ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1965

Seria: MECHANIKA z. 22 Nr kol. 130

ADOLF MACIEJNY
Katedra Metaloznawstwa

IDENTYFIKACJA WTRĄCEŃ W MIEDZI PRZY ZASTOSOWANIU BADAŃ METALOGRAFICZNYCH W ŚWIETLE SPOLARYZOWANYM

Streszczenie: Przeprowadzono próby identyfikacji wtrąceń w miedzi przy zastosowaniu obserwacji mikroskopowych w świetle spolaryzowanym. Do badań użyto wytopów miedzi zawierających celowo wprowadzone domieszki: O_2, S, P, Bi, Pb, As i Sb. Wyniki badań rejestrowano przy pomocy zdjęć barwnych. Na podstawie efektów uzyskanych w świetle spolaryzowanym oraz obserwacji kształtu, rozmieszczenia i barwy wtrąceń w polu jasnym, opracowano dane pozwalające na pełną ich identyfikację.

1. Niektóre rodzaje wtrąceń w miedzi i jej stopach

Mechaniczne i fizyczne własności miedzi i jej stopów zależą w dużym stopniu od obecności domieszek oraz wtrąceń niemetalicznych. Pod wpływem oddziaływania na strukturę, wszystkie domieszki w miedzi można podzielić na trzy grupy [1, 2]:

- domieszki nie tworzące z miedzią roztworów stałych oraz związków chemicznych lub międzymetalicznych;
- wykazujące częściową rozpuszczalność w miedzi oraz tworzące związki;
- odznaczające się dobrą rozpuszczalnością w miedzi w stanie stałym i ciekłym.

Do pierwszej grupy zaliczyć należy przede wszystkim bizmut i ołów. Szczególnie szkodliwy wpływ na własności miedzi wywiera bizmut. Miedź o zawartości ok. 0,025% Bi wykazuje kruchość na gorąco, zaś przy 0,05% Bi - również kruchość na zimno; przy zawartości 0,1% Bi miedź jest już materiałem kruchym.

Podobnie zawartość ołowiu w miedzi nie powinna przekraczać 0,01% Pb. Miedź nie zawierająca tlenu już przy zawartości 0,05 Pb wykazuje kruchość na gorąco. Wzrost zawartości Pb do 0,2% powoduje, że miedź przechodzi w stan kruchy. Wymienione pierwiastki - Bi i Pb wykazują prawie całkowity brak rozpuszczalności w miedzi w stanie stałym oraz bardzo ograniczoną - w stanie ciekłym.

Szkodliwy wpływ bizmutu i ołowiu na własności ulega pewnemu osłabieniu w obecności tlenu, względnie arsenu lub antymonu. Np. przy zawartości 0,06 ÷ 0,08% O_2 miedź można przerabiać plastycznie nawet w tym przypadku, gdy zawiera 0,05% Bi lub taką samą zawartość Pb. Działanie to tłumaczone jest następująco:

W miedzi zawierającej tlen, bizmut i ołów tworzą się tlenki Bi_2O_3 oraz PbO rozmieszczające się równomiernie w osnowie, a nie na granicach ziarn, jak to ma miejsce przy występowaniu bizmutu i ołowiu w postaci metalicznej.

Przy obecności w miedzi arsenu i antymonu tworzą się złożone arseniany i antymoniany bizmutu i ołowiu, posiadające zdolność rozpuszczania się w miedzi metalicznej.

Możliwe jest również, że wydzielanie się bizmutu i ołowiu na granicach ziarn miedzi uwarunkowane jest szybkością krzepnięcia - czysta miedź krzepnie wolniej niż zawierająca As i Sb w której domieszki Bi i Pb nie zdążą się wydzielić na granicach ziarn i pozostają w osnowie w postaci rozproszonej.

Dla najczęściej spotykanych domieszek drugiej grupy należą: As, O_2, Sb, S i P. Wszystkie te domieszki tworzą z miedzią związki, zaś As i Sb mogą występować również w postaci roztworów stałych w Cu.

Tlen praktycznie nie rozpuszcza się w miedzi (ok. 0,0"1% w temperaturze otoczenia), tworząc związek chemiczny Cu_2O. Przy zawartości 0,39% O_2 występuje eutektyka Cu-Cu_2O krzepnąca w temperaturze 1064°C. Obecność w miedzi związku Cu_2O wpływa na obniżenie jej ciągliwości oraz przewodnictwa elektrycznego.

Bardzo nieznaczną rozpuszczalność w miedzi wykazuje również fosfor, tworząc przy zawartości 14% P związek chemiczny Cu_3P. Eutektyka Cu-Cu_3P. występuje przy zawartości 8,38% P.

Również siarka nie rozpuszcza się w miedzi i w postaci związku Cu_2S, pogarsza bardzo znacznie własności. W temperaturze 1067°C przy zawartości 0,77% S powstaje eutektyka $Cu-Cu_2S$. O ile zawartość siarki w miedzi nie przekracza setnych procenta, mechaniczne własności materiału pozostają bez zmian. Przy zawartości 0,7% S miedź wykazuje kruchość na gorąco. Siarka należy do zanieczyszczeń miedzi, stosunkowo łatwych do usunięcia w procesie metalurgicznym.

Arsen odznacza się stosunkowo dużą rozpuszczalnością w miedzi - ok. 6% As w temperaturze 300°C. W temperaturze otoczenia rozpuszczalność ta nie została dotąd ściśle określona [2]. Przy zawartości 28,2% As tworzy się trwały związek Cu_3As, a przy 32,1% As - związek z ukrytym maksimum - Cu_5As_2, trwały poniżej 710°C. Arsen zmniejsza przewodnictwo elektryczne miedzi; do zawartości 0,5% As wzrasta ciągliwość i wytrzymałość, zaś kujność pozostaje bez zmian. Miedź zawierająca 1% As wykazuje już kruchość na gorąco. Jak wspomniano, As neutralizuje szkodliwy wpływ Bi i Pb.

Wpływ antymonu na mechaniczne własności miedzi jest analogiczny do wpływu arsenu. Do zawartości 0,5% Sb nie stwierdza się wyraźnego spadku ciągliwości miedzi. Przy zawartości 1% Sb miedź wykazuje kruchość na zimno. Jak wynika z podwójnego układu równowagi Cu-Sb, antymon praktycznie nie rozpuszcza się w miedzi [2].

Do trzeciej grupy domieszek należą pierwiastki tworzące z miedzią roztwory stałe. Są to: Fe, Mn, Al, Ni, Co, Zn, Sn oraz metale szlachetne. Większość z nich polepsza twardość i wytrzymałość Cu, lecz za wyjątkiem metali szlachetnych wszystkie wpływają na obniżenie przewodnictwa elektrycznego. Wspomniane pierwiastki mimo, że mogą występować jako domieszki w większości przypadków są dodatkami stopowymi w technicznych stopach miedzi.

Do wtrąceń występujących często w stopach miedzi należą związki selenu i telluru. W procesie elektrycznej rafinacji Cu wtrącenia te przechodzą do szlamu i tylko nieznaczne ich ilości mogą być mechanicznie przenoszone na katodę.

Fosfor i krzem nie należą do naturalnych domieszek miedzi. Dodaje się je celem odtlenienia lub uzyskania stopów specjalnych. Dodatek fosforu polepsza przewodnictwo elektryczne, zaś krzem polepsza lejność. Przy zawartości powyżej 6% Si miedź wykazuje gwałtowny wzrost kruchości.

Należy zaznaczyć, że wymienione domieszki - głównie te najbardziej szkodliwe należące do pierwszej i drugiej grupy - występują zazwyczaj w miedzi w bardzo małych ilościach. Zazwyczaj wykazują jednak znaczną nierównomierność rozmieszczenia - segregację, w wyniku czego nawet przy zawartości w zakresie granicznej rozpuszczalności mogą tworzyć związki, występujące na układzie równowagi dla zawartości znacznie wyższych. W związku z tym szczególnego znaczenia nabiera opracowanie skutecznych metod ich wykrywania przy pomocy badań metalograficznych, stanowiących cenne uzupełnienie badań chemicznych. Względy te skłoniły do podjęcia badań nad możliwością stosowania obserwacji mikroskopowych w świetle spolaryzowanym do identyfikacji wtrąceń w miedzi i jej stopach.

2. Fizykalne podstawy badań metalograficznych w świetle spolaryzowanym

Wszystkie fazy występujące w metalach i stopach mogą być podzielone na dwie grupy: optycznie izotropowe oraz optycznie anizotropowe. Badania metalograficzne w świetle spolaryzowanym odnoszą się głównie do faz anizotropowych. Jednakże efekty anizotropii optycznej mogą wystąpić również w fazach izotropowych w wyniku pewnych zmian stanu ich powierzchni np. wytrawienia, utlenienia, zgniotu i innych [3].

Mimo że badania metalograficzne w świetle spolaryzowanym zapoczątkowano kilkadziesiąt lat temu, dotychczas możliwości badawcze tej metody zostały tylko w niewielkim stopniu wykorzystane. Złożyło się na to szereg przyczyn: Między innymi metoda ta wymagała początkowo stosowania specjalnych mikroskopów polaryzacyjnych. Dopiero w ostatnich latach zbudowano uniwersalne mikroskopy metalograficzne wyposażone w odpowiednią op-

tykę oraz urządzenia dodatkowe do badań w świetle spolaryzowanym. Układ optyczny mikroskopu do badań omawianą metodą musi być wolny od naprężeń wewnętrznych oraz możliwości występowania odbić międzysoczewkowych; w przeciwnym przypadku elementy układu optycznego mogą wpływać na zmianę stanu polaryzacji światła oraz wystąpienie efektów wtórnych. Nowsze mikroskopy wyposażone są w układ optyczny o soczewkach pokrytych odpowiednio napyloną warstwą powierzchniową, eliminującą odbicia oraz w obiektywy nie wpływające na stan polaryzacji światła i oznaczone "np.".

Dla prawidłowego funkcjonowania układu optycznego mikroskopu przy badaniach w świetle spolaryzowanym istotne znaczenie posiada zachowanie osiowości i prostopadłości biegu promienia. Skośne padanie promienia na elementy optyczne wpływa niekorzystnie na zmiany w stanie polaryzacji światła. Celem uniknięcia tego, wskazanym jest posługiwanie się tylko centralną częścią pola widzenia, zmniejszając maksymalnie otwarcie przysłony aparatury oraz pola widzenia. Wymaga to stosowania odpowiednio intensywnego źródła światła, które ponadto winno być możliwie jak najbardziej zbliżone do światła białego o pełnej skali barw. Warunek ten spełniając stosowane ostatnio coraz częściej lampy rtęciowe, cyrkonowe i ksenonowe.

Celem pełnego przystosowania mikroskopu metalograficznego do badań w świetle spolaryzowanym wprowadza się do jego układu optycznego urządzenia dodatkowe, do których należą [3, 4]:

- polaryzator osadzony w obrotowej oprawce i przymocowany do wlotu oświetlacza;
- odpowiedni obiektyw oraz element zmieniający kierunek promienia w oświetlaczu (płytka szklana, pryzmat) nie wpływające na stan polaryzacji światła;
- analizator umieszczony pomiędzy obiektywem, a pryzmatem odbijającym promień świetlny w kierunku okularu;
- tzw. "płytka NAKAMURY" zbudowana z dwóch płytek wyciętych z kryształów kwarcu lewo- i prawoskrętnego; umieszczona pomiędzy polaryzatorem i analizatorem z zadaniem dokładnego nastawienia układu optycznego w położenie "wygaszenia" promienia.

- ponadto stosuje się również przysłonę szczelinową oraz płytkę z kwarcu lub miki o osi optycznej równoległej do powierzchni; płytka ta umieszczona między polaryzatorem i analizatorem ułatwia ujawnianie nowych szczegółów w obrazie mikroskopowym, zamieniając nieznaczne różnice intensywności światła na różnice barw.

Na wyniki badań w świetle spolaryzowanym oprócz układu optycznego mikroskopu duży wpływ wywiera również stan powierzchni badanego zgładu. Przeważającą część obserwacji, mających na celu identyfikację faz, prowadzi się na zgładach polerowanych. Powierzchnia ziarn musi być wolna od wszelkich rys oraz warstwy odkształconej. Ponadto należy dążyć do tego, by w strukturze wielofazowej nie zachodziło nadmierne ścieranie się faz o mniejszej twardości. W przeciwnym bowiem przypadku nierówności na granicach ziarn wpływają na rozproszenie światła i wystąpienie efektów pozornej anizotropii.

Wyniki badań metalograficznych w świetle spolaryzowanym są rezultatem oddziaływania wielu złożonych zjawisk fizycznych i do właściwej ich interpretacji potrzebna jest gruntowna znajomość własności optycznych kryształów oraz natury światła spolaryzowanego. Stąd też metoda ta przyjęła się głównie w laboratoriach ośrodków naukowo-badawczych.

Stosowane są zasadniczo dwa sposoby obesrwacji mikroskopowej w świetle spolaryzowanym [3].

Obserwacje przy wyłączonym z biegu promieni analizatora, umożliwiają wykrycie własności pewnych faz, związanych z tzw. "wielobarwnością lub pleochroizmem odbicia". Polega to na tym, że przy obrocie stolika mikroskopu, ziarno usytuowane w środku pola widzenia zmienia swoje zabarwienie - np. dla określonego położenia stolika wykazuje zabarwienie niebieskie, przechodzące stopniowo przy obrocie o 90^{0} - w czerwone, a następnie znów w niebieskie itd. Efekty te związane są z własnością kryształów podwójnego załamywania, a zarazem i podwójnego odbijania światła, przy czym intensywność i długość fali odbitego światła zależy od orientacji osi kryształu w stosunku do płaszczyzny polaryzacji padającego światła. Obserwowane przy tym

zabarwienie różni się często zdecydowanie od występującego w polu jasnym i związanego najczęściej z własnościami faz, absorbowania fal świetlnych o określonych długościach i związanej z tym różnej zdolności refleksji.

W większości przypadków obserwacje w świetle spolaryzowanym prowadzi się przy skrzyżowanych elementach - polaryzatorze i analizatorze z równoczesnym obrotem stolika mikroskopu. Pozwala to na wykrycie anizotropii optycznej danej fazy,a więc skręcenia płaszczyzny polaryzacji padającego światła. Najczęściej anizotropowość zmienia się z długością fali świetlnej. Używając światła białego, maksymalne skręcenie płaszczyzny polaryzowanej uzyskuje się dla określonej długości fali; składowa drgań tej fali przechodzi przez analizator dając tym samym odpowiednie zabarwienie ziarn badanej fazy. Efekt ten opiera się zatem innym zjawisku fizycznym niż wielobarwność odbicia. Typowym tego przykładem jest związek CuS wykazujący w świetle liniowo spolaryzowanym zabarwienie jasnoniebieskie związane z wielobarwnością odbicia, zaś między skrzyżowanymi elementami polaryzacyjnymi związek ten przybiera zabarwienie pomarańczowo-żółte, w wyniku skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła o odpowiedniej długości fali. Efekty wielobarwności odbicia są łatwe do wykrycia przy skręceniu analizatora lub polaryzatora o pewien kąt z położenia pełnego wygaszenia [5].

Stosując omówione sposoby obserwacji, przeprowadzono udane próby identyfikacji faz w brązach fosforowych i krzemowych [6], [7, 8] oraz stopach Al z dodatkami Cu, Mn, Mg, Fe i Si [9]. Zastosowanie metody światła spolaryzowanego do badania wtrąceń w miedzi i jej stopach pozwoliło przede wszystkim zidentyfikować wtrącenia tlenków i siarczków [9, 10, 11]. Dalsze badania w tym kierunku wskazały na możliwość identyfikacji również i innych wtrąceń [12]. Szczegóły przeprowadzonych badań własnych ujęto w niniejszej publikacji.

3. Badania własne

3.1. Cel i zakres badań

Celem pracy było zbadanie możliwości identyfikacji wtrąceń w miedzi na podstawie ich barwy, kształtu i rozmieszczenia - określonych przy obserwacji mikroskopowej w polu jasnym oraz efektów obserwowanych przy zastosowaniu światła spolaryzowanego. Pierwszą serię badań przeprowadzono na próbkach wykonanych z wytopów będących podwójnymi stopami miedzi oraz celowo wprowadzonych domieszek. Starano się przy tym stosować materiały wsadowe możliwie jak najmniej zanieczyszczone, by uzyskać dokładnie stop podwójny, w którym o jakości wtrąceń można było wnioskować z układu równowagi. Na podstawie danych - uzyskanych w badaniach wspomnianych próbek, w których występowały wtrącenia proste - prowadzono identyfikację wtrąceń w próbkach zawierających domieszki złożone z więcej niż jednego składnika.

3.2. Przygotowanie próbek

Badania przeprowadzono na próbkach wykonanych z laboratoryjnych wytopów, zawierających oprócz miedzi, domieszki w postaci jednego względnie kilku składników. Przy wykonywaniu wytopów używano miedzi beztlenowej oraz zawierającej 0,5 i 1,0% O_2. Fosfor dodawano w postaci zaprawy fosforowej tj. nadeutektycznego stopu Cu-P o zawartości 10% P. Pozostałe domieszki tj. S, Bi, Pb, As i Sb wprowadzano w postaci chemicznie czystej, przy czym w każdym przypadku łączna suma przypadkowych zanieczyszczeń w materiałach wsadowych nie przekraczała 0,02%.

Użytą do wsadów miedź poddano trawieniu w 10% roztworze HNO_3 w wodzie destylowanej. Wytopy przeprowadzono w piecu sylitowym, komorowym o temperaturze 1150°C. Wsad o ciężarze 250 gramów umieszczano w tygielkach grafitowych, chroniąc powierzchnię kąpieli przed utlenieniem warstwą drobno sproszkowanego węgla drzewnego oraz pokrywą grafitową. Na podstawie prób ustalono optymalny czas wytopu - 30 minut przy wprowadzeniu

domieszek S, P i As oraz 45 minut w przypadku domieszek Bi, Pb i Sb. Celem uniknięcia nadmiernego wypalania się dodatków S i As wykonujących duże powinowactwo do tlenu, domieszki te, umieszczone w osłonie z blaszki miedzianej, wprowadzono do kąpieli już po wyjęciu tygli z pieca.

Pewną trudność stanowiło uzyskanie równomiernego rozmieszczenia wtrąceń w wytopach szczególnie z zawartością Bi, Pb i Sb. Aby zmniejszyć ten niepożądany efekt, wytopy przed zakrzepnięciem poddawano wstrząsaniu. Niemniej jednak stwierdzono zwiększoną koncentrację S, P i As w górnych częściach wlewków oraz Bi, Pb, Sb - w częściach dolnych. Nie wpłynęło to jednak niekorzystnie na przebieg badań, pozwalając na obserwacje mikroskopowe odnośnych wtrąceń przy różnych ich koncentracjach w miedzi. Wytopione próbki trawiono w 10% roztworze HNO_3 w wodzie destylowanej, a następnie przecięto wzdłuż osi oraz w płaszczyźnie prostopadłej do osi w połowie wysokości wlewka, celem pobrania próbek do analizy chemicznej oraz badań metalograficznych.

Oznaczenie oraz skład chemiczny badanych próbek podano w tablicy 1.

3.3. Przygotowanie zgładów oraz warunki obserwacji mikroskopowych

W toku przygotowywania zgładów szczególną uwagę zwrócono na uniknięcie nadmiernego wyrywania się wtrąceń z osnowy oraz występowania rys, gdyż wszelkie nierówności powierzchni wpływają nader niekorzystnie na stan polaryzacji światła. Dotyczy to głównie próbek zawierających twarde wtrącenia np. arsenki. Wstępne szlifowanie prowadzono początkowo na tarczy szlifierskiej o drobnym ziarnie. Znacznie lepsze rezultaty uzyskano jednak poprzedzając szlifowanie na papierach ściernych, stoczeniem powierzchni próbki na tokarce o bardzo małych posuwach. Skracano przez to znacznie czas szlifowania na papierach ściernych oraz późniejszego polerowania, unikając tym samym wyrywania wtrąceń oraz powstania niekorzystnego dla badań w świetle spolaryzowanym reliefu zgładu. Polerowanie przeprowadzono na

tarczy filcowej przy użyciu drobnoziarnistego Al_2O_3. Końcowe polerowanie prowadzono na tarczy zwilżonej wodą destylowaną z dodatkiem NH_3, celem usunięcia ze zgładu nalotów powierzchniowych. Dla próbek zawierających wtrącenia tlenków Cu uzyskano zadowalające wyniki polerowania elektrolitycznego, przy zastosowaniu jako elektrolitu kwasu ortofosforowego. Przydatność zgładów do badań w świetle spolaryzowanym określono na podstawie obserwacji w polu ciemnym.

Badania mikroskopowe w polu jasnym oraz w świetle spolaryzowanym przeprowadzono na mikroskopie Reicherta "MeF" przy powiększeniu 500x. Celem uwydatnienia efektów barwnych - głównie przy wykonywaniu zdjęć - posługiwano się częściowo lampą rtęciową. Zgłady obserwowano najpierw w świetle spolaryzowanym z wyłączeniem analizatora przy równoczesnym obrocie stolika mikroskopu, a następnie między skrzyżowanymi elementami polaryzacyjnymi. Celem uniknięcia niekorzystnych odbić międzysoczewkowych zmniejszono do minimum otwarcie przesłony pola widzenia.

Po przeprowadzeniu badań w świetle spolaryzowanym wypolerowane zgłady poddano trawieniu w alkoholowym roztworze chlorku żelaza, co następnie obserwowano w polu jasnym oraz w świetle spolaryzowanym.

3.4. Wyniki badań[x)]

W t r ą c e n i a t l e n k ó w : W miedzi zawierającej poniżej 0,39% O_2 - próbki 1 i 2; stwierdzono występowanie bardzo drobnych, globulitycznych tlenków Cu_2O, wchodzących w skład eutektyki Cu-Cu_2O, skupiających się w postaci ciągłej siatki na granicach ziarn Cu. W polu jasnym wspomniane tlenki wykazują zabarwienie jasnoniebieskie, obserwowane szczególnie wyraźnie na wolnych, nadeutektycznych wydzieleniach Cu_2O, posiadających charakterystyczne rozmieszczenie oraz kształty dendrytyczne - rys. 1. W świetle spolaryzowanym przy obrocie sto-

x) Obszerniejszy materiał ilustracyjny zawiera praca autora artykułu znajdująca się w Bibliotece Katedry Metaloznawstwa Politechniki Śląskiej.

Tablica 1

Skład chemiczny badanych próbek

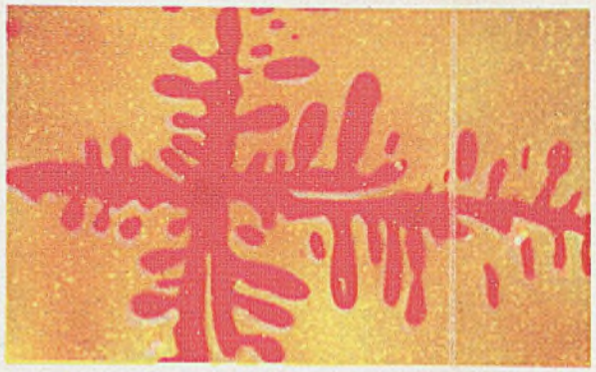
Nr próbki	W s a d	Zawartość składników w próbkach po wytopieniu (%)						
		S	P	Bi	Pb	As	Sb	O_2
1	Próbki miedzi Nr 1,2	0,010	-	-	ślady	ślady	0,010	0,04
2	i 3 - pobrano z utle-	0,015	-	-	ślady	ślady	0,008	0,15
3	nionych wytopów przem.	0,018	-	-	ślady	ślady	-	0,60
4	miedź beztlenowa	0,060	0,002	-	-	ślady	-	-
5	+ siarka ch.cz.	0,180	0,003	-	-	ślady	-	-
6		0,910	0,008	-	-	0,006	-	-
7	miedź beztlenowa + zaprawa fosforowa	ślady	1,01	-	-	ślady	-	-
8	miedź beztlenowa	0,008	-	0,31	ślady	ślady	ślady	-
9	+ bizmut metaliczny	0,010	-	0,98	ślady	ślady	ślady	-
10	miedź beztlenowa	ślady	-	ślady	0,56	0,007	ślady	-
11	+ ołów metaliczny	ślady	-	ślady	1,18	0,006	ślady	-
12	miedź beztlenowa	ślady	-	ślady	-	0,21	0,010	-
13	+ arsen metaliczny	ślady	-	-	-	0,58	0,015	-
14		ślady	-	-	ślady	0,10	0,011	-
15	miedź beztlenowa	0,010	-	-	-	ślady	3,60	ślady
16	+ antymon metaliczny	0,009	-	-	-	ślady	7,54	ślady
17	miedź utleniona	0,11	ślady	-	ślady	-	-	0,10
18	+ siarka ch.cz.	0,90	ślady	-	ślady	ślady	-	0,28
19	miedź utleniona + arsen metaliczny	0,006	-	-	-	2,03	0,01	-
20	miedź utleniona + + arsen metaliczny + siarka ch.cz.	0,74	-	-	-	1,52	ślady	-
21	miedź utleniona + siarka ch.cz. + zaprawa fosforowa	1,05	0,95	-	-	ślady	ślady	ślady
22	jak w próbce Nr 21 + arsen metaliczny	0,85	0,86	-	-	1,52	ślady	ślady
23	miedź beztlenowa oraz dodatki: Bi, Pb i Sb	ślady	ślady	0,82	1,02	ślady	2,32	-
24	miedź utleniona oraz dodatki: Bi,Sb,Pb,i P	0,009	1,06	1,68	0,82	ślady	2,00	ślady

lika mikroskopu o 90° stwierdzono stopniowe pociemnianie oraz rozjaśnianie się wtrąceń. Przy skrzyżowanych elementach polaryzacyjnych wtrącenia Cu_2O przebierają intensywne, rubinowo-czerwone zabarwienie - rys. 2. Po wytrawieniu chlorkiem żelaza tracą swoją charakterystyczną barwę zarówno przy obserwacji w polu jasnym jak i w świetle spolaryzowanym.

W t r ą c e n i a s i a r c z k ó w : Przy obserwacji w polu jasnym zgładów próbek 4 i 5 ujawniono wtrącenia nie różniące się barwą i kształtem od Cu_2O lecz odpowiadające, zgodnie z wynikami analizy chemicznej oraz układem równowagi Cu-S wydzieleniom Cu_2S. W próbce 6 o nadeutektycznej zawartości siarki w miedzi, wystąpiły na tle eutektyki Cu-Cu_2S duże, globulityczne wydzielenia Cu_2S wykazujące charakterystyczny układ rozetowy w przeciwieństwie do dendrytycznego tlenków Cu_2O; nie pozwala to jednak na pełną ich identyfikację. W próbce 18 zawierającej zarówno siarkę jak i tlen obserwacje mikroskopowe w polu jasnym nie wykazały żadnych różnic w barwie oraz postaci występujących wtrąceń - rys. 3. Zastosowanie światła spolaryzowanego pozwoliło ujawnić anizotropowe, rubinowo-czerwone wydzielenia Cu_2O oraz izotropowe - występujące jako ciemnobrązowe - wydzielenia Cu_2S - rys. 4. Po trawieniu chlorkiem żelaza nie stwierdzono znaczniejszego, zaatakowania przez odczynnik wydzieleń Cu_2S.

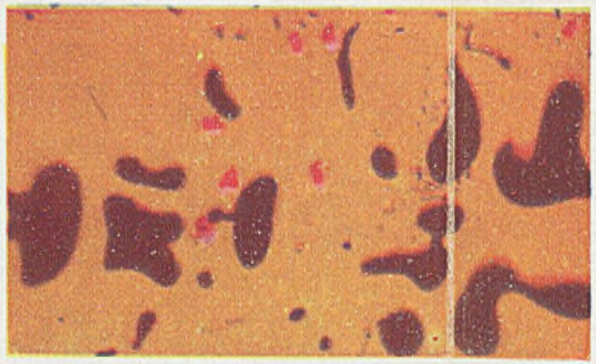
W t r ą c e n i a f o s f o r k ó w : W próbce 7 o zawartości 1,01% P ujawniono na granicach ziarn przy obserwacji w polu jasnym blade seledynowo-niebieskie wydzielenia o nieregularnych, poszarpanych kształtach, odpowiadające zgodnie ze składem chemicznym próbki oraz układem równowagi fosforkowi Cu_3P. W świetle spolaryzowanym między skrzyżowanymi elementami polaryzacyjnymi wtrącenia te nie wykazują efektów anizotropii przybierając zabarwienie ciemnobrązowe - rys. 5. Trawienie nie wywiera wpływu na ich zabarwienie.

Rys. 1



Rys. 2

Rys. 3

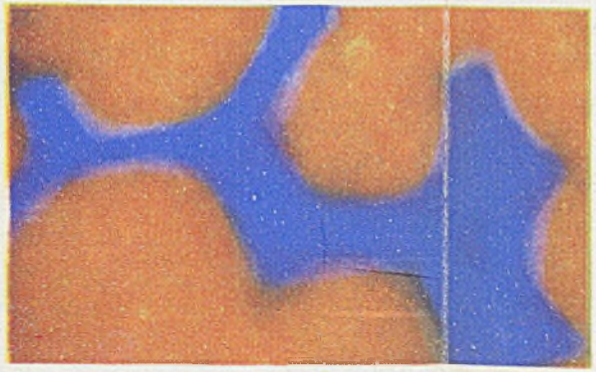


Rys. 4

Rys. 5

Rys. 6

Rys. 7



Rys. 8

Nr rys.	Lp. próbki	Sposób obserwacji	Struktura x)	Powiększenie
1	3	Pole jasne	W osnowie eutektyki $Cu-Cu_2O$ duże, nadeutektyczne wtrącenia Cu_2O barwy niebieskiej.	500 x
2	3	Światło spolaryzowane	Szczegół jak na rys.1 obserwowany w świetle spolaryzowanym; wtrącenia Cu_2O przybierają barwę rubinowo-czerwoną	500 x
3	18	Pole jasne	W osnowie Cu liczne, zmiennej wielkości wtrącenia Cu_2O i Cu_2S o identycznym niebieskim zabarwieniu.	500 x
4	18	Światło spolaryzowane	W osnowie Cu drobne, eutektyczne oraz większe nadeutektyczne wydzielenia Cu_2S o barwie ciemnobrązowej; wtrącenia Cu_2O występują jako rubinowo-czerwone	500 x
5	7	Światło spolaryzowane	Na granicach ziarn Cu wtrącenia eutektyki $Cu - Cu_3P$ o nieregularnych kształtach; faza Cu_3P jako izotropowa przybiera ciemnobrązową prawie czarną barwę	500 x
6	16	Światło spolaryzowane	Na granicach ziarn Cu wydzielenia bogatej w Sb fazy δ o charatekrystycznych nieregularnych kształtach oraz jasnobrązowym zabarwieniu	500 x
7	11	Światło spolaryzowane	Wydzielenia Pb na granicach ziarn miedzi wykazujące w świetle spolaryzowanym mieniące się, zielonkawoszare zabarwienie	500 x
8	14	Światło spolaryzowane	Wydzielenia Cu_3As o intensywnej niebieskiej barwie	500 x

x) Obserwacje prowadzono na zgładach polerowanych z wyjątkiem próbki L.11 trawionej w roztworze alkoholowym $FeCl_3$.

W t r ą c e n i a a n t y m o n u: Obserwacje w polu jasnym zgładów próbek 15 i 16 z zawartością antymonu ujawniły na granicach ziarn miedzi ciągłą o nieregularnym konturze siatkę nowej fazy o bardzo słabym seledynowym zabarwieniu. Jest to najprawdopodobniej występująca w układzie Cu-Sb faza δ. W świetle spolaryzowanym przybiera ona zabarwienie jasnobrązowe, co pozwala na pełną jej identyfikację - rys. 6. Po wytrawieniu zgładów chlorkiem żelaza nie stwierdzono zaatakowania tej fazy przez odczynnik trawiący.

W t r ą c e n i a b i z m u t u i o ł o w i u: Zarówno bizmut jak i ołów nie tworzą z miedzią związków ani też roztworów stałych, występując na granicach ziarn. Wtrącenia tych pierwiastków nie wykazują prawie żadnych różnic pod względem barwy i rozmieszczenia. Przy obserwacji w polu jasnym posiadają szare zabarwienie z zielonkawym odcieniem, zaznaczającym się nieco wyraźniej w przypadku bizmutu. W świetle spolaryzowanym wtrącenia Bi i Pb wykazują wyraźne rozjaśnienie i przyjmują mieniącą się szarozielonkawą barwę - rys. 7.

Tworzą one ciągłą siatkę na granicach ziarn Cu oraz większe skupienia w miejscach, gdzie zbierają się granice trzech lub więcej ziarn. Trawienie chlorkiem żelaza usuwające powierzchniową warstewkę zgniecioną z miękkich wydzieleń Bi i Pb, polepsza efekty uzyskiwane w świetle spolaryzowanym.

W t r ą c e n i a a r s e n u: Ujawnione w próbkach 12÷14 wtrącenia wykazały przy obserwacji w polu jasnym ciemnoszarą barwę z charakterystycznym fioletowym odcieniem. Zgodnie z układem równowagi winne one odpowiadać arsenkowi miedzi Cu_3As. Po odpowiednio starannym przygotowaniu zgładów w świetle spolaryzowanym przy skrzyżowanych elementach, wtrącenia te przybierają intensywne ciemnoniebieskie zabarwienie - rys. 8. Przy trawieniu chlorkiem żelaza są one bardzo silnie atakowane.

W t r ą c e n i a m i e s z a n e: Jak już wspomniano w próbkach 17 i 18 zastosowanie światła spolaryzowanego pozwoliło na zróżnicowanie zabarwienia, a tym samym zidentyfikowanie wtrąceń Cu_2O i Cu_2S (rys. 3 i 4). W próbkach 19÷22 - wy-

topionych przez dodanie do miedzi utlenionej siarki, fosforu i arsenu - zidentyfikowano wtrącenia Cu_2S, Cu_3P i Cu_3As. Nie stwierdzono natomiast wydzieleń tlenków, co potwierdziła również analiza chemiczna. Jest to niewątpliwie wynikiem zachodzących w czasie wytopu reakcji redukcji tlenków miedzi przez S P i As oraz przechodzeniem do żużlo powstałych związków.
W próbce 23 oprócz wydzieleń Bi, Pb oraz zawierających antymon fazy δ zaobserwowano jeszcze izotopowe wtrącenia wykazujące bardzo słabe seledynowe zabarwienie. Nie udało się jednak przeprowadzić ich identyfikacji. Na zgładach wykonanych z prób ki 24 ujawniono wtrącenia Bi, Pb oraz bogatej w antymon fazy δ. Nie stwierdzono wydzieleń Cu_2O i Cu_3P, natomiast wystąpił w strukturze niezidentyfikowany składnik strukturalny w postaci eutektyki, różniącej się jednak wyraźnie od eutektyki $Cu-Cu_2O$ i $Cu-Cu_3P$.

5. Dyskusja wyników

Jak wskazują wyniki przeprowadzonych badań, obserwacje mikroskopowe w świetle spolaryzowanym mogą oddać cenne usługi przy identyfikacji wtrąceń w miedzi i jej stopach. W większości przypadków jednak metoda ta musi być poprzedzona szczegółowymi badaniami w polu jasnym oraz uzupełniona obserwacjami zgładów trawionych.

W szczególności, gdy chodzi o wtrącenia Cu_2O i Cu_2S nie wykazujące w polu jasnym zróżnicowania barwy i kształtu metoda światła spolaryzowanego pozwala na jednoznaczną ich identyfikację (rys. 3 i 4). Podobnie, gdy chodzi o Cu_2O i Cu_3P. Natomiast w przypadku występowania mieszanych wtrąceń Cu_2S i Cu_3P ze względu na ich izotropię optyczną, światło spolaryzowane okazuje się nieprzydatne. Istnieje natomiast możliwość metalograficznej identyfikacji tych wtrąceń na podstawie różnic ich barwy oraz kształtu i rozmieszczenia obserwowanych w polu jasnym. W porównaniu do siarczku Cu_2 S, fosforek Cu_3P wykazuje bowiem jaśniejsze zabarwienie z lekkim odcieniem seledynowym, a jego wtrącenia posiadają wydłużone, nader skomplikowane kształty i rozmieszczają się na granicach ziarn miedzi.

Przy obserwacji w polu jasnym duże podobieństwo barwy wykazują wtrącenia Cu_3P oraz bogata w antymon faza δ. Jednakże obserwacje mikroskopowe przy skrzyżowanych elementach polaryzacyjnych ujawniają, że faza δ przybiera zabarwienie jasnobrązowe, podczas gdy Cu_3P - ciemne, wskazując na zupełną izotropię optyczną. Mimo iż obydwa rodzaje wtrąceń rozmieszczają się na granicach ziarn, to jednak faza δ wykazuje większą zawartość kształtu oraz tendencję do tworzenia ciągłej siatki (rys. 6). Fosforki natomiast tworzą najczęściej skupienia o charakterze eutektyki (rys. 5).

Przy małych zawartościach w miedzi wtrąceń Cu_3As oraz Pb i Bi, gdy nie można uzyskać jednoznacznych danych odnośnie ich rozmieszczenia w osnowie, ze względu na zbliżoną szarą barwę tych faz, przy obserwacji w polu jasnym nie udaje się ich zidentyfikować. Zastosowanie światła spolaryzowanego w pełni różnicuje wspomniane wtrącenia - arsenki Cu_3As przybierają barwę ciemnoniebieską, zaś wtrącenia Bi i Pb wykazują wyraźne rozjaśnienie oraz szarozielonkawą, mieniącą się barwę.

Jak wykazały obserwacje przeprowadzone na próbkach zawierających wtrącenia mieszane, przytoczone charakterystyki poszczególnych faz pozwalają na pełną ich identyfikację. Jedynie w próbkach 23 i 24 wystąpiły pewne nowe fazy - charakterystyczne dla odnośnych stopów wieloskładnikowych - których nie udało się zidentyfikować na podstawie obserwacji poczynionych w stopach podwójnych.

Mimo że w badaniach metalograficznych w świetle spolaryzowanym nie stosuje się na ogół trawienia zgładów, to jednak w pewnych przypadkach można tym sposobem usuwać naloty oraz warstewki powierzchniowe utrudniające ujawnienie anizotropii optycznej, szczególnie w miękkich fazach np. Bi, Pb. Ponadto w badaniach wtrąceń, trawienie zgładu ujawnia ich rozmieszczenie i segregację w osnowie. Znając działanie odczynnika na określone wtrącenie, otrzymuje się pomocniczą metodę jego identyfikacji.

Przeprowadzone badania potwierdziły w pełni przytoczone w części teoretycznej stwierdzenie, że pomyślny przebieg badań metalograficznych w świetle spolaryzowanym uwarunkowany jest dwoma czynnikami:

a) dokładnością regulacji mikroskopu i jego wyposażeniem;
b) sposobem przygotowania zgładu oraz stanem badanej powierzchni.

Odnośnie pierwszego czynnika ma on szczególnie duże znaczenie przy prowadzeniu badań w świetle spolaryzowanym z wyłączeniem analizatora i zastosowaniem obrotu stolika. Dla oceny przydatności zgładu do badań omawianą metodą w pełni przydatne i wystarczające okazały się obserwacje w polu ciemnym.

Odnośnie badanych próbek należy zaznaczyć, że zamieszczone w tablicy i składy chemiczne sporządzonych wytopów, dają jedynie średnią zawartość składników na podłużnym i poprzecznym przekroju wlewka. Natomiast ze względu na stosunkowo dużą segregację domieszek, w próbkach zawierających np. P, As, Sb, mimo że podane analizy wskazują, iż składniki te winne znajdować w roztworze, na zgładach w pewnych obszarach obserwowano wydzielenia faz charakterystycznych dla większych zawartości w miedzi odnośnych pierwiastków.

6. Wnioski

Z przeprowadzonych badań wynikają następujące wnioski:

1. Zmiany zabarwienia badanych wtrąceń w miedzi, przy obserwacji w polu jasnym oraz w świetle spolaryzowanym, jak również różnice ich kształtu i rozmieszczenia w osnowie, pozwalają na przeprowadzenie pełnej identyfikacji.

2. Przy obserwacji w polu jasnym wtrącenia Cu_2O, Cu_2S i Cu_3P wykazują prawie identyczną barwę; zastosowanie światła spolaryzowanego umożliwia zidentyfikowanie Cu_2O, natomiast rozróżnienie Cu_2S i Cu_3P można uzyskać na podstawie porównawczych obserwacji kształtu, rozmieszczenia oraz nieznacznych różnic intensywności zabarwienia w polu jasnym.

3. Wtrącenia Bi, Pb oraz Cu_3As wykazują w polu jasnym zbliżone szare zabarwienie. W świetle spolaryzowanym wtrącenia Cu_3As przybierają intensywny kolor niebieski, zaś Bi i Pb-szarozielony.

4. Występująca w miedzi zawierającej antymon faza δ wykazuje w polu jasnym słabe, seledynowe zabarwienie zbliżone do Cu_3P, natomiast w świetle spolaryzowanym faza Cu_3P jako izotropowa przybiera barwę ciemną ze słabym odcieniem brązowym, uwarunkowanym niezupełnym wygaszeniem, zaś faza δ ma kolor jasnobrązowy; przy większych zawartościach tych wtrąceń identyfikację ich ułatwiają różnice kształtu i rozmieszczenia.

5. Uzyskanie pełnej powtarzalności oraz jednoznaczności wyników badań w świetle spolaryzowanym wymaga dobrego przygotowania zgładu i starannego wycentrowania układu optycznego mikroskopu.

LITERATURA

[1] Smirnow W.J.: Mietałłurgia miedi i nikiela, Mietałłurgizdat, Swierdłowsk - Moskwa 1950, str. 348.

[2] Hansen M. i Anderko K.: Struktury dwojnych spławow; Mietałłurgizdat, Moskwa 1962.

[3] Conn G. i Bradshaw F.: Polarizded Light in Metallography, Butterworths Scientific Publications, New-York - London 1952.

[4] Oettel W.: Grundlagen der Metallmikroskopie, Akademische Verlagsgesellschaft - Leipzig 1959.

[5] Capdecomme L.: Bull.Soc.Fran.Mineral. 1940 Nr 63/79 oraz 1943 Nr 66/79.

[6] Morrogh A.: Iron Stebl Institute, 1941, Nr 143, str.207.

[7] Schwarz M.: Metallurgia 1931, Nr 4, str. 180.

[8] Glaser L.C. i Seemann H.J. Z.Techn.Phys. 1926, Nr 7, str. 90.

[9] Robinson K.G. i Mott B.W.: Metallurgia 1947, Nr 35, str.201.

[10] Foster L.V. i Wilson J.E.: Proc.Amer.Soc.Test.Mater 1938, Nr 38 (2) str. 315.

[11] Cambon T.: Contribution to the Use of Optical Methods in Microscopical Metallography; Publications Scientifiques et Techniques du Ministere de l Air, 1949, Nr 236.

[12] Maciejny A.: Bergakademie 1958, Nr 1, str. 30 Freiberg/Sachs. NRD.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ В МЕДИ МЕТОДОМ МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ НАБЛЮДЕНИЙ В ПОЛЯРИЗОВАННОМ СВЕТЕ

Р е з ю м е

Проведено испытания идентификации включений в меди по методу метеллографических наблюдений в поляризованном свете. Исследовано плавки меди содержащие целесообразно введённые индивидиальные и сложные примеси O_2, S, P, Bi, Pb, As, и Sb. Результаты испытаний регистрировались при помощи цветных снимков. На основании эффекта полученых в поляризованном свете, а тоже вида, распределения и цвета включений наблюдаемых в светном поле, разработаны данные допускающие полную их идентификацию.

IDENTIFICATION OF INCLUSIONS IN COPPER BY MEANS OF THE METALLOGRAPHICAL EXAMINATIONS IN POLARIZED LIGHT

S u m m a r y

The investigations were concerned with the problem of identification of inclusions in copper by using the microskopical observations in polarized light. Examinations were carried out on the specimens prepared from the ingots of copper containing intentionally introduced components: O_2, S, P, Bi, Pb, As and Sb. The results of microskopical observations were registered by means of colour microphotos. It was confirmed, that colour effects of inclusions in polarized light as well as their shape, distribution and colour as observed in non-polarized light were sufficied to carry out the synonymous identyfication.

POLSKA BIBLIOTEKA GÓRNICZA