

**POBOLJŠANJE OSOBINA SINTEROVANOG I LIVENOG
BAKRA USLED LEGIRANJA SREBROM I HLADNOG VALJANJA**
**IMPROVEMENTS OF PROPERTIES OF SINTERED AND CAST
COPPER BY ALLOYING WITH SILVER AND COLD ROLLING**

IVANA RANGELOV, SVETLANA NESTOROVIĆ,
DESIMIR MARKOVIĆ

Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, Vojske Jugoslavije 12

IZVOD

U ovom radu je praćeno poboljšanje osobina (tvrdoće, mikrotvrdoće i električne provodnosti) sinterovanog i livenog bakra usled legiranja srebrom (4at.%) i hladnog valjanja. Bakar i legura Cu-4at%Ag su dobijeni putem dva različita postupka: klasičnim postupkom livenja i postupkom metalurgije praha. Zbog specifičnosti i razlike strukture sinterovanog i livenog materijala, izvršeno je poređenje osobina livenog i sinterovanog bakra i livene i sinterovane legure Cu-4at%Ag, kao i poređenje osobina bakra i legure Cu-4at%Ag, dobijenih istim postupcima. Pokazano je da se mehaničke osobine malo povećavaju legiranjem bakarne matrice srebrom, i da dolazi do neznatnog sniženja električne provodnosti. Dalje je izvršena hladna plastična deformacija stepenima deformacije 20, 40 i 60 % uz praćenje promena osobina livenog i sinterovanog bakra, kao i livene i sinterovane legure. Kao posledica deformacionog ojačavanja, tvrdoća svih uzoraka (livenih i sinterovanih uzoraka Cu i legure Cu-4at%Ag) sa porastom stepena deformacije raste, što je izraženije kod legure nego kod bakra za oba postupka, dok ponašanje električne provodnosti sa porastom stepena deformacije zavisi od postupka dobijanja.

Ključne reči: bakar, legura Cu-4at%Ag, legiranje, hladno valjanje

ABSTRACT

The improvements on properties (hardness, microhardness and electrical conductivity) of copper (P/M and I/M) by alloying with silver (4at %) and cold rolling was studied. Copper and Cu-4at%Ag alloy were prepared by two different treatments: classical method by casting and powder metallurgical method. Because of specificity and difference between sintered and cast metal, comparison of properties between cast and sintered copper and cast and sintered Cu-4at%Ag alloy, as well as comparison of properties between copper and Cu-4at%Ag alloy prepared by the same treatment, was carried out. It is shown that mechanical properties slowly increase by alloying copper base with silver and that electrical conductivity unconsiderably decreases. Then, the cold plastic deformation with 20, 40 and 60% deformation degrees was carried out, following with properties changes of I/M and P/M copper, as well as I/M and P/M alloys. As result of deformations strengthening, the hardness of all samples (cast and sintered copper and Cu-4at%Ag alloy) increases with increasing deformation degree, which is more expressive for alloy then for copper (for both treatments), but electrical conductivity behavior depends on treatment for obtaining.

Key words: copper, Cu-4at%Ag alloy, alloying, cold rolling

1. UVOD

Bakar ima izvanrednu električnu provodnost, toplotnu provodnost, korozionu postojanost, dobro se obrađuje kako u tečnom tako i u plastičnom stanju, ali mu je nedostatak što ima nisku zateznu čvrstoću, tvrdoću, otpornost na habanje i vatrostalnost, tj. nešto lošije mehaničke osobine [1, 2].

Mehaničke osobine bakra se mogu znatno poboljšati legiranjem i na račun hladne plastične deformacije. Legirajući elementi znatno snižavaju električnu provodnost bakra, izuzev srebra čiji je uticaj na električnu provodnost bakra najmanji [3]. Zbog toga je za ovo istraživanje i izabrana legura iz sistema Cu - Ag. Legure sistema Cu - Ag imaju izvanrednu kombinaciju dobrih mehaničkih osobina i visoke električne provodnosti, što ih čini privlačnim za primenu kod provodnika visoke struje. Spojevi provodnika moraju da poseduju visoke mehaničke osobine, visoku provodnost, nisku brzinu habanja. Legure sistema Cu - Ag sem dobrih mehaničkih osobina i visoke provodnosti su pogodne jer se mehaničke osobine mogu menjati konvencionalnim termomehaničkim procesima, čime se može postići da vrednosti napona na istezanje budu veće od 1000 MPa [4]. Osnovna primena legura ovog sistema je za izradu trolnih žica, kao i za izradu kontaktnih materijala i kliznih kontakata.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

Dobijeni su liveni uzorci Cu i legure Cu-4at%Ag, kao i sinterovani uzorci Cu i legure Cu-4at%Ag.

Proces dobijanja livenih uzoraka sastoji se iz više operacija. Najpre je izrađen kalup korišćenjem peščano - glinaste kaluparske mešavine dok je na drugoj strani pripremljen rastop odgovarajućeg sastava i osobina tj. rastop čistog bakra i legure Cu-4at%Ag topljenjem tehnički čistog bakra, odnosno tehnički čistog bakra i srebra čistoće 99,99%. Nakon zalivanja kalupne šupljine i očvršćavanja rastopa, izvršeno je homogenizaciono žarenje odlivaka u grafitu, radi obezbeđivanja minimalnog odgora i uklanjanja opasnosti od oksidacije, na temperaturi od 800⁰C u trajanju od 24 h u elektrootpornoj peći tipa „Heraeus electronic“. Odlivci od Cu i legure Cu-4at%Ag su dalje isečeni na dimenzije 65x25x7 mm, koji su se podvrgnuli daljoj termomehaničkoj obradi. Termomehanička obrada livenih uzoraka sastojala se iz: predzavršnog valjanja na kvarto valjačkom stanu, rastvornog žarenja na 800⁰C u elektrootpornoj peći, u trajanju od 60 minuta i kaljenja u vodi sa ledom, i na kraju završnog valjanja na kvarto valjačkom stanu, sa stepenima redukcije 20, 40 i 60 %.

Proces dobijanja sinterovanih uzoraka sastoji se iz sledećih operacija: homogenizacije smeše prahova, koja za cilj ima postizanje ravnomerne i fine raspodele komponenti, i dovoljnog stepena homogenizacije, a izvršena je u troosnom mikseru u trajanju od 2h, zatim presovanja prahova, koje je izvršeno na hidrauličnoj jednostranoj presi pri pritisku presovanja od 350 MPa, i na kraju sinterovanja otpresaka, koje je izvršeno u cevnoj peći „T-40/600“ sa zaštitnom atmosferom čistog vodonika. Temperatura sinterovanja za otpreske od čistog bakra je iznosila 850⁰C, a za otpreske od legure 790⁰C. Nakon dobijanja sinterovanih uzoraka bakra i legure Cu-4at%Ag

usledilo je valjanje na mašini za valjanje i izvlačenje žice „Marshal Richard“ sa stepenima redukcije 20, 40 i 60 %.

Nakon svake faze eksperimenta merene su vrednosti tvrdoće uzoraka od bakra i legure Cu-4at%Ag na uređaju za merenje tvrdoće proizvođača „VEB Leipzig“ i električne provodnosti uzoraka od bakra i legure Cu-4at%Ag na „Sigmatestu“ proizvodnje „Institut dr Förster, Reutlingen“. Uzorcima legure Cu-4at%Ag izmerene su i vrednosti mikrotvrdoće na uređaju za merenje mikrotvrdoće „PMT-3“.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. Legiranje bakra srebrom

Rezultati dati u ovom radu su samo jedan mali deo istraživanja koja se obavljaju na Tehničkom fakultetu u Boru u smislu proučavanja različitih mehanizmima ojačavanja, koji služe da povećaju mehaničke osobine bakra, a da to ne izazove značajno smanjenje električne provodnosti. Prvi mehanizam ojačavanja kome je podvrgnut bakar, dobijen livenjem i sinterovanjem, je upravo legiranje srebrom. Legiranje je jedan od najbitnijih mehanizama ojačavanja koji se koristi kod svih metala [5].

U tabeli 1 su prikazani rezultati uticaja legiranja bakarne osnove srebrom (4 at.%) na tvrdoću i električnu provodnost istog, a u zavisnosti od načina dobijanja (livenje ili sinterovanje).

Tabela 1- Uticaj legiranja srebrom na osobine legure dobijene livenjem i sinterovanjem

Table 1- The influence of adding silver on properties of alloy obtained by I/M and P/M

Vrsta materijala	Tvrdoća, HV	Električna provodnost, MS/m
Homogenizovan odlivak Cu	50	46,6
Homogenizovan odlivak Cu-4at%Ag	66	41
Sinterovan uzorak Cu	41	45,5
Sinterovan uzorak Cu-4at%Ag	48	38

Dodavanjem drugog metala u inače čist metal, bez menjanja postupka dobijanja, obrazovaće se legura koja ima bolje mehaničke karakteristike od čistog metala [6]. U poređenju sa čistim metalima čvrsti rastvori predstavljaju kompleksniji sistem, jer sada pored međusobnih reakcija dislokacija i reakcija dislokacija sa granicama zrna, deformacija i ojačavanje zavise i od reakcija dislokacija sa rastvorenim atomima [5]. Ojačavanje legiranjem nastaje kao posledica različitih interakcija između dislokacija i legirajućih atoma kao što su elastične interakcije, električne interakcije i hemijske interakcije. Pošto je na niskim temperaturama difuzija rastvorenih atoma neznatna to rastvoreni atomi predstavljaju prepreke pri kretanju dislokacija [6]. Na stepen rastvarajućeg ojačavanja veliki udeo ima razlika prečnika rastvorenih i osnovnih atoma, jer se sa povećanjem razlike prečnika dva atoma stepen rastvarajućeg ojačavanja povećava. Naime, sa povećanjem razlike u veličini atoma povećava se

elastična deformacija osnovne rešetke. Elastična deformacija izaziva pojavu unutrašnjih naprezanja, koja reaguju sa poljem elastičnih naprezanja koja se javljaju oko dislokacija, pa da bi se izazvalo kretanje dislokacija potrebno je da se poveća naprezanje u odnosu na naprezanje za kretanje dislokacija u čistom metalu [5, 6].

U sistemu Cu - Ag razlika atomskih prečnika je mala ($r_{Cu}=1,28$ nm, $r_{Ag}=1,44$ nm [7]) tako da se mehaničke osobine malo povećavaju legiranjem bakarne matrice atomima srebra. Naime, legiranje sa 4 at.% srebra povećava vrednosti tvrdoće bakra i kod jednog i kod drugog postupka dobijanja i to za oko 32% kod odlivka i za oko 17% kod sinterovanog uzorka. Iz tabele 1 je uočljivo da sinterovani uzorci pokazuju niže vrednosti tvrdoće u odnosu na livene uzorke. To je i očekivano obzirom da su delovi dobijeni postupcima metalurgije praha porozni što utiče na niže vrednosti tvrdoće [8].

Iako srebro ima veću električnu provodnost u odnosu na čist bakar [7], legiranjem bakarne matrice srebrom, srebro prelazi u čvrst rastvor što dovodi do malog smanjenja električne provodnosti. U poređenju sa drugim legirajućim elementima srebro najmanje snižava električnu provodnost bakra [9]. Legiranje bakra sa 4at.% srebra snižava električnu provodnost i livenih i sinterovanih uzoraka za oko 15%.

Električna provodnost sinterovanih uzoraka je nešto manja od električne provodnosti livenih uzoraka zato što električna provodnost direktno zavisi od poroznosti i sa njenim porastom provodnost se smanjuje [9].

3.2. Hladna plastična deformacija

Kao drugi mehanizam ojačavanja livene i sinterovane legure Cu-4at%Ag obrađen je mehanizam ojačavanja hladnom plastičnom deformacijom.

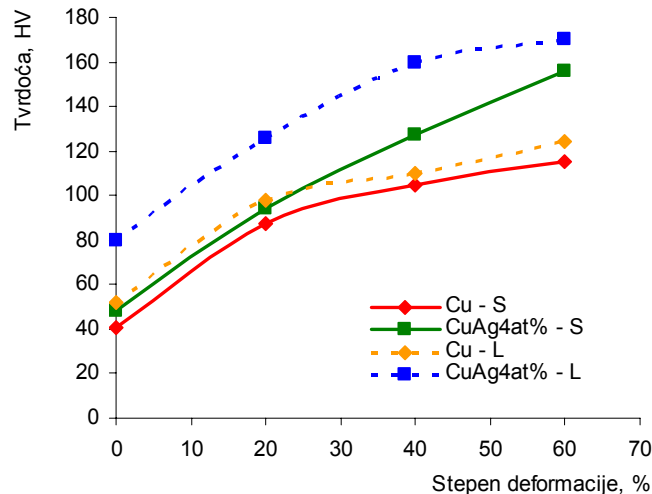
U tabeli 2 i na slici 1 su date vrednosti tvrdoće livenih i sinterovanih uzoraka Cu i Cu-4at%Ag u zavisnosti od stepena završnog valjanja.

Tabela 2 - Vrednosti tvrdoće livenih i sinterovanih uzoraka Cu i legure Cu-4at%Ag nakon hladnog valjanja

Table 2 - The hardness values of I/M and P/M samples made by Cu and Cu-4at%Ag alloy after cold rolling

Stepen deformacije, %	Tvrdoća, HV			
	Liven Cu	Livena Cu-4at%Ag	Sinterovan Cu	Sinterovana Cu-4at%Ag
0	50	80*	41	48
20	98	126	87	94
40	110	160	105	127
60	124	170	115	156

* Vrednost tvrdoće nedeformisane, livene legure Cu-4at%Ag data u tabeli 2 se odnosi na presičen čvrst rastvor i razlikuju se od vrednosti tvrdoće homogenizovane, livene legure Cu-4at%Ag date u tabeli 1.



Slika 1 - Vrednosti tvrdoće livenih i sinterovanih uzoraka Cu i legure Cu-4at%Ag nakon hladnog valjanja

Figure 1 - The hardness values of I/M and P/M samples made by Cu and Cu-4at%Ag alloy after cold rolling

Pri plastičnoj deformaciji bakra, dislokacije međusobno reaguju i obrazuju nepokretne dislokacije, koje su prepreke za kretanje drugih dislokacija. Sa napredovanjem deformacije broj prepreka se povećava, pa je potrebno primeniti sve veći i veći napon da bi se deformacija nastavila.

Ojačavanje čvrstih rastvora jeste posledica reakcije dislokacija i to kako postojećih tako i stvorenih u toku plastične deformacije, kao i reakcije dislokacija sa atomima rastvorenih elemenata.

Kao posledica deformacionog ojačavanja tvrdoća svih uzoraka (livenih i sinterovanih uzoraka Cu i legure Cu-4at%Ag) sa porastom stepena deformacije raste [10, 11], a najveće vrednosti tvrdoće datih uzoraka su postignute posle deformisanja stepenom deformacije 60%.

Tvrdoća livene legure Cu-4at%Ag nakon završnog valjanja sa 60% raste za 113% dok tvrdoća sinterovane legure Cu-4at%Ag nakon završnog valjanja sa 60% raste za 225%. Livena legura Cu-4at%Ag poseduje veće vrednosti tvrdoće za sve stepene deformacije u odnosu na sinterovanu leguru Cu-4at%Ag, ali je sinterovana legura Cu-4at%Ag u odnosu na livenu leguru Cu-4at%Ag ostvarila veći porast tvrdoće, jer se uporedo sa deformacionim ojačavanjem odvijalo i uklanjanje poroznosti, koje jako utiče na mehaničke osobine sinterovanih delova [12, 13].

Pri istim stepenima deformacije uzorci legure Cu-4at%Ag pokazuju veće vrednosti tvrdoće u odnosu na uzorke bakra. Opisana pojava se može obrazložiti većim, početnim tvrdoćama nedeformisanih uzoraka legure Cu-4at%Ag u odnosu na uzorke Cu kao i bržim deformacionim ojačavanjem čvrstih rastvora u odnosu na čiste metale. Osnovni razlog bržeg deformacionog ojačavanja legure Cu-4at%Ag u odnosu na čist

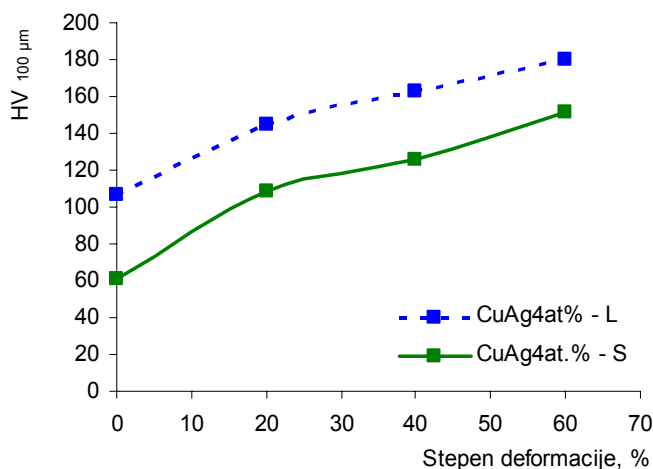
Cu je smanjenje energije greške u redosledu izazvano rastvaranjem atoma srebra u bakarnoj osnovi.

U tabeli 3 i na slici 2 su date vrednosti mikrotvrdoće livenih i sinterovanih uzoraka legure Cu-4at%Ag u zavisnosti od stepena hladnog valjanja.

Tabela 3 - Vrednosti mikrotvrdoće livenih i sinterovanih uzoraka legure Cu-4at%Ag nakon završnog hladnog valjanja

Table 3 – The microhardness values of I/M and P/M samples made by Cu-4at%Ag alloy after cold rolling

Stepen deformacije, %	Mikrotvrdoća, HV _{100 μm}	
	Livena CuAg4at%	Sinterovana CuAg4at%
0	107	61
20	145	109
40	163	126
60	180	151



Slika 2 - Vrednosti mikrotvrdoće livenih i sinterovanih uzoraka legure Cu-4at%Ag nakon završnog hladnog valjanja

Figure 2- The microhardness values of I/M and P/M samples made by Cu and Cu-4at%Ag alloy after cold rolling

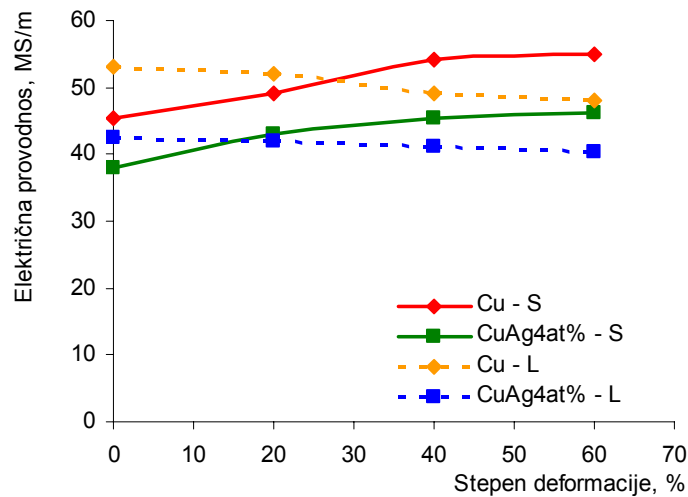
Ponašanje mikrotvrdoće pri hladnom valjanju je slično kao i ponašanje tvrdoće, odnosno livena legure Cu-4at%Ag poseduje veće vrednosti mikrotvrdoće (kao posledica polazne kompaktne strukture) za sve stepene deformacije u odnosu na sinterovanu leguru Cu-4at%Ag, ali je sinterovana legura Cu-4at%Ag u odnosu na livenu leguru Cu-4at%Ag ostvarila veći porast tvrdoće jer se uporedo sa deformacionim ojačavanjem odvijalo i uklanjanje pora [12].

U tabeli 4 i na slici 3 su date vrednosti električne provodnosti livenih i sinterovanih uzoraka Cu i legure Cu-4at.%Ag u zavisnosti od stepena hladnog valjanja.

Tabela 4 - Vrednosti električne provodnosti livenih i sinterovanih uzoraka Cu i legure Cu-4a.%Ag nakon završnog hladnog valjanja

Table 4 - The electrical conductivity values of I/M and P/M samples made by Cu and Cu-4at%Ag alloy after cold rolling

Stepen deformacije, %	Električna provodnost, MS/m			
	Liven Cu	Livena Cu-at%Ag	Sinterovan Cu	Sinterovana Cu-at%Ag
0	53	42,6	45,5	38
20	52	42	49	43,1
40	49	41,1	54,2	45,5
60	48	40,4	55	46,3



Slika 3 - Vrednosti električne provodnosti livenih i sinterovanih uzoraka Cu i legure Cu-4at%Ag nakon hladnog valjanja

Figure 3 - The electrical conductivity values of I/ and P/M samples made by Cu and Cu-4at%Ag alloy after cold rolling

Pri hladnom valjanju električna provodnost livenih i sinterovanih uzoraka zavisi od dejstva dva suprotna efekta, koji se javljaju u toku samog procesa deformacije [14, 15].

Prvi efekat je smanjenje električne provodnosti sa porastom stepena deformacije, koje je izazvano elektronskim rasejanjem usled krivljenja rešetke i unošenja defekata deformacijom u strukturu materijala [16].

Drugi efekat je porast električne provodnosti sa porastom stepena deformacije usled kompaktiranja uzoraka i smanjenja poroznosti.

Ponašanje električne provodnosti livenih odnosno sinterovanih uzoraka pri hladnom valjanju je različito i uslovljeno je preovladavanjem jednog od opisanih efekata. Pošto su liveni uzorci Cu i legure Cu-4at%Ag već kompaktni sa porastom stepena deformacije pri završnom hladnom valjanju njihova električna provodnost opada kao posledica intenzivnijeg unošenja defekata u strukturu, tako da dominira prvi efekat. Kako su sinterovani uzorci porozni, sa porastom stepena deformacije pri hladnom valjanju njihova električna provodnost raste kao posledica dominantnijeg smanjenja poroznosti i porasta gustine pri hladnom valjanju tako da je u ovom slučaju drugi efekat intenzivniji.

Električna provodnost livene legure Cu-4at%Ag sa porastom stepena deformacije blago opada, tako da je ostvaren pad pri valjanju ($\epsilon=60\%$) sa 42,6 MS/m na 40,4 MS/m. Električna provodnost sinterovane legure Cu-4at%Ag sa porastom stepena završnog valjanja pak kontinualno raste, tako da se pri valjanju ($\epsilon=60\%$) ostvaruje značajan porast sa 38 MS/m na 46,3 MS/m. Pri valjanju većim stepenima deformacije sinterovana legura Cu-4at%Ag poseduje veće vrednosti električne provodnosti u odnosu na livenu leguru Cu-4at%Ag.

Električna provodnost livenog uzorka Cu sa porastom stepena deformacije neprekidno opada. Pri svim stepenima deformacije liveni uzorak Cu poseduje veće vrednosti električne provodnosti u odnosu na liven uzorak legure Cu-4at%Ag.

Električna provodnost sinterovanog uzorka Cu raste sa porastom stepena deformacije. Sinterovani uzorci Cu poseduju veće vrednosti električne provodnosti u odnosu na sinterovane uzorke legure Cu-4at%Ag pri svim stepenima deformacije.

ZAKLJUČAK

Na osnovu sprovedenih istraživanja poboljšanja osobina sinterovanog i livenog bakra legiranjem srebrom i hladnim valjanjem mogu se izvesti sledeći zaključci:

- Legiranje livenog i sinterovanog bakra sa 4at.% srebra dovodi do malog porasta mehaničkih osobina, jer je u sistemu Cu - Ag razlika atomskih prečnika mala.
- Legiranjem bakarne matrice srebrom, srebro prelazi u čvrst rastvor što dovodi do malog smanjenja električne provodnosti u odnosu na čist bakar.
- Kao posledica deformacionog ojačavanja tvrdoća i mikrotvrdoća svih uzoraka (livenih i sinterovanih uzoraka Cu i legure Cu-4at%Ag) raste sa porastom stepena deformacije.
- Električna provodnost livenih uzoraka sa porastom stepena deformacije opada kao posledica intenzivnijeg unošenja defekata u strukturu, dok kod sinterovanih uzoraka električna provodnost raste kao posledica dominantnijeg smanjenja poroznosti i porasta gustine pri hladnom valjanju.

LITERATURA

- [1] Z. Dachuan, T. Ke, S. Mingzhao, T. Mingjing, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 16(2006) 459
- [2] Z. Dachuan, H. Wen, S. Mingzhao, T. Mingjing, Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed., 22 (2007) 88
- [3] www.key-to-metals.com
- [4] www.emlsymposium.org/13th_papers/docs/EML021.pdf
- [5] S. Y. Hu, Y. L. Li, Y. X. Zheng, L. Q. Chen, International Journal of Plasticity, 20 (2004) 403
- [6] Y. Wang, D. J. Srolovitz, J. M. Rickman, R. Lesar, Acta mater., 48 (2000) 2163
- [7] www.pse.pbf.hr
- [8] A. Lawley, T. F. Murphy, Materials Characterization, 51 (2003) 315
- [9] www.copper.org/resources/properties/129_6/characteristics/properties.html
- [10] B. Katavić, M. Nikačević, B. Živojinović, E. Romhanji, R. Aleksić, Science of Sintering, 33 (2001) 47
- [11] R. Markandeya, S. Nagarjuna, D.S. Sarma, Materials Characterization, 57 (2006) 348
- [12] W. Schatt, K.P. Wieters, Powder Metallurgy Processing and Materials, EPMA, Bellstone, 1997
- [13] H. Ö. Gülsoy, S. Özbek, T. Baykara, Powder Metallurgy, 50 (2007) 120
- [14] S. Nestorović, D. Marković, JIM, 40 (1999) 222
- [15] S. Nestorović, D. Marković, Bulletin of Materials Science, 26 (2003) 601
- [16] J. B. Liu, L. Meng, Y. W. Zeng, Materials Science and Engineering A, 435 – 436 (2006) 237