84/11

Archives of Foundry,
Year 2004, Volume 4, Nr 11
Archiwum Odlewnictwa
Rok 2004, Rocznik 4, Nr 11
PAN – Katowice PL ISSN 1642-5308

WPŁYW DODATKÓW MODYFIKUJĄCYCH NA PRZEWODNOŚĆ ELEKTRYCZNĄ ODLEWÓW Z Cu99,9E

J. SZAJNAR[1], J. GAWROŃSKI[2], M. KONDRACKI[3], M. STAWARZ[4]
Zakład Odlewnictwa, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych,
Politechnika Śląska, 44-100 Gliwice, ul. Towarowa 7

STRESZCZENIE

Przydatność miedzi do przeróbki plastycznej w dużym stopniu zależy od jakości struktury odlewu ciągłego. Czysta miedź ma dużą zdolność do tworzenia grubokrystalicznej i także transkrystalicznej struktury. Zmniejszenie wielkości ziarna w odlewie ciągłym np. z miedzi Cu99,9E (M1E) można uzyskać stosując zabieg modyfikacji [1,5]. Ograniczenie w stosowaniu modyfikacji łączy się z szybko malejącą przewodnością elektryczną wraz ze wzrostem ilości modyfikatora.

W artykule opisano wyniki badań nad modyfikacją czystej miedzi przy takim doborze pierwiastków modyfikujących strukturę odlewu (B, Zr) aby równocześnie zapewnić wymaganą przez PN przewodności elektryczną powyżej 57 MS/m.

Key words: copper, electrical conductivity, modification

1. WPROWADZENIE

Miedź jest metalem o szczególnym zastosowaniu, które wynika z bardzo wysokiej przewodności elektrycznej i cieplnej oraz odporności na korozję. Ponadto miedź charakteryzuje się dużą przydatnością do przeróbki plastycznej. Stąd jej zastosowanie w różnych dziedzinach przemysłu w postaci blach, taśm, kształtowników, rur, drutu itp. Natomiast rzadziej miedź używana jest na odlewy kształtowe co wynika z dużych trudności technologicznych związanych głównie z uzyskaniem metalu o dużej czystości.

[1] *Dr hab. inż., jszajnar@zeus.polsl.gliwice.pl*
[2] *Prof. zw. dr inż., sekrmt3@zeus.polsl.gliwice.pl*
[3,4] *mgr inż., sekrmt3@zeus.polsl.gliwice.pl*

Ztego też powodu z miedzi wykonuje się najczęściej odlew półciągły lub ciągły, który następnie poddawany jest przeróbce plastycznej.

Przydatność miedzi do przeróbki plastycznej w dużym stopniu zależy od jakości struktury pierwotnej odlewu ciągłego. Czysta miedź ma dużą zdolność do tworzenia grubokrystalicznej i także transkrystalicznej struktury [1,2]. Zmniejszenie wielkości ziarna w odlewie ciągłym np. z miedzi Cu99,9E można uzyskać dwoma sposobami: stosując mieszanie magnetyczne [3,4] lub (oraz) modyfikację [5]. Podstawowy problem związany z uzyskaniem drobnokrystalicznej struktury poprzez modyfikację tkwi w szybko malejącej przewodności elektrycznej wraz ze wzrostem ilości modyfikatora [2].

W niniejszej pracy podjęto próby modyfikacji czystej miedzi dobierając takie pierwiastki modyfikujące strukturę odlewu i w takiej ilości aby równocześnie zapewnić wymaganą przewodności elektryczną.

2. BADANIA WŁASNE

Celem badań był dobór takich modyfikatorów aby przy ich skutecznym działaniu na strukturę i właściwości odlewu z miedzi katodowej M1E nie spowodować obniżenia przewodności elektrycznej poniżej 57MS/m.

Zakres badań obejmował:

- Wykonanie odlewów próbnych z miedzi niemodyfikowanej i modyfikowanej,
- Przeprowadzenie badań metalograficznych,
- Przeprowadzenie pomiarów przewodności,
- Określenie wielkości jamy skurczowej,
- Określenie zawartości modyfikatora w odlanych próbkach.

Opierając się na danych literaturowych [1,5] i wynikach badań własnych do modyfikacji stosowano następujące zaprawy:

- zaprawa borowa CuB2,
- zaprawa cyrkonowa CuZr30.

W tabeli 1 zamieszczono dane o ilości stosowanych modyfikatorów w przeliczeniu na czysty bor i cyrkon. Zabiegi topienia i modyfikacji przeprowadzono w piecu indukcyjnym tyglowym o mocy 56 kW i częstotliwości 8000 Hz z zastosowaniem tygla grafitowego o pojemności ok. 3 dcm^3. Po ustaleniu odpowiedniej temperatury ciekłego metalu przeprowadzano zabieg modyfikacji (tab. 1). Zaprawy modyfikujące wprowadzano w postaci litych kawałków. W celu uzyskania różnych prędkości chłodzenia zastosowano każdorazowo trzy odlewy o wysokości 110 mm i średnicach 30, 40 oraz 70 mm. Pozwoliło to zaobserwować wpływ szybkości chłodzenia na efekt modyfikacji. Wyniki przedstawiono w tabeli 1.

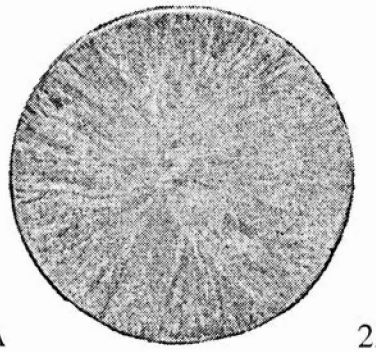
Tabela 1. Warunki topienia, charakterystyka zabiegów metalurgicznych, ilość dodanych modyfikatorów oraz wyniki pomiarów objętości jamy skurczowej, przewodności elektrycznej właściwej i zawartości pierwiastków modyfikujących w odlewie

Nr próbki	Zabieg metalurgiczny	Temperatura zabiegu [°C], ilość i rodzaj dodatku [ppm]	Temp. zalewania [°C]	Objętość jamy skurczowej [cm^3]	Przewodność elektryczna właściwa [MS/m]	Ilość modyfikatora w odlewie [ppm]
1A	Wzorcowa	-	1150	Próbka zwiększyła objętość	56,39	-
2A	Modyfikacja borem	1170; 400 B	1150	6,0	57,87	300
3A	Wzorcowa	-	1170	Próbka zwiększyła objętość	56,15	-
4A	Modyfikacja borem	1140; 100 B	1170*	5,8	59,30	10
5A	Modyfikacja borem	1170; 10 B	1150	3,6	58,48	1,5
6A	Wzorcowa	-	1120	3,6	58,21	-
6B				1,0	58,68	
7A	Modyfikacja borem	1127; 5 B	1125	3,0	59,02	1,1
7B				1,3		
8A	Modyfikacja B + Zr Zr dodano 2 min po B	1125 5 B + 50 Zr	1115	4,2	59,04	B<0,5; Zr=2
8B				1,0		
9A	Modyfikacja B + Zr Dodane równocześnie	1120 5 B + 25 Zr	1125	3,0	57,74	B<0,5; Zr=3
9B				1,2		

A – próbki o średnicy ϕ = 40 mm, B – próbki o średnicy ϕ = 30 mm; pokrycie ochronne – węgiel drzewny
Metal przegrzany do1220 °C

3. WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

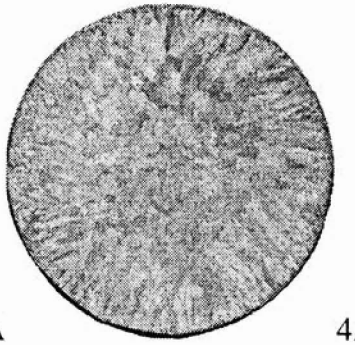
Wynikami badań są wybrane makrostruktury przedstawione na rys. 1i 2 oraz wyniki pomiarów przewodności elektrycznej właściwej, objętości jamy skurczowej oraz zawartości pierwiastków modyfikujących w odlewie zawarte w tabeli 1.



1A

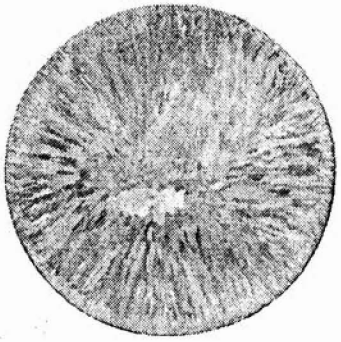
Próbka wzorcowa
(Miedź niemodyfikowana)
Tzal=1150 °C

Tzal=1170 °C



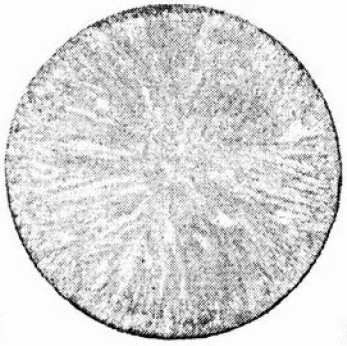
2A

Miedź modyfikowana
400 ppm B
Tzal=1150 °C



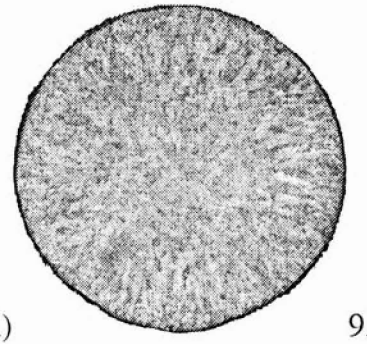
4A

Próbka modyfikowana
40 ppm B



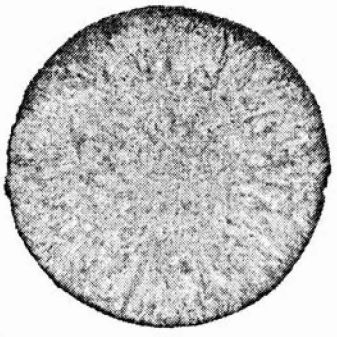
7A)

Miedź modyfikowana
5 ppm B
Tzal=1120 °C



8A)

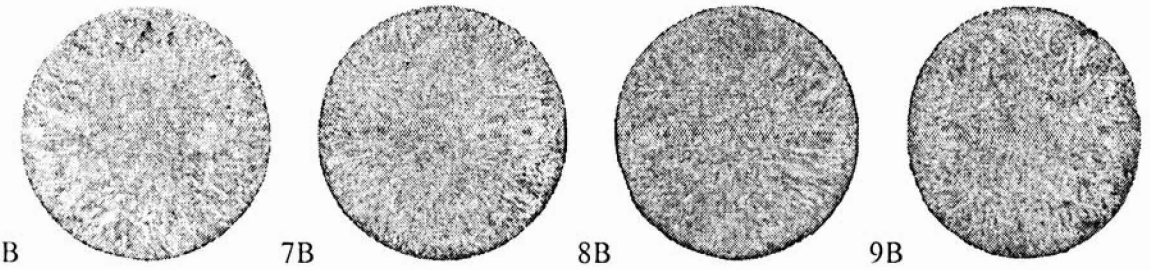
Miedź po modyfikacji
5 ppm B, 50 ppm Zr
Tzal=1115 °C



9A)

Miedź po modyfikacji
5 ppm B, 25 ppm Zr
Tzal=1125 °C

Rys. 1. Makrostruktura odlewów o średnicy 40 mm z miedzi katodowej Cu99,9E
Fig. 1. The macrostructure of casts with 40 mm diameter made of cathode copper Cu99,9E



6B Próbka wzorcowa Zr Tzal=1120 °C Tzal=1125 °C

7B Miedź modyfikowana 5 ppm B Tzal=1120 °C

8B Miedź modyfikowana 5 ppm B; 50 ppm Zr Tzal=1115 °C

9B Miedź modyfikowana 5 ppm B; 25 ppm

Rys. 2. Makrostruktura odlewów o średnicy 30 mm z miedzi katodowej Cu99,9E
Fig. 2. The macrostructure of casts with 30 mm diameter made of cathode copper Cu99,9E

Wyniki badań potwierdziły duży wpływ zbyt wysokiej temperatury zalewania na jakość odlewów z miedzi. Odlewy 1A i 3A wykonane z miedzi bez modyfikacji potwierdzają występowanie zagazowania metalu objawiające się wzrostem objętości próbek („choroba wodorowa"). Problem ten eliminuje zabieg modyfikacji borem czego potwierdzeniem są wyniki prób: 2A, 4A i 7A. Dodatek boru spowodował w tych odlewach ich odgazowanie, o czym świadczy powstanie w każdej z nich dużej jamy skurczowej. Odlewy te charakteryzują się również strukturą bez porowatości gazowej.
W odlewie z dodatkiem boru w ilości 400 ppm (odlew nr 2A) uzyskano największą strefę ziaren równoosiowych oraz największe rozdrobnienie struktury spośród odlewów modyfikowanych samym borem. Efekt ten mógłby być większy gdyby odlewy wykonano z niższej temperatury modyfikacji i zalewania.

Dodatek 100 ppm boru w odlewach próby 4A spowodował prawie dwukrotne zmniejszenie strefy ziaren równoosiowych w porównaniu z odlewem modyfikowanym 400 ppm boru. Odlew 4A został wykonany z najbardziej przegrzanego metalu co mogło w znaczący sposób wpłynąć na uzyskaną makrostrukturę. Podobny efekt uzyskano w odlewach z dodatkiem 10 ppm boru (odlew 5A) i 5 ppm boru (odlew 7A). W każdym z tych przypadków uzyskany efekt modyfikacji uznano za niewystarczający. Potwierdza to, co zostało wykazane w [1,5], że bor stosowany jako pojedynczy modyfikator w bardzo małym stopniu powoduje rozdrobnienie struktury, jest natomiast bardzo dobrym odtleniaczem miedzi, a dobrze odtleniona miedź ma skłonność do tworzenia grubokrystalicznej i kolumnowej struktury (brak obcych zarodków krystalizacji).

Korzystny efekt modyfikacji spowodowały dodatki boru i cyrkonu, dowodzi tego makrostruktura odlewów 8A i 9A. Strefa ziaren równoosiowych jest w tych przypadkach największa a zarazem ziarna te są najbardziej rozdrobnione. Odlewy te cechowały się dobrym odgazowaniem, o czym świadczą powstałe jamy skurczowe i brak śladów porowatości gazowej. Zaobserwowane zmiany makrostruktury świadczą o wyraźnym modyfikującym łącznym wpływie tych pierwiastków na miedź. Uzyskany efekt rozdrobnienia w obydwóch przypadkach może być uznany za całkowicie zadawalający.

Odlew 8A w porównaniu z odlewem 9A cechuje się lepszym stopniem odgazowania jest to spowodowane większą ilością użytych modyfikatorów oraz tym, że cyrkon dodano po borze w odstępie dwóch minut a nie równocześnie jak w przypadku odlewu 9. Bor spowodował najpierw odgazowanie ciekłego metalu natomiast cyrkon zmodyfikował strukturę. Jest to potwierdzeniem tego, że miedź wstępnie odtleniona lepiej ulega modyfikacji.

Zmiana szybkości chłodzenia spowodowana zmianą wielkości (średnicy) odlewów pokazuje, że odlewy o mniejszej średnicy a co za tym idzie krzepnące z większą szybkością, cechują się lepszym rozdrobnieniem struktury przy zastosowaniu tych samych ilości modyfikatorów. Potwierdzeniem tego są makrostruktury próbek o średnicy $\phi = 30$ mm (7B, 8B, 9B) przedstawione na rys. 2.

Wyniki pomiarów przewodności elektrycznej właściwej poza dwoma przepadkami dotyczącymi odlewów wzorcowych 1A, 3A spełniają normę, według której miedź powinna się cechować przewodnością większą od 57 MS/m. Największą przewodność posiada odlew 8A modyfikowany 5 ppm boru oraz 50 ppm cyrkonu.

Przeprowadzona analiza kosztów modyfikacji odlewu nr 2 modyfikowanego 400 ppm boru i nr 8 modyfikowanego 5 ppm boru i 50 ppm cyrkonu przy założeniu cen modyfikatorów za jeden kilogram 48 zł dla CuB2 oraz 24 zł dla CuZr30 pokazała, że modyfikacja modyfikatorem złożonym jest prawie 50-ciokrotnie tańsza przy lepszych efektach modyfikacji.

5. WNIOSKI

Uzyskane wyniki badań i ich analiza pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

1. Bor użyty jako pojedynczy modyfikator w bardzo małym stopniu oddziałuje na strukturę. Jest natomiast bardzo dobrym odtleniaczem miedzi.
2. Bardzo dobre efekty rozdrobnienia struktury otrzymano modyfikując miedź cyrkonem przy obecności boru. Najlepsze efekty uzyskano przy dodatku 50 ppm cyrkonu i 5 ppm boru.
3. We wszystkich odlewach wykonanych z modyfikowanej miedzi Cu99,9E uzyskano przewodność elektryczną właściwą powyżej wartości 57 MS/m. Wynik ten spełnia warunki odbioru stawiane dla tego gatunku miedzi.

LITERATURA

[1] F. Romankiewicz, Modyfikacja miedzi i jej stopów, Komisja Nauki o Materiałach PAN, Poznań - Zielona Góra, 1999.

[2] M. Tokarski, Metaloznawstwo metali i stopów nieżelaznych w zarysie, Wydawnictwo Śląsk, 1985.

[3] J. Gawroński, Z. Kalandyk, M. Lachowski, J. Szajnar, Raport końcowy proj. bad. nr 7 S202 031 07 KBN, IMN Gliwice, Politechnika Śl. Gliwice, 1996.

[4] J. Gawroński, J. Szajnar, Z. Kalandyk, M. Lachowski, Rafinacja gazowa odlewów z miedzi krzepnących w polu magnetycznym, KMiS, z. 24, 1995, s. 201-206.
[5] F. Romankiewicz, Modyfikacja miedzi i jej niektórych stopów w warunkach procesu metalurgicznego, Praca habilitacyjna, W.S.I., Zielona Góra, 1983.

MODIFYING ADDITIONS INFLUENCE ON ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF M1E COPPER CASTINGS

SUMMARY

Pure copper has strong tendency to build transcrystal structure, what creates hazard of cracking in technological process. To change the crystals shape and size modification can be used. Amount of modifying additions is limited by electrical conductivity decreasing with growing impurities content. This work describes studies on copper modification with sustained electrical conductivity on 57 MS/m level (PN).

Recenzował prof. Tadeusz Mikulczyński