

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **221274**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **403443**

(51) Int.Cl.
B23P 17/04 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **05.04.2013**

(54)

Sposób wytwarzania drutów ze stopów Cu-Ag

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

13.10.2014 BUP 21/14

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.03.2016 WUP 03/16

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,
Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**ARTUR KAWECKI, Kraków, PL
TADEUSZ KNYCH, Kraków, PL
ANDRZEJ MAMALA, Kraków, PL
PAWEŁ KWAŚNIEWSKI, Kraków, PL
GRZEGORZ KIESIEWICZ, Kraków, PL
BEATA SMYRAK, Bulowice, PL
ELIZA SIEJA-SMAGA, Dobra, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Anna Górka

PL 221274 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania drutów, w tym mikrodrutów, ze stopów Cu-Ag, a zwłaszcza ze stopu Cu-(3÷7,9)%wag. Ag. Stopy te uzyskane w postaci prętów w linii ciągłego topienia i odlewania podlegają odpowiednio dobranym sekwencjom obróbki cieplnej oraz procesowi ciągnięcia na druty odznaczające się zespołem wysokich własności mechanicznych i elektrycznych.

Stopy Cu-Ag według ostatnich opracowań znajdują zastosowanie jako materiały przewodzące w aplikacjach elektroenergetycznych, w motoryzacji, w układach zasilających i sygnałowych kolei dużej prędkości, w urządzeniach branży medycznej oraz jako elementy zasilające uzwojeń generatorów silnych pól magnetycznych.

Dotychczas stosowane materiały w analizowanych dziedzinach techniki to przewodowe stopy na bazie miedzi, zawierające oprócz miedzi np. Nb, Be, Zn, Sn, Zr, Cr. Jednak stopy te oprócz stosunkowo wysokich własności wytrzymałościowych charakteryzują się niską przewodnością elektryczną. Stopy Cu-Ag oprócz wysokich własności wytrzymałościowych, charakteryzują się również ponadstandardowo wysokimi wartościami przewodności elektrycznej. Szereg światowych rozwiązań skupia się na kształtowaniu tych własności poprzez dobór odpowiedniej technologii otrzymywania i przetwarzania materiałów. Prace badawcze prowadzone w jednostkach naukowych i instytutach badawczych na całym świecie zmierzają do uzyskania drutów o bardzo wysokich własnościach mechanicznych i jednocześnie jak najwyższej przewodności elektrycznej. Wśród znanych rozwiązań technologicznych uzyskania stopów można wyróżnić wytwarzanie wlewków o różnym kształcie przekroju poprzecznego i skończonej długości oraz systemu ciągłego topienia i odlewania gwarantujące otrzymywanie materiału o teoretycznie nieskończonej długości.

Analiza światowych rozwiązań wskazuje, że uzyskane w ten sposób stopy są następnie przetwarzane według różnych technologii, w szczególności technologii przeróbki plastycznej, np. walcowania, kucia, ciągnięcia, wyciskania, przy czym stosowane są zabiegi obróbki cieplnej na różnym etapie obróbki mechanicznej w celu podwyższania własności wytrzymałościowych i elektrycznych wyrobów.

Z japońskiego zgłoszenia patentowego nr JP 2000-199042, znany jest sposób otrzymywania mikrodrutów ze stopu o składzie chemicznym Cu-(2%÷14)% wag. Ag. Opis ten przewiduje sposób wytwarzania mikrodrutów o średnicy 0,01÷0,1 mm przy wykorzystaniu ośmiu wariantów obróbki. Przedstawione w opisie patentowym wyniki badań skupiły się na materiale w postaci odlanych prętów o średnicy 8 mm i zawartości srebra jako składnika stopowego w ilości 5 i 10%wag. Ag. Schemat otrzymywania mikrodrutów według przytoczonego opisu przewiduje realizację następujących sekwencji obróbki. Odlane pręty ze stopu Cu-10% wag. Ag poddane zostały redukcji średnicy w procesie ciągnięcia z 10 mm, przy zadanym odkształceniu na poziomie 61%, do średnicy 5 mm. Następnie, odkształcony materiał poddano obróbce cieplnej w warunkach 450°C przez okres 10 h, po to, aby zastosować kolejne odkształcenie całkowite 94,2% bądź 99%. Finalna średnica drutów to odpowiednio 1,2 mm oraz 0,5 mm. Druty o ukształtowanej w ten sposób historii obróbki cieplno-mechanicznej osiągnęły własności wytrzymałościowe oraz elektryczne na wysokim poziomie 1530 MPa i 76% IACS (100% IACS = 58,0 MS/m). Odrębny wariant obróbki odlanych prętów o nieco niższej względem poprzednich wersji badań zawartości srebra (6% wag. Ag) według tego rozwiązania, przewidywał zastosowanie obróbki cieplnej prowadzonej w analogicznych warunkach: 450°C/10 h zastosowanej na materiale wyjściowym tj. odlanym pręcie. Następnie zadano odkształcenie całkowite sięgające 98,4% (do średnicy 1,0 mm), które finalnie umożliwiło uzyskanie wytrzymałości na rozciąganie 1320 MPa. Przewodność elektryczna osiągnęła poziom 78% IACS. Autorzy patentu, oprócz opisywanych dotychczas wariantów obróbki wprowadzili dodatkowy etap wygrzewania w warunkach 370°C/15 h. Począwszy od średnicy prętów 8 mm w stanie po odlaniu, kolejne etapy obejmowały odkształcenie całkowite 61% (do średnicy 5 mm), obróbkę cieplną (450°C/10 h), ponownie odkształcenie całkowite 84% (do średnicy 2 mm). Następnie zastosowano dodatkową obróbkę cieplną (370°C/15 h) jedno bądź dwuetapowo. Jeden z wariantów zakładał, po odkształceniu całkowitym 84%, obróbkę cieplną (370°C/15 h) oraz dalsze odkształcenie do średnic w zakresie 0,05÷0,03 mm (odkształcenie całkowite 99,3÷99,8%). Taka ścieżka postępowania umożliwiła zdecydowany wzrost własności wytrzymałościowych, w przedziale 1420÷1735 MPa oraz przewodności elektrycznej 60÷65% IACS. Drugi z wariantów przewidywał po wstępnym odkształceniu całkowitym 61%, obróbkę cieplną 450°C/10 h, odkształcenie całkowite do 84%, obróbkę cieplną 370°C/15 h, po której następowało odkształcenie całkowite 97,8% do średnicy 0,3 mm, a następnie kolejną obróbkę cieplną 370°C/60 h oraz finalne odkształcenie całkowite 99,6%

do średnicy 0,02 mm. Taki sposób postępowania umożliwił uzyskanie przez druty wytrzymałości na rozciąganie 1250 MPa przy przewodności elektrycznej 71% IACS.

Inny sposób otrzymywania materiałów ze stopu Cu-Ag ujawnia międzynarodowy opis zgłoszeniowy nr WO 2007-046378. Materiałem wyjściowym był wlewek o wymiarach 10x10x30 mm ze stopów Cu-Ag, otrzymany w wyniku topienia w piecu elektrycznym Tammana w temperaturze 1250°C. Stopy z zakresu Cu-(1±10)% wag. Ag, Cu-(2±6)% wag. Ag, poddane zostały odkształceniu w procesie ciągnięcia. Procesy obróbki cieplnej zastosowanej w środkowej fazie odkształcenia, przeprowadzane były w temperaturach 400±500°C przez czas od 1 do 50 godzin w próżni lub w atmosferze gazu obojętnego w celu uniknięcia utlenienia powierzchni materiału. Przedstawione w opisie patentowym zależności odwołują się do stopów głównie z zakresu Cu-(1±10)% wag. Ag. Wlewek Cu-Ag o wspomnianych wcześniej gabarytach i zawartości srebra w pierwszej kolejności w ilości 1%, 2% i 3% wag. Ag został poddany obróbce cieplnej 450°C/20 h, a następnie odkształceniu całkowitemu z miarą logarytmiczną 0,6 (odkształcenie rzeczywiste to logarytm naturalny ze współczynnika wydłużenia w procesie ciągnięcia drutów, współczynnik wydłużenia jest rozumiany jako kwadrat z ilorazu średnicy początkowej oraz końcowej drutu). Z kolei materiał Cu-4% wag. Ag został poddany wygrzewaniu w warunkach 450°C/10 h oraz procesowi ciągnięcia z odkształceniem 0,6 w skali logarytmicznej. W miarę zwiększania zawartości srebra w stopie, czas zastosowanej obróbki cieplnej ulegał skróceniu. Wlewek Cu-10%wag. Ag poddano wygrzewaniu w temperaturze 450°C przez okres 5 godzin. Każdy opisywany stop w kolejnym etapie prac poddany został odkształceniu rzeczywistemu na poziomie 8 bądź 12. W wyniku przeprowadzanych badań otrzymano druty o wytrzymałości na rozciąganie 1400 MPa przy przewodności elektrycznej równej 76,4% IACS, a także 1200 MPa przy 81,7% IACS. Zdaniem autora tego rozwiązania iloraz wytrzymałości stopów Cu-Ag zawierających powyżej 10% wag. Ag do zawartości składnika Ag jest niekorzystny, stąd wyróżniony zakres badanych stopów zawierał się w przedziale od 1 do 10% wag. Ag.

W amerykańskim opisie zgłoszeniowym nr US 2008/0202648 A1 przedstawione są wyniki badań stopów Cu-Ag o zawartości srebra w miedzi w przedziale 1±3,5% wag. Ag. Materiałem wyjściowym w tym przypadku jest wlewek o maksymalnej zawartości zanieczyszczeń do 10 ppm uzyskany w procesie odlewania do formy. Metal w trakcie odlewania podlega chłodzeniu w warunkach 400±500°C/min. Wyrób według tego rozwiązania podlega w dalszej kolejności odkształceniu w procesach np. ciągnięcia, walcowania, itp. Następujące po procesach przeróbki plastycznej operacje obróbki cieplnej prowadzone są w warunkach 300±350°C w czasie 10±20 h, 350±450°C w czasie 5±10 h, bądź w temperaturach 450±550°C w czasie 0,5±5 h w atmosferze gazu obojętnego. Po realizacji procesów wygrzewania, schemat otrzymywania wyrobów ze stopu Cu-(1±3,5)% wag. Ag według tego wynalazku przewiduje odkształcenie na średnicę 0,05 mm bądź mniejszą. Zgodnie z przytoczonym opisem wytrzymałość na rozciąganie materiału końcowego kształtuje się w zakresie 800±1200 MPa natomiast przewodność elektryczna zawiera się w przedziale 80±84% IACS. Wynalazek ten zakłada również na pewnym etapie otrzymywania drutów ze stopu Cu-(1±3,5)% wag. Ag, zastosowanie dodatkowego procesu wygrzewania w temperaturach 600±900°C przez bardzo krótki okres, tj. od 5 do 120 sekund.

Wspólną wadą przedstawionych rozwiązań jest niewykorzystanie w pełni możliwości korzystnego kształtowania mikrostruktury stopów Cu-Ag, a co z tym związane, możliwości wytwarzania drutów o jeszcze wyższym zespole własności wytrzymałościowych i elektrycznych.

Wielo-sekwencyjne procesy obróbki cieplno-mechanicznej, przy niekorzystnie dobranych zakresach temperatur w połączeniu z nadmiernie wydłużonym czasem obróbki cieplnej, nie wpływają efektywnie na maksymalizację własności wytrzymałościowych i elektrycznych. Ponadto, dodatkowe międzyoperacyjne zabiegi obróbki cieplnej (związane nieodzwrotnie z generowaniem kosztów całkowitej produkcji), stosowane na niewłaściwym etapie wytwarzania drutów, nie przekładają się w pełni na wysoki zespół własności wytrzymałościowych i elektrycznych wyrobu finalnego.

Celem wynalazku jest przedstawienie spójnej, zintegrowanej metody wytwarzania elementów w postaci drutów, w tym mikrodrutów, obejmującej proces ciągłego topienia i odlewania prętów ze stopów Cu-Ag oraz sekwencyjną obróbkę cieplną połączoną z ciągnięciem, umożliwiającą otrzymanie drutów, w tym mikrodrutów, o wytrzymałości na rozciąganie R_m w przedziale 1100±1400 MPa i równocześnie przewodności elektrycznej w przedziale 68±84% IACS.

Stopy Cu-Ag posiadają możliwość obustronnej ograniczonej rozpuszczalności w stanie stałym srebra w miedzi oraz miedzi w srebrze. Mikrostruktura stopu składa się z osnowy głównie składającej się z miedzi zawierającej pewną ilość nie wydzielonego srebra, oraz z wydzieliń wzbogaconych

w srebro zawierających również niewielką ilość nie wydzielonej miedzi. Poprzez zastosowanie wielo-etapowej obróbki cieplno-mechanicznej odlewów oraz odpowiednio dobraną temperaturę i czas obróbki cieplnej (zabiegów przesywania i starzenia), możliwe jest wydzielanie się w całej objętości z przesyconego roztworu srebra w miedzi, bardzo licznych, drobnych wydzielań srebra. Zastosowanie znacznego odkształcenia plastycznego przyczynia się do silnego wydłużenia wydzielań powstałych na skutek obróbki cieplno-mechanicznej stopu. Struktura na przekroju wzdłużnym drutów (mikrodrutów) składa się z bardzo licznych, cienkich, mocno wydłużonych włókien niemal w całości złożonych ze srebra z niewielką domieszką miedzi oraz osnowy złożonej prawie w całości z miedzi. Średnica tych włókien posiada wymiary nanometryczne.

Istota rozwiązania według wynalazku polega na tym, że materiały w postaci miedzi i srebra o wysokiej czystości chemicznej poddawane są procesowi topienia w temperaturze 1083÷1300°C w tyglu grafitowym umieszczonym w piecu, a następnie procesowi odlewania ciągłego w temperaturze 1083÷1300°C, w atmosferze gazu obojętnego przy zastosowaniu krystalizatora grafitowego, w warunkach chłodzenia pierwotnego (chłodzenie krystalizatora) oraz wtórnego (zakrzepniętego stopu po wyjściu z krystalizatora), po czym tak otrzymany odlew poddany jest obróbce cieplno-mechanicznej.

Korzystnie w trakcie obróbki cieplno-mechanicznej uzyskany odlew podlega przesywaniu w temperaturze 600÷779,1°C przez okres 0,5÷100 godzin, a następnie zostaje szybko schłodzony, po czym podlega odkształceniu w procesie ciągnięcia, o mierze odkształcenia rzeczywistego 0,1÷1, a następnie podlega procesom kolejnej dwuetapowej obróbki cieplnej, po czym jest odkształcany w procesie ciągnięcia na druty o przekroju finalnym.

Korzystnie w trakcie obróbki cieplno-mechanicznej uzyskany odlew podlega przesywaniu w temperaturze 600÷779,1°C przez okres 0,5÷100 godzin, a następnie zostaje szybko schłodzony a następnie podlega procesom kolejnej dwuetapowej obróbki cieplnej, po czym jest odkształcany w procesie ciągnięcia na druty o przekroju finalnym.

Korzystnie dwuetapowa obróbka cieplna polega na tym, że w pierwszym etapie następuje wygrzewanie w warunkach 150÷300°C przez okres 0,1÷100 godzin, po czym – w drugim etapie – następuje wygrzewanie w temperaturze 300÷500°C w czasie 0,1÷20 godzin, a następnie powolne chłodzenie.

Korzystnie podczas odkształcania materiału na druty o przekroju finalnym następuje co najmniej jedna międzyoperacyjna obróbka cieplna w zakresie 200÷600°C przez okres 0,1÷50 godzin, a następnie powolne chłodzenie.

Korzystnie podczas odkształcania materiału na druty o przekroju finalnym następuje co najmniej jedna międzyoperacyjna obróbka cieplna w zakresie 600÷900°C przez okres 0,1÷1000 sekund, a następnie szybkie chłodzenie.

Korzystnie druty o przekroju finalnym poddane zostają obróbce cieplnej w temperaturze 50÷300°C w czasie 0,1÷1000 godzin.

Korzystnie po przesywaniu odlew zostaje szybko schłodzony w wodzie.

Korzystnie po przesywaniu odlew zostaje szybko schłodzony w oleju.

Korzystnie po przesywaniu odlew zostaje szybko schłodzony w ciekłym azocie.

Korzystnie po przesywaniu odlew zostaje szybko schłodzony w emulsji.

Korzystnie tygiel grafitowy wykonany jest z grafitu wysokiej czystości, w którym składniki stopowe umieszczone są pod warstwą węgla drzewnego lub grafitu.

Korzystnie tygiel grafitowy znajduje się w atmosferze ochronnej.

Korzystnie krystalizator grafitowy chłodzony jest za pomocą osadzonej na nim instalacji, przez którą przepływa medium chłodzące (system chłodzenia pierwotnego).

Korzystnie odlew opuszczający krystalizator jest dodatkowo chłodzony poprzez medium chłodzące podawane bezpośrednio na odlew (system chłodzenia wtórnego).

Dzięki zastosowaniu sposobu według wynalazku uzyskano następujące efekty techniczno-użytkowe, a mianowicie możliwość kształtowania zespołu wysokich własności elektrycznych i mechanicznych wyrobu, obniżenie kosztów wytwarzania dzięki odpowiednio dobranym zabiegom obróbki cieplno-mechanicznej, możliwość doboru optymalnych warunków sekwencji obróbki cieplno-mechanicznej w celu uzyskania wymaganych własności wytrzymałościowych i elektrycznych, korzystny współczynnik wagi w stosunku do parametrów wytrzymałościowych uzyskanych wyrobów.

Rozwiązanie według wynalazku w przykładach wykonania przedstawiono w Tabeli 1, w której na przykładzie trzech stopów Cu-Ag o różnej zawartości srebra z zakresu niniejszego wynalazku,

zaprezentowano sposób otrzymywania drutów (w tym mikrodrutów) oraz zestawienie własności wytrzymałościowych i elektrycznych na poszczególnych etapach wytwarzania wyrobu.

T a b e l a 1

Zawartość Ag w stopie [%wag.]		3	5	7
Średnica [mm]		9,5		
Własności odlewu	R _m , MPa	190	210	240
	% IACS	89	87	84
Obróbka cieplna [°C/h] (przesycanie)		750/20 – chłodzenie w oleju	750/10 – chłodzenie w wodzie	750/20 – chłodzenie w emulsji
Odkształcenie rzeczywiste ϵ_{rz}		0,4	brak	0,4
Własności	R _m , MPa	230	nie dotyczy	260
	% IACS	94	nie dotyczy	83
Obróbka cieplna [°C/h] (starzenie pierwotne)		300/20 – chłodzenie na powietrzu	200/20 – chłodzenie na powietrzu	300/20 – chłodzenie na powietrzu
Obróbka cieplna [°C/h] (starzenie wtórne)		450/10 - chłodzenie na powietrzu		
Odkształcenie rzeczywiste ϵ_{rz}		2,7		
Własności	R _m , MPa	510	540	570
	% IACS	90	87	83
Obróbka cieplna [°C/h]		400/2 - chłodzenie na powietrzu	brak	brak
Własności	R _m , MPa	400	nie dotyczy	nie dotyczy
	% IACS	95	nie dotyczy	nie dotyczy
Odkształcenie rzeczywiste ϵ_{rz}		7,7	6,5	7,7
Średnica finalna drutu o przekroju okrągłym [mm]		0,2	0,37	0,2
Obróbka cieplna końcowa [°C/h]		240/2	180/10	150/100
		chłodzenie na powietrzu		
Własności	R _m , MPa	1100	1220	1250
	% IACS	82	74	75

Sposób otrzymywania mikrodrutów ze stopów Cu-Ag opisują poniższe przykłady.

Przykład 1

Materiały w postaci granulatu srebra o wysokiej czystości 99,99% oraz miedzi z gatunku OFE poddane zostały procesowi topienia w temperaturze 1200°C w tyglu grafitowym umieszczonym w piecu indukcyjnym. Proces odlewania ciągłego prowadzony był w temperaturze 1200°C w atmosferze gazu obojętnego. Proces odlewania ciągłego prętów o kompozycji chemicznej Cu-3% wag. Ag, przy zastosowaniu krystalizatora grafitowego odbywał się przy warunkach chłodzenia pierwotnego (chłodzenie krystalizatora) oraz wtórnego (zakrzepniętego stopu po wyjściu z krystalizatora). Otrzymane w wyniku procesu odlewania ciągłego pręty o okrągłym przekroju poprzecznym posiadały średnicę 9,5 mm i wytrzymałość na rozciąganie $R_m = 190$ MPa oraz przewodność elektryczną 89% IACS. Tak uzyskany materiał został poddany procesom obróbki cieplno-mechanicznej. Odlew podlegał przesycaaniu w temperaturze 750°C przez okres 20 godzin, a następnie został szybko schłodzony w oleju w celu zatrzymania homogenicznej struktury materiału. Dalszy schemat postępowania obejmował zadanie odkształcenia w procesie ciągnięcia, o mierze odkształcenia rzeczywistego 0,4. Po tym procesie pręty posiadały wytrzymałość na rozciąganie $R_m = 230$ MPa oraz przewodność elektryczną 94% IACS. Następnie przeprowadzono proces dwuetapowego starzenia, które miało na celu wyprowadze-

nie maksymalnej ilości srebra z jednorodnego roztworu stałego Cu-Ag. Starzenie pierwotne (pierwszy etap) przeprowadzono w warunkach 300°C przez okres 20 godzin. Starzenie wtórne (drugi etap) następowało w temperaturze 450°C w czasie 10 godzin. Po przeprowadzonych zabiegach wstępnej obróbki cieplnej, mikrostruktura stopu, składała się z bardzo licznych drobnych wydzielań srebra w osnowie miedzi. Następnie, materiał był odkształcony w procesie ciągnięcia na druty z odkształceniem rzeczywistym 2,7 po czym poddany był międzyoperacyjnej obróbce cieplnej polegającej na wygrzewaniu w temperaturze 400°C przez okres 2 godzin. Następnie, materiał był odkształcony w procesie ciągnięcia na druty o średnicy finalnej. W celu podwyższenia własności elektrycznych, druty o średnicy finalnej poddane zostały obróbce cieplnej w temperaturze 240°C w czasie 2 godzin. Ostatecznie, druty o średnicy 0,2 mm o odkształceniu rzeczywistym 7,7 posiadały wytrzymałość na rozciąganie $R_m = 1100$ MPa oraz przewodność elektryczną 82% IACS. Finalna mikrostruktura drutu, obserwowana na jego przekroju wzdłużnym, przedstawiała bardzo liczne, wydłużone, cienkie pasma srebra oraz osnowy miedzi, sprzyjające dla uzyskania zespołu wysokich własności wytrzymałościowych i wysokiej przewodności elektrycznej wyrobu.

Przykład 2

Materiały w postaci granulatu srebra o wysokiej czystości 99,99% oraz miedzi z gatunku OFE poddane zostały procesowi topienia w temperaturze 1210°C w tyglu grafitowym umieszczonym w piecu indukcyjnym. Proces odlewania ciągłego prowadzony był w temperaturze 1210°C w atmosferze gazu obojętnego. Proces odlewania ciągłego prętów o kompozycji chemicznej Cu-5% wag. Ag, przy zastosowaniu krystalizatora grafitowego odbywał się przy warunkach chłodzenia pierwotnego (chłodzenie krystalizatora) oraz wtórnego (zakrzepniętego stopu po wyjściu z krystalizatora). Otrzymane w wyniku procesu odlewania ciągłego pręty o okrągłym przekroju poprzecznym posiadały średnicę 9,5 mm i wytrzymałość na rozciąganie $R_m = 210$ MPa oraz przewodność elektryczną 87% IACS. Tak uzyskany materiał został poddany procesom obróbki cieplno-mechanicznej. Odlew podlegał przesyłaniu w temperaturze 750°C przez okres 10 godzin, a następnie został szybko schłodzony w wodzie w celu zatrzymania homogenicznej struktury materiału. Po tym procesie, konieczne było przeprowadzenie procesów dwuetapowego starzenia, które miało na celu wyprowadzenie maksymalnej ilości srebra z jednorodnego roztworu stałego Cu-Ag. Starzenie pierwotne (pierwszy etap) przeprowadzono w warunkach 200°C przez okres 20 godzin. Starzenie wtórne (drugi etap) następowało w temperaturze 450°C w czasie 10 godzin. Po przeprowadzonych zabiegach wstępnej obróbki cieplnej, mikrostruktura stopu, składała się z bardzo licznych drobnych wydzielań srebra w osnowie miedzi. Następnie, materiał był odkształcony w procesie ciągnięcia na druty o średnicy finalnej. W celu podwyższenia własności elektrycznych, druty o średnicy finalnej poddane zostały obróbce cieplnej w temperaturze 180°C w czasie 10 godzin. Ostatecznie, druty o średnicy 0,37 mm o odkształceniu rzeczywistym 6,5 posiadały wytrzymałość na rozciąganie $R_m = 1220$ MPa oraz przewodność elektryczną 74% IACS. Finalna mikrostruktura drutu, obserwowana na jego przekroju wzdłużnym, przedstawiała bardzo liczne, wydłużone, cienkie pasma srebra oraz osnowy miedzi, sprzyjające dla uzyskania zespołu wysokich własności wytrzymałościowych i wysokiej przewodności elektrycznej wyrobu.

Przykład 3

Materiały w postaci granulatu srebra o wysokiej czystości 99,99% oraz miedzi z gatunku OFE poddane zostały procesowi topienia w temperaturze 1220°C w tyglu grafitowym umieszczonym w piecu indukcyjnym. Proces odlewania ciągłego prowadzony był w temperaturze 1220°C w atmosferze gazu obojętnego. Proces odlewania ciągłego prętów o kompozycji chemicznej Cu-7% wag. Ag, przy zastosowaniu krystalizatora grafitowego odbywał się przy warunkach chłodzenia pierwotnego (chłodzenie krystalizatora) oraz wtórnego (zakrzepniętego stopu po wyjściu z krystalizatora). Otrzymane w wyniku procesu odlewania ciągłego pręty o okrągłym przekroju poprzecznym posiadały średnicę 9,5 mm i wytrzymałość na rozciąganie $R_m = 240$ MPa oraz przewodność elektryczną 84% IACS. Tak uzyskany materiał został poddany procesom obróbki cieplno-mechanicznej. Odlew podlegał przesyłaniu w temperaturze 750°C przez okres 20 godzin, a następnie został szybko schłodzony w wodzie w celu zatrzymania homogenicznej struktury materiału. Dalszy schemat postępowania obejmował zadanie odkształcenia w procesie ciągnięcia, o mierze odkształcenia rzeczywistego 0,4. Po tym procesie pręty posiadały wytrzymałość na rozciąganie $R_m = 260$ MPa oraz przewodność elektryczną 83% IACS. Następnie przeprowadzono proces dwuetapowego starzenia, które miało na celu wyprowadzenie maksymalnej ilości srebra z jednorodnego roztworu stałego Cu-Ag. Starzenie pierwotne (pierwszy etap) przeprowadzono w warunkach 300°C przez okres 20 godzin. Starzenie wtórne (drugi etap) następowało w temperaturze 450°C w czasie 10 godzin. Po przeprowadzonych zabiegach wstępnej

obróbki cieplnej, mikrostruktura stopu, składała się z bardzo licznych drobnych wydzielań srebra oraz osnowy miedzi. Następnie, materiał był odkształcony w procesie ciągnięcia na druty o średnicy finalnej. W celu podwyższenia własności elektrycznych, druty o średnicy finalnej poddane zostały obróbce cieplnej w temperaturze 150°C w czasie 100 godzin. Ostatecznie, druty o średnicy 0,2 mm o odkształceniu rzeczywistym 7,7 posiadały wytrzymałość na rozciąganie $R_m = 1250$ MPa oraz przewodność elektryczną 75% IACS. Finalna mikrostruktura drutu, obserwowana na jego przekroju wzdłużnym, przedstawia bardzo liczne, wydłużone, cienkie pasma srebra na tle osnowy miedzi, korzystne dla uzyskania zespołu wysokiej własności wytrzymałościowych i wysokiej przewodności elektrycznej wyrobu.

Rozwiązanie według wynalazku stanowi dotychczas nieznaną spójną, zintegrowaną metodę wytwarzania gotowych prętów w wyniku procesu ciągłego topienia i odlewania ze stopów Cu-Ag, które odznaczają się wysoką czystością chemiczną o dopuszczalnej zawartości tlenu w stopie do 3 ppm oraz pozostałych zanieczyszczeń do max. 20 ppm. Skład chemiczny oraz struktura prętów ze stopów Cu-Ag otrzymanych w oparciu o rozwiązanie według wynalazku są niezmiennie na całej długości odlewu. Wyrób finalny w postaci drutów (w tym mikrodrutów), uzyskany zostaje wyłącznie poprzez odkształcenie sposobem ciągnięcia odlanych sposobem ciągłym prętów przy wykorzystaniu ciągałek o profilu okrągłym lub innym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania drutów, w tym mikrodrutów, ze stopów Cu-Ag, zwłaszcza ze stopów Cu-(3÷7,9)% wag. Ag, **znamienny tym**, że materiały w postaci miedzi i srebra o wysokiej czystości chemicznej poddawane są procesowi topienia w temperaturze 1083÷1300°C w tyglu grafitowym umieszczonym w piecu, a następnie procesowi odlewania ciągłego w temperaturze 1083÷1300°C, w atmosferze gazu obojętnego przy zastosowaniu krystalizatora grafitowego, w warunkach chłodzenia pierwotnego (chłodzenie krystalizatora) oraz wtórnego (zakrzepniętego stopu po wyjściu z krystalizatora), po czym tak otrzymany odlew poddany jest obróbce cieplno-mechanicznej.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w trakcie obróbki cieplno-mechanicznej uzyskany odlew podlega przesycaniu w temperaturze 600÷779,1°C przez okres 0,5÷100 godzin, a następnie zostaje schłodzony z szybkością większą niż proces wydzielania składników z roztworu stałego, po czym podlega odkształceniu w procesie ciągnięcia, o mierze odkształcenia rzeczywistego 0,1÷1, a następnie podlega procesom kolejnej dwuetapowej obróbki cieplnej, po czym jest odkształcany w procesie ciągnięcia na druty o przekroju finalnym.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w trakcie obróbki cieplno-mechanicznej uzyskany odlew podlega przesycaniu w temperaturze 600÷779,1°C przez okres 0,5÷100 godzin, a następnie zostaje schłodzony z szybkością większą niż proces wydzielania składników z roztworu stałego, a następnie podlega procesom kolejnej dwuetapowej obróbki cieplnej, po czym jest odkształcany w procesie ciągnięcia na druty o przekroju finalnym.

4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że dwuetapowa obróbka cieplna polega na tym, że w pierwszym etapie następuje wygrzewanie w warunkach 150÷300°C przez okres 0,1÷100 godzin, po czym – w drugim etapie – następuje wygrzewanie w temperaturze 300÷ 500°C w czasie 0,1÷20 godzin, a następnie powolne chłodzenie.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że podczas odkształcania materiału na druty o przekroju finalnym następuje co najmniej jedna międzyoperacyjna obróbka cieplna w zakresie 200÷600°C przez okres 0,1÷20 godzin, a następnie powolne lub szybkie chłodzenie.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że podczas odkształcania materiału na druty o przekroju finalnym następuje co najmniej jedna międzyoperacyjna obróbka cieplna w zakresie 600÷900°C przez okres 0,1÷1000 sekund, a następnie powolne lub szybkie chłodzenie.

7. Sposób według zastrz. 2 albo 3, **znamienny tym**, że druty o przekroju finalnym poddane zostają obróbce cieplnej w temperaturze 50÷ 250°C w czasie 0,1÷1000 godzin.

8. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że po przesyceniu odlew zostaje szybko schłodzony w wodzie.

9. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że po przesyceniu odlew zostaje szybko schłodzony w oleju, a zwłaszcza w oleju technicznym.

10. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że po przesyceniu odlew zostaje szybko schłodzony w ciekłym azocie.

11. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że po przesyleniu odlew zostaje szybko schłodzony w emulsji, o stężeniu oleju w wodzie od 3 do 25%.

12. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że tygiel grafitowy wykonany jest z grafitu wysokiej czystości, w którym składniki stopowe umieszczane są pod warstwą węgla drzewnego lub grafitu.

13. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że tygiel grafitowy znajduje się w atmosferze ochronnej.

14. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że krystalizator grafitowy chłodzony jest za pomocą osadzonej na nim instalacji, przez którą przepływa medium chłodzące (system chłodzenia pierwotnego).

15. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że odlew opuszczający krystalizator jest dodatkowo chłodzony poprzez medium chłodzące podawane bezpośrednio na odlew (system chłodzenia wtórnego).