29/14

Archives of Foundry,
Year 2004, Volume 4, № 14
Archiwum Odlewnictwa,
Rok 2004, Rocznik 4, Nr 14
PAN – Katowice PL ISSN 1642-5308

PRZYDATNOŚĆ ŻELAZA W PROCESIE MODYFIKACJI CZYSTEJ MIEDZI

M. KONDRACKI[1], J. SZAJNAR[2]
Zakład Odlewnictwa, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych,
Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska
ul. Towarowa 7, 44-100 Gliwice

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono badania nad modyfikacją miedzi dodatkami żelaza w postaci zaprawy CuFe5. Głównym celem było określenie wpływu żelaza na strukturę i przewodność czystej miedzi w określonych warunkach odprowadzania ciepła. Uzyskane wyniki porównano z danymi zamieszczonymi w literaturze.

Key words: copper, modification, conductivity

1. WPROWADZENIE

Modyfikacja stopów miedzi a szczególnie miedzi czystej przeznaczonej na przewody jest zagadnieniem niezwykle trudnym. Z jednej strony mamy bowiem problem niekorzystnej struktury a z drugiej zaś zachowanie odpowiedniej przewodności elektrycznej. Stopień czystości ma bowiem decydujący wpływ na przewodność elektryczną, której wartość nie powinna być niższa od 57 MS/m. Wszelkie dodatki i zanieczyszczenia, nawet w bardzo małej ilości, w intensywny sposób obniżają przewodność miedzi. Aby zmienić tak niekorzystną strukturę transkrystaliczną czystej miedzi, powodującą wiele problemów w procesie technologicznym wprowadza się pierwiastki zarodkotwórcze takie jak cyrkon i bor [2, 5].

Dodatkowym problemem jest zagazowanie miedzi po rafinacji elektrolitycznej i konieczność jej odtleniania. Do tego celu używa się pierwiastków jak lit, fosfor czy bor.

[1] *mgr inż. sekrmt3@zeus.polsl.gliwice.pl*
[2] *dr hab. inż.,Prof. Pol. Śl., jszajnar@zeus.polsl.gliwice.pl*

Są to jednak dodatki, które znacznie obniżają przewodność (fosfor) lub koszt ich użycia jest wysoki. Dlatego cały czas trwają poszukiwania rozwiązań tańszych lub usprawniających proces modyfikacji poprzez np. wprowadzanie dodatków złożonych [2, 5].

Z punktu widzenia przewodności elektrycznej najbardziej szkodliwe są dodatki tworzące roztwory stałe, a najmniej wydzielające się w postaci czystych faz (jak np. Pb, Fe) [1]. Rozpuszczalność żelaza w miedzi w temperaturze otoczenia jest bardzo mała i wydziela się ono właściwie w postaci czystej. Wyniki zamieszczane w literaturze wskazuję jednak, że dodatek żelaza na poziomie 0.015% obniża przewodność do poziomu 57 MS/m, a 0.2% do prawie 30 MS/m. Stąd ograniczenia co zawartości Fe w miedzi elektrolitycznej M1E (Cu99.9E).

Poniżej opisane badania przedstawiają wpływ żelaza na własności i strukturę miedzi elektrolitycznej z uwzględnieniem warunków odprowadzania ciepła.

2. PRZEBIEG I WYNIKI BADAŃ

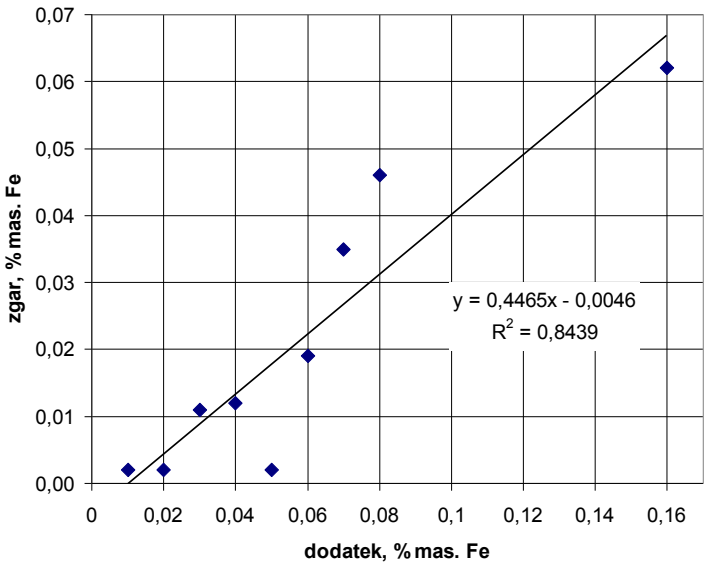
Przedstawione badania przeprowadzono w Zakładzie Odlewnictwa Politechniki Śląskiej. Obejmowały one wykonanie ośmiu wytopów miedzi katodowej M1E, które poddano zabiegom modyfikacji dodatkami żelaza wprowadzanego w postaci zaprawy CuFe5. Zmienną w modelu eksperymentu był udział wprowadzanego żelaza, który zmieniał się w zakresie 0.01% – 0.08% mas., z krokiem 0.01%. Zakres ten został określony na podstawie danych literaturowych [1, 2]. Temperatura przeprowadzania zabiegów modyfikacji oraz zalewania była ściśle kontrolowana i utrzymywana na poziomie 1150 ^{o}C. Z każdego wytopu pobrano dwie próbki odlane do form grafitowych o średnicach 40 i 30 mm. Pozwoliło to na obserwacje wpływu szybkości chłodzenia na proces modyfikacji oraz na zachowanie zbliżonych warunków odprowadzania ciepła do tych występujących w warunkach przemysłowych. Badania obejmowały analizę składu chemicznego, przewodności elektrycznej, analizę mikrostruktury i makrostruktury oraz pomiary twardości i gęstości.

Po przeprowadzeniu 8 wytopów objętych planem eksperymentu i wszystkich wymienionych badań wykonano wytop dodatkowy w takich samych warunkach o zwiększonym udziale procentowym żelaza (0.16% mas. Fe).

W tabeli 1 zamieszczono zawartości żelaza dla poszczególnych wytopów według planu eksperymentu oraz analizy spektrometrycznej. Można zauważyć, że istnieje dosyć duża rozbieżność pomiędzy ilością wprowadzanego dodatku a ilością oznaczoną. Jest to prawdopodobnie spowodowane dużym powinowactwem żelaza do tlenu. Na rysunku 1 pokazano zależność pomiędzy wielkością zgaru żelaza i wielkością dodatku. Należy tutaj zaznaczyć, że zależność ta ma charakter jedynie poglądowy (przy założeniu stałego składu zaprawy) i może stanowić rodzaj wskazówki do obliczania namiaru (przy małych zawartościach % Fe).

Tabela 1. Udział % Fe dla poszczególnych wytopów
Table 1. Iron content for following casts

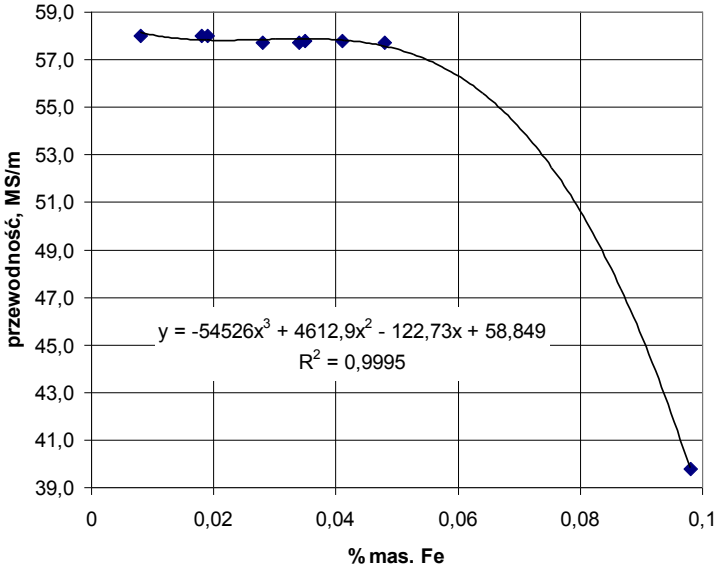
nr wytopu	1	2	3	4	5	6	7	8	9
plan	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.16
analiza	0.008	0.018	0.019	0.028	0.048	0.041	0.035	0.034	0.098



Rys. 1. Zależność zgaru żelaza w funkcji wielkości jego dodatku
Fig. 1. Relationship between the iron loss and its quantity added to the melt

2.1. Przewodność elektryczna

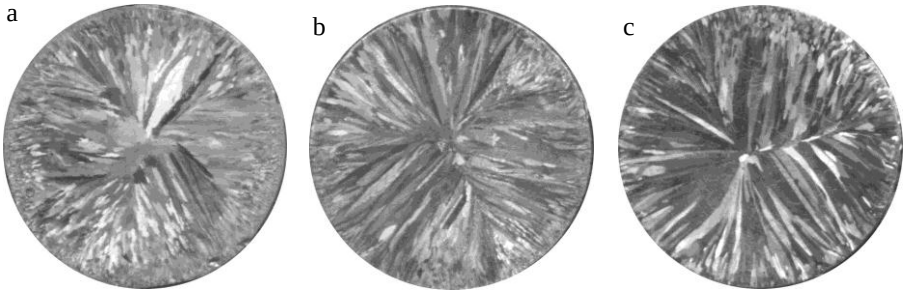
Zależność pomiędzy przewodnością uzyskanej miedzi a udziałem żelaza ukazana jest na rysunku 2. Jak widać mimo wprowadzenia ilości znacznie przekraczającej dopuszczalne normy przewodność elektryczna została zachowana powyżej minimalnego poziomu 57 MS/m. Świadczy to o ścisłym powiązaniu tej własności z warunkami odprowadzania ciepła. Uzyskane wartości różnią się również od danych zamieszczanych w literaturze [1].



Rys. 2. Zależność przewodności miedzi od zawartości żelaza
Fig. 2. Relationship between the copper conductivity and iron content

2.2. Makrostruktura

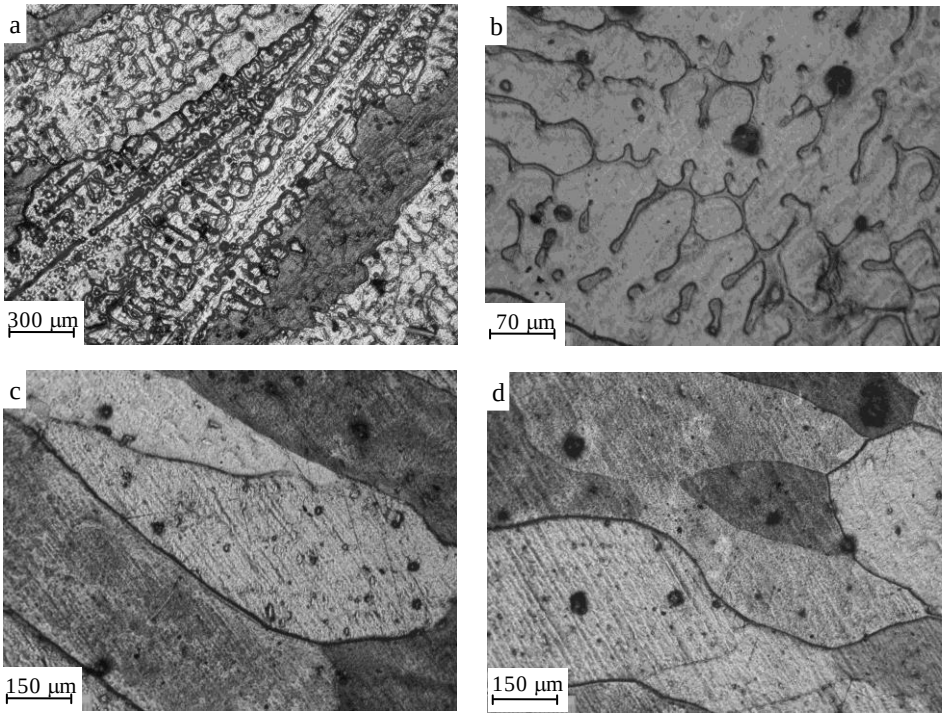
Makrostrukturę miedzi z dodatkiem różnych ilości żelaza pokazano na rysunku 3. W przeprowadzonych wytopach nie udało się zmienić struktury odlewanej miedzi. We wszystkich przypadkach próbki wykazały strukturę transkrystaliczną świadczącą o kierunkowym przebiegu krystalizacji.



Rys. 3. Makrostruktura miedzi z dodatkiem żelaza a) wytop 1 – 0.008%Fe, b) wytop 5 – 0.048%Fe, c) wytop 9 – 0.098%Fe
Fig. 3. Macrostructure for copper with iron addition, a) cast 1 – 0.008%Fe, b) cast 5 – 0.048%Fe, c) cast 9 – 0.098%Fe

2.3. Mikrostruktura

Mikrostruktura miedzi z dodatkami żelaza ulega pewnym zmianom wraz ze wzrostem zawartości Fe. Rozpuszczalność obu pierwiastków w sobie jest znikoma i pojawiające się roztwory są prawie czystymi pierwiastkami. Początkowo, przy małych zawartościach Fe struktura jest dendrytyczna z żelazem rozmieszczonym w przestrzeniach międzydendrytycznych. Przyjmuje ono postać kulistych wydzieleń lub błonki na granicach ziarn (rysunki 4a, b). Powyżej 0.04% Fe zmienia się mikrostruktura miedzi (rysunki 4c, d).

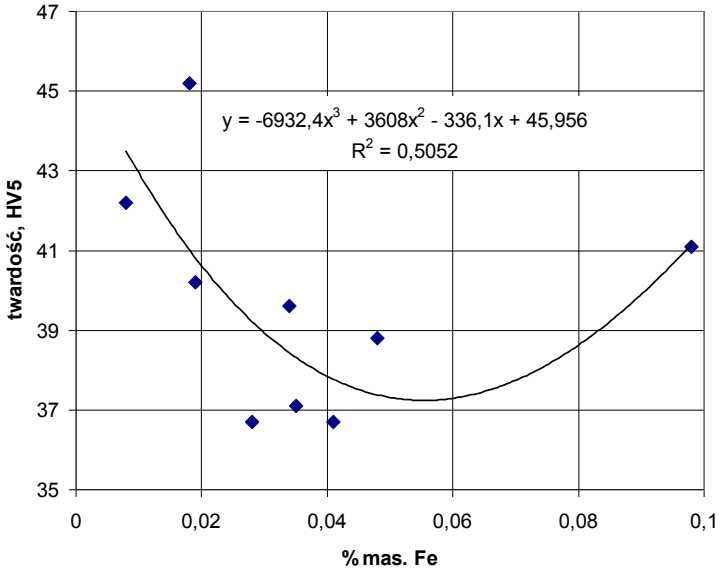


Rys. 4. Mikrostruktura miedzi z dodatkiem żelaza a, b) wytop 1 – 0.008%Fe; c, d) wytop 9 – 0.098%Fe, forma grafitowa ∅40 mm, traw. HNO_3

Fig. 4. Microstructure for copper with iron addition a, b) cast 1 – 0.008%Fe; c, d) cast 9 – 0.098%Fe, graphite mould dia 40 mm, HNO_3 eatched

2.4. Pomiary twardości

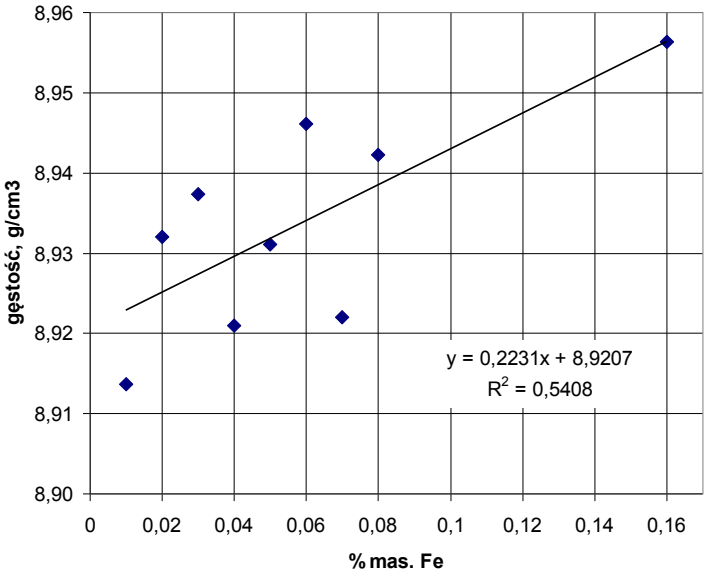
W celu sprawdzenia wpływu zawartości żelaza na własności mechaniczne odlewów z Cu99.9 wykonano pomiary twardości metodą Vickersa. Dla każdej próbki wykonano pięć pomiarów, z których następnie obliczono wartość średnią. Wyniki pomiarów zestawiono na wykresie (rysunek 5) w funkcji zawartości żelaza. Do zawartości 0.05% Fe twardość miedzi spada.



Rys. 5. Twardość miedzi w funkcji zawartości Fe
Fig. 5. Relationship between the copper hardness and iron content

2.5. Pomiary gęstości

Gęstość uzyskanej miedzi stanowi pośredni wskaźnik stopnia odgazowania miedzi. Wyższa gęstość świadczy o mniejszym udziale pustek, mikro i makrorzadzizn w objętości odlewu. Gęstość mierzono metodą zanurzeniową (metoda Archimedesa). Wyniki pomiarów w funkcji ilości wprowadzanego żelaza zamieszczono na wykresie (rysunek 6).



Rys. 6. Gęstość miedzi w funkcji wielkości dodatku Fe
Fig. 6. Relationship between the copper density and iron addition

3. PODSUMOWANIE

Z przeprowadzonych badań wynika, że żelazo w ilościach wprowadzanych nie powoduje zmiany sposobu krzepnięcia i wyeliminowania niekorzystnej struktury transkrystalicznej. Powyżej 0.04% żelazo powoduje zmianę mikrostruktury, która nie pociąga jednak za sobą znacznych zmian własności.

Badania przewodności wykazały, że przy założonych warunkach odprowadzania ciepła żelazo w zakresie do 0,05% udziału nie wpływa na przewodność elektryczną. Wyniki te różnią się od danych literaturowych. Spadek poniżej wartości dopuszczalnej (59MS/m) zanotowano dopiero dla ilości 0,1% Fe.

Wzrost gęstości miedzi wraz ze wzrostem ilości wprowadzanego żelaza może świadczyć o dobrych właściwościach odtleniających żelaza. Ze względu na niski koszt i mały wpływ żelaza na przewodność elektryczną, wykazany w niniejszej pracy, celowe będzie przeprowadzenie dalszych badań. Próby takie wymagałyby sprawdzenia dodatkowo wpływu żelaza na inne własności miedzi, np. odporności korozyjnej i przydatności do przeróbki plastycznej.

LITERATURA

[1] K. Kurski: Miedź i jej stopy techniczne, Śląsk, Katowice
[2] F. Romankiewicz: Modyfikacja miedzi i jej stopów, KNM PAN Poznań, Zielona Góra 1999
[3] R. Manheim, W. Reif, G. Weber: Untersuchung der Kornfeinung von Kupfer-Zinn-Legirungen mit Zirconium und/oder Eisen, sowie ihres Einflusses auf die mechanischen Eigenschaften, Giessereiforschung 40, 1988
[4] M. Kucharski, S. Rzadkosz: Intensywność oddziaływania modyfikatorów dla mosiądzu ołowiowego MO59, X Sympozjum Naukowe z Okazji Dnia Odlewnika, ITiMO AGH,Kraków 1984
[5] J. Szajnar, J. Gawroński, M. Kondracki, M. Stawarz: Wpływ dodatków modyfikujących na przewodność elektryczną odlewów z Cu99.9E, Archiwum Odlewnictwa 11, PAN Katowice 2004
[6] F. Romankiewicz: Krzepnięcie miedzi i jej stopów, KNM PAN Poznań, Zielona Góra 1995
[7] C. Adamski, Z. Bonderek, T. Piwowarczyk, Mikrostruktury odlewniczych stopów miedzi i cynku, Śląsk, Katowice 1972

IRON SUITABILITY FOR MODIFICATION PROCESS OF PURE COPPER

SUMMARY

This article shows the investigation of modification process of pure copper (Cu99,9) with use of iron additions. The influence of iron on micro- and macrostructure as well as on other properties of copper was ilustrated and compared with literature data.

Recenzował Prof. Józef Gawroński