

Wpływ miedzi na strukturę pierwotną i przemianę eutektyczną w stopach Al-Cu

G. Sikora^{a*}

^a AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie,
Wydział Odlewnictwa, Katedra Inżynierii Stopów i Kompozytów Odlewanych,
ul. Reymonta 23, 30-059 Kraków, Polska

*Kontakt korespondencyjny: e-mail: gsikora@agh.edu.pl

Otrzymano 20.11.2015; zaakceptowano do druku 29.12.2013

Streszczenie

W ramach niniejszej pracy zbadano wpływ miedzi (1-5 % mas.) na strukturę pierwotną i przemianę eutektyczną w stanie wyjściowym jak i modyfikowanym. W tym celu wykonano dwie serie wytopów: wyjściową oraz modyfikowaną, gdzie, jako modyfikatora użyto zaprawy AlTi5B1 w ilości 0,2 % mas. W przypadku serii stopów niemodyfikowanych w całym badanym zakresie zawartości miedzi obserwuje się krystalizację egzogeniczną, z dobrze rozwiniętymi gałęziami dendrytów (ziaren pierwotnych). Badania metalograficzne wykazały zmniejszenie szerokości ziaren kolumnowych ze wzrostem zawartości miedzi. W przypadku serii modyfikowanej obserwuje się transformację z ziaren kolumnowych na równoosiowe podczas krystalizacji (egzogeniczna - endogeniczna). W tym przypadku dendryty (ziarna) nie posiadają dobrze rozwiniętych gałęzi. Wykazano wpływ miedzi na zwiększenie liczby ziaren pierwotnych i zmniejszenie ich średniej średnicy wraz ze wzrostem zawartości miedzi w badanych stopach.

Dobrze rozwinięte gałęzie dendrytów w stopie niemodyfikowanym pozwoliły na analizę parametru SDAS (ang. secondary dendrite arm spacing - odległość pomiędzy gałęziami dendrytów drugiego rzędu), z której wynika, że następuje jego zmniejszenie w miarę zwiększenia zawartości miedzi. Przeprowadzono również analizę termiczną z wykorzystaniem termoelementów Pt-PtRh10 (typu S) w celu określenia maksymalnego stopnia przechłodzenia oraz rekalescencji na początku krystalizacji dendrytów fazy $\alpha(\text{Al})$. Analiza termiczna wykazała, że stopień przechłodzenia oraz rekalescencji silnie zależą od stężenia miedzi i zabiegu modyfikowania. Przedstawiono zależności wiążące liczbę ziaren pierwotnych ze stopniem przechłodzenia ($\Delta T_m = T_e - T_{\min}$, gdzie T_e - równowagowa temperatura krystalizacji (likwidus), T_{\min} - minimalna temperatura na początku krystalizacji fazy $\alpha(\text{Al})$). Wykonana analiza obejmowała także określenie wpływu miedzi na udział eutektyki ($\alpha(\text{Al}) + \text{Al}_2\text{Cu}$) w strukturze otrzymanych stopów.

Słowa kluczowe: Metalografia, Stopy Al-Cu, Krzywe stygnięcia, Dendryty, Ziarna równoosiowe

1. Wprowadzenie

Zawartość dodatków stopowych w stopie ma znaczący wpływ na rozmiar i morfologię ziaren pierwotnych równoosiowych, a nawet na transformację z ziaren kolumnowych na równoosiowe podczas krystalizacji (egzogeniczna - endogeniczna) [1-3]. Rozdrobnione, równoosiowe ziarna pierwotne nadają odlewom dobrą odporność na obciążenia dynamiczne, wysoką granicę plastyczności, doskonałą

formowalność, dobrą jakość powierzchni oraz poprawę obrabialności [4]. Innymi zaletami rozdrobnienia ziaren pierwotnych są równomierne rozmieszczenie faz wtórnych (w stopach Al-Cu jest to głównie eutektyka $\alpha(\text{Al}) - \text{Al}_2\text{Cu}$ oraz inne fazy znajdujące się w przestrzeniach międzydendrytycznych), mikroporowatości, zmniejszenie porowatości skurczowej, polepszona zdolność do uzyskania jednorodnej anodyzowanej powierzchni [5, 6].

Właściwości mechaniczne stopów aluminium w tym stopów Al-Cu zależą głównie od parametrów struktury. Tymi parametrami są: liczba

ziaren fazy pierwotnej, odległości pomiędzy dendrytami pierwszego (PDAS - ang. *primary dendrite arm spacing*) i drugiego rzędu (SDAS), sposób rozłożenia i morfologia faz międzymetalicznych oraz mikroporowatości skurczowe. W literaturze jest wiele prac wiążących właściwości mechaniczne ze zmianą parametru SDAS, gdzie zmiana tego parametru jest spowodowana głównie zmianą szybkości stygnięcia [7, 8].

Zadawalające rozdrobnienie ziaren pierwotnych można otrzymać poprzez modyfikację struktury cząstkami TiB_2 , AlB_2 , Al_3Ti oraz TiC [9-11], które mają charakter podkładkotwórczy ze względu na podobieństwo sieci krystalicznej. Należy jednak też pamiętać, że dodatki stopowe także mogą przyczynić się do rozdrobnienia ziaren (np. Si w stopach Al-Si, Cu w stopach Al-Cu) [2].

W literaturze obserwuje się ograniczone dane wiążące stopień przechłodzenia z parametrami struktury w stopach Al-Cu [12-14]. Niniejsza praca dotyczy badań podstawowych, związanych z wpływem miedzi jako głównego dodatku stopowego (w zakresie od 1,2 % do 5,4 % mass) na strukturę pierwotną i przemianę eutektyczną w stopach Al-Cu w stanie wyjściowym jak i modyfikowanym zaprawą $AlTi_5B_1$.

2. Część eksperymentalna

W ramach badań przeprowadzono dwie serie wytopów doświadczalnych w piecu indukcyjnym średniej częstotliwości. Po stopieniu ciekły metal przegrzano do temperatury 800 °C. Po ochłodzeniu ciekłego metalu do 750 °C następowało zalewanie form. Namiar wsadu składał się z aluminium technicznie czystego (cz. 99,85 %), oraz zaprawy AlCu50. Drugą serię wytopów w temperaturze 750 °C modyfikowano zaprawą $AlTi_5B_1$ w ilości 0,2 % w stosunku do masy wsadu. Po odczekaniu 2 minut od modyfikacji przystępowano do zalewania form. Formy zostały wykonane z drobnego piasku kwarcowego ze szkłem wodnym w stosunku 10:1, które zostały utwardzone poprzez przedmuchiwanie CO_2 .

W geometrycznym środku dolnej części wneki formy, która odwzorowywała standardowy wlewek typu „Y” o grubości ścianki 13 mm umieszczono końcówki termoelementów typu S (Pt-PtRh10). Do rejestracji temperatury wykorzystano wielokanałowy moduł elektroniczny Agilent 34970A. W celu rejestracji krzywej krystalizacji i stygnięcia ustawiono krok czasowy wynoszący 0,02s.

Analizę składu chemicznego badano przy użyciu spektrometru emisyjnego typu SPECTROMAXx ze wzbudzeniem iskrowym, otrzymane wyniki zamieszczono w tabeli 1.

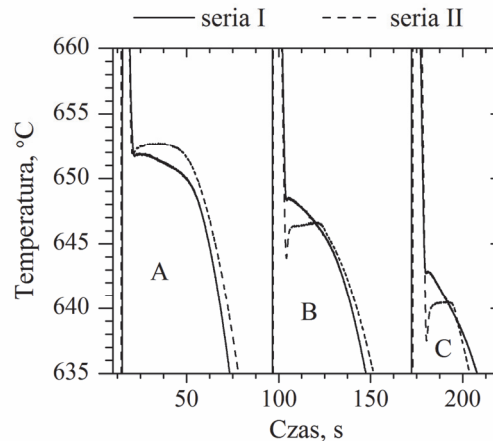
Tabela 1.
Wyniki analizy składu chemicznego badanych stopów

Seria	nr. wytopu	% mass pierwiastek				
		Si	Fe	Cu	Ti	Al
I	A	0,093	0,063	1,21	0,015	Reszta
	B	0,091	0,067	3,44	0,014	Reszta
	C	0,094	0,071	5,45	0,012	Reszta
II	A	0,178	0,058	1,20	0,029	Reszta
	B	0,112	0,070	3,43	0,027	Reszta
	C	0,078	0,068	5,42	0,027	Reszta

Próbki do badań metalograficznych zostały pobrane z miejsca pomiaru temperatury. Próbki pocięto, szlifowano, polerowano, a następnie trawiono elektrolitycznie używając elektrolitu (0,5 % wodnego roztworu HBF_4). Zgodnie z normą ASTM E407-07 zastosowano prąd o napięciu 30 V przez czas minimum 1 minuty. Badania metalograficzne przeprowadzono z użyciem mikroskopu optycznego Leica MEF4M oraz stereomikroskopu Leica MZ6 z wykorzystaniem światła spolaryzowanego. Na zdjęciach zglądów polerowanych przy powiększeniu 100x za pomocą automatycznego analizatora obrazu ImageJ 1.49h wyznaczono odległości pomiędzy dendrytami drugiego rzędu SDAS oraz udział powierzchniowy eutektyki E w strukturze. Natomiast na zglądach trawionych określono średnią średnicę ziarna d oraz liniową gęstość ziaren N_L oraz powierzchniową N_A . Liniową gęstość ziaren określono przy pomocy metody prostych skanujących.

3. Analiza uzyskanych wyników

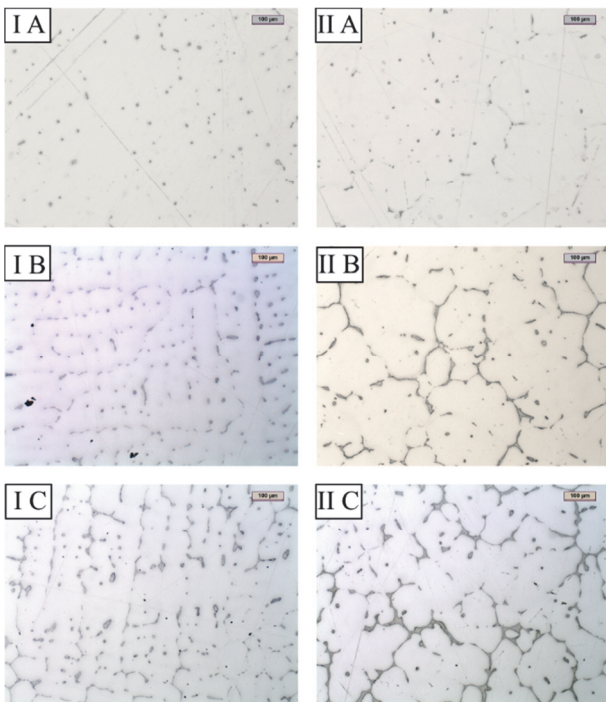
Na rysunku 1 przedstawiono wycinek krzywych krystalizacji i stygnięcia badanych stopów na początku procesu krystalizacji.



Rys. 1. Krzywe stygnięcia badanych stopów, seria I - wyjściowe oraz seria II stopy modyfikowane, odpowiednio 1,2 (A); 3,4 (B) oraz 5,4 (C) % mas. miedzi

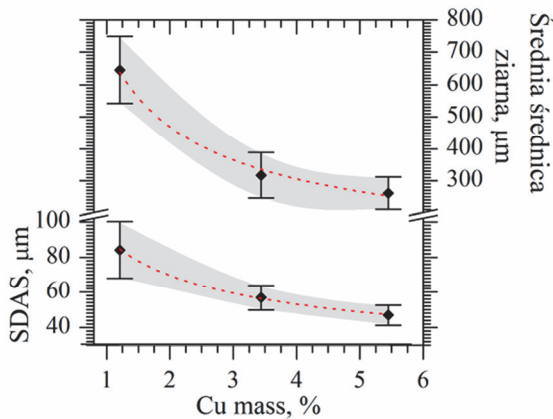
Na podstawie zarejestrowanych krzywych stygnięcia określono szybkość stygnięcia Q na początku procesu krystalizacji, która zmienia się w zakresie od 4,33 do 4,49 °C/s dla wszystkich badanych stopów. Zakres ten jest bardzo wąski więc można uznać, że warunki odprowadzania ciepła dla wszystkich odlewów były zbliżone. Czas krystalizacji stopów zwiększa się w miarę zwiększenia zawartości miedzi z wartości 141 do 214 s w badanym zakresie zawartości dodatku stopowego w przypadku serii I. W przypadku serii II czasy te są o ok. 10 s krótsze. W przypadku serii I warto zwrócić uwagę na wartość rekalescencji, która zwiększa się w zakresie od 0,925 °C do 3,059 °C ze wzrostem stężenia składnika stopowego, natomiast w serii II obserwuje się znacznie mniejsze wartości tego parametru, które z kolei zmniejsza się od 0,321 °C do 0,176 °C ze zwiększeniem stężenia miedzi w badanym zakresie.

Na rysunku 2 przedstawiono mikrostruktury stopów w stanie polerowanym na których wyznaczano udział powierzchniowy eutektyki w strukturze oraz wartości parametru SDAS.



Rys. 2. Mikrostruktury stopów wyjściowych (I) oraz modyfikowanych (II) zawierających odpowiednio 1,2 (A); 3,4 (B) oraz 5,4 (C) % mas. miedzi, pow. 100x

Dobrze rozwinięte gałęzie dendrytów w stopie niemodyfikowanym (seria I) pozwoliły na analizę parametru SDAS (rys. 3), z której wynika, że następuje jego zmniejszenie od 84 do 47 μm w miarę zwiększenia zawartości miedzi (z 1,21 do 5,45 %).



Rys. 3. Zależność parametru SDAS (seria I) oraz średniej średnicy ziarna pierwotnego d (seria II) od zawartości masowych miedzi w badanych stopach

Na rysunku 4 przedstawiono makrostruktury stopów serii I niemodyfikowanych przy powiększeniu 5x oraz makrostruktury stopów serii II modyfikowanych przy powiększeniu 20x. Badania metalograficzne wykazały transformację z ziaren kolumnowych (seria I) na równoosiowe (seria II) podczas krystalizacji

(egzogoniczna - endogoniczna) spowodowaną dodatkiem modyfikatora AlTi5B1.

W przypadku obu serii wytopów obserwuje się zwiększenie liniowej gęstości ziaren N_L ze wzrostem zawartości miedzi. W przypadku serii I zwiększenie wartości N_L determinuje zmniejszenie szerokości ziaren kolumnowych, natomiast w przypadku serii II jest to zmniejszenie średniej średnicy ziarna pierwotnego d od 639 do 253 μm wraz ze wzrostem zawartości miedzi (od 1,2 do 5,42 %), którą to zależność przedstawiono na rysunku 3.

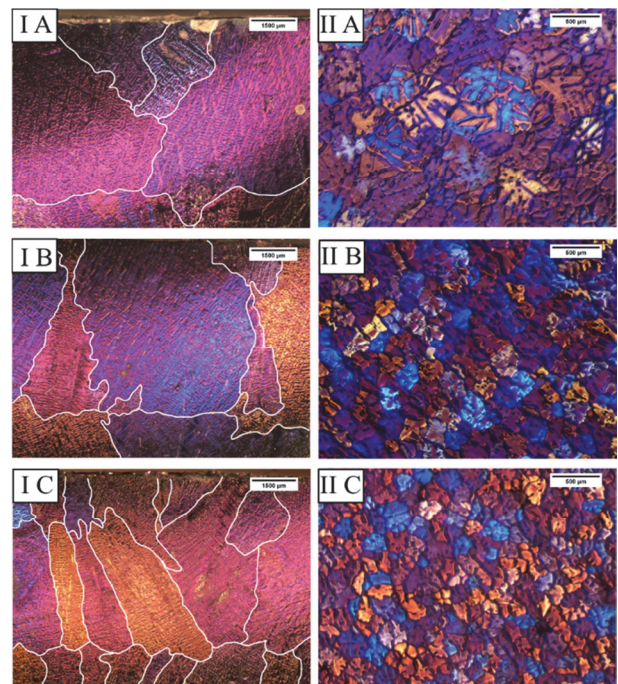
Najczęstszą przyczyną zmiany wartości parametru SDAS jest zmiana szybkości odprowadzania ciepła w przypadku np. zmiany grubości ścianki. W rozważanym przypadku warunki odprowadzania ciepła są takie same. Zmienia się natomiast stężenie głównego składnika stopowego, którego współczynnik rozdziału pomiędzy fazę stałą, a fazę ciekłą powoduje hamowanie wzrostu dendrytów. Podobny efekt wpływu stężenia składnika stopowego na wartość SDAS obserwuje się w stopach na bazie miedzi, gdzie zależność parametru SDAS od szybkości stygnięcia Q oraz od stężenia głównego składnika stopowego C są opisane za pomocą równań potęgowych ($\text{SDAS} = a \times C^b \times Q^d$) [15].

Otrzymane dane eksperymentalne przedstawione na rysunku 3 spełniają następujące równania:

$$\text{SDAS} = 91 \times C^{-0,387}, \quad (1)$$

$$d = 719 \times C^{-0,616}, \quad (2)$$

które mają bardzo wysoki współczynnik determinacji R^2 wynoszący odpowiednio 0,998 oraz 0,991.



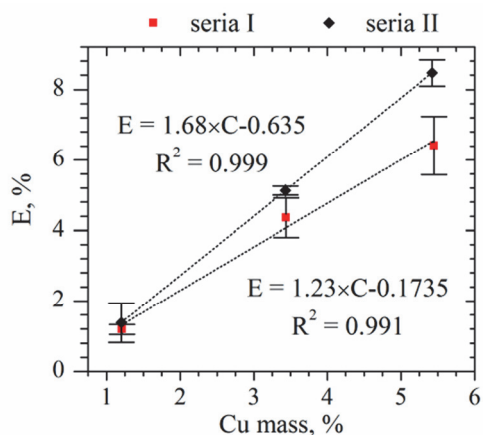
Rys. 4. Makrostruktury stopów wyjściowych (I), pow. 5x oraz modyfikowanych (II), pow. 20x zawierających odpowiednio 1,2 (A); 3,4 (B) oraz 5,4 (C) % mas. miedzi

Wyniki pomiarów stereologicznych zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2.
Wyniki pomiarów stereologicznych struktury badanych stopów

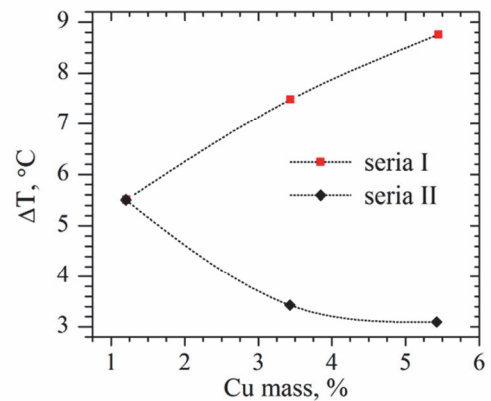
Seria	parametr	Nr. stopu		
		A	B	C
I	N_L , [1/cm]	2,7	4,5	7,6
	E, [%]	$1,19 \pm 0,14$	$4,36 \pm 0,56$	$6,41 \pm 0,83$
	N_L , [1/cm]	25,8	43,4	58,4
II	d, [μm]	645 ± 104	317 ± 71	261 ± 50
	E, [%]	$1,38 \pm 0,56$	$5,13 \pm 0,13$	$8,47 \pm 0,37$

Na rysunku 5 przedstawiono zależność udziału powierzchniowego eutektyki od zawartości masowych miedzi w badanych stopach. Z analizy wynika, że w obu seriach są to zależności liniowe. W przypadku mniejszej zawartości miedzi (ok. 1,2 %) udziały eutektyki są zbliżone w obu seriach. Warto wspomnieć, że w przypadku serii II modyfikowanej udziały powierzchniowe eutektyki w mikrostrukturze są zazwyczaj nieco większe niż w przypadku serii I. W miarę zwiększania się zawartości składnika stopowego widoczna jest większa rozbieżność w uzyskanych wynikach.



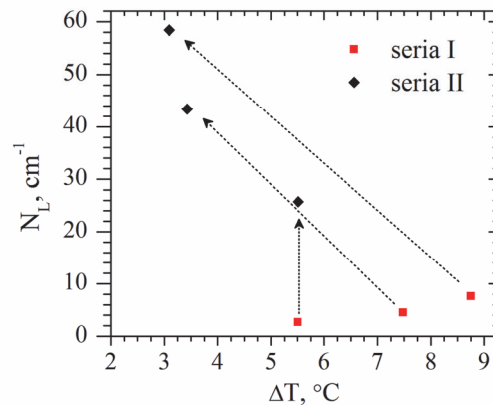
Rys. 5. Zależność udziału powierzchniowego eutektyki od zawartości masowych miedzi w badanych stopach

Rysunek 6 ilustruje zależność maksymalnego stopnia przechłodzenia od zawartości masowych miedzi w badanych stopach. W przypadku serii I niemodyfikowanej maksymalny stopień przechłodzenia zwiększa się ze wzrostem zawartości masowych miedzi. Natomiast w przypadku serii II modyfikowanej zaprawą AlTi5B1 maksymalny stopień przechłodzenia ma tendencję odwrotną.



Rys. 6. Zależność maksymalnego stopnia przechłodzenia od zawartości masowych miedzi w badanych stopach

Na rysunku 7 przedstawiono zależność liniowej gęstości ziaren pierwotnych od maksymalnego stopnia przechłodzenia. W przypadku serii I stopów liniowa gęstość ziaren pierwotnych wzrasta w miarę zwiększania się maksymalnego stopnia przechłodzenia. Odwrotną tendencję obserwujemy w serii II modyfikowanej. Warto wspomnieć, że porównując stopy wyjściowy z modyfikowanym o tym samym stężeniu składnika stopowego (strzałki na wykresie 7 wskazują kierunek zmian maksymalnego stopnia przechłodzenia w przypadku modyfikacji) zazwyczaj obserwuje się zmniejszenie stopnia przechłodzenia oraz zwiększenie gęstości ziaren. Ta zmiana jest tym większa, im większa jest zawartość miedzi w aluminium.



Rys. 7. Zależność liniowej gęstości ziaren pierwotnych od maksymalnego stopnia przechłodzenia

4. Wnioski

Z przeprowadzonych badań wynika, że zwiększenie stężenia masowego miedzi w stopach aluminium w przypadku krystalizacji egzogenicznej powoduje zmniejszenie parametru struktury SDAS i można go opisać zależnością potęgową (1) z bardzo wysokim współczynnikiem determinacji R^2 .

W przypadku przeprowadzenia zabiegu modyfikowania zaprawą AlTi5B1 obserwuje się transformację z ziaren kolumnowych (dendrytów) na równoosiowe (krystalizacja egzogeniczna – endogeniczna), które charakteryzują się słabo rozwiniętymi gałęziami drugiego rzędu. Pomimo przeprowadzenia zabiegu modyfikowania wykazano zależność pomiędzy wielkością ziarna, a stężeniem głównego dodatku stopowego, którą można opisać za pomocą równania (2).

W obu badanych seriach wyjściowej jak i modyfikowanej obserwuje się zwiększenie liniowej gęstości ziaren pierwotnych $\alpha(\text{Al})$ ze wzrostem stężenia głównego dodatku stopowego.

W przypadku serii I wyjściowej obserwuje się zwiększenie maksymalnego stopnia przechłodzenia w miarę wzrostu stężenia głównego dodatku stopowego, natomiast w przypadku serii II modyfikowanej obserwuje się tendencję odwrotną. Zależności te można zinterpretować następująco: miedź w aluminium podczas krystalizacji jest segregowana do fazy ciekłej. Im jest większe jej stężenie tym szybciej ciecz osiąga skład eutektyczny i krystalizuje jako eutektyka. W momencie, kiedy ciecz osiąga skład eutektyczny kończy się krystalizacja ziarna pierwotnego i dlatego obserwuje się zmniejszenie ziaren dendrytów ze wzrostem zawartości dodatku stopowego. Rozdział składnika stopowego (segregacja) jest procesem powolnym i powoduje zmniejszenie szybkości wzrostu ziaren pierwotnych (dendrytów) dlatego w przypadku serii wyjściowej obserwuje się zmniejszenie parametru SDAS. W przypadku braku podkładek do zarodkowania ich rolę przejmuje granica rozdziału metal-forma. W przypadku serii modyfikowanej pomimo wprowadzenia podkładek do zarodkowania za pomocą zaprawy AlTi5B1 obserwuje się podobny efekt rozdrobnienia ziarna pierwotnego głównym dodatkiem stopowym. Powodem tego jest zmniejszenie maksymalnego stopnia przechłodzenia, które jest związane z krytycznym wymiarem zarodka krystalizacji, które z kolei zależy od napięcia fazowego na granicy ciecz-zarodek. Im mniejsze jest to napięcie powierzchniowe, tym mniejsze przechłodzenie jest wymagane do zapoczątkowania procesu krystalizacji.

Miedź w aluminium działa w dwojaki sposób. Zmniejsza szybkość wzrostu ziarna poprzez segregację oraz zmienia napięcie powierzchniowe na granicy ciecz-zarodek.

Rozdrobnienie ziarna pierwotnego wpływa także na rozmieszczenie oraz udział powierzchniowy eutektyki w badanym stopie. Oczywiście jest, że zwiększenie stężenia dodatku stopowego będzie zwiększać udział eutektyki w strukturze jednak warto zwrócić uwagę na jej równomierne rozmieszczenie w serii modyfikowanej w stosunku do stopu wyjściowego jak i nieznaczne zwiększenie jest udziału powierzchniowego po modyfikacji stopu.

Podziękowania

Wykonana praca była finansowana w ramach doktoranckiego grantu dziekańskiego AGH nr 15.11.170.544 realizowanego na Wydziale Odlewnictwa pt. „Wpływ miedzi na strukturę pierwotną i przemianę eutektyczną w stanie wyjściowym i modyfikowanym stopów Al-Cu”, realizowanego w ramach pracy doktorskiej mgr inż. Gabrieli Sikory.

Literatura

- [1] Kurz, W., Fisher, D. J. (1989). *Fundamentals of solidification*. (3rd rev. ed.). Aedermannsdorf - Switzerland: Trans Tech, Publ.
- [2] Szajnar, J. (2002). Copper distribution in columnar crystals of casts executed in magnetic field, *Archives of Foundry* 2(6), 213-218 (In Polish).
- [3] Pietrowki, S. (2011). Crystallisation and microstructure of low-silicon silumins with alloy additions, *Archives Of Foundry Engineering* 11(3), 133-124.
- [4] Birol, Y. (2013). Effect of solute Si and Cu on grain size of aluminum alloys, *International Journal of cast metals research* 26(1), 22-26.
- [5] Apelian, D., Sigworth, G. K., Whaler, K. R. (1984). Assessment of grain refinement and modification of Al-Si foundry alloys by thermal analysis, *AFS Trans.* 92, 297-307.
- [6] McCartney, D. G. (1989). Grain refining of aluminum and its alloys using inoculants, *Int. Mater. Rev.* 34, 247-260.
- [7] Grosselle, F., Timelli, G., Bonollo, F., Tiziani, A. & Della Corte, E. (2009). Correlation between microstructure and mechanical properties of Al-Si cast alloy, *Metallurgia Italiana* 101(6), 25-32.
- [8] Hajkowski, M. (2003). Forecasting of mechanical properties of the castings made of hypoeutectic silumins, *Archives of Foundry* 3(9), 162-173 (In Polish).
- [9] Mondolfo, L.F. (1993). Proc. 'Grain refinement in castings and welds', (ed. G. J. Abbaschian and S. A. David), Warrendale, PA TMS.
- [10] Romankiewicz, F., Romankiewicz, R. (2004). Modification of aluminum with AlTi5C0,1, *Archives of Foundry* 4(12), 189-196.
- [11] Romankiewicz, F. (2001). Modification of aluminium with AlTi6, *Archives of Foundry* 1(12), 159-162 (In Polish).
- [12] Fraś, E. (1992). *Crystallization of metals*, Warsaw: WNT PWN (in Polish).
- [13] Fraś, E., Wienczek, K., Górny, M., Lopez, H. F., and Olejnik, E. (2013). Equiaxed Grain Count in Aluminum Alloy Castings: Theoretical Background and Experimental Verification, *Metall. Mater. Trans. A.* 44, 5788-5795.
- [14] Górny, M., Sikora, G. (2014). Effect of Titanium Addition and Cooling Rate on Primary $\alpha(\text{Al})$ Grains and Tensile Properties of Al-Cu Alloy, *Journal of Materials Engineering and Performance* 24(3), 1150-1156.
- [15] Davis, J. R. (2001). *Copper and Copper Alloys*. Ohio: ASM International, Materials Park.

Influence of Copper on the Primary Structure and Eutectic Transformation in Al-Cu Alloys

Abstract

This paper investigated influence of copper content on the primary structure and eutectic transformation in Al-Cu alloys in base and modified states. In this aim two series of alloys was performed: first based and second modified with AlTi5B1 master alloy in amount of 0,2% mass percent. In case of first alloys series it was observed the exogenous crystallization with well expanded second dendrite arm spacing SDAS. The metallographic examinations was shown decrease width of columnar grains with amount of copper. In modified series was observed a transformation from columnar to equiaxed grains during solidification (exogenous - endogenous) process. In this case grains does not have well expanded second arm spacing as well as first series. It has been shown influence of copper on increase grains density and decrease their average diameter.

Well expanded second dendrite arm spacing in based series let us to analyze it. There was found the dependency SDAS parameter which concentration of copper in investigated alloys. The thermal analysis also was performed. The thermocouples type S (Pt-PtRh10) was used to determination maximum supercooling and recalescence at the beginning of solidification process. The thermal analysis revealed that the maximum supercooling and recalescence are in strong dependency from copper concentration in aluminium alloy and also grain refinement. The relationship of combining the number of primary grains with the maximum supercooling was shown ($\Delta T_m = T_e - T_{min}$, where T_e - equilibrium solidification temperature (liquidus), T_{min} - minimum temperature at the beginning of the solidification of α (Al) phase. The analysis included also determined influence of copper content on surface fraction of eutectic ($\alpha(\text{Al})+\text{Al}_2\text{Cu}$) in structure investigated alloys.