

**MODYFIKACJA CZYSTEJ MIEDZI Z ZACHOWANIEM
PRZEWODNOŚCI ELEKTRYCZNEJ**J. SZAJNAR¹, J. GAWROŃSKI², J. ROUČKA³, J. ŠENBERGER³^{1,2}Katedra Odlewnictwa, Politechnika Śląska, 44-100 Gliwice, ul. Towarowa 7³Department of Foundry, Brno University of Technology, Technická 2, 616 69 Brno**STRESZCZENIE**

W pracy przeprowadzono badania na modyfikacją miedzi katodowej M1E. Modyfikacje prowadzono pod kątem nie tylko poprawy jakości struktury ale również utrzymania przewodności elektrycznej właściwej powyżej 57MS/m. Stwierdzono, że najlepsze efekty uzyskuje się przy modyfikacji miedzi borem i cyrkonem.

Key words: copper, modification, electrical conductivity

1. WPROWADZENIE

Miedź jest metalem o wielorakim przeznaczeniu, 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. Z tego też powodu z miedzi wykonuje się najczęściej odlew półciągly, który następnie poddawany przeróbce plastycznej.

Przydatność miedzi do przeróbki plastycznej w dużym stopniu zależy od jakości struktury odlewu ciągłego. Czysta miedź ma dużą zdolność do tworzenia grubokrystalicznej i także transkryystalicznej struktury [1,2].

¹ dr hab. inż., sekrmt3@polsl.gliwice.pl

² prof. dr inż., sekrmt3@polsl.gliwice.pl

³ Doc. ing., SCs, roucka@umi.fme.vutbr.cz

Jej niektóre właściwości mechaniczne i plastyczne zależą od wielkości ziarna. Na R_m oraz $R_{0,2}$ wpływ tego parametru jest mały, natomiast A_5 oraz Z zmniejszają się ze wzrostem wielkości ziarna co ilustruje tabela 1.

Tabela 1. Wpływ wielkości ziarna na właściwości mechaniczne miedzi M1E w 20°C [2]
Table 1. Size of grains influence on mechanical properties of copper M1E

Średnica ziarna [mm]	R_m [MPa]	$R_{0,2}$ [MPa]	A_5 [%]	Z [%]
0,04	221	40	55	63
0,06	220	44	48	62
0,11	212	41	40	54
0,3	212	40	37	51
0,8	212	46	36	55

Zmniejszenie wielkości ziarna w odlewie ciągłym np. z miedzi M1E 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 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 2 zamieszczono ilościowe dane użytych materiałów do poszczególnych wytopów oraz ilości stosowanych modyfikatorów w przeliczeniu na czysty bor i cyrkon.

Tabela 2. Ilość użytych materiałów do poszczególnych wytopów
 Table 2. The consumption of materials during heating

Nr wytopu	Cu [g]	CuB [g]	CuZr [g]	B [g]	Zr [g]	B [ppm]	Zr [ppm]
1	3830	-	-	-	-		
2	3760	92	-	1,57	-	400	-
3	1310	-	-	-	-		
4	1340	3	-	0,056	-	100	-
5	1640	1	-	0,017	-	10	-
6	2200	-	-	-	-	-	-
7	2246	0,69	-	0,0117	-	5	-
8	2280	0,7	0,4	0,0119	0,12	5	50
9	2290	0,75	0,2	0,0127	0,06	5	25

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 dm³. Tygiel wstępnie wygrzano, po czym umieszczono w nim wygrzany wsad metalowy. Topienie metalu odbywało się przy użyciu pokrycia ochronnego tab. 3. Po ustaleniu odpowiedniej temperatury ciekłego metalu przeprowadzano zabieg modyfikacji. 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.

Tabela 3. Warunki topienia
 Table 3. Conditions of melting

Nr wytopu	Temperatura modyfikacji [°C]	Temperatura zalewania [°C]	Pokrycie ochronne
1	-	1150	Węgiel drzewny
2	1170 B	1150	Węgiel drzewny
3	-	1170	Węgiel drzewny
4	1140 B	1170	Węgiel drzewny
5	1170 B	1150	Węgiel drzewny
6	-	1120	Węgiel drzewny
7	1127 B	1125	Węgiel drzewny
8	1125 B + Zr	1115	Węgiel drzewny
9	1120 B + Zr	1125	Węgiel drzewny + grafit

Tabela 4. Opisy wytopów i charakterystyka zabiegów metalurgicznych

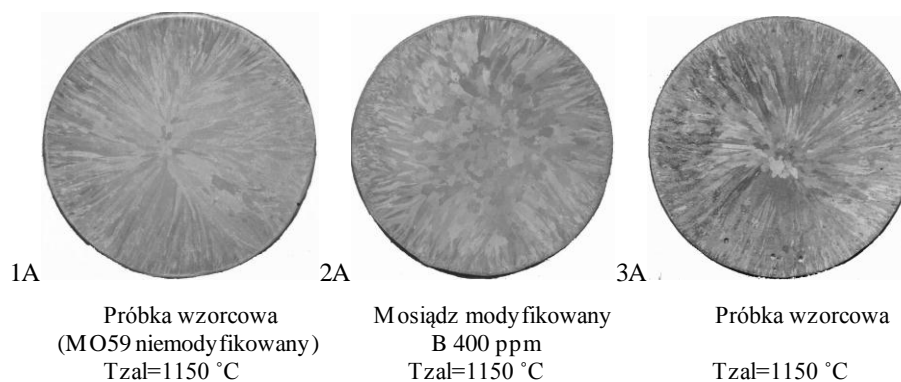
Table 4. The descriptions of tests and a characteristic of metallurgical treatments

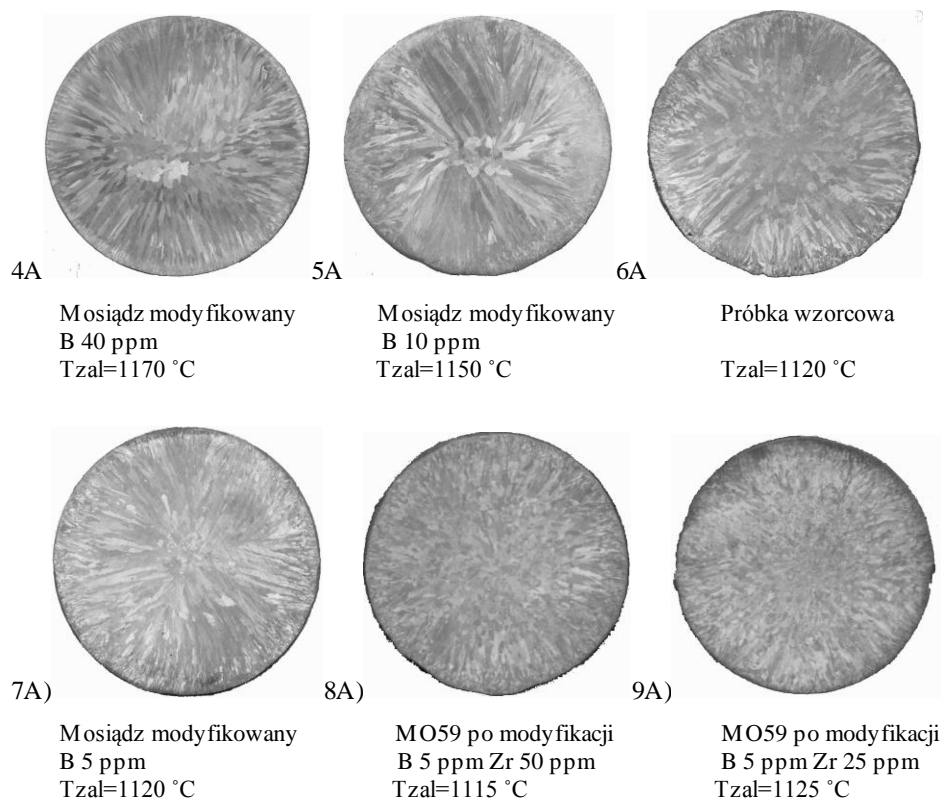
Nr wytopu	Nr próbki	Zabieg metalurgiczny	Uwagi
1	1A	Wzorcowa	Próbka zwiększyła objętość
2	2A	Modyfikacja borem	Powstała jama skurczowa
3	3A	Wzorcowa	Próbka zwiększyła objętość
4	4A	Modyfikacja borem	Metal przegrzany do 1220 °C Powstała jama skurczowa
5	5A	Modyfikacja borem	Powstała jama skurczowa
6	6A	Wzorcowa	Powstała jama skurczowa
	6B		
7	7A	Modyfikacja borem	Powstała jama skurczowa
	7A	Modyfikacja borem	
8	8A	Modyfikacja B + Zr Zr dodano 2 min po B	Powstała jama skurczowa
	8B		
9	9A	Modyfikacja B + Zr Modyfikatory dodane równocześnie	Powstała jama skurczowa
	9B		

A – próbki o średnicy $\phi = 40$ mm, B – próbki o średnicy $\phi = 30$ mm

3. WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

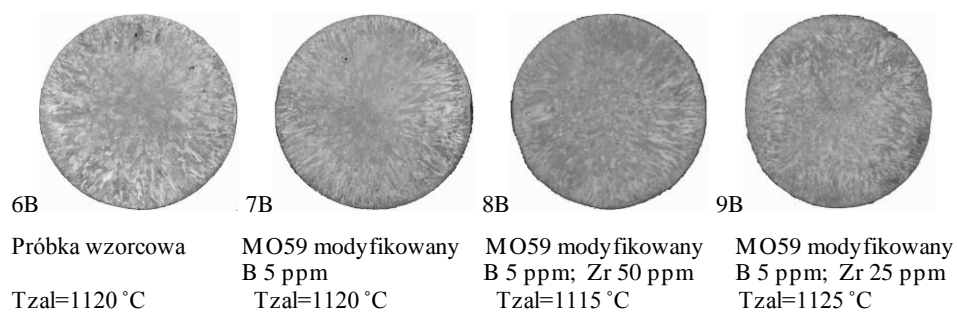
Wynikami badań są przykładowe makrostruktury przedstawione na rys. 1 i wyniki pomiarów przewodności elektrycznej właściwej, objętości jamy skurczowej oraz zawartości pierwiastków modyfikujących zawarte w tabeli 5.





Rys. 1. Makrostruktura odlewów o średnicy 40 mm z miedzi katodowej M1E

Fig. 1. The macrostructure of casts with 40 mm diameter made of cathode copper M1E



Rys. 2. Makrostruktura odlewów o średnicy 30 mm z miedzi katodowej M1E

Fig. 2. Macrostructure of casts with 30 mm diameter made of cathode copper M1E

Z analizy danych zawartych w tabeli 5 i 4 dotyczących objętości jamy skurczowej, oraz obrazu makrostruktury odlewów 1A i 3A wykonanych bez dodatku boru i cyrkonu

wynika, że te odlewy cechują się znacznym stopniem zagazowania. Analizowane odlewy zwiększyły swoją objętość co świadczyć może o skutkach „choroby wodorowej”. Szczególnie jest to widoczne w próbce 3A, w której ponadto występuje w zewnętrznej części odlewów szeroka strefa transkrystaliczna. Natomiast w próbce 6A także niemodyfikowanej zewnętrzna strefa transkrystaliczna jest mniejsza. Odlew ten w porównaniu do dwóch pierwszych odlewów wzorcowych charakteryzuje się mniejszym stopniem zagazowania, o czym świadczy powstanie skupionej jamy skurczowej i brak śladów porowatości. Mogło to być spowodowane tym, że odlew został wykonany z niższej temperatury zalewania.

Dodatek boru spowodował w odlewach 2A, 4A, 5A, 7A ich odgazowanie, o czym świadczy powstanie w każdej z nich dużej jamy skurczowej. Odlewy te charakteryzują się strukturą również bez porowatości gazowej.

Tabela 5. Wyniki pomiarów przewodności elektrycznej właściwej, objętości jamy skurczowej oraz zawartości pierwiastków modyfikujących

Table 5. The results of measurements of electrical conductivity, the contraction cavity volume and contents of modifying elements

Nr próbki	Przewodność elektryczna właściwa [MS/m]	Objętość jamy skurczowej [cm ³]	Zawartość pierwiastków modyfikujących [ppm]
Próbki średnicy $\phi = 40$ mm			
1A	56,39	wzrost objętości	-
2A	57,87	-	300
3A	56,15	wzrost objętości	-
4A	59,30	5,8	10
5A	58,48	3,6	1,5
6A	59,21	3,6	-
7A	59,46	3	1,1
8A	59,92	4,2	B < 0,5 Zr 2
9A	57,74	3	B < 0,5 Zr 3
Próbki średnicy $\phi = 30$ mm			
6B	58,68	1	-
7B	58,98	1,35	1,1
8B	59,04	1	B < 0,5 Zr 2
9B	57,74	1,2	B < 0,5 Zr 3

W odlewie z dodatkiem boru w ilości 400 ppm / odlew 2A / uzyskano największą strefę ziaren równoosiowych oraz największe rozdrobnienie struktury spośród odlewów modyfikowanych samym borem. Uzyskany efekt rozdrobnienia struktury można uznać

za zadowalający. Efekt ten mógłby być większy gdyby zastosowano niższą temperaturę modyfikacji i zalewania.

Dodatek 40 ppm boru / odlew 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 dla dodatku 10 ppm boru / odlew 5A /, natomiast dla 5 ppm boru / odlew 7A / można zaobserwować, że strefa transkrystaliczna uległa w niektórych miejscach rozszerzeniu niemal do środka próbki. Obniżenie temperatury modyfikacji i zalewania spowodowało większe rozdrobnienie ziaren struktury równoosiowych. 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 makrostruktur 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 wpływie tych pierwiastków na miedź. Uzyskany efekt rozdrobnienia w obydwóch przypadkach może być uznany za całkowicie zadowalający. 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 średnic odlewów pokazała nam, 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.

Uzyskane wyniki pomiarów przewodności elektrycznej właściwej poza dwoma wynikami 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 2 modyfikowanego 400 ppm boru i 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 uzyskanych efektach modyfikacji. Koszt modyfikacji 1 kg miedzi odlewu 2 wynosi 1 zł 12 gr natomiast koszt modyfikacji 1 kilograma miedzi dla odlewu 8 wynosi ok. 2 gr.

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 M1E uzyskano przewodność elektryczną właściwą powyżej wartości 57 MS/m. Wynik ten spełnia warunki odbioru stawiane dla tego gatunku miedzi.
4. Modyfikacja samym borem w porównaniu z modyfikacją cyrkonem przy obecności boru daje mniejsze efekty rozdrobnienia struktury i jest zarazem kosztowniejsza. Koszt modyfikacji 1 kg miedzi 400 ppm boru wynosi 1 zł 12 gr natomiast koszt modyfikacji 1 kilograma miedzi 5 ppm boru i 50 ppm cyrkonu wynosi ok. 2 gr.

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.
- [5] F. Romankiewicz, *Modyfikacja miedzi i jej niektórych stopów w warunkach procesu metalurgicznego*, Praca habilitacyjna, W.S.I., Zielona Góra, 1983.

MODIFICATION OF PURE COPPER WITH SUSTAINED HIGH ELECTRICAL CONDUCTIVITY

SUMMARY

The paper contains the results of modification of cathode copper M1E researches. The modification has been made for not only improving the quality of structure but also for keeping electrical conductivity above 57MS/m. There was stated that the best results are achieved with boron and zirconium as the modifier.

Recenzował Prof. Ferdynand Romankiewicz