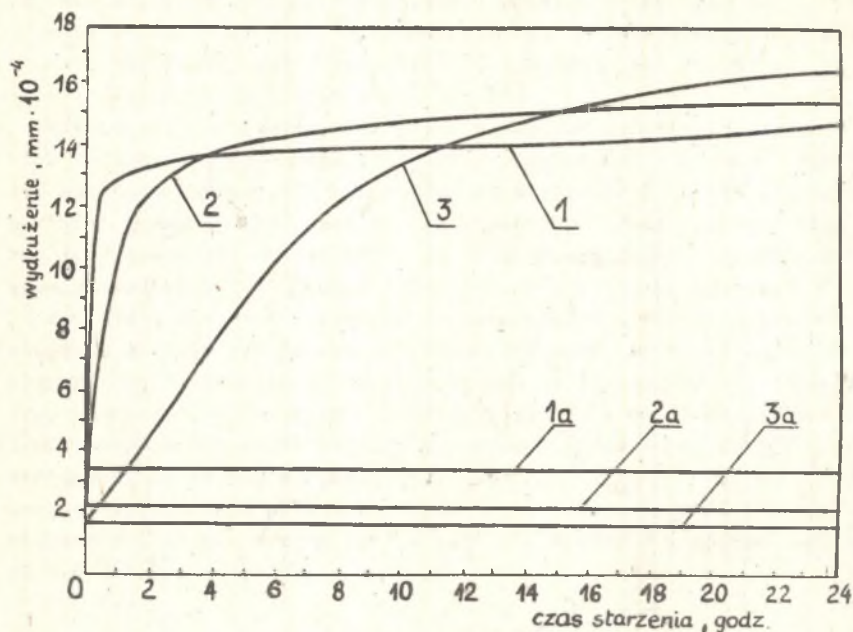
Rys. 12. Wpływ temperatury i czasu starzenia przyspieszonego na twardość HV oraz udarność K stopu ZnAl<sub>4</sub>Cu<sub>1</sub>

Należy zaznaczyć, że maksymalna wartość wytrzymałości na rozciąganie  $R_m$  maleje w miarę wzrostu temperatury starzenia. Wydłużenie  $A_5$  zmniejsza się w trakcie starzenia, przy czym początkowe jego malenie jest tym bardziej szybkie, im wyższą jest temperatura starzenia. Wydłużenie  $A_5$  próbek starzonych w 150°C przyjmuje prawie stałą wartość już po 1 godzinie, a próbek starzonych w 100°C i w 75°C odpowiednio po 3 i w zasadzie po 6 godzinach (rys. 11).

Badania udarności K wykazały również zależność jej zmian od temperatury starzenia. Szybkie początkowe zmniejszanie się udarności K dla próbek starzonych w 100°C i 150°C jest bardzo podobne. Znacznie bardziej powolne jest zmniejszenie się udarności dla próbek starzonych w 75°C (rys. 12).

Badania twardości HV wykazały podobieństwo w przebiegu jej zmian do krzywych zmian wytrzymałości na rozciąganie  $R_m$  (rys. 12).





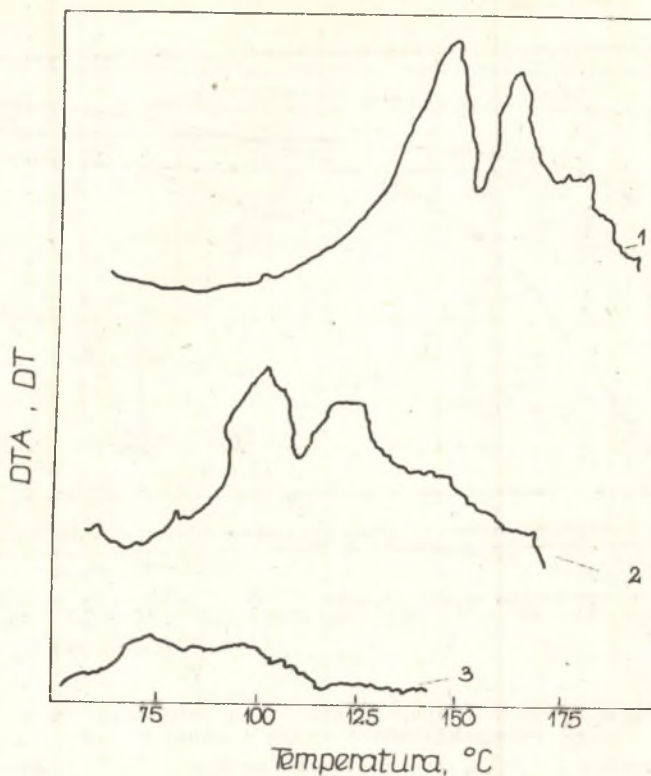
Rys. 13. Dylatogramy próbek stopu ZnAl<sub>4</sub>Cu<sub>1</sub> po przesyceniu i starzeniu w różnych temperaturach i czasach

1 - starzenie próbki w 150°C, 2 - starzenie próbki w 100°C, 3 - starzenie próbki w 75°C; 1a - wydłużenie wzorca w 150°C, 2a - wydłużenie wzorca w 100°C, 3a - wydłużenie wzorca w 75°C

Badania dylatometryczne wykazały zmiany wymiarów liniowych próbek badanego stopu, przy czym dla wszystkich temperatur starzenia obserwuje się zmniejszenie tych wymiarów. To ostatnie jest uzależnione od temperatury starzenia (rys. 13).

Termiczna analiza różnicowa DTA, przeprowadzona dla próbek starzonych w 75, 100 i 150°C przez 6 godzin, wykazała: dla próbek starzonych w 150°C dwa wyraźne piki egzotermiczne. Istnienie podobnych, jednak słabszych pików egzotermicznych, obserwuje się także dla próbek starzonych w 100°C. W tym przypadku drugi pik jest nieco rozmyty. Natomiast dla próbek starzonych w 75°C stwierdzono występowanie tylko jednego, silnie rozmytego piku egzotermicznego (rys. 14).

Powyższe wyniki badań mogą stanowić podstawę do wyjaśnienia przebiegu wczesnego stadium starzenia przyspieszonego stopu ZnAl<sub>4</sub>Cu<sub>1</sub>. Z przeprowadzonych badań rentgenograficznych wynika, że proces starzenia przesyconej fazy  $\gamma$  przebiega szybciej i kończy się wcześniej niż rozpad przechłodzo-



Rys. 14. Termiczna analiza różnicowa DTA próbek stopu  $ZnAl_4Cu_1$ , starzonych w różnych temperaturach przez 6 godzin

1 - starzenie w  $150^\circ C$ , 2 - starzenie w  $100^\circ C$ , 3 - starzenie w  $75^\circ C$

nej fazy  $\beta$ . Z uwagi na słabą stosunkowo intensywność refleksów faz  $\beta$  i  $\beta'$  trudno jest jednak ustalić moment początku rozpadu fazy  $\beta$ . Procesy starzeniowe fazy  $\eta$  rozpoczynają się przypuszczalnie natychmiast po przesycaeniu. Już bowiem po 10 minutach starzenia w  $100^\circ C$  refleksy fazy  $\eta$  zasadniczo nie zmieniają położenia kąтового.

Stwierdzone przy pomocy badań rentgenograficznych równoczesne występowanie podczas starzenia w strukturze faz  $\beta$  i  $\beta'$  znajduje również przypuszczalnie odzwierciedlenie podczas badań mikroskopowych w postaci różnej intensywności wytrawiania się roztworu stałego na bazie aluminium. Hipoteza ta jest zgodna z poglądami, wyrażonymi w pracach [4,6-8]. Poparciem jej są także wyniki termicznej analizy różnicowej, jakkolwiek są one tylko jakościowe. Występowanie drugiego pików egzotermicznego na krzywych DTA może być uważane za następstwo przemiany eutektoidalnej, stymulowanej przez temperaturę (rys. 14). W wyniku więc wpływu temperatury na krzywych DTA

dla próbek starzonych w  $75^{\circ}\text{C}$ , w badanym zakresie czasowym 6 godzin nie pojawia się drugi pik egzotermiczny, albowiem eutektoidalna przemiana przechłodzonej fazy  $\beta$  jest przesunięta do znacznie dłuższych czasów starzenia. Możliwość zachodzenia takiego zjawiska jest wyrażona w pracach [13] i [14] oraz częściowo w [1] i [2].

Wysunięta hipoteza ma poparcie w badaniach dylatometrycznych, jakkolwiek zostały one przeprowadzone tylko jakościowo. Wyraźne zmniejszanie się wymiarów liniowych w miarę przebiegu starzenia wydaje się potwierdzać pogląd o wywołaniu go przez rozpad przesyconej fazy  $\eta$ . Przy czym im niższą jest temperatura starzenia tym malenie wymiarów liniowych próbek jest wolniejsze (rys. 13). Podobne poglądy można spotkać w pracach [1-3, 7-9].

Zgodnie z obecnymi poglądami na mechanizm starzenia przyspieszonego stopów  $\text{ZnAl}_4\text{Cu}_1$ , zmiany własności mechanicznych są wywołane procesami przemian fazowych. Początkowy znaczny wzrost wytrzymałości na rozciąganie  $R_m$  oraz twardości HV do około 6 godzin, zależnie od temperatury starzenia, jest spowodowany przede wszystkim rozpadem przesyconej fazy  $\eta$ . Podobnie tłumaczone są zmiany wydłużenia  $A_5$  oraz udarności K (rys. 11 i 12). Przytoczone wyjaśnienia zmian własności mechanicznych stopów  $\text{ZnAl}_4\text{Cu}_1$  podczas starzenia przyspieszonego jest w zasadzie zgodne z poglądami autorów prac [2, 4-6, 9-11].

### Wnioski

1. Podczas starzenia przyspieszonego stopów  $\text{ZnAl}_4\text{Cu}_1$  zachodzą dwa zjawiska, a to rozpad przesyconej fazy  $\eta$ , poprzedzający eutektoidalną przemianę przechłodzonej fazy  $\beta$ .
2. Rozpad fazy  $\eta$  jest zasadniczym procesem, zachodzącym we wczesnym stadium starzenia przyspieszonego, powodującym szybkie zmiany w strukturze, w własnościach mechanicznych oraz fizycznych.
3. W zależności od temperatury starzenia można przyjąć, że wczesne stadium starzenia kończy się praktycznie po około 6 godzinach. Jakkolwiek nie jest to związane ze stabilizacją wymiarów oraz własności mechanicznych.
4. Dalsze zmiany wymiarów oraz niewielkie zmiany własności mechanicznych są przypuszczalnie spowodowane powolnym zachodzeniem eutektoidalnej przemiany przechłodzonej fazy  $\beta$ .
5. Temperatura starzenia ma stymulujący wpływ na przebieg wczesnego stadium starzenia badanego stopu  $\text{ZnAl}_4\text{Cu}_1$ .

## LITERATURA

- [1] Malcew M.W.: Mietałlografia cwiernich mietałłow i spławow. Mietałłurgia, Moskwa 1970.
- [2] Adamski Cz., Bonderek Z., Piwowarczyk T.: Mikrostruktury odlewniczych stopów miedzi oraz cynku. Śląsk, Katowice 1972.
- [3] Królikowski Z., Tokarski M., Konieczko R.: Zeszyty Naukowe Politechniki Gdańskiej nr 241, Mechanika XXIII, 45-68.
- [4] Elbaum C.E.: Progress in Metal Physics, VIII, 1959, 203.
- [5] Scheil E.: Zeitf. für Mettkde, 45, 1954, 298.
- [6] Chadwick A.G.: Progress in Materials Science. Vol. XII (2), 1963, 99.
- [7] Malcew M.W., Teplinskaja W.M.: Cwietnyje Mietałły, 1956, 7, 68.
- [8] Matteoli L., Bianchini A.: Metallurgia Italiana, 53, 1961, 5, 342.
- [9] Czernowa P.: Mietałłowiedienije i Tiermiczeskaja Obrabotka. 1959, 7, 43.
- [10] Ruttewit K.: Metall. 27, 1973, 12, 1181.
- [11] Evenschor P.D., Hauk V., Kockelmann H.: Zeitf. für Mettkde. 65, 1974, 5, 373-375.
- [12] Schultze D.: Termiczna analiza różnicowa (tłum. z niem.), PWN, Warszawa 1974.
- [13] Satava V.: Journal of Thermal Analysis. Vol 5, 1973, 217-226.
- [14] Jae Ho Bae: Journal of Thermal Analysis. Vol, 4, 1972, 261-269.

АНАЛИЗ СВОЕВРЕМЕННОГО СТАДИИ ИСКУССТВЕННОГО СТАРЕНИЯ  
НИЗКОАЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА  $ZnAl_4Cu_1$

## Р е з ю м е

В работе передано результаты собственных исследований над влиянием температуры и времени на своевременное стадия искусственного старения литейного сплава  $ZnAl_4Cu_1$ . В результате исследований константировано влияние вышеуказанных факторов на распад пресыщенной  $\eta$  фазы и перехлажденной  $\beta$  фазы. Константировано более отчетливые влияние температуры чем времени на ход вышеуказанных явлений.

Получены результаты могут иметь большое теоретическое и практическое значение.

THE ANALYSIS OF EARLY AGEING STAGE OF LOW-ALUMINIUM CASTING  
ALLOY  $ZnAl_4Cu_1$

## S u m m a r y

The results of investigations of the influence of temperature and time on the early stage of age-hardening of the casting alloy  $ZnAl_4Cu_1$  have

been presented in the paper. The influence of the above mentioned factors on the break-up of the supersaturated phase and supercooling phase has been stated.