

**KINETYKA ROZPADU STRUKTURY AUSFERRYTYCZNEJ
MIEDZIOWO-NIKLOWEGO ŻELIWA ADI****KINETICS OF THE DECOMPOSITION OF AUSFERRITIC STRUCTURE
IN COPPER-NICKEL ADI**

Andrzej Gazda

Instytut Odlewnictwa, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków

Streszczenie

Do wyznaczenia kinetyki rozpadu ausferrytu w miedziowo-niklowym żeliwie ADI zastosowano model kinetyczny Johnsona-Mehla-Avramiego (JMA), przystosowany do badań prowadzonych w warunkach nieizotermicznych. Wykorzystując program Netzsch Thermokinetics 3 oraz metodę regresji liniowej dopasowano dane eksperymentalne uzyskane metodą różniczkowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Uzyskane wartości energii aktywacji są większe od energii aktywacji dyfuzji węgla w austenicie i mieszczą się w przedziale 150–240 kJ/mol w zależności od temperatury przemiany izotermicznej, wykazując dobrą zgodność z danymi literaturowymi. W badanych stopach, wpływ miedzi i niklu na kinetykę nie jest znaczny, lecz ze wzrostem zawartości niklu przy niskiej koncentracji miedzi w stopie, rośnie energia aktywacji rozpadu termicznego ausferrytu, co świadczy o wzroście jego stabilności. Z punktu widzenia wpływu pierwiastków stopowych na stabilność termiczną ausferrytu zawartość 0,5% wag. Cu i 1,5% wag. Ni w składzie miedziowo-niklowego żeliwa ADI wydaje się optymalna. Uzyskane wyniki prowadzą również do wniosku, że równoczesne powiększanie zawartości Cu i Ni w żeliwie miedziowo-niklowym nie jest celowe.

Słowa kluczowe: ADI, DSC, kinetyka, równanie kinetyczne JMA,

Abstract

To determine the kinetics of ausferrite decomposition in copper-nickel ADI, a kinetic model of Johnson-Mehl-Avrami (JMA), designed for the investigations under non-isothermal conditions, was used. Applying the Netzsch Thermokinetics 3 programme and the method of linear regression, the experimental data obtained by differential scanning calorimetry (DSC) were fitted. The obtained activation energy values were higher than the activation energy of carbon diffusion in austenite and were comprised in the range of 150–240 kJ/mole, depending on the temperature of isothermal transformation, thus showing good agreement with the literature data. In the examined alloys, the influence of copper and nickel on the kinetics is not significant, but with increasing nickel content at low concentrations of copper, the activation energy of the thermal decomposition of ausferrite increases, which indicates an increase in its stability. In terms of the alloying elements impact on the thermal stability of ausferrite, the composition of copper-nickel ADI equal to 0.5 wt. % Cu and 1.5 wt. % Ni seems to be optimal. The obtained results also lead to the conclusion that the simultaneous increase of Cu and Ni content in the copper-nickel cast iron is not intentional.

Key words: ADI, DSC, kinetics, kinetic equation JMA, ADI, DSC

Wstęp

Żeliwo sferoidalne poddane hartowaniu z przemianą izotermiczną (*ADI - Austempered Ductile Iron*) charakteryzuje się korzystnymi właściwościami wytrzymałościowymi i plastycznymi, a obecność w strukturze grafitu kulkowego zapewnia dobrą zdolność tłumienia drgań, skrawalność, odporność na ścieranie i korzystny stosunek wytrzymałości do masy.

Mikrostruktura żeliwa ADI składa się z grafitu kulkowego oraz osnowy ausferrytycznej, będącej mieszaniną ferrytu iglastego i austenitu nasyconego węglem.

W złożonej przemianie prowadzącej do powstania struktury ausferrytycznej, austenit $\gamma(C_0)$ rozkłada się na ferryt iglasty α i austenit $\gamma_s(C)$, który w miarę zachodzenia przemiany wzbogaca się w węgiel aż do zahamowania procesu powstawania ferrytu. Rośnie stabilność nasyconego węglem austenitu względem powstawania martenzytu podczas ochłodzenia do temperatury otoczenia. Po określonym czasie przemiany następuje rozkład austenitu wzbogaconego w węgiel na ferryt i fazy węglkowe.

Przemianę izotermiczną tworzenia ADI można symbolicznie zapisać w postaci sukcesywnie zachodzących procesów (etapów):

1. $\gamma(C_0) \rightarrow \alpha + \gamma_s(C)$
2. okres stabilności struktury $\alpha + \gamma_s(C)$
3. $\gamma_s(C) \rightarrow \alpha + Fe_3C$ (lub ϵ)

Koniec 1. etapu odpowiada powstaniu struktury ausferrytycznej z maksymalną ilością ferrytu i austenitu o maksymalnej zawartości węgla. Początek 3. stadium odpowiada rozpoczęciu procesów wydzielania węglków z austenitu. Etap 2. to okres stabilności struktury ausferrytycznej i nosi on nazwę „okna procesu” obróbki cieplnej [1].

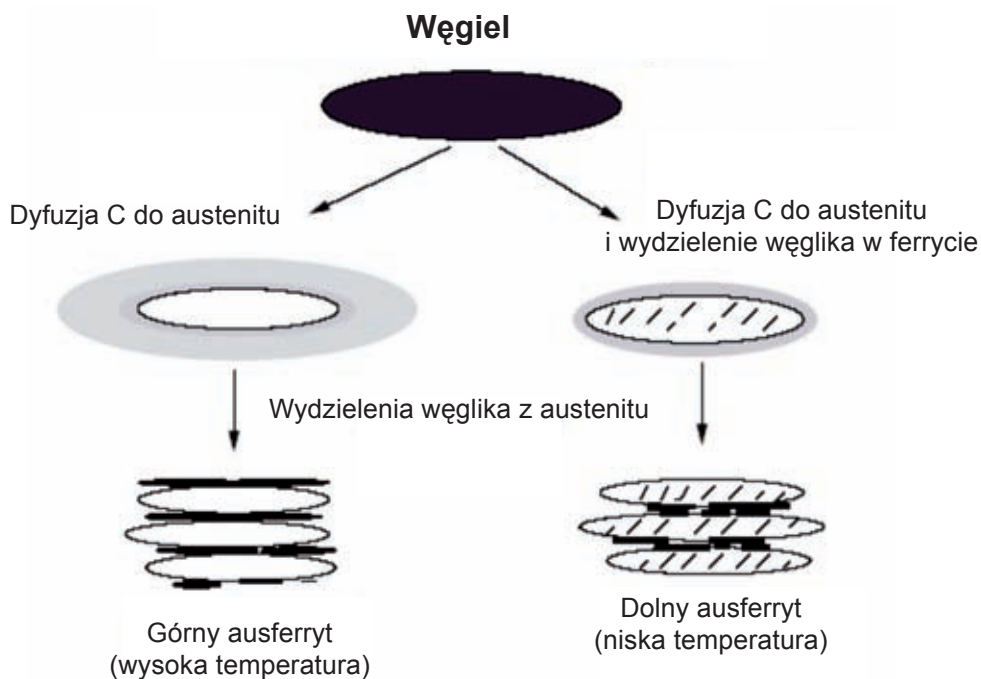
Podstawowymi parametrami obróbki cieplnej są temperatura i czas austenitizacji oraz temperatura i czas przemiany izotermicznej (T_{pi} , t_{pi}). Temperatura przemiany izotermicznej wpływa na mikrostrukturę oraz na kinetykę przemiany ausferrytycznej. Z obniżeniem temperatury (dolny ausferyt) zmniejszeniu ulegają rozmiary płytek ferrytu iglastego, co powoduje wzrost wytrzymałości i twardości. W niskiej temperaturze przemiany izotermicznej - ze względu na zmniejszenie współczynnika dyfuzji węgla w austenicie - austenit nie może przyjmować wypieranego z rosnącego ferrytu węgla, co powoduje wydzielanie węglków również w 1. stadium przemiany. Ilustruje to rysunek 1. Z tego samego powodu rozpad austenitu na ferryt i węgliki w 2. stadium przemiany przebiega z mniejszą prędkością.

Problematyka poświęcona właściwościom mechanicznym i użytkowym ADI oraz ich zależnością od składu chemicznego, struktury żeliwa sferoidalnego w stanie lanym (morfologii grafitu) i doboru parametrów obróbki cieplnej została szeroko opisana w literaturze, np. [2–5].

Na mechanizm i kinetykę przemiany izotermicznej mają wpływ podstawowe pierwiastki stopowe Ni, Cu, Mo, Mn, ich segregacja oraz procesy wydzielania węglków [6–8].

Krzem sprzyja powstawaniu grafitu, zmniejsza rozpuszczalność węgla w austenicie, podwyższa temperaturę przemiany eutektoidalnej i zapobiega formowaniu węglków. Podstawowym celem dodawania pierwiastków stopowych do żeliwa ADI jest polepszenie hartowności osnowy. Ich wpływ na właściwości mechaniczne, które w żeliwie ADI są kształtowane przede wszystkim w procesie hartowania z przemianą izotermiczną, jest ograniczony. Podczas krzepnięcia, pierwiastki stopowe segregują między fazy stałą

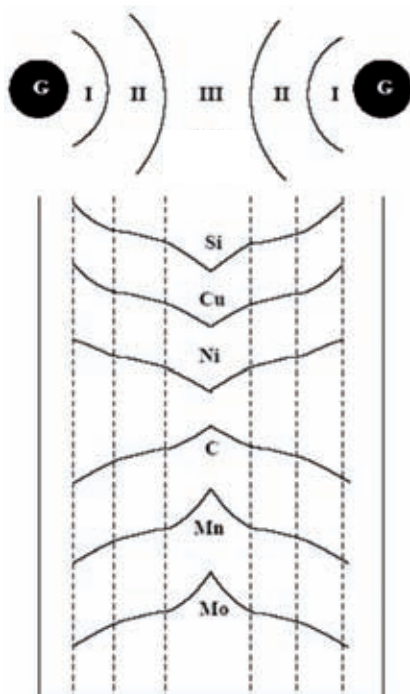
i ciekłą. Rozkład pierwiastków stopowych i ich stężeń jest związany z geometrią komórki eutektycznej. Obszary austenitu w pobliżu wydzielen grafitu są wzbogacone w Ni, Cu i Si, a obszary na granicach kolonii eutektycznych charakteryzują się podwyższoną zawartością Mn i Mo (rys. 2).



Rys. 1. Mechanizm powstawania ausferrytu w wysokiej i niskiej temperaturze przemiany izotermicznej [9]

Fig. 1. Mechanism of ausferrite formation at high and low temperatures of isothermal transformation [9]

Ponieważ przemiana ausferrytyczna rozpoczyna się w pobliżu wydzielen węgla (obniżona zawartość węgla w austenicie), a w obszarach międzidendrytycznych (o podwyższonej zawartości węgla) inicjowana jest później, mogą pojawić się w strukturze stopu dwa rodzaje austenitu – wchodzący w skład ausferrytu (podwyższona zawartość Ni, Si) i niskowęglowy, niestabilny, skłonny do utworzenia martenzytu po ochłodzeniu do temperatury otoczenia.



Rys. 2. Segregacja pierwiastków stopowych pomiędzy sąsiednimi kulkami grafitu [9]

Fig. 2. Segregation of alloying elements between the neighbouring spheroids of graphite [9]

Mangan wpływa znacząco na hartowność żeliwa, ponieważ w czasie krzepnięcia segreguje na granicy kolonii eutektycznych, gdzie tworzy węgliki, jego zawartość nie powinna przekroczyć 0,3% wag. Z podobnych względów zawartość molibdenu ogranicza się do 0,2% wag. Nikiel i miedź zwiększają hartowność i plastyczność w temperaturze przemiany izotermicznej poniżej 350°C.

Ważnym zagadnieniem jest optymalizacja zawartości węgla w austenicie w zależności od temperatury i czasu austenizacji oraz temperatury i czasu przemiany izotermicznej, gdyż udział objętościowy tej fazy oraz zawartość w niej węgla są ściśle skorelowane z mikrostrukturą, a zatem również z właściwościami wytrzymałościowymi.

Rozpoczęcie procesu rozkładu austenitu wysokowęglowego na ferryt i węgliki określa trwałość ausferrytu. Do badania tego procesu stosuje się z powodzeniem metody analizy termicznej, w tym różnicową kalorymetrię skaningową DSC [10–14]. Są to badania struktury, polegające na kontrolowanym nagrzewaniu materiału o określonym składzie fazowym i rejestracji efektów kalorymetrycznych, związanych z rozpadem faz obecnych w strukturze stopów. Wnioskowanie odbywa się zatem na podstawie badania przemian odwrotnych a punktem wyjścia jest struktura po obróbce (lub jej etapie), która w trakcie pomiaru ulega dekompozycji.

W niniejszej pracy strukturę wyjściową do badań DSC stanowi materiał poddany uprzednio obróbce ADI. Występujące na krzywych DSC, w zakresie temperatury

400–650°C, egzotermiczne efekty cieplne są powszechnie identyfikowane [10–14] jako efekty dekompozycji struktury ausferrytycznej, czyli zachodzenia przemian charakteryzujących 3. stadium przemiany izotermicznej wraz z utratą koherencji Fe_3C , relaksacją naprężeń oraz koagulacją faz finalnych [15].

Stabilność ausferrytu przy nagrzewaniu zależy od warunków w jakich zaszła przemiana izotermiczna oraz w sposób oczywisty od szybkości prowadzenia tego procesu (przemiany dyfuzyjne), co stwarza możliwości analizy kinetyki w warunkach nieizotermicznych.

Materiał do badań

Wykonano wytypy miedziowo-niklowego żeliwa sferoidalnego o średniej zawartości krzemu równej ok. 2,5 wag.% i zmieniającej się zawartości niklu dla dwóch poziomów koncentracji miedzi. Tabela 1 zawiera skład chemiczny wyjściowego żeliwa sferoidalnego.

Tabela 1. Skład chemiczny wyjściowego żeliwa sferoidalnego, % wag.

Table 1. Chemical composition of base ductile iron, wt. %

Nr stopu	C	Si	Mn	Mg	Cu	Ni
1	3,40	2,45	0,28	0,05	0,51	1,02
2	3,48	2,35	0,25	0,07	0,57	1,52
3	3,45	2,60	0,18	0,07	0,52	1,95
4	3,40	2,60	0,26	0,05	1,00	1,04
5	3,50	2,55	0,25	0,05	1,03	1,50
6	3,60	2,60	0,35	0,06	0,98	1,90

Próbki ADI przeznaczone do dalszych badań zostały przygotowane w kalorymetrze izotermicznym - pozwalającym na wytworzenie w skali laboratoryjnej próbek żeliwa ADI wraz z rejestracją efektów cieplnych związanych z przemianami fazowymi, zachodzącymi podczas hartowania z przemianą izotermiczną - opisanymi szczegółowo w pracy [16].

Temperatura końca przemiany eutektoidalnej, wyznaczona metodą dylatometryczną mieści się w zakresie 870–880°C, co pozwoliło na wybór temperatury austenitzowania $T_A = 900^\circ\text{C}$ dla wszystkich badanych stopów żeliwa sferoidalnego. Korzystając z danych literaturowych i doświadczeń własnych, przyjęto czas austenitzacji $t_A = 30$ min.

Dla każdego badanego stopu wytworzono w kalorymetrze izotermicznym dwa komplety próbek, scharakteryzowanych przez wybrane parametry obróbki: $T_{pi} = 270^\circ\text{C}$; $t_{pi} = 120$ min oraz $T_{pi} = 390^\circ\text{C}$; $t_{pi} = 45$ min.

Uzyskane w kalorymetrze izotermicznym próbki, niewymagające żadnej dalszej obróbki mechanicznej, poddawano nagrzewaniu w różnicowym kalorymetrze skaningowym Netzsch DSC 404C. Pomiary przeprowadzono w atmosferze ochronnej argonu dla trzech szybkości nagrzewania - 3, 10 i 25 K/min, rejestrując efekty egzotermiczne (piki) rozpadu ausferrytu w tych warunkach. Uzyskane dla zakresu rozpadu ausferrytu krzywe DSC stanowiły materiał wyjściowy do analizy kinetyki w warunkach nieizotermicznych.

Kinetyka dekompozycji ausferrytu w warunkach nieizotermicznych

Przemiany fazowe zachodzące w warunkach izotermicznych mogą być opisane przez równanie Johnsona-Mehla-Avramiego (JMA) za pomocą równania

$$x = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (1)$$

lub w postaci logarytmicznej:

$$\ln(-\ln(1-x)) = \ln K + n \ln t$$

gdzie: $x \in (0, 1)$ oznacza stopień zajścia przemiany, n - rząd reakcji, K - wielkość związaną ze stałą szybkości reakcji $k(T)$, opisaną przez równanie Arrheniusa:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

gdzie: A - czynnik przedeksponencjalny, E - energia aktywacji, R - stała gazowa.

Ogólnie, równanie kinetyki ma postać równania o rozdzielonych zmiennych:

$$\frac{dx}{dt} = \beta \frac{dx}{dT} = f(x)k(T) \quad (2)$$

gdzie $\beta = \frac{dT}{dt}$ jest szybkością nagrzewania lub w formie całkowitej:

$$\int k(T) dt = \int g(x) dx = G(x) \quad (3)$$

gdzie $g(x) = f(x)^{-1}$ a funkcja $f(x)$ opisuje model przemiany fazowej.

Zróżniczkowanie równania (1) (eliminacja czasu) i porównanie z równaniem (2) daje wyrażenie:

$$\frac{dx}{dt} = (1-x) \left[-\ln(1-x) \right]^{\frac{n-1}{n}} nK^{\frac{1}{n}}$$

gdzie szybkość reakcji $k = nK^{\frac{1}{n}}$, a model kinetyczny (tutaj JMA) ma postać:

$$f(x) = (1-x) \left[-\ln(1-x) \right]^{\frac{n-1}{n}} \quad (4)$$

Istnieje wiele modeli kinetycznych scharakteryzowanych przez postać funkcji $f(x)$, opisujących procesy kontrolujące (najwolniej przebiegające) zachodzące przemiany fazowe.

W związku z rozwojem dynamicznych metod badania przemian fazowych, takich jak DSC, DTA czy TG włożono duży wysiłek w opracowanie równań kinetyki mających zastosowanie w warunkach nieizotermicznego, kontrolowanego nagrzewania. Wynika to z zachęcającej, lecz pozornej łatwości monitorowania rozwoju przemian. Należy pamiętać, że cały formalizm został opracowany dla reakcji chemicznych (termicznego rozpadu substancji stałych) w warunkach izotermicznych i jego automatyczne przeniesienie na przemiany fazowe zachodzące anizotermicznie w stopach metali wymaga ostrożności. Problem stanowi kwestia zależności od temperatury zarówno szybkości zarodkowania, jak i szybkości wzrostu. Generalnie, zastosowanie formalizmu kinetyki opracowanego dla warunków nieizotermicznych zalecane jest jedynie dla przemian izokinetycznych, dla których szybkość zarodkowania jest równa zero (wysycenie miejsc zarodkowania). W takim przypadku przemiana fazowa spełnia prawo addytywności, tzn. szybkość przemiany zależy wyłącznie od stanu systemu (x, T).

Z równania (2) wynikają znane i uproszczone rozwiązania typu równania Kissingera

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = -\frac{E}{RT} + const$$

gdzie $T=T_{max}$ dla której $\frac{dx}{dT}=0$

W tym przypadku, mierząc temperaturę maksimum pików na krzywych DSC, zarejestrowanych dla różnych szybkości nagrzewania, można wyznaczyć energię aktywacji badanego procesu.

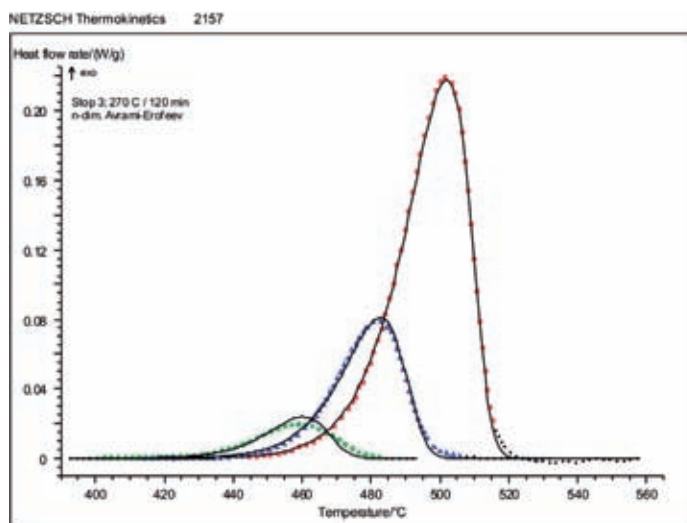
Przy założeniu izokinetyczności przemiany, wykorzystując równania (2) i (3) można doprowadzić do przybliżonych numerycznych rozwiązań równań, szczególnie prostych, gdy przyjmuje się formalizm kinetyczny tzw. „model-free”, opierający się na analizie nieizotermicznych pomiarów dla dyskretnych wartości stałego stopnia zajęcia przemiany (izokonwersja). Są to rozwiązania niezależne od fizycznego modelu przemiany i noszą nazwy formalizmu Ozawy-Flynn-Walla (równanie całkowite) lub Friedmana (równanie różniczkowe). Niezależnie od podejścia, energię aktywacji określa się na podstawie nachylenia linii izokonwersji (linii o stałym stopniu zajęcia przemiany) [17].

Metoda DSC, dzięki możliwości analize kształtu pików, pozwala na określenie parametrów niezbędnych do zastosowania wybranej formy równania kinetycznego, tzn. czasu, temperatury a przede wszystkim stopnia zajęcia przemiany (konwersji).

Stopień zajęcia przemiany określa się w DSC jako stosunek częściowej powierzchni pików w określonej temperaturze do pola powierzchni całkowitej pików DSC pozwala na łatwą zmianę warunków aktywacji procesów (przemian) fazowych oraz posiada tę poważną zaletę, że wielkości termodynamiczne (C_p , ΔH) oraz kinetyczne (E , n) są mierzone w identycznych warunkach i na tej samej próbce materiału.

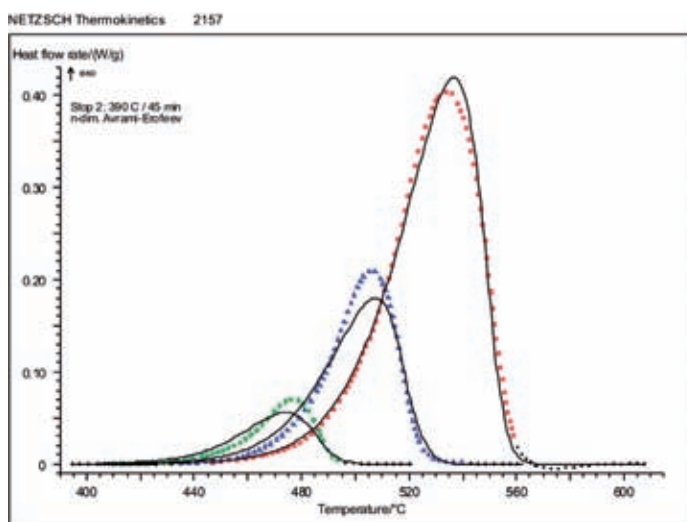
W niniejszej pracy do wyznaczenia parametrów kinetycznych zastosowano jedną z technik kinetyki nieizotermicznej - metodę polegającą na założeniu modelu kinetycznego (Johnsona-Mehla-Avramiego); równanie (4) i dopasowaniu jego parametrów metodą regresji liniowej do eksperymentalnych danych $\frac{dx}{dt}$, $x(t)$ dla kilku pomiarów powtórzonych z różnymi szybkościami nagrzewania, wykorzystując program Netzsch Thermokinetics 3 dostarczony przez producenta kalorymetru skaningowego DSC 404C.

Rysunki 3 i 4 przedstawiają przykłady dopasowanie modelu JMA dla badanych stopów.



Rys. 3. Dopasowanie modelu JMA dla stopu 3 po obróbce ADI w temperaturze 270°C przez 120 min

Fig. 3. Fitting of JMA model for alloy no. 3 after ADI treatment at 270°C for 120 min



Rys. 4. Dopasowanie modelu JMA dla stopu 2 po obróbce ADI w temperaturze 390°C przez 45 min

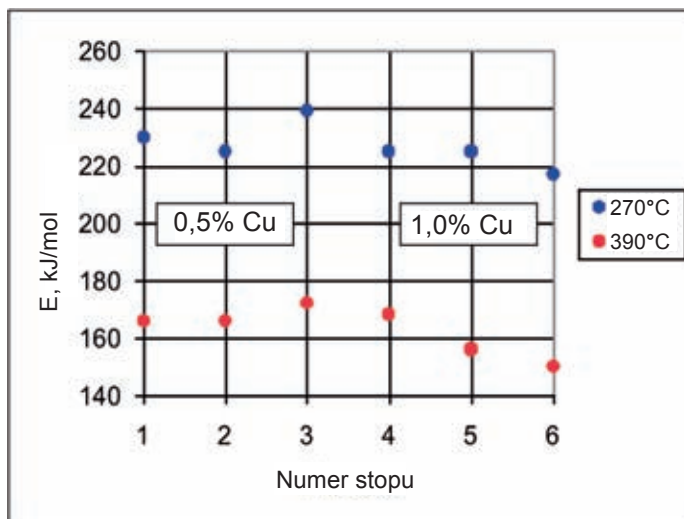
Fig. 4. Fitting of JMA model for alloy no. 2 after ADI treatment at 390°C for 45 min

W tabeli 2 przedstawiono obliczone na podstawie modelu standardowe parametry kinetyczne: czynnik preekspozycyjny A, energię aktywacji E oraz wykładnik n, a na rysunku 5 - wartości energii aktywacji rozpadu struktury ausferytycznej stopów po optymalnej obróbce ADI.

Tabela 2. Parametry kinetyczne rozpadu struktury ausferytycznej

Table 2. Kinetic parameters of the decomposition of ausferritic structure

Stop	T_{pi} , °C	A, s ⁻¹	E, kJ/mol	n
1	270	13.95	230	1.88
	390	8.94	166	1.91
2	270	13.53	225	2.10
	390	8.87	166	1.94
3	270	14.48	239	2.04
	390	9.23	172	1.91
4	270	13.43	225	2.30
	390	8.91	168	2.04
5	270	13.42	225	2.26
	390	7.64	156	1.98
6	270	12.72	217	2.36
	390	7.93	150	2.09



Rys. 5. Wartości energii aktywacji rozpadu struktury ausferytycznej stopów po optymalnej obróbce ADI w temperaturze 270°C i 390°C

Fig. 5. The values of activation energy of the decomposition of ausferritic structure in alloys after optimum ADI treatment at 270°C and 390°C

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

1. Obliczone wartości energii aktywacji E są większe od energii aktywacji dyfuzji węgla w austenicie równej ok. 130 kJ/mol i mieszczą się przedziale 150–240 kJ/mol, wykazując dobrą zgodność z danymi cytowanymi w literaturze [18, 19]. Wartości współczynnika $n \approx 2$ świadczą o zarodkowaniu na powierzchni faz.
2. Niższe wartości, zbliżone do energii aktywacji dyfuzji C, uzyskano dla wyższej temperatury przemiany izotermicznej, co świadczy o mniejszej stabilności termicznej ausferrytu uzyskanego w temperaturze $T_{pi} = 390^\circ\text{C}$.
3. Większe wartości energii aktywacji, które odpowiadają raczej energii aktywacji samodyfuzji żelaza, świadczą o dużej barierze energetycznej występującej w procesie dekompozycji struktury ausferrytycznej i stabilności tej metastabilnej mieszaniny faz otrzymanej w temperaturze $T_{pi} = 270^\circ\text{C}$.
4. Wpływ pierwiastków stopowych na kinetykę nie jest znaczny, lecz można zauważyć wyraźne obniżanie wartości energii aktywacji (mniejszą stabilność struktury) wraz ze wzrostem zawartości niklu dla stopów o wyższym poziomie zawartości miedzi (1%).
5. Można zaobserwować wzrost energii aktywacji (większa stabilność struktury) wraz ze wzrostem zawartości niklu dla niskiego poziomu zawartości miedzi (0,5%). Z punktu widzenia wpływu pierwiastków stopowych na stabilność termiczną ausferrytu skład żeliwa miedziowo-niklowego 0,5% Cu, 1,5% Ni wydaje się optymalny.
6. Równoczesne podwyższanie zawartości Cu i Ni w żeliwie sferoidalnym nie jest celowe z punktu widzenia stabilności termicznej ausferrytu.

Podziękowanie

Prezentowaną pracę wykonano w ramach realizacji finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego projektu badawczego Nr 4 TO8B 031 pt.: „Badanie stabilizacji termicznej i optymalizacja parametrów obróbki cieplnej miedziowo-niklowego żeliwa ADI metodami dynamicznej analizy termicznej”.

Literatura

1. Bayati H., Elliott R.: The concept of an austempered heat treatment processing window, *International Journal of Cast Metals Research (UK)*, 1999, no. 11, pp. 413–417
2. Aranzabal J., Gutierrez I., Rodriguez-Ibabe J.M., Urcola J.J.: Influence of the Amount and Morphology of Retained Austenite on the Mechanical Properties of an Austempered Ductile Iron, *Metall. Mat. Trans.*, 1997, Vol. 28, no. 5, pp. 1143–1156
3. Hafiz M.: Influence of heat treatment parameters in variable austempering temperature process on mechanical properties and fracture of SG-iron, *AFS Transactions*, 2003, Vol. 111, pp. 03–035
4. Sheng-Fa Liu, Zhong-Fan Wang: Mechanical Property Stability of Cu-Mo-Ni Alloyed Austempered Ductile Iron, *Journal of Iron and Steel Research International*, 2005, Vol. 12, pp. 34–38
5. <http://www.ductile.org/didata/section4/4intro.htm>. Section IV. Austempered Ductile Iron

6. Grech M., Young J.M.: Influence of Austempering Temperature on the Characteristics of Austempered Ductile Iron Alloyed With Copper and Nickel, *Transactions of the American Foundrymen's Society*, 1990, Vol. 98, pp. 345–352
7. Batra U., Ray S., Prabhakar S.R.: The influence of nickel and copper on the austempering of ductile iron, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2004, Vol. 13, no. 1, pp. 64–68
8. Shelton P.W., Bonner A.A.: The effect of copper additions to the mechanical properties of austempered ductile iron (ADI), *Journal of Materials Processing Technology*, 2006, Vol. 173, pp. 269–274
9. Yescas M.A., Bhadeshia H.K.D.H.: Model for the maximum fraction of retained austenite in austempered ductile cast iron, *Materials Science and Engineering A*, 2002, Vol. 333, pp. 60–66
10. Baricco M., Franzosi G., Battezzati L.: Thermal effects due to tempering of austenite and martensite in austempered ductile irons, *Materials Science and Technology*, 1999, Vol. 15, no. 1–2, pp. 643–646
11. Perez M.J., Cisneros M.M., Valdes E., Mancha H., Calderon H.A., Campos R.E.: Experimental Study of the Thermal Stability of Austempered Ductile Irons, *Journal of Materials Engineering and Performance (USA)*, 2002, Vol. 11, no. 5, pp. 519–526
12. Perez M.J., Cisneros M.M., Lopez H.F., Calderon H.A., Valdes E.: Microstructural evolution in austempered ductile iron during non-isothermal annealing, *International Journal of Cast Metals Research*, 2003, Vol. 16, pp. 203–206
13. Kapturkiewicz W., Fraś E., Lelito J., Burelko A.A.: Measurement of the Kinetics of Thermal Effects During Phase Transformations in ADI, *Materials Science Forum*, 2006, Vol. 508, pp. 585–590
14. Gazda A.: Determination of thermal effects accompanying the austempering of copper-nickel ductile iron, *Therm. Acta*, 2010, Vol. 499, pp. 144–148
15. Gazda A.: Analysis of decomposition processes of ausferrite in copper-nickel austempered ductile iron, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2010, Vol. 102, no. 3, pp. 923–930
16. Gazda A.: Określenie efektów cieplnych przemiany izotermicznej zachodzącej w żeliwie ADI. Część 1. Konstrukcja kalorymetru, *Olewnictwo – Nauka i Praktyka*, 2007, nr 1/2, s. 14–24
17. Opfermann J.R., Kaisersberger E., Flammersheim H.J.: Model-free analysis of thermoanalytical data – advantages and limitations, *Therm. Acta*, 2002, Vol. 391, pp. 119–127
18. Nadkarni G., Gokhale S., Boyd J.D.: Elevated temperature microstructural stability of austempered ductile irons, *Transactions of the American Foundrymen's Society*, 1996, Vol. 104, pp. 985–994
19. Morra P.V., Bottger A.J., Mittemeijer E.J.: Decomposition of iron-based martensite. A kinetic analysis by means of differential scanning calorimetry and dilatometry, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2001, Vol. 64, no. 3, pp. 905–914