

Kształtowanie mikrostruktury i właściwości mechanicznych brązów cynowych

S. Rządkosz, J. Kozana*, A. Garbacz-Klempka*, M. Piękoś, W. Cieślak

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza,

Katedra Tworzyw Formierskich, Technologii Formy i Odlewnictwa Metali Nieżelaznych,
ul. Reymonta 23, 30-059 Kraków, Polska

*Kontakt korespondencyjny: e-mail: jkozana@agh.edu.pl, agarbacz@agh.edu.pl

Otrzymano 20.11.2014; zaakceptowano do druku 12.12.2014

Streszczenie

W artykule zaprezentowano wyniki badań nad wybraną grupą stopów z układu Cu-Sn. Przeanalizowano oddziaływanie udziału cyny w brązach cynowych w zakresie od 6 do 30 %. Kontynuując badania zmierzające do uzyskania odpornych na zużycie brązów spoza grup znormalizowanych stopów miedzi, oceniono oddziaływanie dodatku aluminium w stopach Cu-Sn. Przeprowadzono badania metalograficzne zmierzające do określenia mechanizmów oddziaływania zmiennych zawartości dodatków stopowych z uwagi na zmiany podstawowych właściwości mechanicznych. Uzyskane wyniki wskazują na wyraźne zmiany mikrostruktur badanych stopów, jak również wykazują silne utwardzenie stopów Cu-Sn. Zastosowane dodatki aluminium w zakresie do 3 % w wybranych stopach powodują również poprawę właściwości mechanicznych badanych brązów cynowych z dodatkiem aluminium.

Słowa kluczowe: innowacyjne materiały i technologie odlewnicze, brązy cynowe, miedź, mikrostruktura, właściwości mechaniczne.

1. Wprowadzenie

Spośród licznych odlewniczych stopów miedzi stosowanych do wytwarzania części konstrukcyjnych dla potrzeb przemysłu, ważną grupę stanowią tworzywa układu Cu-Sn, czyli tzw. brązy cynowe. W stopach technicznych zawartość cyny występuje na poziomie od kilku do nawet ponad 20% wag. Przykładowo stop B10 (CuSn10) znajduje zastosowania m.in. na silnie obciążone części maszyn i urządzeń, takich jak: łożyska, panewki, elementy napędów oraz osprzętu parowego – odpornych na działanie niektórych kwasów. Podwyższenie właściwości mechanicznych brązów cynowych jest więc zadaniem, rozwiązanie którego może przyczynić się do zwiększenia ich zastosowania. Ważnym zagadnieniem jest poszukiwanie nowych możliwości umocnień, na przykład przez zastosowanie nowych dodatków stopowych; jednym z nich może okazać się aluminium.

Z jednej strony w brązie cynowym B10 i brązie cynowo-olowiowym B101, zgodnie z polską normą PN-91/H-87027,

aluminium jest ograniczane do zawartości 0,02%. W amerykańskich brązach cynowych, wg ASTM, obecność Al jest jeszcze mniej pożądana: < 0,005...0,01% [1]. Tymczasem w syntezie stopów zarówno Sn, jak i Al należą do podstawowych dodatków stopowych; posiadają one, w warunkach równowagowych, stosunkowo dużą rozpuszczalność w miedzi w stanie stałym α , odpowiednio na poziomach: 7,7% at. (13,5% wag.) Sn i 16,0% at. (7,5% wag.) Al, przy współczynnikach rozkładu ω powyżej 0,3. Duża rozpuszczalność Sn i Al w miedzi w stanie stałym świadczy o możliwości istotnego umocnienia miedzi przez te pierwiastki zgodnie z mechanizmem roztworowym [2, 3].

W znanych w kraju i na świecie brązach cynowych o poziomie właściwości mechanicznych decyduje głównie zawartość cyny. W celu ich podwyższenia do układu Cu-Sn wprowadza się niekiedy inne dodatki, takie jak: cynk, ołów, fosfor, nikiel czy żelazo. Problematyka większych zawartości aluminium (1-5% wag.) w tych stopach w literaturze jest w zasadzie pominięta.

Ważnym zagadnieniem, opisywanym w literaturze, jest tematyka dotycząca oczyszczania i uszlachetniania stopów na

osnowie miedzi [4-9]. Brązy cynowe charakteryzują się dobrą leśnością i skrawalnością, dużą odpornością na obciążenia statyczne i dynamiczne; cechuje je ponadto niezła odporność na korozję i ścieranie oraz możliwością pracy w podwyższonej temperaturze (280 °C). Oprócz tych korzystnych właściwości, brązy cynowe wykazują stosunkowo szeroki temperaturowy zakres krzepnięcia, co związane jest ze skłonnością tych stopów do porowatości skurczowej, a także segregacji dendrytycznej [8, 10, 11].

2. Zakres i metodyka badań

W ramach prowadzonych badań poddano analizie dwuskładnikowe stopy układu Cu-Sn, o zawartości cyny od 6 do 30%. W dalszym etapie badań do wybranych stopów wprowadzono zmienne dodatki aluminium (od 1 do 3%).

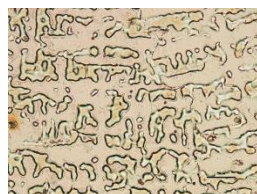
Do przygotowania stopów użyto czystych składników w postaci miedzi katodowej, cyny oraz aluminium elektrolitycznego. Wytopy prowadzono w piecu elektrycznym indukcyjnym, średniej częstotliwości, w tyglu szamotowo-grafitowym. W czasie wytopu stosowano pokrycie z węgla drzewnego. W trakcie badań pobierano próbki do badań metalograficznych i wytrzymałościowych. Próbki odlewano do form metalowych podgrzanych do temperatury 200±250 °C.

3. Wyniki badań metalograficznych brązów cynowych o zmiennej zawartości Sn

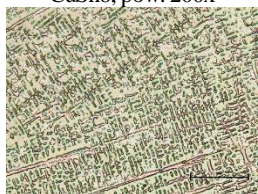
W pierwszym etapie badań poddano analizie wpływ zmiennych dodatków cyny w brązach cynowych na zmiany mikrostruktury. Wyniki badań przedstawiono na rysunkach 1-12.



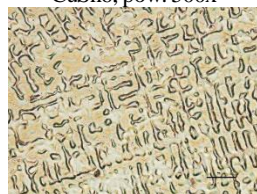
Rys. 1. Mikrostruktura stopu CuSn6, pow. 200x



Rys. 2 Mikrostruktura stopu CuSn6, pow. 500x



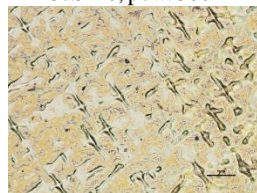
Rys. 3. Mikrostruktura stopu CuSn10, pow. 200x



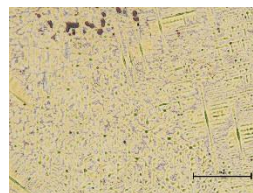
Rys. 4. Mikrostruktura stopu CuSn10, pow. 500x



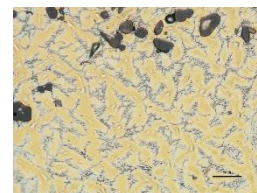
Rys. 5. Mikrostruktura stopu CuSn15, pow. 200x



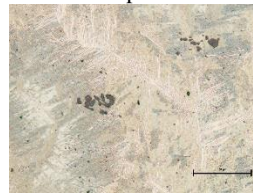
Rys. 6. Mikrostruktura stopu CuSn15, pow. 500x



Rys. 7. Mikrostruktura stopu CuSn20 pow. 200x



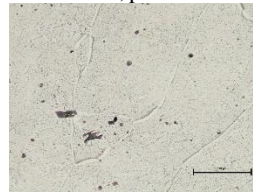
Rys. 8. Mikrostruktura stopu CuSn20, pow. 500x



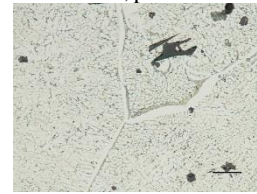
Rys. 9. Mikrostruktura stopu CuSn25, pow. 200x



Rys. 10. Mikrostruktura stopu CuSn25, pow. 500x



Rys. 11. Mikrostruktura stopu CuSn30, pow. 200x



Rys. 12. Mikrostruktura stopu CuSn30, pow. 500x

Analizując przedstawione obrazy mikrostruktur można zauważyć wyraźne zmiany spowodowane zwiększającym się udziałem cyny w stopach. Struktura brązów cynowych (B10) składa się z roztworu stałego α cyny w miedzi oraz eutektoidu $\alpha+\delta$ wypełniającego przestrzenie międzydendrytyczne, gdzie δ to faza pośrednia elektronowa o symbolu Cu_31Sn_8 [12]. W stopie CuSn6 występują wyraźnie rozwinięte dendryty roztworu stałego z zaznaczonymi granicami ziaren, widocznymi z powodu zmiany kierunku głównych osi dendrytów. Wraz ze zwiększaniem udziału cyny w analizowanych stopach, już przy 10% Sn można zauważyć wydzielenia eutektoidu w przestrzeniach międzydendrytycznych. Dalsze zwiększanie udziału cyny w analizowanych stopach prowadzi do zaniku udziału dendrytów i zwiększenie udziału przestrzeni międzydendrytycznych z wydzieleniami perytektocnymi. Zwiększenie udziału cyny powyżej 20% powoduje dalszy spadek ilości wydzieleni dendrytycznych.

4. Wyniki badań właściwości mechanicznych stopów Cu-Sn w zależności od zawartości cyny

Analizowane stopy miedzi z cyną poddano ocenie pod względem zmian właściwości mechanicznych. Wyniki tych badań przedstawiono w tabeli 1.

Uzyskane wyniki badań wykazały bardzo wyraźne zmiany wszystkich analizowanych właściwości mechanicznych. Ze wzrostem udziału cyny w brązach cynowych od 10 do 15% Sn zwiększa się wytrzymałość na rozciąganie. Po przekroczeniu 15% dodatku Sn, wytrzymałość obniża się. Analogiczne zmiany dotyczą wydłużenia i twardości. Ze zwiększaniem się zawartości cyny plastyczność badanych stopów zmniejsza się. Zwiększa się

natomiast bardzo intensywnie twardość stopów. Analizując uzyskane wyniki można stwierdzić, że najbardziej korzystne właściwości wykazują brązy cynowe zawierające od 10 do 15% Sn.

Tabela 1. Wyniki badań właściwości mechanicznych stopów Cu-Sn o zawartości Sn od 6 do 30%

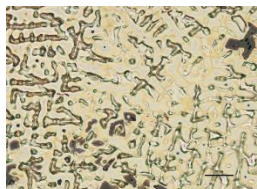
Oznaczenie stopu	R _m , [MPa]	A ₅ , [%]	HB
CuSn6	170	18,0	80
CuSn10	230	14,0	105
CuSn15	226	9,0	137
CuSn20	149	4,0	172
CuSn25	97	1,3	280
CuSn30	83	0,6	307

5. Wpływ aluminium na mikrostrukturę i właściwości mechaniczne brązów CuSn15

W dalszym etapie pracy przeprowadzono badania zmierzające do oceny oddziaływania dodatku stopowego w postaci aluminium. Jako stop o wysokich właściwościach mechanicznych wytypowano brąz CuSn15. Do analizowanego w pierwszym etapie badania stopu wprowadzono zmienne dodatki aluminium w zakresie 0,1 do 2,0%, a następnie przygotowano próbki do badań mikroskopowych oraz wytrzymałościowych. Reprezentatywne wyniki badań metalograficznych zestawiono na rys. 13-16.



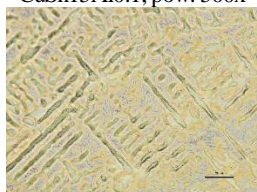
Rys. 13. Mikrostruktura stopu CuSn15Al0.1, pow. 200x



Rys. 14. Mikrostruktura stopu CuSn15Al0.1, pow. 500x



Rys. 15. Mikrostruktura stopu CuSn15Al2, pow. 200x



Rys. 16. Mikrostruktura stopu CuSn15Al2, pow. 500x

Analizując przedstawione obrazy mikrostruktur badanych brązów cynowych CuSn15 z dodatkiem aluminium można zauważyć wyraźną budowę dendrytyczną z zarysami ziaren widocznych przy zmianie kierunku głównych osi dendrytów. Wprowadzone aluminium jest pierwiastkiem bardzo aktywnym. Może powodować zarówno odtlenianie, jak również - przy większych dodatkach - wpływa na zmianę mikrostruktury. Przy dodatku powyżej 1% można zaobserwować w obrazach mikrostruktur, szczególnie przy powiększeniu 500x, zmniejszenie udziału dendrytów oraz wydzielenia eutektoidu, faz międzymetalicznych w przestrzeniach międzydendrytycznych.

W dalszych badaniach przeprowadzono ocenę wpływu zmiennych dodatków aluminium na właściwości mechaniczne analizowanej grupy stopów. Z zamieszczonych w tabeli 2 wyników można zauważyć, że przy dodatku aluminium do 1% występuje nieznaczne podwyższenie wytrzymałości badanych stopów przy równoczesnych niewielkich zmianach wydłużenia i twardości. Zwiększając dodatek aluminium do 2% stop ulega silnemu utwardzeniu i jednocześnie zmniejszają się wartości wytrzymałości na rozciąganie oraz wydłużenia.

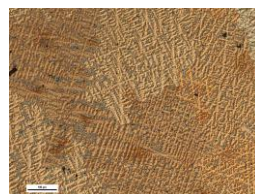
Tabela 2. Wyniki badań właściwości mechanicznych stopów CuSn15 ze zmiennymi dodatkami aluminium

Oznaczenie stopu	R _m , [MPa]	A ₅ , [%]	HB
CuSn15	226	9	137
CuSn15Al0.1	219	12	135
CuSn15Al0.5	238	11	142
CuSn15Al1	242	11	139
CuSn15Al2	170	3	270

6. Wpływ aluminium na mikrostrukturę i właściwości mechaniczne brązów CuSn10

Kolejne eksperymenty realizowano w odniesieniu do stopów CuSn10. Do wytypowanej grupy brązów wprowadzono zmienne dodatki aluminium w zakresie od 1 do 5%.

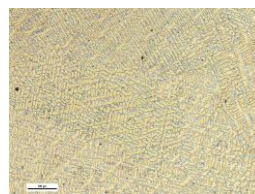
Wybrane wyniki badań metalograficznych analizowanych stopów zaprezentowano na rysunkach 17-20.



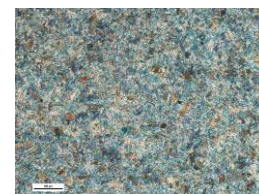
Rys. 17. Mikrostruktura stopu CuSn10, pow. 100x



Rys. 18. Mikrostruktura stopu CuSn10Al1, pow. 100x



Rys. 19. Mikrostruktura stopu CuSn10Al3, pow. 100x



Rys. 20. Mikrostruktura stopu CuSn10Al5, pow. 100x

Na przedstawionych obrazach mikrostruktur stopów CuSn10, ze zmiennymi dodatkami aluminium, widać klasyczną budowę dendrytyczną, z wyraźnie zaznaczonymi granicami ziaren. Ze zwiększaniem udziału aluminium, w analizowanej grupie stopów, wyraźnie zmniejsza się udział dendrytów na rzecz zwiększonego udziału wydzieleni międzymetalicznych oraz eutektoidu. Dodatek aluminium na poziomie 5% spowodował najsilniejszą zmianę mikrostruktury z licznymi fazami międzymetalicznymi.

Realizując dalsze badania ocenę poddano wpływ wprowadzonych do brązów CuSn10 dodatków aluminium, na zmianę

właściwości mechanicznych. Wyniki badań właściwości mechanicznych przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Wyniki badań właściwości mechanicznych stopów CuSn10 ze zmiennymi dodatkami aluminium

Oznaczenie stopu	R _m [MPa]	A ₅ [%]	HB
CuSn10	230	14	105
CuSn10Al1	291	6	126
CuSn10Al3	436	5	143
CuSn10Al5	171	3	155

Uzyskane wyniki wskazują na korzystne oddziaływanie niewielkich dodatków aluminium do analizowanej grypy stopów miedzi z cyną. Przede wszystkim uzyskano znaczne podwyższenie wytrzymałości na rozciąganie oraz wzrost twardości. Dodatek aluminium na poziomie 5% powoduje już spadek właściwości odnotowanych przy mniejszych zawartościach Al.

7. Wnioski

Przeprowadzone badania brązów cynowych ze zmiennymi dodatkami cyny w zakresie od 6 do 30% wykazały bardzo istotne zmiany w mikrostrukturze. Wyraźnie widoczne dendryty, z zaznaczonymi granicami ziaren, zanikają kosztem zwiększającego się udziału wydzielen eutektoidalnych w przestrzeniach międzydendrytycznych. Ze wzrostem zawartości cyny w analizowanych brązach bardzo wyraźnie zwiększa się twardość oraz zmniejsza się plastyczność. Optymalną wytrzymałość wykazują stopy zawierające od 10 do 15% Sn przy zawartości Al do 3 %. Badania oddziaływania zmiennych dodatków aluminium dla wybranych stopów Cu-Sn wykazały intensywne zmiany w mikrostrukturze oraz poprawę właściwości mechanicznych.

Przedstawione stopy wymagają dalszych badań w zakresie: termodynamiki układu Cu-Sn-Al, mikroanalizy rentgenowskiej, analizy termicznej oraz optymalizacji parametrów obróbki cieplnej z uwagi na pożądane właściwości mechaniczne, szczególnie właściwości plastyczne oraz możliwości rozszerzenia zastosowania stopów z grupy Cu-Sn. Ważnym zagadnieniem też będzie ocena właściwości technologicznych (lejności, odporności na pęknięcie, szczelności i innych) stopów Cu-Sn ze zwiększonymi zawartościami aluminium.

Podziękowania

Niniejszy artykuł powstał na bazie pracy statutowej realizowanej na Wydziale Odlewnictwa AGH nr 11.11.170.318 zadanie 11.

Shaping the Microstructure and Mechanical Properties of Tin Bronzes

Abstract

During the research a chosen group of copper - tin alloys were investigated. The influence Sn in tin bronzes was analysed in the broad spectrum between 6 to 30%. Continuing the research aiming at obtaining durable bronzes outside the normalised copper alloys, the influence of chosen aluminium additive in selected Cu-Sn alloys was assessed. Metallographic tests were carried out to determine the operating mechanisms and also the influence of the varied alloying additives from the perspective of changes in the basic properties of the alloys investigated. The obtained results clearly point to the changes in microstructures and mechanical properties of the alloys investigated.

Literatura

- [1] American Foundrymen's Society (1984). Casting Copper-Base Alloys, Inc., USA, Des Plaines Illinois.
- [2] Gulyaev, B.B. (1984). Sintez splavov. (Osnovnye printsipy. Vybor komponentov). Izd. Metallurgiya, Moskva.
- [3] Sobczak, J. (1997). Podstawy syntezy stopów. Kraków: Instytutu Odlewnictwa.
- [4] Głazowska, I., Romankiewicz, F., Krasicka-Cydzik, E. & Michalski, M. (2005). Structure of phosphor tin bronze cusn10p modified with mixture of microadditives. *Archives of Foundry* 5(15), 94-99.
- [5] Bydałek, A.W., Schlafka, P. & Bydałek, A. (2004). The analysis of the influence phosphorus compounds on the refining processes. *Archives of Foundry* 4(12), 95-102.
- [6] Kozana, J., Piękoś, M. & Rządkosz, S., Influence of refining treatment on the structure and properties of tin bronzes, In XXIX konferencja naukowa z okazji Święta Odlewnika 2005 (35-40). Kraków: Wydział Odlewnictwa AGH.
- [7] Rządkosz, S., Kranc, M., Garbacz-Klempka, A., Piękoś, M., Kozana, J. & Cieślak, W. (2014). Research on technology of alloyed copper casting. *Archives of Foundry Engineering* 14(2), 79-84.
- [8] Rządkosz, S., Garbacz-Klempka, A., Kozana, J., Piękoś, M. & Kranc M. (2014). Structure and properties research of casts made with copper alloys matrix. *Archives of Metallurgy and Materials* 59(2), 775-778.
- [9] Rządkosz, S., Zych, J., Garbacz-Klempka, A., Kranc, M., Kozana, J., Piękoś, M., Kolczyk, J., Jamrozowicz, Ł. & Stolarczyk, T. (2015). Copper alloys in investment casting technology. *Metallurgija* 54(1), 293-296.
- [10] Szajnar, J., Kondracki, M. & Stawarz, M. (2003). Modyfikacja brązu CuSn8 i jej wpływ na segregację cyny. *Archives of Foundry* 3(10), 315-322.
- [11] Romankiewicz, F. (1995). *Krzepnięcie miedzi i jej stopów*. Komisja Nauki o Materiałach PAN oddział w Poznaniu, Zielona Góra: WSI.
- [12] Sękowski, K. & Piaskowski, J. (1990). Atlas struktur znormalizowanych stopów odlewniczych. Kraków: Wydawnictwo Instytutu Odlewnictwa.