

WPŁYW MODYFIKACJI WĘGLIKIEM WAPNIA NA WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE BRĄZU BA 1044

Zbigniew Górny, Stanisława Kluska-Nawarecka, Krzysztof Saja

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

Streszczenie

Badano wpływ przesycań z chłodzeniem mikrostrumieniowym w czasie przesycań oraz modyfikowania C + Ca i CaC_2 stopu BA1044 w stanie litym, przesycałym i ulepszonym cieplnie. Modyfikowanie oraz przesycań są wyraźnie korzystne w stanie ulepszonym cieplnie dla $R_{p0,2}$. Wyżarzanie wysokotemperaturowe pozwala na uzyskanie wyższych właściwości plastycznych, a niskotemperaturowe wyższych właściwości wytrzymałościowych.

Słowa kluczowe: brąz aluminiowy, modyfikacja, starzenie, obróbka cieplna, właściwości mechaniczne

Wprowadzenie

W ramach kompleksowych badań nad modyfikacją brązów aluminiowych sięgnięto do znanego rafinatora stopów miedzi – karbidu. Ponieważ jednak i wapń, i węgiel wpływają na strukturę i właściwości brązów aluminiowych, przeprowadzono badania porównawcze, a mianowicie dodatków Ca + C oraz dodatku CaC_2 . Odniesieniem dla uzyskanych właściwości mechanicznych były ich wartości dla odlewów niemodyfikowanych. Stosowana równocześnie obróbka cieplna: przesycań P (hartowania) oraz ulepszania cieplnego tzn. przesycań i starzenia (odpuszczania) miała na celu potwierdzenie wpływu chłodzenia z wykorzystaniem mikrojetu przy przesycań oraz istotnego wpływu obróbki cieplnej na właściwości mechaniczne.

W oparciu o uprzednie badania wprowadzono dwie temperatury starzenia, a mianowicie starzenia wysokotemperaturowego (700°C) oraz niskotemperaturowego (350°C).

Stosowanie starzenia wysokotemperaturowego związane jest z przejściem w stan stały do struktury β (betatyzacja); ten typ obróbki cieplnej tzn. przesycań i starzenia wysokotemperaturowe zapewnia relatywnie dobre właściwości plastyczne przy korzystnych właściwościach wytrzymałościowych. Natomiast przesycań i starzenie niskotemperaturowe pozwala na uzyskanie wysokich właściwości wytrzymałościowych, kosztem obniżenia właściwości plastycznych.

Przedmiotem badań był znany powszechnie brąz BA 1044 (CuAl10Fe4Ni4), znajdujący się w normie PN-EN 1982:2002.

Warunki badań

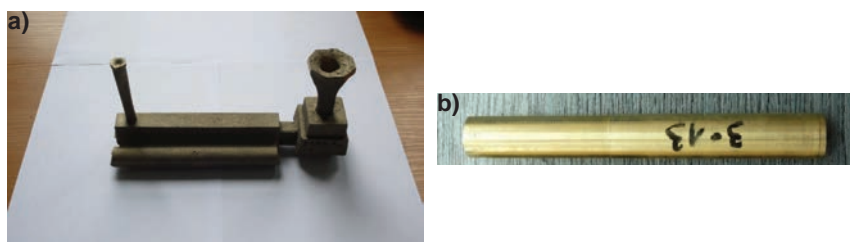
Przyjęty i opatentowany sposób topienia (patent P.398700) obejmował, dla stopu przygotowanego z gąsek dostarczanych przez Prasownię i Rafinerię Metali Hutmen we Wrocławiu, następujące czynności: topienie z udziałem rafinatora Longgaz (130 dag), przegrzewanie, ściągnięcie żużła, odtlenianie (CuP), rafinowanie sprężonym azotem, dodanie rafinatora (130 dag), odtlenianie (Mg), usunięcie żużła, modyfikowanie i odlewanie próbek w temperaturze 1250°C.

Topienie przeprowadzono w piecu indukcyjnym wysokiej częstotliwości (Radyne AMF/45, 2,3 kHz, o pojemności tygla 45 kg).

Przy wsadzie gąsek około 40 kg stosowano:

- odtlenianie 46 g CuP10 oraz 40 g Mg,
- rafinowanie sprężonym azotem (8 minut przy nadciśnieniu wyphywającego gazu 0,1–0,2 bar).
- modyfikowanie równoczesne wapniem i węglem polegało na wprowadzeniu 30 g zaprawy AlCa85 i 60 g pyłu węglowego lub 73 g rozdrobnionego CaC₂. Pył węglowy lub drobnokawałkowy modyfikator wprowadzono opakowany w folię aluminiową.

Rysunek 1 przedstawia odlew próbki do badań wytrzymałościowych (a) i próbki w stanie surowym (po ubytkowej obróbce wstępnej) (b), a w tabeli 1 podano skład chemiczny gąsek oraz wytopów: 1 (stopu niemodyfikowanego), 2 (stopu modyfikowanego Ca + C) oraz 3 (stopu modyfikowanego CaC₂). Próbkę odlewano do form piaskowych, w których spoiwo stanowiła żywica alkaliczna fenolowa utwardzana dwutlenkiem węgla.

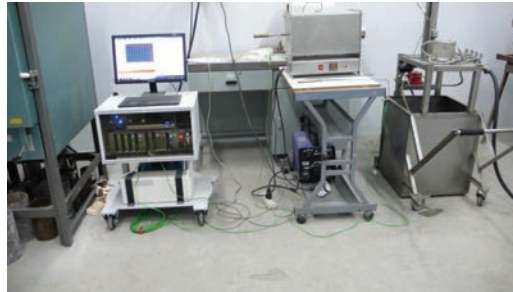


Rys. 1. Ogólny widok próbki: a) w stanie surowym i b) po wstępnej obróbce ubytkowej

Tabela 1. Skład chemiczny gąsek oraz wytopów (% wag.)

BA1044	Al	Fe	Mn	Ni	Si	Zn	Cu
Wytop Ł (1)	9,50	4,45	0,17	4,20	0,22	0,30	reszta
Wytop M (2)	9,70	4,45	0,17	4,30	0,20	0,15	reszta
Wytop N (3)	10,30	4,45	0,18	4,50	0,18	0,15	reszta
Gąska	10,00	4,50	0,15	4,10	0,23	0,30	reszta
PN-EN 1982:2002	9,00–11,00	3,50–5,50		3,50–5,50			reszta

Zmodernizowane stanowisko do obróbki, tzw. mikrostrumieniowego chłodzenia (nazwa własna) przy przesycaniu przedstawia rysunek 2, a rysunek 3 – przebieg przesycania. Natomiast rysunek 4 przedstawia piec i próbki do starzenia (do starzenia stosowano piec Mitetherm).



Rys. 2. Ogólny widok zmodernizowanego stanowiska obróbki mikrojetowej (mikostrumieniowej)

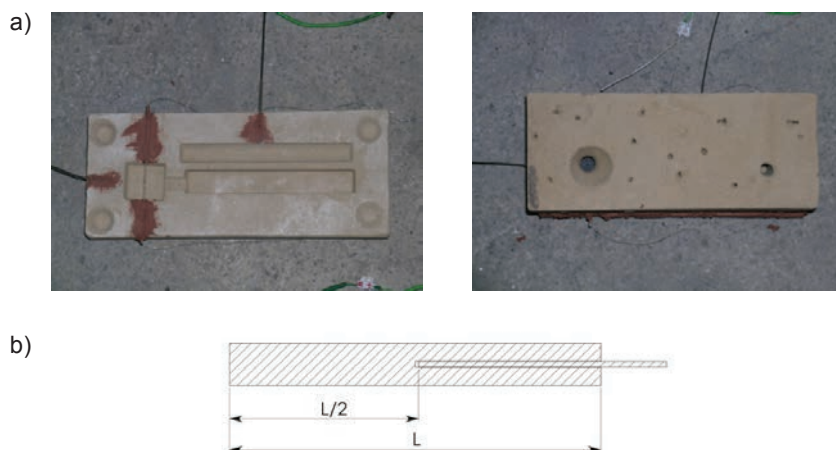


Rys. 3. Przebieg procesu mikrojetowego przesycania



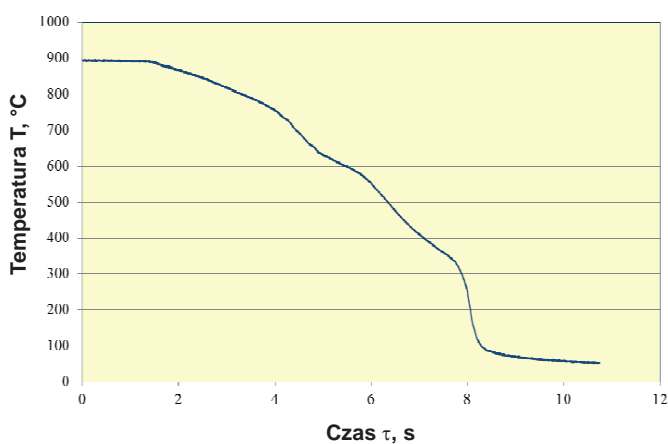
Rys. 4. Ogólny widok zastosowanego pieca do obróbki cieplnej wraz z próbkami do badań

Pomiar temperatury, w czasie odlewania, prowadzono z wykorzystaniem termopar umieszczonych wewnątrz form piaskowych, co przedstawiono na rysunku 5a, natomiast sposób montażu termoelementu w próbce wzorcowej stosowany w procesach obróbki cieplnej zaprezentowano na rysunku 5b.

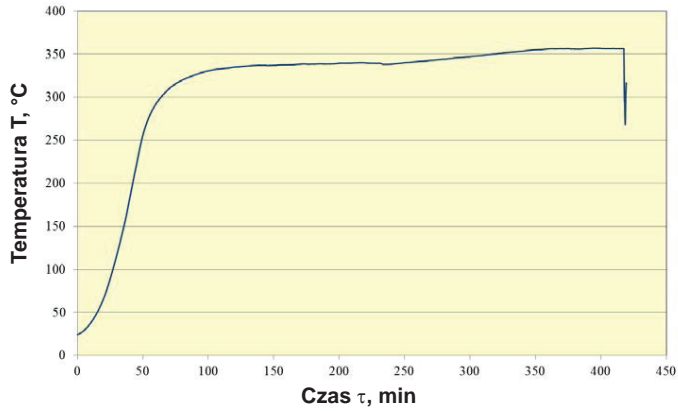


Rys. 5. Rozmieszczenie termoelementów pomiarowych w formie podczas procesu zalewania (a); ogólny widok montażu termopary pomiarowej w próbce wzorcowej stosowany w procesach obróbki cieplnej (b)

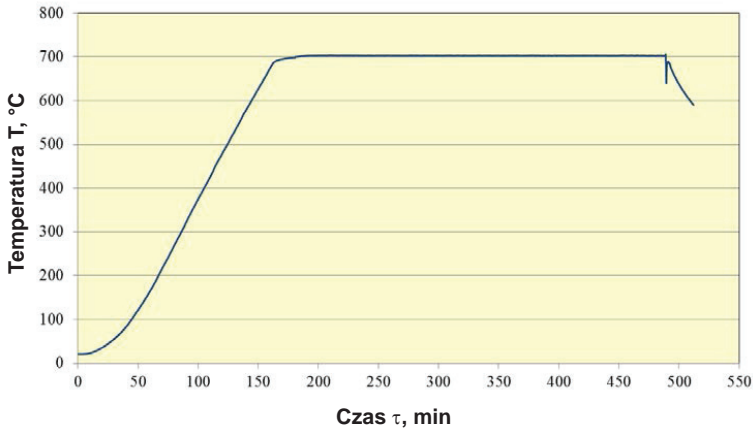
Rysunek 6 przedstawia przykładowy przebieg zmian temperatury przy przesycaniu z chłodzeniem mikrostrumieniowym. Natomiast przykładowe przebiegi zmian temperatury próbek w czasie starzenia przedstawia rysunek 7a i 7b.



Rys. 6. Przebieg zmian temperatury przy chłodzeniu mikrostrumieniowym



Rys. 7. Przebieg zmian temperatury w procesie starzenia niskotemperaturowego



Rys. 8. Przebieg zmian temperatury w procesie starzenia wysokotemperaturowego

Właściwości mechaniczne

Tabele 2–4 przedstawiają uzyskane właściwości mechaniczne odpowiednio dla stopu niemodyfikowanego (1, Ł) oraz modyfikowanego Ca + C (2, M) i CaC_2 (3, N).

Oznaczono stan lany jako L, przesycany – P oraz przesycany i starzony niskotemperaturowo – S1 i wysokotemperaturowo – S2.

Tabela 2. Zestawienie otrzymanych właściwości mechanicznych i planu wytopu Ł

Wytop Ł (1) – Brąz BA 1044 – stop niemodyfikowany																
Lp.	Nr próbki	Oznaczenie obróbki cieplnej	Stan lany L	Przesycanie w temp. 950°C (przy wykorzystaniu mikrojetu oraz wody jako czynnika chłodzącego) P	Starzenie w temp. 350°C przez okres 6 h i studzenie na powietrzu S1	Starzenie w temp. 700°C przez okres 6 h i studzenie na powietrzu S2	R _m , MPa		R _{p0,2} , MPa		A ₅ , %		Z, %		HB	
							Pomiar	Średnia	Pomiar	Średnia	Pomiar	Średnia	Pomiar	Średnia	Pomiar	Średnia
1	10	Ł L	X				678		287		5,2		-		207	
2	11	Ł L	X				678	676	273	282	5,6	4,9	5,2	5,2	185	195
3	12	Ł L	X				672		285		3,8		-		193	
4	7	Ł L P	*	X			822		225		4,4		3,6		276	
5	8	Ł L P	*	X			802	816	296	289	4,8	4,1	4,3	3,9	293	275
6	9	Ł L P	*	X			825		345		3,2		-		256	
7	4	Ł L P S1	*	*	X		817		389		2,1		2,0		300	
8	5	Ł L P S1	*	*	X		915	849	489	420	1	1,5	-	2,0	267	283
9	6	Ł L P S1	*	*	X		815		383		1,4		-		283	
10	1	Ł L P S2	*	*		X	694		330		12,6		12,8		205	
11	2	Ł L P S2	*	*		X	728	719	414	367	8,6	11,7	-	12,8	232	218
12	3	Ł L P S2	*	*		X	735		357		14		-		218	

L – stan lany;
P – przesycanie w temperaturze 950°C (przy wykorzystaniu mikrojetu oraz wody jako czynnika chłodzącego);
S1 – starzenie w temp. 350°C przez okres 6 h i studzenie na powietrzu;
S2 – starzenie w temp. 700°C przez okres 6 h i studzenie na powietrzu;
X – ostateczna obróbka próbki;
Sposób kodowania: numer wytopu, oznaczenie stanu próbki np. Ł L P oznacza próbkę z wytopu L, która przechodziła następujące stany: stan lany i przesycanie

Tabela 3. Zestawienie otrzymanych właściwości mechanicznych i planu wytopu M

Wytop M (2) – Brąz BA 1044 – stop modyfikowany (Ca + C)																		
Lp.	Nr próbki	Oznaczenie obróbki cieplnej	Stan lany L	Przesycanie w temp. 950°C (przy wykorzystaniu mikrojetu oraz wody jako czynnika chłodzącego) P	Starzenie w temp. 350°C przez okres 6 h i studzenie na powietrzu S1	Starzenie w temp. 700°C przez okres 6 h i studzenie na powietrzu S2	R _m , MPa		R _{p0,2} , MPa		A ₅ , %		Z, %		HBW 2,5/187,5			
							Pomiar	Średnia	Pomiar	Średnia	Pomiar	Średnia	Pomiar	Średnia	Pomiar		Średnia	Średnia
1	12	M L	X				658		321		9,9		8,2		208	205	201	204,7
2	13	M L	X				616	640	316	313,7	7,7	9,1	7,4	8,3	200	199	205	201,3
3	14	M L	X				646		304		9,7		9,4		196	195	204	198,3
4	1	M L P	*	X			822		556		3,4	3,2	5,1	4,35	249	248	249	248,7
5	2	M L P	*	X			826	800,7	540	498,7	3,0	(7,4')	3,6	(7,9')	270	271	290	277
6	4	M L P	*	X			754		400		15,8		15,0		211	211	211	211
7	8	M L P S1	*	*	X		884		620		2,6		2,4		285	299	299	294,3
8	9	M L P S1	*	*	X		930	890	700	668,3	3,0	2,47	1,2	1,87	334	340	316	330
9	10	M L P S1	*	*	X		856		685		1,8		2,0		320	300	328	316
10	3	M L P S2	*	*		X	-		-		-		-		-	-	-	-
11	5	M L P S2	*	*		X	765	756	420	394	16,9	16,65	15,8	15,6	214	214	214	214
12	7	M L P S2	*	*		X	747		368		16,4		15,4		210	214	223	215,7

L – stan lany;
P – przesycanie w temperaturze 950°C (przy wykorzystaniu mikrojetu oraz wody jako czynnika chłodzącego);
S1 – starzenie w temp. 350°C przez okres 6 h i studzenie na powietrzu;
S2 – starzenie w temp. 700°C przez okres 6 h i studzenie na powietrzu;
...p (Xp lub *p) – próbki, w których podczas zalewania umieszczone były termopary pomiarowe;
X – ostateczna obróbka próbki;
* – stan przejściowy próbki;
+ – pomiar znacznie odbiega wartością wyniku od pozostałych danych grupy
Sposób kodowania: numer wytopu, oznaczenie stanu próbki np. M L P oznacza próbkę z wytopu L, która przechodziła następujące stany: stan lany i przesycanie.

Tabela 4. Zestawienie otrzymanych właściwości mechanicznych i planu wytopu N

Wytop N (3) – Brąz BA 1044 – stop modyfikowany (CaC ₂)																		
Lp.	Nr próbki	Oznaczenie obróbki cieplnej	Stan lany L	Przesycanie w temp. 950°C (przy wykorzystaniu mikrojetu oraz wody jako czynnika chłodzącego) P	Starzenie w temp. 350°C przez okres 6 h i studzenie na powietrzu S1	Starzenie w temp. 700°C przez okres 6 h i studzenie na powietrzu S2	R _m , MPa		R _{p0,2} , MPa		A ₅ , %		Z, %		HBW 2,5/187,5			
							Pomiar	Średnia	Pomiar	Średnia	Pomiar	Średnia	Pomiar	Średnia	Pomiar		Średnia	Średnia
1	10	N L	X				612	316	9,8	7,5	195	194	193	194				
2	11	N L	X				606	332	9,1	8,2	195	198	197	196,7				
3	12	N L	X				637	304	10,0	7,2	195	195	203	197,7				
4	1	N L P	*	X			611	548	1,8	0,8	270	271	270	270,3				
5	2	N L P	*	X			761	582	2,2	2,47	1,2	2	316	321	295	310,7		290
6	4	N L P	*	X			783	602	3,4	4,0	286	299	282	289				
7	6	N L P S1	*	*	X		819	805	2,3	1,0	304	326	322	317,3				
8	8	N L P S1	*	*	X		828	750	1,6	1,97	293	295	291	293				313,7
9	9	N L P S1	*	*	X		797	768	2,0	0,8	320	338	334	330,7				
10	3	N L P S2	*	*		X	684	370	11,0	8,3	212	210	214	212				
11	5	N L P S2	*	*		X	690	404	9,7	9,97	9,7	9,13	213	214	205	210,7		212,1
12	7	N L P S2	*	*		X	676	394	9,2	9,4	214	215	212	213,7				

L – stan lany;
P – przesycanie w temperaturze 950°C (przy wykorzystaniu mikrojetu oraz wody jako czynnika chłodzącego);
S1 – starzenie w temp. 350°C przez okres 6 h i studzenie na powietrzu;
S2 – starzenie w temp. 700°C przez okres 6 h i studzenie na powietrzu;
...p (Xp lub *p) – próbki, w których podczas zalewania umieszczone były termopary pomiarowe;
X – ostateczna obróbka próbki;
* – stan przejściowy próbki;

Sposób kodowania: numer wytopu, oznaczenie stanu próbki np. N L P oznacza próbkę z wytopu L, która przechodziła następujące stany: stan lany i przesycanie.

W celu ułatwienia oceny wpływu modyfikowania w tabelach 3–4 przedstawiono średnie wartości właściwości mechanicznych odpowiednio dla stanu lanego, przesyconego oraz ulepszanego cieplnie ze starzeniem nisko- i wysokotemperaturowym. Podobnie w tabelach 5–8 przedstawiono wartości maksymalne właściwości wytrzymałościowych.

Tabela 5. Maksymalne właściwości mechaniczne brązu BA 1044 w stanie lanym

Rodzaj modyfikatora	R _m , MPa	R _{p0,2} , MPa	A ₅ , %	Z, %	HBW 2,5/187,5
Bez modyfikacji	678	287	5,6	5,2	207
Ca + C	658	321	9,9	9,4	208
CaC ₂	637	332	10,0	8,2	203

Tabela 6. Maksymalne właściwości mechaniczne brązu BA 1044 po przesycaniu

Rodzaj modyfikatora	R _m , MPa	R _{p0,2} , MPa	A ₅ , %	Z, %	HBW 2,5/187,5
Bez modyfikacji	825	345	4,8	4,3	293
Ca + C	826	556	3,4	5,1	290
CaC ₂	783	602	3,4	4,0	321

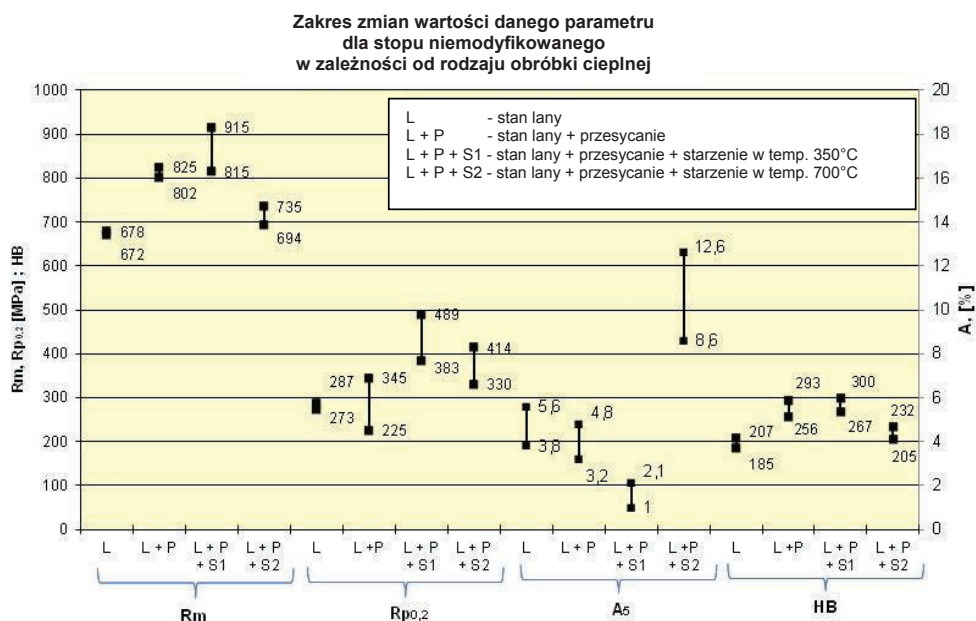
Tabela 7. Maksymalne właściwości mechaniczne brązu BA 1044 po przesycaaniu i starzeniu w temperaturze 350°C

Rodzaj modyfikatora	R_m , MPa	$R_{p0,2}$, MPa	A_5 , %	Z, %	HBW 2,5/187,5
Bez modyfikacji	915	489	2,1	2,0	300
Ca + C	930	700	3,0	2,4	340
CaC ₂	828	805	2,3	1,2	338

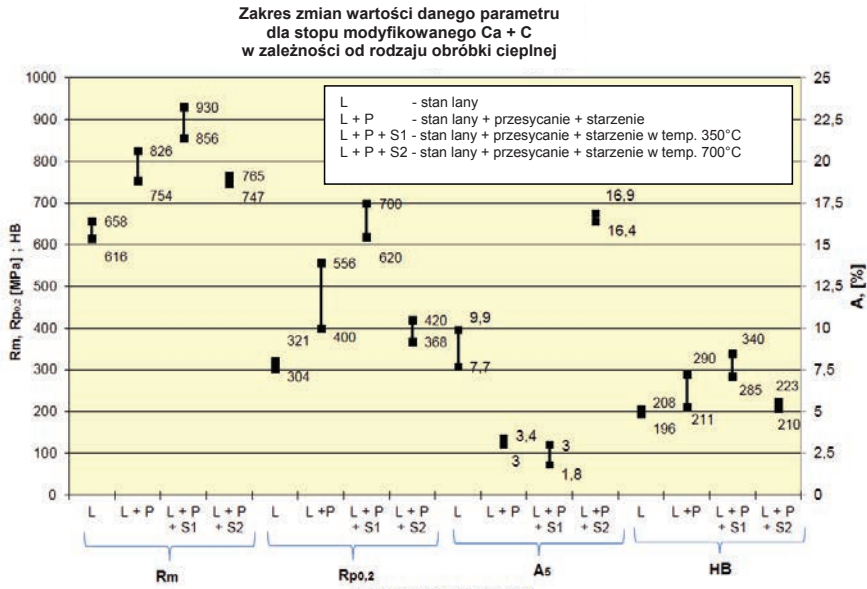
Tabela 8. Maksymalne właściwości mechaniczne brązu BA 1044 po przesycaaniu i starzeniu w temperaturze 700°C

Rodzaj modyfikatora	R_m , MPa	$R_{p0,2}$, MPa	A_5 , %	Z, %	HBW 2,5/187,5
Bez modyfikacji	735	414	12,6	12,8	232
Ca + C	765	420	16,9	15,8	223
CaC ₂	690	404	11,0	9,7	215

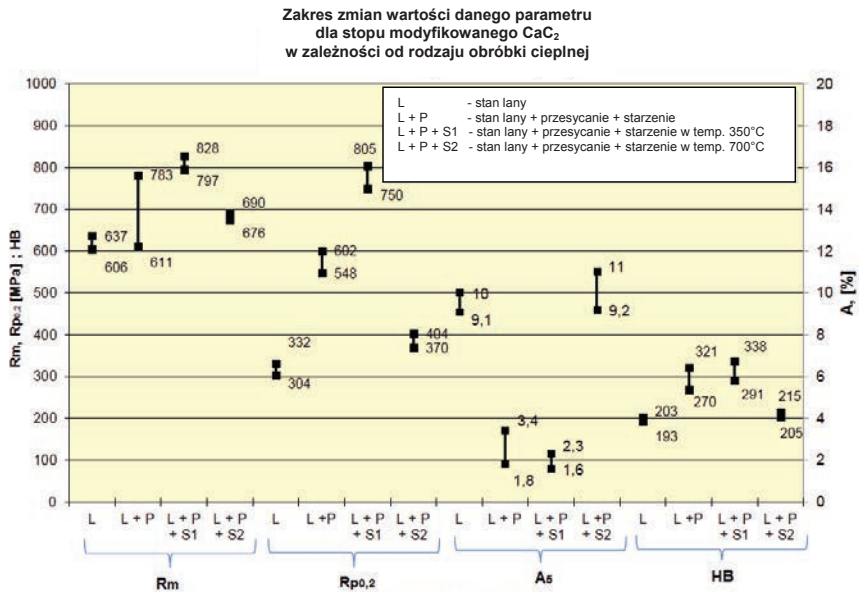
Na rysunkach 9–10 przedstawiono zakresy zmian właściwości mechanicznych odpowiednio dla stopu niemodyfikowanego oraz modyfikowanego Ca + C lub CaC₂. Natomiast rysunki 11–13 przedstawiają wpływ modyfikacji w różnych stanach (lanym, przesyconym i ulepszanym cieplnie).



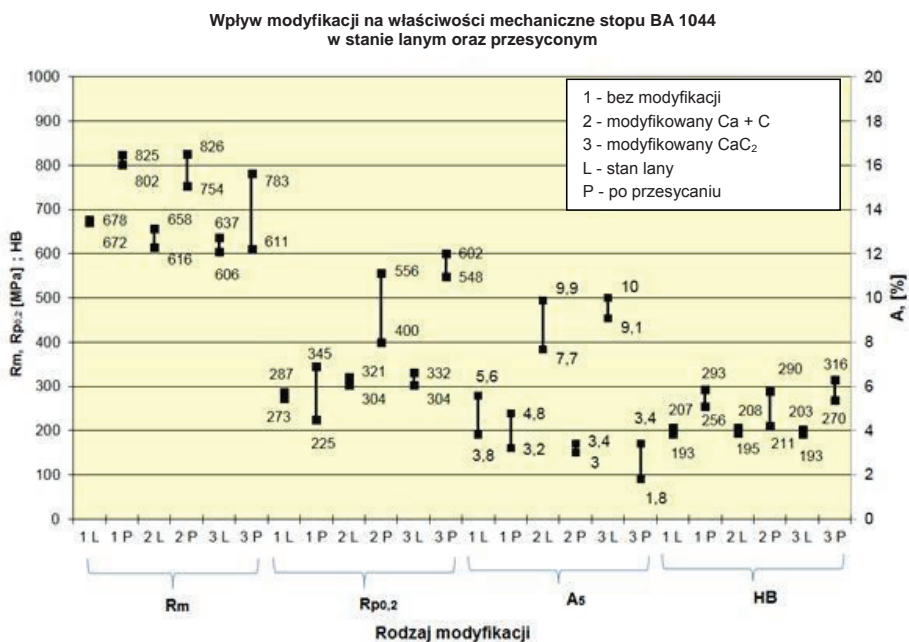
Rys. 9. Zakres zmian wartości właściwości mechanicznych stopu niemodyfikowanego w zależności od przeprowadzonej obróbki cieplnej



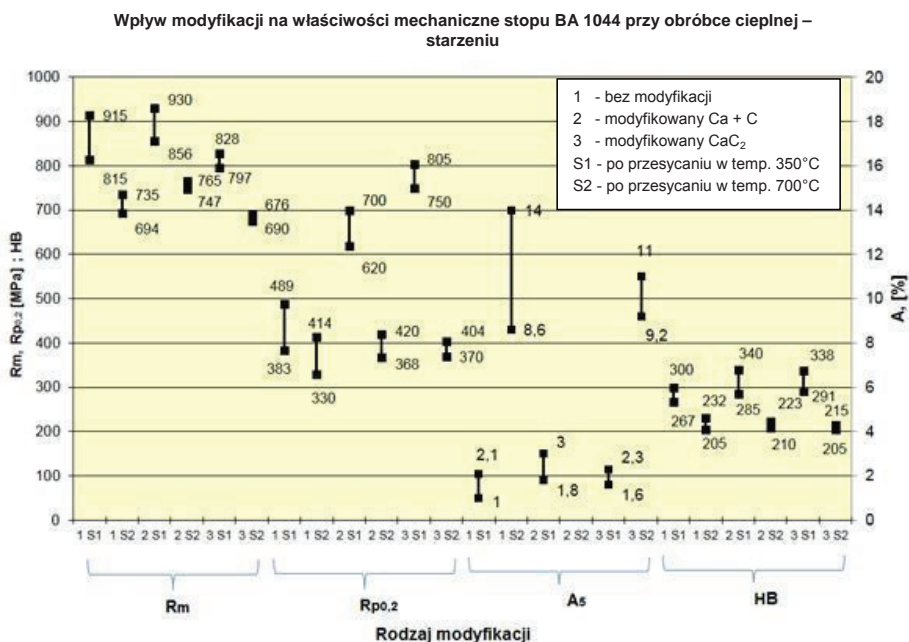
Rys. 10. Zakres zmian wartości właściwości mechanicznych stopu modyfikowanego Ca + C w zależności od przeprowadzonej obróbki cieplnej



Rys. 11. Zakres zmian wartości właściwości mechanicznych stopu modyfikowanego CaC₂ w zależności od przeprowadzonej obróbki cieplnej



Rys. 12. Wpływ rodzaju modyfikacji na właściwości mechaniczne w stanie lanym i przesyconym



Rys. 13. Wpływ rodzaju modyfikacji na właściwości mechaniczne po starzeniu

Omówienie i wnioski z prowadzonych badań

Ocena wpływu stosowanej obróbki cieplnej zarówno dla stopu niemodyfikowanego, jak i modyfikowanego, pod względem właściwości wytrzymałościowych (R_m) preferuje ulepszenie cieplne ze starzeniem niskotemperaturowym. Uzyskanie wysokich właściwości wytrzymałościowych odbywa się kosztem niskich właściwości plastycznych (A_5 , Z), przy relatywnie wysokiej twardości. Ulepszenie cieplne z wysokotemperaturowym starzeniem typu betatyzacji zapewnia znacznie lepsze właściwości plastyczne brązu BA1044 przy niższej wytrzymałości na rozciąganie oraz twardości.

Umowna granica sprężystości ($R_{p0,2}$) wykazuje podobne tendencje jak wytrzymałość na rozciąganie (R_m). Znaczący jest jednak wpływ modyfikacji na wartości $R_{p0,2}$ we wszystkich stanach z wyjątkiem starzenia wysokotemperaturowego.

Modyfikowanie dodatkami CaC_2 prowadzi do obniżenia właściwości wytrzymałościowych (R_m) większego niż przy modyfikowaniu dodatkami $Ca + C$. Dla $R_{p0,2}$ lepsze wyniki uzyskuje się w stanie przesyconym i ulepszonym cieplnie z wyżarzaniem wysokotemperaturowym dla stopu modyfikowanego przez dodatek CaC_2 .

Pod względem właściwości plastycznych (A_5 , Z) tylko w stanie lanym korzystniejsze wyniki otrzymuje się przez modyfikowanie dodatkiem CaC_2 . Dla różnowariantowej obróbki cieplnej korzystniejsze wyniki uzyskuje się przy dodatku $Ca + C$.

Reasumując, wpływ modyfikowania dodatkami $Ca + C$ czy CaC_2 wpływa korzystnie na właściwości plastyczne, natomiast wpływ na właściwości wytrzymałościowe nie jest jednoznaczny. Otrzymuje się pogorszenie poziomu R_m w stanie lanym lub przesyconym i poprawę w stanie w ulepszonym cieplnie. Efekt badanych dodatków modyfikujących nie jest znaczący z wyjątkiem $R_{p0,2}$ dla stanu ulepszanego cieplnie, z wyżarzaniem wysokotemperaturowym.

Bardziej jednoznaczny jest wpływ obróbki cieplnej (przesycanie czy ulepszenie cieplne), potwierdzający wyniki uprzednio prowadzonych badań [5]. Pod względem właściwości wytrzymałościowych (R_m) wyróżnia się ulepszenie cieplne ze starzeniem niskotemperaturowym, pozwalając w konkretnym przypadku na uzyskanie poziomu nawet $R_m = 930$ MPa. Ulepszenie ze starzeniem niskotemperaturowym znacząco podwyższa R_m i w odpowiedniej skali $R_{p0,2}$. Natomiast ulepszenie cieplne ze starzeniem wysokotemperaturowym (betatyzacja) prowadzi do znaczącej poprawy właściwości plastycznych przy umiarkowanych, ale nadal wysokich, właściwościach wytrzymałościowych.

Podziękowania

Artykuł przygotowano w ramach realizacji projektu statutowego pt. „Wpływ modyfikacji brązu BA 1044 węglikiem wapnia”, 2011 r. (zlec. 1004/00).

Literatura

1. Górny Z.: *Odlewnicze brązy aluminiowe*. Instytut Odlewnictwa, Kraków, 2006, ISBN 978-83-88770-21-7.
2. Górny Z., Kluska-Nawarecka S., Saja K.: *Sprawozdanie z działalności statutowej za 2011 rok (nr 1004/00)*. Instytut Odlewnictwa, Kraków, 2012.
3. Górny Z. i in.: *Wpływ obróbki cieplnej typu betatyzacji na strukturę i właściwości modyfikowanego Ca stopu CuAl10Fe3Mn2. Identyfikacja faz bogatych w Fe, ich morfologia i dystrybucja. Badania eksperymentalne i symulacja komputerowa (projekt badawczy N5-507-039/32/1099)*. Instytut Odlewnictwa, Kraków.
4. Stucky M.: *Mesure de température en continu dans les bains de cupro-aluminium*. Fonderie Foundeur d'Aujourd'hui, 2002, No. 218, pp. 34–40.
5. Górny Z., Kluska-Nawarecka S., Saja K.: *The Effect of Toughening Combined with Microjet Cooling During Quenching (Solution Heat Treatment) of Calcium Carbide-modified CuAl10Fe4Ni4 Alloy on its Mechanical Properties*. Archives of Foundry Engineering, 2013, Vol. 13, No. 1, pp. 29–32 (w druku).

EFFECT OF CALCIUM CARBIDE MODIFICATION ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF BA 1044 BRONZE

Zbigniew Górny, Stanisława Kluska-Nawarecka, Krzysztof Saja

Foundry Research Institute in Cracow, ul, Zakopiańska 73, 30-418 Kraków

Abstract

The effect of solution heat treatment with jet cooling and modification with C + Ca and CaC₂ on the behaviour of BA1044 alloy in as-cast state, and after solution heat treatment and toughening was examined. The microjet modification and solution heat treatment are clearly beneficial for the R_{p0.2} in quenched and tempered state. High-temperature annealing enables obtaining higher plastic properties, while low-temperature annealing improves the mechanical properties.

Keywords: aluminium bronze, modification, aging, heat treatment, mechanical properties

Introduction

As part of a comprehensive study on the modification of aluminium bronzes, a well-known refiner of copper alloys, i.e. carbide, was used. However, since both calcium and carbon affect the structure and properties of aluminium bronze, comparative tests were carried out on additives such as Ca + C and CaC₂. As a reference point for mechanical properties, the values obtained in unmodified castings were used. The simultaneously carried out heat treatment of solutionising P (quenching) and toughening, i.e. solutionising and aging (tempering), had as a main aim to confirm the effect of microjet cooling during solutionising and the degree of the heat treatment impact on mechanical properties.

Based on previous studies, two aging temperatures were introduced, i.e. high-temperature aging (700°C) and low-temperature aging (350°C).

The use of high-temperature aging is associated with the transition in solid state to structure β (betatisation). This type of heat treatment, i.e. high-temperature solutionising and aging, ensures relatively good plastic properties with acceptable mechanical strength. On the other hand, low-temperature solutionising and aging allows obtaining high mechanical parameters at the expense of lower plastic properties.

The object of the study was the well-known BA 1044 (CuAl10Fe4Ni4) bronze, included in the PN-EN 1982:2002 Standard.

Test conditions

The patented melting process (Patent P.398700), used for the alloy preparation from ingots supplied by the Hutmen Metal Pressing and Refining Plant (Hutmen Prasownia i Rafineria Metali) in Wrocław, included the following steps: melting with the addition of Longgaz refiner (130 dag), overheating, deslagging, deoxidation (CuP), refining with compressed nitrogen, adding refiner (130 dag), deoxidising (Mg), deslagging, modification and casting of samples at 1250°C.

Melting was carried out in a high-frequency induction furnace (Radyne AMF/45, 2.3 kHz with crucible of 45 kg capacity).

With the charge of about 40 kg of ingots, the following operations were carried out:

- deoxidising with 46 g CuP10 and 40 g Mg,
- refining with compressed nitrogen (8 minutes at a 0.1–0.2 bar outflowing gas overpressure),
- simultaneous modification with calcium and carbon, which consisted in introducing 30 g of AlCa85 master alloy and 60 g of coal dust or 73 g of CaC₂ particulate. Coal dust or fine pieces of the modifier were introduced wrapped in aluminium foil.

Figure 1 shows the cast sample for mechanical tests: in raw state (a) and after rough machining (b), while Table 1 shows the chemical composition of ingots and metal melt for: 1 (unmodified alloy), 2 (alloy modified with Ca + C) and 3 (alloy modified with CaC₂). The samples were cast into sand moulds in which the binder was alkaline phenolic resin hardened with carbon dioxide.

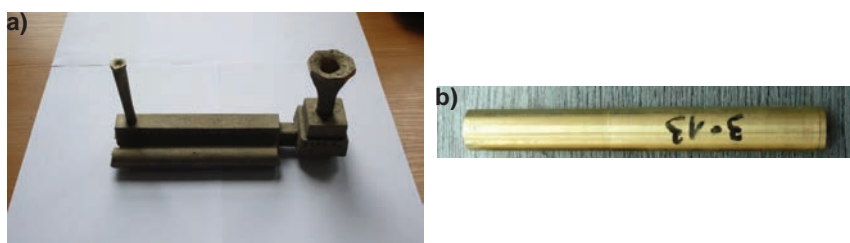


Fig. 1. General view of sample: a) in raw state, and b) after rough machining

Table 1. Chemical composition of ingots and metal melt (wt%)

BA1044	Al	Fe	Mn	Ni	Si	Zn	Cu
Melt Ł (1)	9.50	4.45	0.17	4.20	0.22	0.30	rest
Melt M (2)	9.70	4.45	0.17	4.30	0.20	0.15	rest
Melt N (3)	10.30	4.45	0.18	4.50	0.18	0.15	rest
Ingot	10.00	4.50	0.15	4.10	0.23	0.30	rest
PN-EN 1982:2002	9.00–11.00	3.50–5.50		3.50–5.50			rest

The upgraded stand for metal treatment, otherwise called microjet cooling (invented name) during solutionising is shown in Figure 2. Figure 3 shows the course of the solution heat treatment, while Figure 4 shows the furnace and samples prepared for aging (aging was carried out in a Mitetherm furnace).

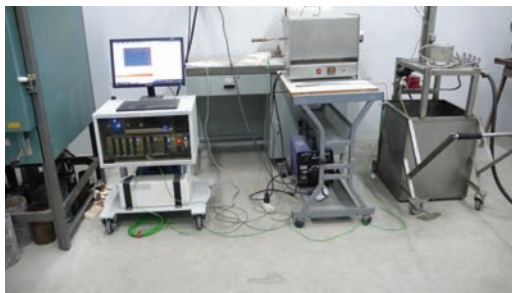


Fig. 2. General view of an upgraded stand for microjet treatment



Fig. 3. The course of microjet solution heat treatment



Fig. 4. General view of the heat treatment furnace with samples prepared for testing

The temperature during casting was measured with thermocouples placed in the sand moulds in a way as shown in Figure 5a, while mounting of the thermocouple in a standard sample for the heat treatment process is presented in Figure 5b.

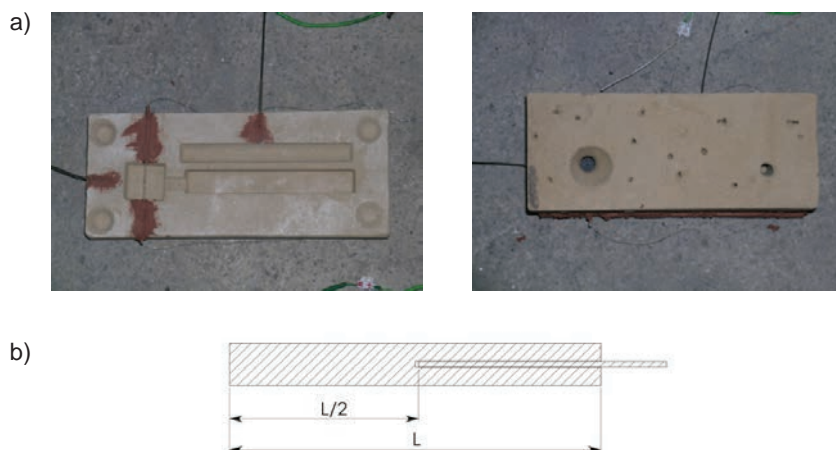


Fig. 5. Layout of the measuring thermocouples in mould during metal pouring (a); general view of the measuring thermocouple assembly in standard reference sample for the heat treatment process (b)

Figure 6 shows an example of temperature changes during the solution heat treatment combined with microjet cooling. Examples of temperature changes in samples during aging are shown in Figures 7a and 7b.

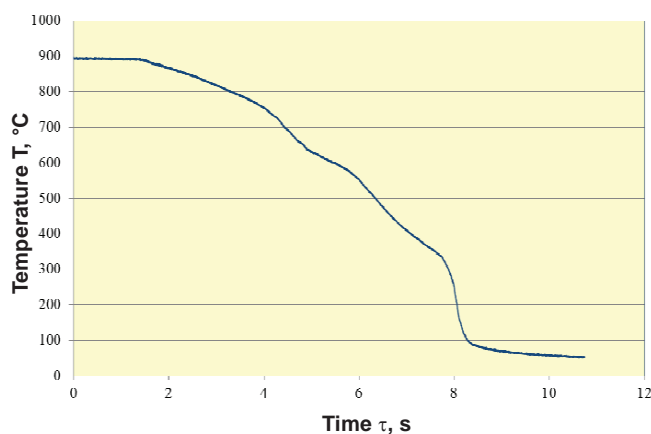


Fig. 6. Temperature changes during microjet cooling

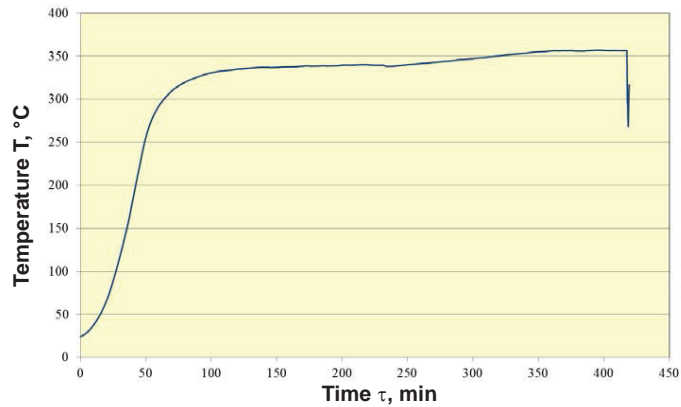


Fig. 7. Temperature changes during low-temperature aging

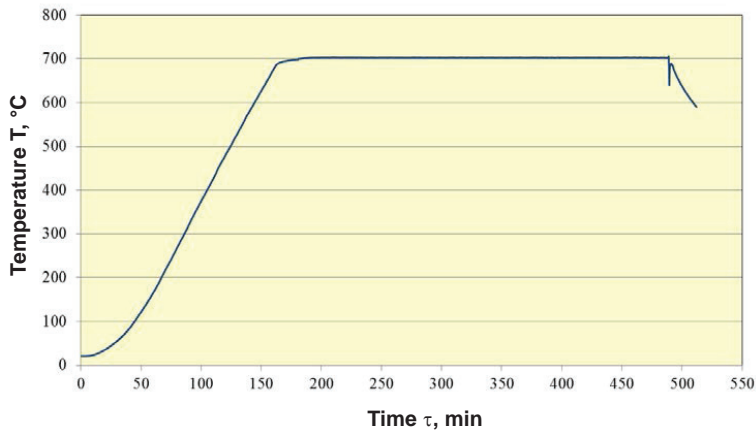


Fig. 8. Temperature changes during high-temperature aging

Mechanical properties

Tables 2–4 compare mechanical properties obtained in the alloy unmodified (1, Ł) and modified with Ca + C (2, M) and CaC₂ (3, N), respectively.

As-cast state was designated as L, after solution heat treatment as P, after solution heat treatment and low-temperature aging as S1, and after solution heat treatment and high-temperature aging as S2.

Table 2. Comparison of the obtained mechanical properties and history of melt Ł

Melt Ł (1) – BA 1044 bronze – unmodified alloy																
No.	Sample no.	Heat treatment symbol	As-cast L	Solutionising at 950°C (using microjet and water as a cooling agent) P	Aging at 350°C for 6 h and cooling in air S1	Aging at 700°C for 6 h and cooling in air S2	R _m , MPa		R _{p0.2} , MPa		A ₅ , %		Z, %		HB	
							Measured	Mean	Measured	Mean	Measured	Mean	Measured	Mean	Measured	Mean
1	10	Ł L	X				678		287		5.2		-		207	
2	11	Ł L	X				678	676	273	282	5.6	4.9	5.2	5.2	185	195
3	12	Ł L	X				672		285		3.8		-		193	
4	7	Ł L P	*	X			822		225		4.4		3.6		276	
5	8	Ł L P	*	X			802	816	296	289	4.8	4.1	4.3	3.9	293	275
6	9	Ł L P	*	X			825		345		3.2		-		256	
7	4	Ł L P S1	*	*	X		817		389		2.1		2.0		300	
8	5	Ł L P S1	*	*	X		915	849	489	420	1	1.5	-	2.0	267	283
9	6	Ł L P S1	*	*	X		815		383		1.4		-		283	
10	1	Ł L P S2	*	*		X	694		330		12.6		12.8		205	
11	2	Ł L P S2	*	*		X	728	719	414	367	8.6	11.7	-	12.8	232	218
12	3	Ł L P S2	*	*		X	735		357		14		-		218	

L – as-cast;
P – solution heat treated at 950°C (using microjet and water as a cooling agent);
S1 – aged at 350°C for 6 h and cooled in air;
S2 – aged at 700°C for 6 h and cooled in air;
X – final treatment of sample;

Coding technique: melt number, designation of sample state, e.g. Ł L P means sample from melt L, as-cast and solution heat treated

Table 3. Comparison of the obtained mechanical properties and history of melt M

Melt M (2) – BA 1044 bronze – modified alloy (Ca + C)																		
No.	Sample no.	Heat treatment symbol	As-cast L	Solutionising at 950°C (using microjet and water as a cooling agent) P	Aging at 350°C for 6 h and cooling in air S1	Aging at 700°C for 6 h and cooling in air S2	R _m , MPa		R _{p0.2} , MPa		A ₅ , %		Z, %		HBW 2.5/187.5			
							Measured	Mean	Measured	Mean	Measured	Mean	Measured	Mean	Measured	Mean	Mean	
1	12	M L	X				658		321		9.9		8.2		208	205	201	204.7
2	13	M L	X				616	640	316	313.7	7.7	9.1	7.4	8.3	200	199	205	201.3
3	14	M L	X				646		304		9.7		9.4		196	195	204	198.3
4	1	M L P	*	X			822		556		3.4	3.2	5.1	4.35	249	248	249	248.7
5	2	M L P	*	X			826	800.7	540	498.7	3.0	(7.4*)	3.6	(7.9*)	270	271	290	277
6	4	M L P	*	X			754		400		15.8		15.0		211	211	211	211
7	8	M L P S1	*	*	X		884		620		2.6		2.4		285	299	299	294.3
8	9	M L P S1	*	*	X		930	890	700	668.3	3.0	2.47	1.2	1.87	334	340	316	330
9	10	M L P S1	*	*	X		856		685		1.8		2.0		320	300	328	316
10	3	M L P S2	*	*		X	-		-		-		-	-	-	-	-	-
11	5	M L P S2	*	*		X	765	756	420	394	16.9	16.65	15.8	15.6	214	214	214	214
12	7	M L P S2	*	*		X	747		368		16.4		15.4		210	214	223	215.7

L – as-cast;
P – solution heat treated at 950°C (using microjet and water as a cooling agent);
S1 – aged at 350°C for 6 h and cooled in air;
S2 – aged at 700°C for 6 h and cooled in air;
...P (Xp or *p) – samples provided with measuring thermocouples during pouring;
X – final treatment of sample;
* – transient state of sample;
+ – the result of measurement differs significantly from other group data

Coding technique: melt number, designation of sample state, e.g. M L P means sample from melt L, as-cast and solution heat treated

Table 4. Comparison of the obtained mechanical properties and history of melt N

Melt N (3) – BA 1044 bronze – modified alloy (CaC ₂)																		
No.	Sample no.	Heat treatment symbol	As-cast L	Solutionising at 950°C (using microjet and water as a cooling agent) P	Aging at 350°C for 6 h and cooling in air S1	Aging at 700°C for 6 h and cooling in air S2	R _m , MPa		R _{p0.2} , MPa		A ₅ , %		Z, %		HBW 2.5/187.5			
							Measured	Mean	Measured	Mean	Measured	Mean	Measured	Mean	Measured	Mean	Mean	
1	10	N L	X				612		316		9.8		7.5		195	194	193	194
2	11	N L	X				606	618.3	332	317.3	9.1	9.63	8.2	7.63	195	198	197	196.7
3	12	N L	X				637		304		10.0		7.2		195	195	203	197.7
4	1	N L P	*	X			611		548		1.8		0.8		270	271	270	270.3
5	2	N L P	*	X			761	718.3	582	577.3	2.2	2.47	1.2	2	316	321	295	310.7
6	4	N L P	*	X			783		602		3.4		4.0		286	299	282	289
7	6	N L P S1	*	*	X		819		805		2.3		1.0		304	326	322	317.3
8	8	N L P S1	*	*	X		828	814.7	750	774.3	1.6	1.97	1.2	1	293	295	291	293
9	9	N L P S1	*	*	X		797		768		2.0		0.8		320	338	334	330.7
10	3	N L P S 2	*	*		X	684		370		11.0		8.3		212	210	214	212
11	5	N L P S 2	*	*		X	690	683.3	404	389.3	9.7	9.97	9.7	9.13	213	214	205	210.7
12	7	N L P S 2	*	*		X	676		394		9.2		9.4		214	215	212	213.7

L – as-cast;
P – solution heat treated at 950°C (using microjet and water as a cooling agent);
S1 – aged at 350°C for 6 h and cooled in air;
S2 – aged at 700°C for 6 h and cooled in air;

...p (Xp or *p) – samples provided with measuring thermocouples during pouring;
X – final treatment of sample;
* – transient state of sample;

Coding technique: melt number, designation of sample state, e.g. N L P means sample from melt L, as-cast and solution heat treated

To facilitate the evaluation of the impact of modification, Tables 3–4 show the mean values of the mechanical properties obtained in samples: as-cast, solution heat treated, and after toughening with low- and high-temperature aging, while Tables 5–8 show the maximum values of these properties.

Table 5. Maximum mechanical properties of BA 1044 bronze in as-cast state

Type of modifier	R _m , MPa	R _{p0.2} , MPa	A ₅ , %	Z, %	HBW 2.5/187.5
Unmodified	678	287	5.6	5.2	207
Ca + C	658	321	9.9	9.4	208
CaC ₂	637	332	10.0	8.2	203

Table 6. Maximum mechanical properties of BA 1044 bronze after solution heat treatment

Type of modifier	R _m , MPa	R _{p0.2} , MPa	A ₅ , %	Z, %	HBW 2.5/187.5
Unmodified	825	345	4.8	4.3	293
Ca + C	826	556	3.4	5.1	290
CaC ₂	783	602	3.4	4.0	321

Table 7. Maximum mechanical properties of BA 1044 bronze after solution heat treatment and aging at 350°C

Type of modifier	R _m , MPa	R _{p0.2} , MPa	A ₅ , %	Z, %	HBW 2.5/187.5
Unmodified	915	489	2.1	2.0	300
Ca + C	930	700	3.0	2.4	340
CaC ₂	828	805	2.3	1.2	338

Table 8. Maximum mechanical properties of BA 1044 bronze after solution heat treatment and aging at 700°C

Type of modifier	R _m , MPa	R _{p0.2} , MPa	A ₅ , %	Z, %	HBW 2.5/187.5
Unmodified	735	414	12.6	12.8	232
Ca + C	765	420	16.9	15.8	223
CaC ₂	690	404	11.0	9.7	215

Figures 9–10 show the range of changes in mechanical properties of the alloy unmodified and modified with Ca + C or CaC₂, respectively. On the other hand, Figures 11–13 show the effect of modification on alloy in different states (as-cast, solution heat treated and after toughening).

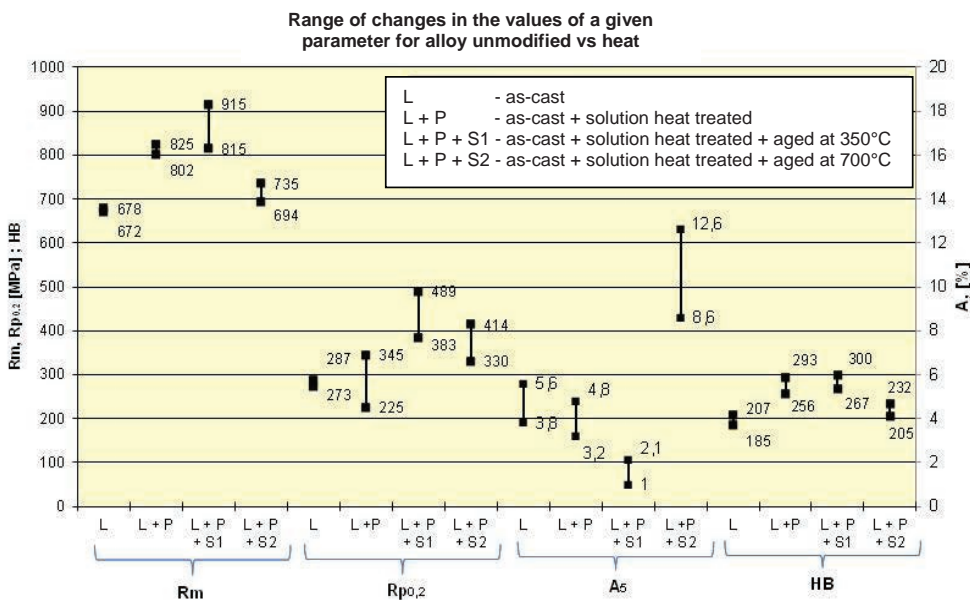


Fig. 9. Range of changes in the mechanical properties of unmodified alloy in function of the heat treatment type

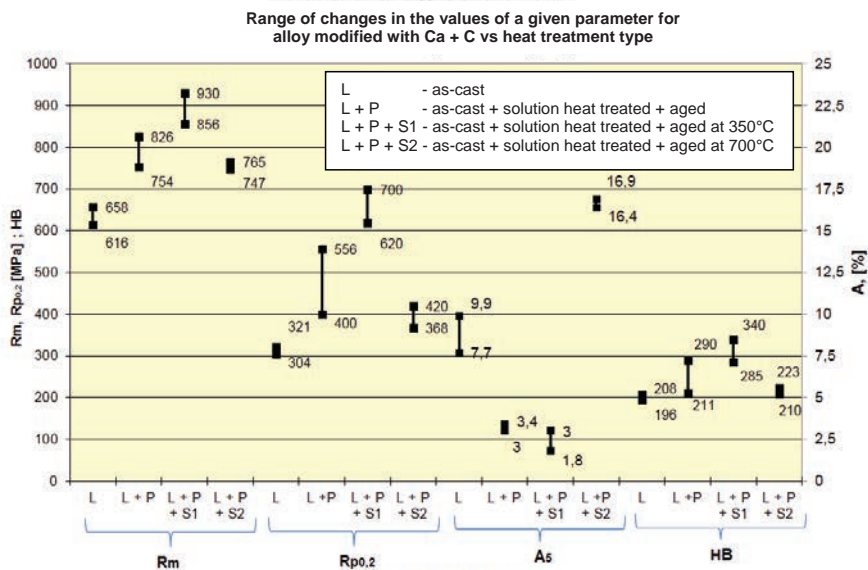


Fig. 10. Range of changes in the mechanical properties of alloy modified with Ca + C in function of the heat treatment type

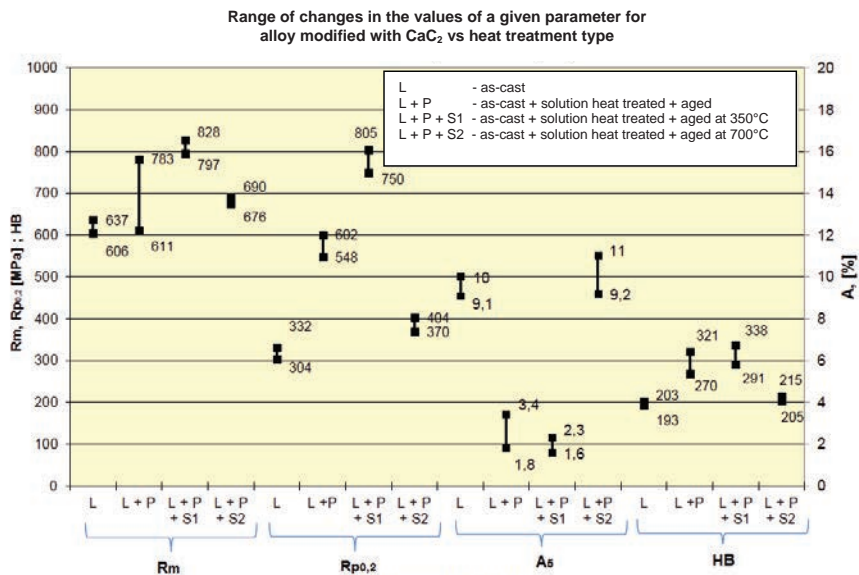


Fig. 11. Range of changes in the mechanical properties of alloy modified with CaC₂ in function of the heat treatment type

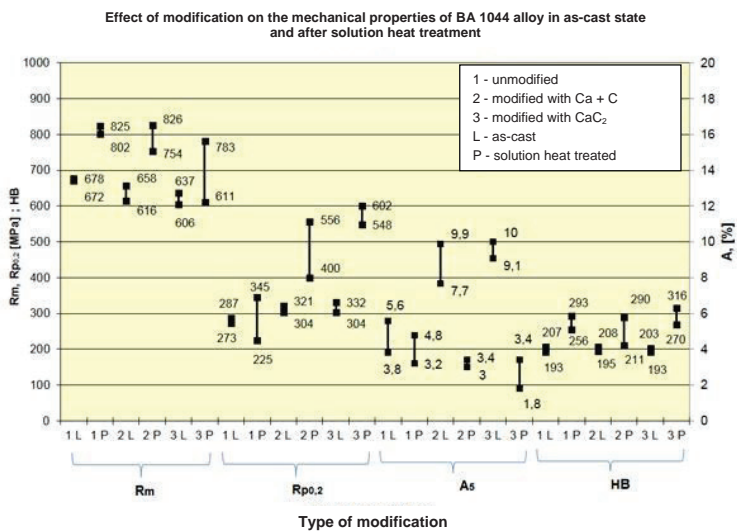


Fig. 12. Effect of modification on the mechanical properties in as-cast state and after solution heat treatment

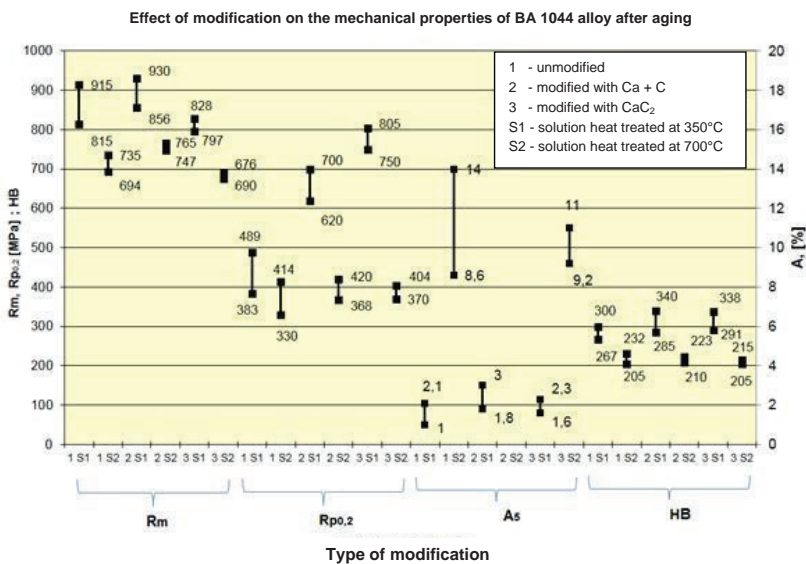


Fig. 13. Effect of modification on the mechanical properties after aging

Discussion of results and conclusions

In terms of mechanical properties (R_m), the assessment of the heat treatment impact on the alloy, both unmodified and modified, has indicated, as a preferable form of heat treatment, toughening with low-temperature aging. High mechanical properties are obtained at the expense of low plastic properties (A_5 , Z), with a relatively high hardness. Toughening combined with high-temperature aging of a betatisation type provides much better plastic properties in BA 1044 bronze at a lower tensile strength and hardness.

Yield strength ($R_{p0.2}$) shows a trend similar to the tensile strength (R_m). Quite important is the effect of modification on the value of $R_{p0.2}$ in all states with the exception of high-temperature aging.

Modification with additions of CaC_2 results in more serious decrease of the mechanical properties than the drop observed in the case of modification with additions of $Ca + C$. Modification with the addition of CaC_2 leads to a decrease of mechanical properties (R_m) in all states compared with the modification using $Ca + C$. As regards $R_{p0.2}$, better results after solution heat treatment and toughening combined with high-temperature annealing are obtained in alloy modified with the addition of CaC_2 .

In terms of plastic properties (A_5 , Z), acceptable results of modification with CaC_2 addition are obtained only in as-cast state. For multi-variant heat treatment, better results are obtained with the addition of $Ca + C$.

Summing up, it can be concluded that modification with the additives of $Ca + C$ or CaC_2 has positive influence on the plastic properties, while its effect on the mechanical properties is not clear. The tensile strength R_m suffers obvious drop in as-cast state or after solution heat treatment; some improvement is obtained after toughening. The effect of the examined modifying agents is not very significant, the only exception being $R_{p0.2}$ after toughening with high-temperature annealing.

More clear is the effect of heat treatment (solutionising or toughening), confirming the results of previously conducted studies [5]. In terms of mechanical properties (R_m), special attention deserves toughening combined with low-temperature aging, which in this specific case allows obtaining even $R_m = 930$ MPa. Toughening combined with low-temperature aging significantly increases the tensile strength R_m and proportionally also $R_{p0.2}$. On the other hand, toughening combined with high-temperature aging (betatisation) leads to a significant improvement of plastic properties at a moderate, but still high, level of mechanical properties.

Acknowledgements

This article has been submitted under statute project entitled: "The effect of BA 1044 bronze modification with calcium carbide", 2011 (No. 1004/00).

References

1. Górny Z.: *Casting aluminium bronzes*. Foundry Research Institute, Kraków, 2006, ISBN 978-83-88770-21-7.
2. Górny Z., Kluska-Nawarecka S., Saja K.: *A report of statutory activity for the year 2011 (No. 1004/00)*. Foundry Research Institute, Kraków, 2012.
3. Górny Z. i in.: *Effect of heat treatment of the betatisation type on structure and properties of the Ca-modified CuAl10Fe3Mn2 alloy. Identification of phases rich in Fe, their morphology and distribution. Experimental studies and computer simulation (Research Project N5-507-039/32/1099)*. Foundry Research Institute, Kraków.
4. Stucky M.: *Mesure de température en continu dans les bains de cupro-aluminium*. Fonderie Foundeur d'Aujourd'hui, 2002, No. 218, pp. 34–40.
5. Górny Z., Kluska-Nawarecka S., Saja K.: *The Effect of Toughening Combined with Microjet Cooling During Quenching (Solution Heat Treatment) of Calcium Carbide-modified CuAl10Fe4Ni4 Alloy on its Mechanical Properties*. Archives of Foundry Engineering, 2013, Vol. 13, No. 1, pp. 29–32 (in print).