

MODYFIKOWANIE STOPU CuSn10Z. GÓRNY¹, S. KLUSKA-NAWARECKA², H. POŁCIK³
Instytut Odlewnictwa, 30-418 Kraków Zakopiańska 73**STRESZCZENIE**

Badano - w ramach prób wyrywkowych – modyfikowanie stopu CuSn10 przy pomocy wapnia, uzyskując znaczące wartości właściwości plastycznych (A_5 , Z) – przy zadawalających wytrzymałościowych (R_m) i nieco niższych od wymagań normy PN-EN-1982 (XI 1988) wartościach $R_{0,2}$.

Key words: tin bronze, modification

1. WPROWADZENIE

Stopy miedzi – w przeciwieństwie do stopów aluminium, a szczególnie bardzo popularnych stopów Al-Si – były rzadko poddawane procesowi modyfikacji czyli rozdrobnienia i zmian kształtu jednej z faz. Prowadzone były tylko zabiegi rozdrabniania ziarna, które można by ewentualnie zaliczyć w poczet modyfikatorów II rodzaju, czyli dodatków zwiększających ilość ośrodków krystalizacji (heterogenicznej). Stosowanymi najczęściej dodatkami - w tym przypadku - były: Zr, Ti, B, przeważnie w postaci zapraw (stopów wstępnych) z miedzią.

Sięgając do modyfikatorów I rodzaju czyli opartych na teorii elektronowej budowy substancji i będących nośnikami swobodnych elektronów w ciekłym metalu sformułowano cechy charakteryzujące przydatność do procesu modyfikowania, a mianowicie efektywny potencjał jonizujący. Wszystkie substancje mające mniejszą wielkość elektroujemności lub efektywnego jonizującego potencjału U_{ef} niż metalowa osnowa (danego stopu) będą wykazywały działanie modyfikujące podczas krystalizacji. Natomiast substancje o większej wartości U_{ef} niż metalowa osnowa będą działały demodyfikująco, prowadząc do powiększenia ziarn pierwotnej struktury krystalicznej. Jest to związane z tym, że im mniejsza jest wielkość jonizującego potencjału tym łatwiej substancja oddaje swoje wartościowościowe elektrony i odwrotnie. Można to skrótowo zapisać:

$$U_{Me} - U_{Mod} > 0 \text{ modyfikatory; } U_{Me} - U_{Mod} < 0 \text{ demodyfikatory}$$

¹ prof.zw.dr hab.inż., ² prof.dr hab.inż., ³ dr,

Drugim czynnikiem charakteryzującym przydatność do modyfikowania jest rozpuszczalność domieszek lub dodatków w danej osnowie metalowej. Dobry modyfikator winien rozkładać się na granicach kryształów lub klasterów w stanie ciekłym i nie wnikać w nie. Czynnikiem charakteryzującym te cechy modyfikatora jest mała rozpuszczalność w stanie stałym C_s i ograniczona w stanie ciekłym. Przyjmuje się ograniczenie:

$$C_s < 1\%$$

Obie te cechy charakterystyczne można ująć w postać wzoru na t.zw. „współczynnik aktywności modyfikującej μ ”:

$$\mu = \frac{U_{Me} - U_{Mod}}{C_s}$$

Modyfikatory winny posiadać $\mu > 1$. Dalszym elementem pozwalającym na przybliżone wytypowanie modyfikatora jest napięcie powierzchniowe w stosunku do powietrza σ , a właściwie różnica napięć powierzchniowych modyfikatora i osnowy metalowej czyli $\Delta\sigma = \sigma_{Mod} - \sigma_{Me}$. Konieczna jest wartość ujemna tego wyrażenia ($\Delta\sigma$). Może to być również pierwsza pochodna napięcia powierzchniowego $d\sigma/dT$, a właściwie różnica pochodnych dla modyfikatora i metalu osnowy

$$\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_{Mod} - \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_{Me}$$

W tabelicy 1 podano między innymi wartości μ i $\Delta\sigma$ dla przykładowych pierwiastków. Z tabelicy 1 wynikają interesujące cechy charakterystyczne dla: sodu, potasu i wapnia (wartości μ i $\Delta\sigma$), zróżnicowane dla fosforu, magnezu i samego aluminium. Dlatego postanowiono zbadać działanie wapnia jako modyfikatora.

Tabela 1 Właściwości fizyko-chemiczne ciekłego metalu i modyfikatora
Table 1 Physico-chemical properties of molten metal and of modifier
in the aspect of the possibility of the 1st type modification of Cu alloys

Pierwiaszek	C_s % atom	U_{Mod} Kcal g · czast.	$U_{Cu} - U_{Mod}$ Kcal g · czast.	μ Kcal g · czast.%	σ_{pow} N m	$\Delta\sigma =$ $ \sigma_{Cu} - \sigma_{Mod} $ N/m	$\frac{d\sigma}{dT}$ N/(m·K)	$\Delta = \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_{Cu} - \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_{Mod}$
Na	0.1	119	+59	+590	206	925	0.049	0.691
Mg	8.2	176	+2	+0.243	563	568	0.29	0.45
P	34.0	254	-76	-2.3	20	111		
K	0.003	100	+76	+25333	400	731	0.06	0.734
Ca	0.5	141	+37	+74	45	1086		
Zn	31.9	216	-38	-1.2	817	314	0.25	0.49
Al	16.0	138	+40	+2.5	494	637	0.135	0.61
Cu	100.0	1787	0	0	1131	0	0.74	0

2. PRZEPROWADZONE BADANIA

Przeprowadzone badania obejmowały wpływ niewielkich dodatków (mikrododatków Ca) na właściwości mechaniczne stopu CuSn10 (brązu cynowego CuSn10). Stop ten w warunkach równowagi cieplnej (rys 1) ma heterogeniczną budowę złożoną z roztworu stałego α i eutektoidalnej fazy δ . Rozpuszczalność cyny w miedzi (zakres roztworu stałego α) jest zmienna z temperaturą i w miarę jest obniżana w zakresie temperatur od ok. 500°C maleje.

Różna szybkość chłodzenia odlewów powoduje w praktyce występowanie zmiennych zakresów rozpuszczalności (rys 1) – oczywiście dla stanów nierównowagowych.

Struktura odlewów ze stopu CuSn10 jest dendrytyczna i posiada typową niejednorodność.

W przypadku odlewów z form piaskowych minimalne właściwości odlewów zalecane normą PN-EN-1982 (XI 1988) są następujące:

$$R_m = 250 \text{ Mpa}; \quad R_{0,2} = 130 \text{ Mpa}; \quad A_5 = 18\%$$

Z punktu widzenia zastosowania tego stopu wartości właściwości wytrzymałości na rozciąganie i granicy plastyczności są raczej wystarczające natomiast plastyczne (A_5) byłyby korzystniejsze gdyby sięgały wyższych wartości.

Dla zbadania możliwości ewentualnego modyfikowania stopu CuSn10 podjęto próby wstępne (zwiadowcze) wpływu modyfikowania wapniem czyli stosowanie modyfikatora I-go rodzaju.

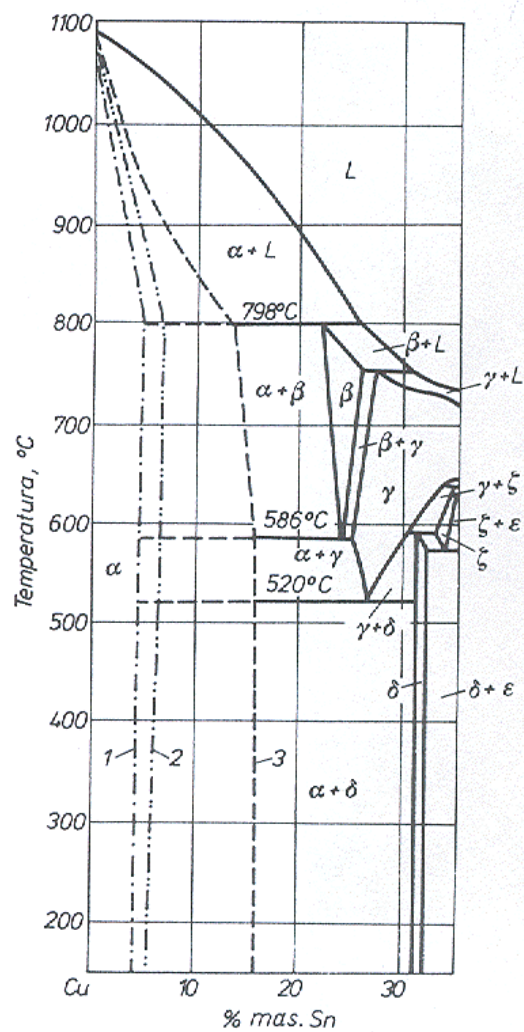
Podstawą badań były gąski stopu CuSn10 dostarczone przez Hutmen we Wrocławiu (wg PN-EN 10204) o następującym składzie chemicznym: 10.25%Sn, 0.11%Zn, 0.33%Pb, 0.01%Al, 0.008%Fe, 0.001%Mn, 0.17%Ni, 0.001%Si, 0.027%P, 0.037%Sb, 0.005%Bi, 0.009%As, 0.005%Mg, 0.019%S i reszta Cu.

Wsad ok. 23 kg gąsek stopiono w piecu indukcyjnym wysokiej częstotliwości (Radyne AMF/45; 2.3 kHz), w tyglu o pojemności 50 kg. Jako modyfikator stosowano wapń dostarczony z firmy Sigma-Aldrich w postaci granulek o ziarnistości ok. 6 μm .

Wytop był tak zorganizowany, że obejmował 3 stopnie modyfikowania (modyfikowanie i 2 domodyfikowania) w celu wprowadzania różnych ilości modyfikatora. Dla każdego stopnia: M, N i P odlewano po 3 próbki (1, 2 i 3) dla uzyskania wartości średnich. Wsad topiono pod preparatem LOMGAZ i odtleniano miedzią fosforową (CuP10), przegrzewano do 1200°C, rafinowano azotem i modyfikowano.

Przebieg wytopu był następujący:

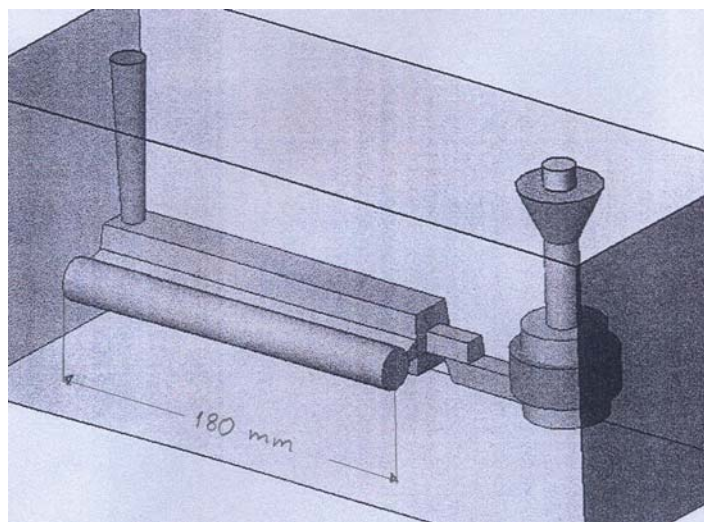
czas topienia wsadu 23 kg + 200 g LOMGAZ'u wynosił 70 min i po stopieniu dodawano 200g LOMGAZ'u. Moc w czasie topienia wynosiła ok. 35 kW. W temperaturze 1200°C odtleniano dodatkiem 220 g CuP10. Wprowadzano dodatek 5g Ca (0.022%), rafinowano azotem (2 min przy nadciśnieniu 0.2-0.4 bara) i odlewano próbki M1, M2 i M3.



Rys. 1. Układ Cu-Sn metastabilny; 1 – odlewa kokilowy, 2 – odlew z formy piaskowej, 3 – odlew szczególnie wolno chłodzony [4]
 Fig. 1. The diagram of the binary alloys Cu-Sn: metastable ; 1 – gravity die casting; 2 – from sand forum, 3 – special slow cooling [4]

Po 2 min odczekania resztę ciekłego metalu domodyfikowano (3g Ca tzn. dodatkowo 0.02%Ca), rafinowanie azotem 2 min (parametry niezienne) i odlano próbki: N1, N2,

N3. Po drugim odstaniu (ok. 2 min) następowało domodyfikowanie (2g Ca czyli dodatku ok. 0.029%) rafinowanie azotem i odlewanie próbek: P1,P2 i P3.



Rys. 2. Model odlewu próbki indywidualnej do badania właściwości wytrzymałościowych
Fig. 2. The pattern of individual sample casting for the investigation of the strenght properties

Próbki do badania właściwości wytrzymałościowych (rys 2) wykonywano w masie formierskiej ze szkłem wodnym jako spoiwem (3% wag., moduł 145).

Tablica 2. Uzyskane właściwości wytrzymałościowe
Table 2. Mechanical properties obtained

Próbka	R _m MPa		R _{0,2} MPa		A ₅ , %		Z %	
	śred.	maks.	śred.	maks.	śred.	maks.	śred.	maks.
M	267.5	288.0	130.0	133.8	22.5	26.8	24.3	26.0
N	257.7	270.0	126.7	127.4	24.0	23.8	23.7	24.3
P	259.0	268.0	128.7	131.2	22.6	26.0	20.7	26.0

Łączne dodatki Ca do ciekłego metalu wyniosły dla wytopu M: 0.022%, N: 0.042% i P: 0.071% (na podstawie prostego sumowania); wskutek zgaru Ca uzyskiwano wartości niższe.

Wszystkie z uzyskanych wyników dla R_m są powyżej wymagań normy podobnie jak wartości wydłużenia A₅ i nie uwzględnionego w normie przewężenia. Natomiast wartości R_{0,2} są przeważnie poniżej wymagań normy z kilkoma wyjątkami (133.7 dla M czy 131.2 dla P).

3. WNIOSKI

1. Z uzyskanych wyników właściwości wytrzymałościowych można stwierdzić, że różnice między wytopem modyfikowanym (M) i wytopami domodyfikowanymi (N,P) są niewielkie, a nawet sporadycznie minimalnie niższe, co świadczyłoby o relatywnie dużym zgarze Ca i niewielkiej skuteczności domodyfikowania
2. Obserwuje się uzyskanie znacząco wyższych właściwości plastycznych (A_5 , Z) co wskazuje na uplastycznienie stopów wskutek modyfikacji
3. Przy kontynuowaniu badań należy stosować tylko proces modyfikowania bez domodyfikowania, które jest mało skuteczne

Praca finansowana przez ME i Nauki, Projekt nr 4 TO8A 026 25

LITERATURA

- [1] I.V.Gavrilin: Plavlenie i kristallizacija metallov i splavov
- [2] Z.Górny, J.Sobczak: Nowoczesne tworzywa odlewnicze na bazie metali nie-żelaznych, Za-pis Kraków 2005
- [3] M.Hansen, K.Anderko: Constitution of Binary Alloys; Mc Graw-Hill Book Comp., New York 1958
- [4] C.Schad, H.Warlimont: Metall 26, 1/1972, 10-21

MODIFICATION OF THE CuSn10 ALLOY

ABSTRACT

In random tests the modification of CuSn10 alloy with calcium was investigated. High plastic properties (A_5 , Z) were obtained with satisfactory tensile strength (R_m) and limit of proportionality ($R_{0.2}$) slightly inferior to the values specified by the Polish Standard PN-EN-1982 (XI 1988).

Recenzował: Prof. Roman Wrona