36/9

Archives of Foundry,
Year 2003, Volume 3, № 9
Archiwum Odlewnictwa,
Rok 2003, Rocznik 3, Nr 9
PAN – Katowice PL ISSN 1642-5308

MODYFIKACJA MOSIĄDZU OŁOWIOWEGO MO59 MODYFIKATORAMI ZŁOŻONYMI

M. KONDRACKI[1], J. SZAJNAR[2]
Katedra Odlewnictwa, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska
ul. Towarowa 7, 44-100 Gliwice

STRESZCZENIE

W artykule zaprezentowano wyniki badań nad modyfikacją mosiądzu ołowiowego MO59 mikrododatkami boru, tytanu, cyrkonu, fosforu i aluminium w obecności wysokiego udziału zanieczyszczeń. Omówiono wpływ tych dodatków na mikro i makrostrukturę.

Key words: leaded brass, modification, macrostructure, intermetallic inclusion

1. WPROWADZENIE

Problematyka modyfikacji stopów miedzi jest dosyć szeroko opisana w literaturze [1,2,3]. W ostatnich latach coraz częściej podejmuje się próby poprawienia własności stopów nie tylko pojedynczymi dodatkami, ale modyfikatorami kompleksowymi składającymi się z kilku pierwiastków lub ich związków. Niniejszy artykuł stanowi również taką próbę.

Do modyfikacji i rozdrobnienia makrostruktury miedzi stosuje się przede wszystkim dodatki boru, cyrkonu i tytanu [1]. Jednak czysta miedź i jej stopy nie są zbyt aktywne w tworzeniu zarodków heterogenicznych i dlatego zaczęto wprowadzać wraz z wymienionymi mikrododatkami pierwiastki takie jak żelazo czy aluminium [3]. Dodatkowo, w celu poprawienia sprawności procesu i zmniejszenia stopnia utlenienia pierwiastków modyfikujących wprowadzono również pierwiastki osłaniające o większym powinowactwie do tlenu niż pierwiastek modyfikujący. W pracy [1] autor

[1] *mgr inż. sekrmt3@zeus.polsl.gliwice.pl*
[2] *dr hab. inż.*

opisuje modyfikator kompleksowy oparty na cyrkonie oraz dodatkach Fe, Mg oraz P. Magnez stanowi tutaj osłonę przed nadmiernym utlenianiem cyrkonu.

Jednak w przypadku stopów wykonywanych w warunkach przemysłowych sytuacja wygląda nieco inaczej. Do produkcji stopu MO59 używa się głównie zanieczyszczonego złomu. Stop taki posiada w swym składzie duże udziały pierwiastków takich jak Fe, Al, Si, często przekraczające wartości dopuszczalne. Zbyt wysoki poziom tych pierwiastków powoduje znaczne pogorszenie własności stopu. Pierwiastki te wpływają na zmianę udziału fazy α, a przede wszystkim powodują powstanie wtrąceń międzymetalicznych typu twardego zwanych ogólnie krzemkami [4]. Wtrącenia te bardzo negatywnie wpływają na własności technologiczne stopu MO59, przede wszystkim na jakość powierzchni po polerowaniu i w konsekwencji na przydatność do nanoszenia powłok. Dlatego wprowadzanie w czasie modyfikacji dodatków takich jak żelazo czy aluminium może spowodować większy udział twardych wtrąceń, co jest zjawiskiem niekorzystnym.

2. PRZEBIEG I WYNIKI BADAŃ

Przedstawione badania przeprowadzono w Odlewni Walcowni Metali Nieżelaznych Gliwice Łabędy oraz w Katedrze Odlewnictwa Politechniki Śląskiej. Polegały one na wykonaniu dziesięciu wytopów mosiądzu MO59 niemodyfikowanego w warunkach przemysłowych oraz sześciu wytopów mosiądzu modyfikowanego. Z każdego wytopu pobrano dwie próbki: z formy piaskowej oraz formy grafitowej o zbliżonej średnicy. Pozwoliło to na obserwacje wpływu szybkości chłodzenia na proces modyfikacji. W czasie badań przeprowadzono analizę mikrostruktury pod kątem kształtu i rozmiaru wydzieleń oraz ich udziału i rozmieszczenia, obserwacje makrostruktury oraz pomiary twardości.

2. 1. Dobór modyfikatorów

Na podstawie analizy literaturowej oraz własnych doświadczeń w zakresie modyfikacji przyjęto modyfikatory o składzie pokazanym w tabeli 1. Jak widać udział każdego z pierwiastków ustalono na stałym poziomie 200 ppm.

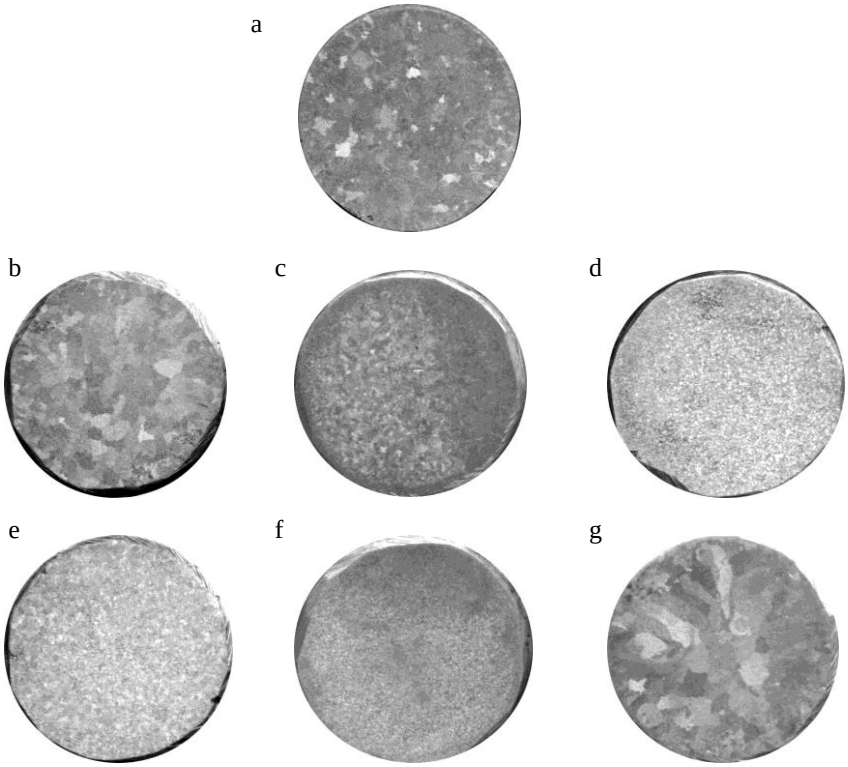
Tabela 1. Skład modyfikatorów dla poszczególnych wytopów
Table 1. Composition of inoculants for following casts

nr wytopu	B [% mas.]	Ti [% mas.]	Zr [% mas.]	P [% mas.]	Al [% mas.]
11	0.02	0.02	0.02		
12	0.02		0.02	0.02	
13	0.02	0.02		0.02	
14		0.02	0.02	0.02	
15	0.02	0.02			0.02
16	0.02	0.02		0.02	0.02

Wszystkie modyfikatory były wprowadzane w jednakowej temperaturze wynoszącej 1030°C w postaci zapraw CuB2, CuZr30, CuTi43, CuP10 oraz AlTi5B1. Czas modyfikacji wynosił 10 minut. Temperatura odlewania wynosiła 1030°C.

2. 2. Makrostruktura

Makrostruktura próbek, która ma duży wpływ na jednorodność własności stopu była oceniania pod kątem rozdrobnienia ziarna. W tym celu wykonano zgłady dla dziesięciu wytopów mosiądzu niemodyfikowanego oraz sześciu wytopów mosiądzu modyfikowanego, które następnie wytrawiono i porównano. Na rysunku 1 pokazano makrostruktury mosiądzu ołowiowego w stanie niemodyfikowanym oraz modyfikowanym.



Rys. 1. Mikrostruktura mosiądzu ołowiowego MO59 w stanie niemodyfikowanym i po modyfikacji, forma piaskowa, trawiono HNO_3, a) niemod., b) B+Zr+Ti, c) B+Zr+P, d) B+P+Ti, e) Zr+P+Ti, f) B+Ti+Al, g) B+Ti+Al.+P, wszystkie modyfikatory w ilości 0.02% mas. każdy
Fig. 1. Microstructure of modified nad non-modified leaded brass, sand mould, HNO_3 etched, a) non-modified, b) B+Zr+Ti, c) B+Zr+P, d) B+P+Ti, e) Zr+P+Ti, f) B+Ti+Al, g) B+Ti+Al.+P, all inoculants 0.02% mas. each

W celu porównania makrostruktury ustalono 5. stopniową skalę określającą stopień rozdrobnienia (1 – struktura bardzo gruboziarnista, 2 – gruboziarnista, 3 – średnia, 4 – drobnoziarnista, 5 – bardzo drobnoziarnista). Wyniki porównania przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Porównanie rozdrobnienia mikrostruktury
Table 2. Degree of refinement comparison

	niemod.	B+Zr+Ti	B+Zr+P	B+P+Ti	P+Zr+Ti	B+Al+Ti	B+Al+Ti +P
f. p.	3	2	4	5	5	5	1
f. g.	3	5	5	5	5	5	4

f. p. – forma piaskowa
f. g. – forma grafitowa
Skala: 1 – struktura bardzo gruboziarnista, 2 – gruboziarnista, 3 – średnia, 4 – drobnoziarnista, 5 – bardzo drobnoziarnista

Makrostruktura mosiądzu niemodyfikowanego z przeprowadzonych wytopów wykazała strukturę średnią (tabela 2) bez względu na rodzaj formy. Wprowadzenie mikrododatków spowodowało w przypadku formy piaskowej, za wyjątkiem wytopów 11 i 16 rozdrobnienie struktury. Zwiększenie szybkości odprowadzania ciepła (forma grafitowa) spowodowało rozdrobnienie struktury dla wszystkich wytopów.

Najlepsze efekty rozdrobnienia spowodowały dodatki: B+P+Ti, P+Zr+Ti oraz B+Al+Ti (rysunek 1d, 1e, 1f).

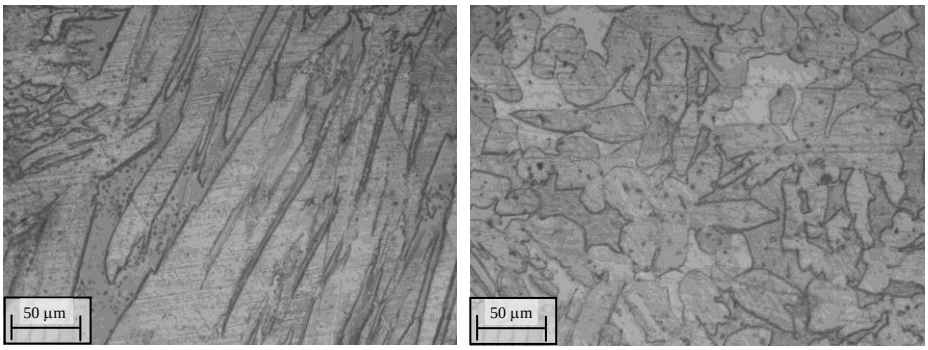
2. 3. Mikrostruktura

Mikrostrukturę mosiądzu MO59 w stanie niemodyfikowanym pokazano na rysunku 2a. Charakteryzuje się ona dużą niejednorodnością wydzieleń fazy α, rozkładu wydzieleń ołowiu. Dendryty fazy α mają wydłużony kształt o ostrych zakończeniach.

Na rysunku 2b pokazano mikrostrukturę stopu MO59 po modyfikacji dodatkiem B+Ti+P (wytop 13). Jak widać zmianie uległ kształt, wielkość wydzieleń fazy α; dendryty uległy znacznemu skróceniu, przybrały kształty bardziej zaokrąglone, a ich rozmieszczenie jest bardziej jednorodne. Poprawie uległo również rozmieszczenie oraz rozdrobnienie wydzieleń ołowiu. Wyniki uzyskane dla pozostałych dodatków modyfikacyjnych przedstawiono w tabeli 3. Wszystkie dodatki miały korzystny wpływ na mikrostrukturę; we wszystkich przypadkach poprawie uległo rozdrobnienie i rozmieszczenie wydzieleń ołowiu oraz kształt i rozmieszczenie wydzieleń fazy α. Najlepszy wpływ na mikrostrukturę miały dodatki B+Zr+P (wytop 12), B+Ti+P (wytop 13) oraz Ti+Zr+P (wytop 14).

Osobnego omówienia wymaga wytop 15, w którym zastosowano dodatek B+Ti+Al. Mikrostruktura próbki pobranej z tego wytopu pokazana została na rysunku 3. Jak widać wydzielenia fazy α są bardzo drobne i słabo rozwinięte.

Dodatkowo zaobserwować można duży udział stalowoszarych i szaroniebieskich wydzieleń.



Rys. 2. Mikrostruktura mosiądzu ołowiowego MO59, forma grafitowa, trawiono HNO_3,
a) w stanie niemodyfikowanym (wytop 1), b) po modyfikacji dodatkiem B+Ti+P (wytop 13)
Fig. 2. Leaded brass microstructure, graphite mould, HNO_3 etched, a) non-modified (cast 1),
b) modified with B+Ti+P (cast 13)

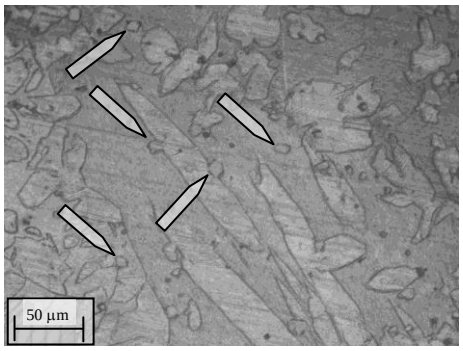
Tabela 3. Wpływ modyfikatorów na mikrostrukturę MO59
Table 3. Influence of modifying additions on leaded brass microstructure

nr wytopu	faza α			Pb	
	kształt	rozmieszczenie	rozdrobnienie	rozdrobnienie	rozmieszczenie
11	+	+ +	+	+ +	+ +
12	+ +	+ +	+ +	+ +	+ +
13	+ +	+ +	+ +	+ +	+ +
14	+ +	+ +	+ +	+ +	+ +
15	+	+	+ +	+ +	+ +
16	+ +	+ +	0	+ +	+ +

objaśnienie: (liczba znaków oznacza intensywność wpływu)
\+ wpływ dodatni
\- wpływ ujemny
0 brak wpływu

Przeprowadzone badania mikrotwardości (twardość wydzieleń 631 µHV) oraz morfologia tych wydzieleń wskazują, że są to typowe wydzielenia twarde występujące w mosiądzach ołowiowych zwane krzemkami. Typowa średnica wydzieleń zaobserwowanych w próbkach z wytopu 15 wyniosła 15 µm. Badania przeprowadzone przez autorów [4] wykazały, że w skład takich wydzieleń wchodzą następujące pierwiastki: Fe, Si, Al oraz P. Niski udział fazy α oraz duża liczba twardych wydzieleń może oznaczać, że stop ten zawierał znaczne ilości tych zanieczyszczeń. Można postawić hipotezę, że istnieje równoważnik udziału tych zanieczyszczeń określający graniczny udział nie powodujący powstawania nadmiernej liczby wydzieleń twardych o wymiarach przekraczających dopuszczalne wartości (warunki odbioru stopu MO59

często określają dopuszczalną ilość i wielkość wtrąceń twardych, typowe warunki to <0.05 % i <5μm).



Rys. 3. Mikrostruktura mosiądzu mod. dodatkiem B+Ti+Al (wytop 15), forma piaskowa, trawiono HNO_3, strzałkami wskazano wydzielenia twarde

Fig. 3. Leaded brass microstructure modified with B+Ti+Al (cast 15), sand mould, HNO_3 etched, arrows show the hard inclusions

Tabela 4. Wyniki pomiaru twardości

Table 4. Results of hardness tests

nr wytopu	Twardość, HB
1 – 10	76
11	76
12	76
13	69
14	69
15	95
16	76

2. 4. Pomiary twardości

W celu sprawdzenia wpływu zabiegów na własności mechaniczne wykonano pomiary twardości metodą Brinella. Dla każdej próbki wykonano trzy pomiary twardości: w odległości 6, 14, 20 mm od krawędzi. Zastosowano wgłębnik o średnicy 5 mm oraz obciążenie 2450 N. Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 4.

3. PODSUMOWANIE

W przeprowadzonych badaniach najlepsze efekty modyfikacji dla mikro i makrostruktury uzyskano dla dodatków B+Ti+P oraz Zr+Ti+P. Modyfikatory te bardzo korzystnie wpłynęły na rozdrobnienie makrostruktury jak i na wielkość wydzieleń α oraz ich kształt i rozmieszczenie. Bardzo korzystne efekty dla makrostruktury wykazał dodatek B+Ti+Al, jednak zbyt wysoki udział zanieczyszczeń w stopie spowodował pojawienie się dużej liczby twardych wydzieleń, co ma ujemny wpływ na własności technologiczne stopu. Można jednak przypuszczać, iż przy niższych zawartościach zanieczyszczeń (głównie Fe, Si oraz Al) w stopie modyfikowanym dodatek B+Ti+Al powinien dać równie korzystny efekt modyfikacji mikrostruktury jak dodatki B+Ti+P i Zr+Ti+P.

Wszystkie wprowadzane dodatki miały bardzo korzystny wpływ na rozmieszczenie i wielkość wydzieleń ołowiu.

Z badań wynika również, że wprowadzanie modyfikatorów złożonych z kilku pierwiastków jest bardziej skuteczne niż wprowadzanie pojedynczego modyfikatora przy takim samym udziale masowym.

Wartym uwagi wydaje się opracowanie równoważnika określającego dopuszczalną wartość zanieczyszczeń krzemkotwórczych (Si, Fe, Al, P). Pozwoliłoby to na lepsze sterowanie jakością uzyskiwanego stopu i trafniejsze dobieranie ewentualnych dodatków modyfikujących.

LITERATURA

[1] F. Romankiewicz: *Modyfikacja miedzi i jej stopów*, KNM PAN Poznań, Zielona Góra 1999,

[2] 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

[3] M. Kucharski, S. Rzadkosz: *Intensywność oddziaływania modyfikatorów dla mosiądzu ołowiowego MO59*, X Sympozjum Naukowe z Okazji Dnia Odlewnika, ITiMO AGH,Kraków 1984

[4] M. Kondracki, J. Gawroński, J. Szajnar, R. Grzelczak, K. Podsiadło: *Badanie procesu krystalizacji mosiądzu ołowiowego MO59 przy pomocy ATD*, Archiwum Odlewnictwa, PAN Katowice 2002, str. 126-134

[5] F. Romankiewicz: *Krzepnięcie miedzi i jej stopów*, KNM PAN Poznań, Zielona Góra 1995,

[6] C. Adamski, Z. Bonderek, T. Piwowarczyk, *Mikrostruktury odlewniczych stopów miedzi i cynku*, Śląsk, Katowice 1972

MODIFICATION OF LEADED BRASS WITH USE OF COMPLEX ADDITIONS

SUMMARY

This article shows the investigation of modification process of leaded brass MO59 (Cu59ZnPb2) with use of complex additions of such elements as boron, titanium, zirconium, aluminium and phosphorus. The influence of modification on micro- and macrostructure was ilustrated.

Recenzował Prof. Józef Gawroński