ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1991

Seria: HUTNICTWO z.36 Nr kol. 1063

Tomasz MIKUSZEWSKI
Adam GIEREK
Grzegorz PUCKA

WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOMECHANICZNE MIEDZI STOPOWEJ MNHK (CuCrNiSi) OTRZYMYWANEJ METODĄ METALURGII PRÓŻNIOWEJ

Streszczenie. W pracy przedstawiono wstępne wyniki badań nad wpływem węgla z przestrzeni topienia na strukturę i właściwości niskostopowej, utwardzanej wydzieleniowo miedzi MNHK (CuCrNiSi). Zweryfikowano spotykaną w literaturze hipotezę o modyfikującym oddziaływaniu węgla będącego w kontakcie z wchodzącymi w skład stopu pierwiastkami węglikotwórczymi. Stosując pomiary twardości i przewodności elektrycznej właściwej, badano kinetykę wydzielania faz z przesyconego roztworu stałego. Stwierdzono istotny wpływ węgla na maksymalne wartości twardości i przewodności elektrycznej właściwej oraz podjęto próbę wyjaśnienia tego zjawiska.

1. Wstęp

Praca niniejsza ma na celu określenie wpływu węgla pochodzącego z materiału tygla na strukturę oraz kinetykę zmian właściwości fizykomechanicznych miedzi stpowej MNHK, zachodzących podczas jej utwardzania dyspersyjnego.

Miedź stpowa MNHK jako potencjalny zamiennik brązów berylowych w produkcji elektrod i obsad do zgrzewania oporowego budzi coraz większe zainteresowanie na świecie. Badania w zakresie optymalizacji procesu technologicznego otrzymywania tego stopu oraz podwyższenia jego właściwości fizykomechanicznych i użytkowych prowadzone są również w kilku ośrodkach krajowych. Należą do nich m.in. Instytut Metali Nieżelaznych w Gliwicach, gdzie opracowano nowy gatunek miedzi MNHK z dodatkiem magnezu, który po przeróbce plastycznej i obróbce cieplnej osiąga twardość 147-305 HV i przewodność elektryczną właściwą 8÷24 MS/m [1], a także Instytut Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej, gdzie w ramach trójstronnej współpracy z największym krajowym wytwórcą miedzi stopowej - ZHPMN "HUTMEN" we Wrocławiu oraz użytkownikiem elektrod i obsad do zgrzewania oporowego blach karoseryjnych - FSM w Tychach prowadzone są badania nad odlewniczymi gatunkami miedzi MNHK.

Miedź stopowa przeznaczona na elektrody i obsady do zgrzewania oporowego, spośród licznej grupy stopów miedzi wyróżnia się szeregiem wymagań stawianych przed tym materiałem. Jej skład chemiczny musi zapewniać wysokie właściwości mechaniczne oraz wysoką przewodność cieplną i elektryczną. Zmusza to do utrzymywania niskiego, dopuszczalnego poziomu zanieczyszczeń oraz narzuca bardzo wąskie (niekiedy ± 0,03 %) przedziały zawartości dodatków stopowych.

Z tego względu istotną rolę odgrywa proces metalurgiczny, decydujący o zawartości i postaci występowania w stopie pierwiastków aktywnych chemicznie, np. Cr, Si, Zr, V, Nb, Prowadzenie wytopów w piecach otwartych sprzyja nie tylko utlenianiu tych pierwiastków, ale również ich odziaływaniu z węglem wchodzącym w skład pokryć oraz borem, którego związki są składnikiem większości środków rafinujących stopy miedzi [2].
Podobny skutek wywołuje kontakt ciekłego matalu z materiałem tygli, które dla stopów miedzi wykonuje się z grafitu (np. tygle pieców indukcyjnych), mieszanin grafitowo-szamotowych oraz ubijanych kwaśnych i zasadowych materiałów ogniotrwałych (szyby pieców indukcyjnych kanałowych i łukowych) [3] . Często węgiel wprowadzany jest do stopów razem z materiałami wsadowymi, a zwłaszcza zaprawami CuCr, CuV, CuTi, CuZr i CuCa przygotowanymi w piecach otwartych [4].

Rozpuszczalność węgla w miedzi jest niewielka i w zależności od temperatury wynosi 0,0001-0,001 % wag. [5,6] lub jak podają inni autorzy do 0,003 % wag. [7]; jeśli jednak tworzy on ze składnikami stopu roztwory stałe lub węgliki, jego zawartość może wynosić nawet 0,027 % wag. [8] i więcej. Można więc przypuszczać, że węgiel a raczej jego trwałe, trudno topliwe związki będą wywierały wpływ zarówno na procesy zachodzące w fazie ciekłej, jak i na przemiany fazowe w stanie stałym, rzutując w efekcie na właściwości fizykomechaniczne otrzymywanych stopów. Wnikliwa analiza teoretyczna oraz wyniki badań nad modyfikującym oddziaływaniem na kąpiel metalową wybranych pierwiastków będących w kontakcie z węglem i borem zawarte zostały w pracy [2].

2. Badania własne

2.1 Materiał i metodyka badań

W badaniach wpływu materiału tygla na przebieg procesów zachodzących w stanie stałym wykorzystano miedź MNHK zawierającą oprócz niklu również łatwo łączące się z węglem pierwiastki, jak chrom i krzem. W celu zróżnicowania ilości tych pierwiastków do badań wytypowano dwa stopy o następujących składach chemicznych (tab.1).
Wytopy przeprowadzono w indukcyjnym piecu próżniowym IS-III/5 f. Leybold-Heraeus w atmosferze argonu przy użyciu tygla z węglika krzemu. Materiałami wsadowymi były: miedź katodowa przetopiona (M1E), nikiel elektrolityczny, krzem czysty technicznie; chrom dodawano w postaci kawałków o średnicy od $5\text{-}7 * 10^{-3}$m (stop 1) i w postaci zaprawy NiCr (stop2). Zaprawę przygotowano w indukcyjnym piecu próżniowym w atmosferze argonu w tyglu alundowym. Metal o temperaturze ok. 1573 K odlewano do form grafitowych. Otrzymane wlewki o średnicy $4 * 10^{-2}$m pocięto na części o masie 1 kg i przetapiano w laboratoryjnym indukcyjnym piecu próżniowym VSG-02 f. Balzers w atmosferze argonu.

Tabela 1

Skład chemiczny badanych stopów miedzi (w procentach wagowych)

Nr stopu	Chrom	Nikiel	Krzem	Węgiel		Miedź
				przetop w tyglu grafitowym	przetop w tyglu alundowym	
1	0,6	2,62	0,42	0,046	0,025	Reszta
2	0,84	3,24	1,08	0,032	0,024	Reszta

Do przetapiania wykorzystano tygle alundowe i grafitowe. Ciekły metal o temperaturze ok. 1573 K odlewano do form grafitowych, uzyskując pręty o średnicy $12 * 10^{-3}$m.

Obróbka cieplna stopów polegała na przesycaniu z temperatury 1223±5 K/1800s w wodzie i starzeniu w temperaturze 673, 698, 723, 748, 773 i 798 K (±2 K) w czasie 900,1800,3600,5400,7200,14400,25200 sekund.

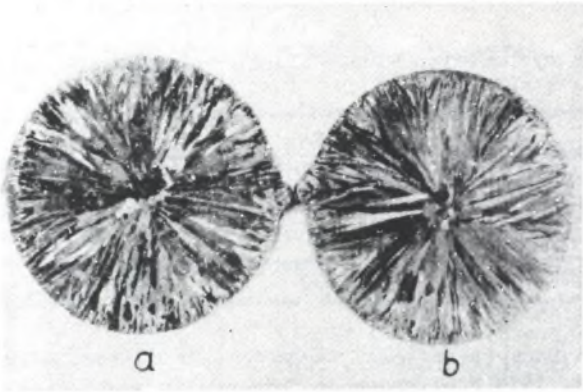
Zawartość węgla określono na urządzeniu Leco CS-46. Obserwacje mikrostruktury przeprowadzono na mikroskopie świetlnym MeF-2 f. Reichert, przy powiększeniu 100x na zgładach trawionych.

Kinetykę rozpadu roztworu przesyconego określono na podstawie badań strukturalnych, pomiaru twardości HV5 oraz przewodności elektrycznej właściwej (przewodność elektryczną określono za pomocą sigmatestu Forstera).

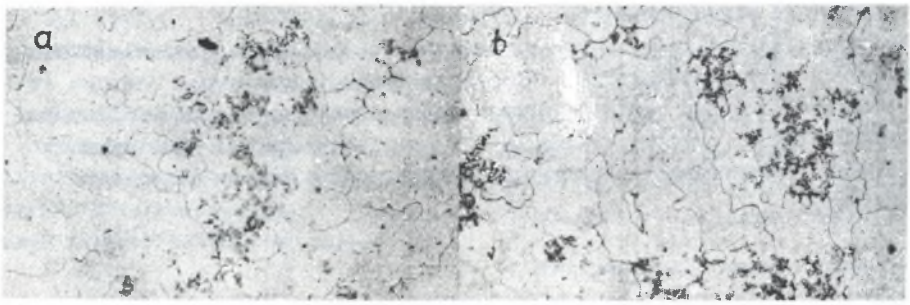
2.2 Wyniki badań i ich analiza

Na podstawie przeprowadzonych obserwacji makrostruktury stopów można stwierdzić, iż przedstawiona w pracy [2] hipoteza o modyfikującym oddziaływaniu węgla będącego w kontakcie z zawartymi w stopie pierwiastkami węglikotwórczymi w tym przypadku nie znajduje potwierdzenia (rys.1). Powodem tego może być m.in. duża intensywność stygnięcia związana z odlewaniem stopu do form grafitowych o temperaturze otoczenia. Wówczas stałe cząstki istniejące w kąpieli przemieszczają się, bądź są pochłaniane przez front ziarn słupkowych, szybko postępujący od ścianek ku środkowi formy i nie spełniają roli aktywnych, heterogenicznych zarodków krystalizacji. Inną przyczyną braku efektu modyfikacji mogą być zbyt duże różnice w budowie krystalicznej miedzi i powstających faz węglikowych, co zgodnie z kryterium Cibuli uniemożliwia spełnianie przez te fazy funkcji zarodkotwórczej dla kryształów osnowy.

Węgiel przechodzący do stopu z materiału tygla nie wpływa również w istotny sposób na badaną metodami mikroskopii świetlnej mikrostrukturę stopów (rys.2-3).



Rys.1. Makrostruktura stopu 1, zgład trawiony, pow.5x
a) przetop w tyglu ceramicznym
b) przetop w tyglu grafitowym

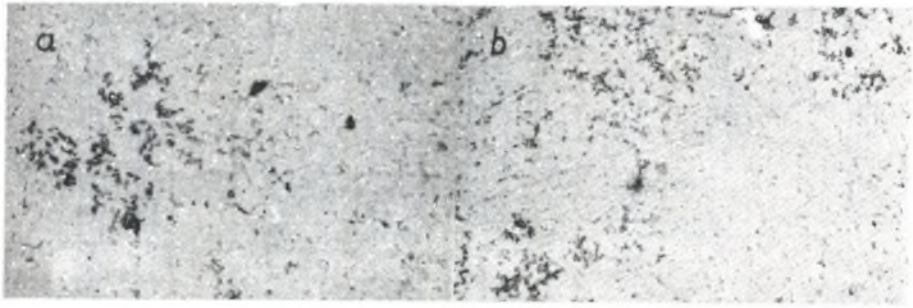


Rys.2.Mikrostruktura stopu 1, zgład trawiony, pow.100x
a) przetop w tyglu grafitowym
b) przetop w tyglu ceramicznym

Stop 2 o wyższej zawartości dodatków stopowych jest bardziej drobnoziarnisty, co - jak podają dane literaturowe - jest wynikiem występowania w jego strukturze większej ilości twardych i kruchych faz Cr_3Si oraz $Cr_{6,5}Ni_{2,5}Si$. Fazy te, praktycznie nie ulegające zmianom w trakcie obróbki cieplnej, silnie hamują rozrost ziarn podczas wyżarzania rozpuszczającego przed przesycaniem.

Kinetykę zmian twardości i przewodności elektrycznej właściwej badanych stopów w procesie starzenia przedstawiono na rys. 4-5. Jak widać, średnia wartość przewodności elektrycznej właściwej stopu 1 określona dla przyjętych wartości temperatury i czasów starzenia, w przypadku przetopu

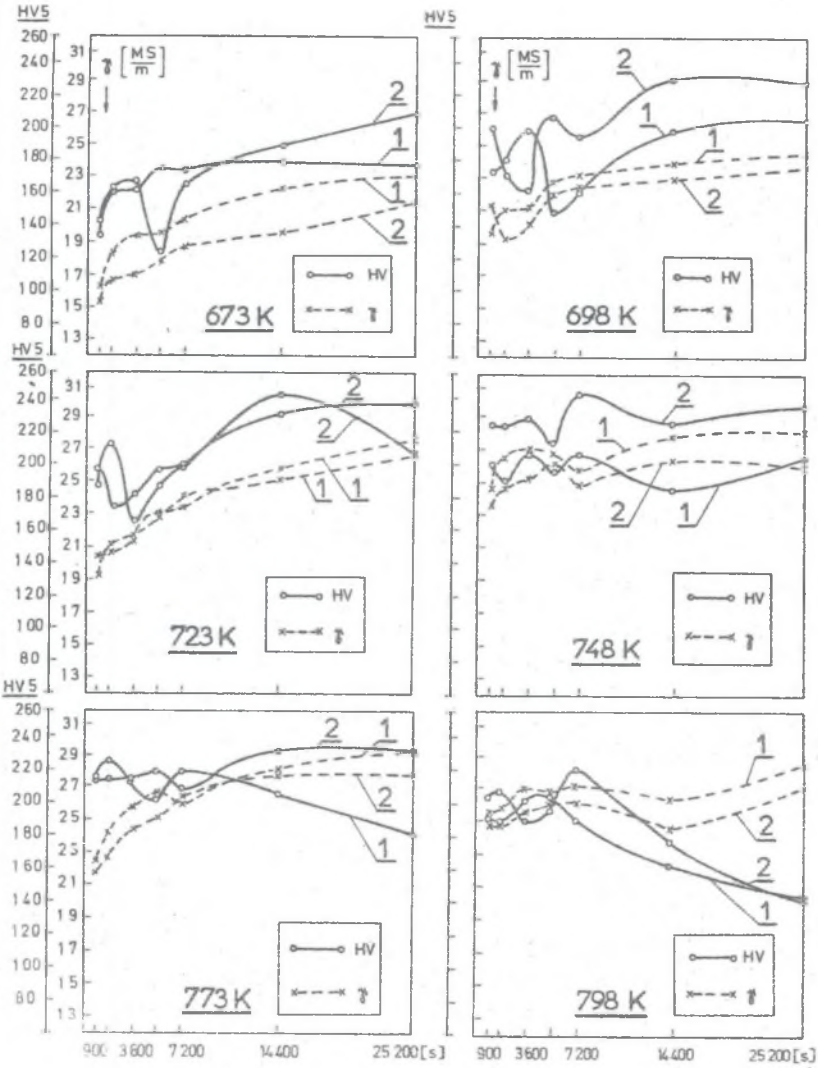
w tyglu grafitowym jest o 1,03 MS/m niższa niż w przypadku przetopu w tyglu alundowym. Wartość ta stanowi 4,5% średniej przewodności uzyskanej dla materiału przetopionego w tyglu grafitowym i 4,3 % dla materiału przetopionego w tyglu alundowym. Dla stopu 2 (zawierającego większą ilość chromu i krzemu) otrzymano odpowiednio: 1,04 MS/m, 5 % i 4,8 %.



Rys.3 Mikrostruktura stopu 2, zgład trawiony, pow, 100x
a) przetop w tyglu grafitowym
b) przetop w tyglu ceramicznym

Na podstawie analizy przebiegu krzywych zmian twardości w zależności od czasu i temperatury starzenia można stwierdzić, iż w miarę wzrostu temperatury i czasu szybciej maleje twardość stopów przetopionych w tyglach alundowych niż stopów przetopionych w tyglach grafitowych. Po 25200 s(7h) starzenia stop 1 przetopiony w tyglu alundowym ma średnio o 31 HV, a stop 2 o 17 HV niższa twardość niż w przypadku przetopu w tyglu grafitowym. Stanowi to odpowiednio: dla stopu 1 ok. 14,5 % średniej twardości materiału przetopionego w tyglu grafitowym i 16,9 % twardości materiału przetopionego w tyglu alundowym, a dla stopu 2 - 7,8 % twardości materiału przetopionego w tyglu grafitowym i 8,5 % twardości materiału przetopionego w tyglu alundowym. Wyjątek stanowi twardość stopu 2 uzyskana przy niskiej temperaturze starzenia (673 K i 698 K). W tym przypadku jest ona wyższa po przetopie w tyglu alundowym niż po przetopie w tyglu grafitowym.

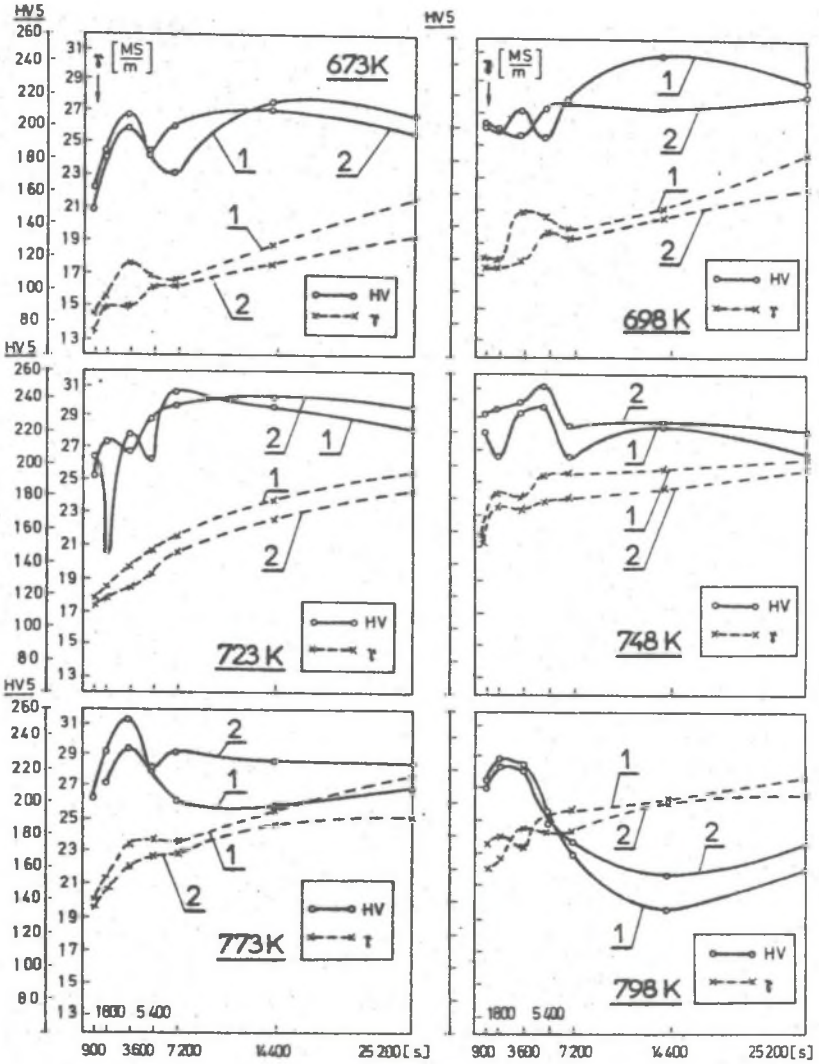
Próby wyjaśnienia zaobserwowanych zależności można dokonać na podstawie analizy zjawisk zachodzących w strukturze stopu umacnianego fazami dyspersyjnymi. W badanych stopach wyróżnić można - zgodnie z danymi literaturowymi - dwa rodzaje faz: fazy przechodzące do roztworu podczas przesycania i wydzielające się z niego podczas starzenia (Ni_2Si) oraz fazy nie ulegające praktycznie zmianom w trakcie obróbki cieplnej (Cr_3Si, $Cr_{6,5}Ni_{2,5}Si$). Kontakt ciekłego metalu z węglem powoduje powstanie dodatkowych faz węglikowych, należących do drugiej z wymienionych grup.



Rys.4 Zależność twardości i przewodności elektrycznej właściwej stopu 1, od temperatury i czasu starzenia

1 - przetop w tyglu ceramicznym

2 - przetop w tyglu grafitowym



Rys.5 Zależność twardości i przewodności elektrycznej właściwej stopu 2 od temperatury i czasu starzenia
1 - przetop w tyglu ceramicznym
2 - przetop w tyglu grafitowym

Ich obecność wywołuje zatem obniżenie przewodności elektrycznej właściwej stopów o stałą w przybliżeniu wartość, niezależną od temperatury i czasu starzenia. O zmianach przewodności właściwej decyduje jedynie zmiana morfologii cząstek fazy Ni_2Si zachodząca w trakcie starzenia. Niniejszy wywód potwierdza w pełni przebieg krzywych zmian przewodności elektrycznej właściwej badanych stopów. Krzywe uzyskane dla materiału przetopionego w tyglu grafitowym są przesunięte w kierunku niższych przewodności w stosunku do krzywych dla materiału przetopionego w izolacji od węgla, przy zachowaniu prawie identycznego ich kształtu. W miarę wzrostu temperatury i czasu starzenia cząstki fazy Ni_2Si ulegają koagulacji i ich wkład w umocnienie osnowy maleje. Widoczny staje się wówczas umacniający wpływ faz węglikowych, których wielkość w trakcie obróbki cieplnej nie ulega zmianie. W efekcie stopy nie zawierające węgla wykazują szybszy spadek twardości, co znajduje odzwierciedlenie w przebiegu krzywych na rys.4-5.

3. Podsumowanie

Z przeprowadzonych badań wynika, że węgiel przechodzący do stopu MNHK w trakcie przetopu w tyglu grafitowym, nie wpływając w istotny sposób na makro- oraz mikrostrukturę stopu badaną metodami mikroskopii świetlnej, powoduje zmianę jego właściwości fizykomechanicznych. Stopy o podwyższonej zawartości węgla wykazują, w zależności od ich składu chemicznego, o 17÷31 HV wyższą twardość w porównaniu z twardością stopów przetopionych w izolacji od węgla oraz o ok. 1 MS/m niższą przewodność elektryczną właściwą. Obecność węgla wpływa również na poprawę stabilności termicznej stopów, czyli hamuje spadek ich właściwości mechanicznych w podwyższonej temperaturze.

Projektowanie procesów technologicznych otrzymywania stopów, a szczególnie stopów miedzi o wysokiej czystości, zapewniającej uzyskanie wymaganego zespołu właściwości fizykomechanicznych, wymaga uwzględnienia wszystkich czynników wpływających na skład chemiczny i fazowy materiału, w tym przede wszystkim warunków topienia stopu. Jak wykazały przeprowadzone badania, jednym z tych czynników jest materiał tygla. Znajomość skutków, jakie wywiera rodzaj tygla na zmianę składu chemicznego stopu, pozwala na prawidłowy dobór parametrów kolejnych etapów procesu technologicznego oraz prognozowanie możliwych do osiągnięcia w tym procesie finalnych właściwości materiału.

4. Uwagi końcowe

Przedstawiona w pracy próba wyjaśnienia zależności twardości i przewodności elektrycznej właściwej stopu MNHK, otrzymanego w wyniku przetopu w tyglach grafitowych i alundowych, od czasu i temperatury starzenia wymaga weryfikacji doświadczalnej. Konieczne jest dokładne ustalenie składu fazowego badanych stopów, co wydaje się możliwe do osiągnięcia przy zastosowaniu metod analizy rentgenowskiej uprzednio przygotowanych izolatów, określenie rozkładu powierzchniowego faz zawierających węgiel metodą mikroanalizy rentgenowskiej oraz dokonanie obserwacji (przy użyciu cienkich folii) zachodzących w trakcie starzenia zmian wielkości i kształtu umacniających faz dyspersyjnych.

LITERATURA

[1] Rdzawski Z., Stobrawa J.: "The New CuNiSiCrMg Alloy - Structure - Properties - and Applications". 3 Międzanarodowa Konferencja "Metale 89". Zakopane, 17-20 maja 1989.

[2] Romankiewicz F.: "Modyfikacja miedzi i jej niektórych stopów w warunkach procesu metalurgicznego". Redakcja Wyd. Uczelnianych Wyższej Szkoły Inżynierskiej im. J. Gagarina w Zielonej Górze, Zielona Góra 1983.

[3] Nikolajev A.K., Novikov A.J., Rozenberg W.M.: "Chromovye bronzy". Metallurgija, Moskwa 1983, s.118-133.

[4] Golovesko V. F., Sokolov V.J.: "Plavka i lite cvetnych metallov i splavov". Nauc. tr. Giprocvetmetobrabotka. M.: Metallurgija 1969, nr 32, s. 105-112.

[5] Moldavskij O.D.: Cvetnye metally, 1973 nr12, s.42.

[6] Anikin Z.T. i inni: Cvetnye metally, 1977 nr 12, s.32.

[7] Bever M.B., Floe C.F.: AIME, 1946, s.128-141.

[8] Kubiak A.: Archiwum Hutnictwa, 1975 nr 2, s.327.

PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF ALLOY COPPER OBTAINED BY VACUM METALURGY METHOD

Summary

The imitial experimental data of carbon influence from melting space upon the structure and properties of low-alloyed, hardened - enduced MNHK copper (Cu Cr Ni Si) have been presented in this paper. The common theory of modifying influence of carbon while being in constact with carbide-creative elements which are in the alloy has also been verified. Kinetics of phase educing from satureted solid solution has been examined by measuring hardness and electric conductivity. It has been noticed that there is a considerable influence of carbon on maximal values of hardness and electric conductivity. Some attempts have also been made in order to explain this phenomenon.

Резюме

В работе приведены предварительно разработаны результаты исследований влияния углерода из рабочего пространства плавки на структуру и свойства низколегированного дисперсионнотвердеющего медного сплава MNHK(Cu Cr Ni Si) Проверено встречающуюся в литературе гипотезу о модифицирующим воздействии углерода, который имеет контакт из карбидообразующими элементами входящими в состав сплава. Используя измерения твердости и электропроводности изучалось кинетику процесса выделения фаз из пересыщенного твердого раствора. Установлено существенное влияние углерода на максимальное значение твердости и электропроводности и предпринято попытку объяснить это явление.