

Kinetika notranje oksidacije v hitro strjenih zlitinah Cu-Zr

The Kinetic of Internal Oxidation in Rapidly Solidified Cu-Zr Alloys

I. Anžel¹, Fakulteta za strojništvo, Univerza v Mariboru

L. Kosec, Oddelek za materiale in metalurgijo, NTF, Univerza v Ljubljani

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-01-17

Kombinacija hitrega strjevanja in notranje oksidacije je obetaven postopek za izdelavo disperzijsko utrjenih bakrovih zlitin z drobno disperzijo visokotemperaturno stabilnih oksidnih delcev legirnih elementov, katerih topnost v bakru je zanemarljivo majhna. Ker zmanjšamo z uporabo hitrega strjevanja mikrosegregiranost in dosežemo drobno disperzijo delcev intermetalne faze, lahko obravnavamo notranjo oksidacijo hitro strjenih trakov kot notranjo oksidacijo dvofaznih zlitin. Potek in kinetika procesa sta v takšnih razmerah specifična in odvisna tudi od procesov, ki potekajo v neoksidiranem delu pred cono notranje oksidacije (razpad prenasičene trdne raztopine, Ostwald-ovo zorenje). V prispevku predstavljamo rezultate raziskav kinetike notranje oksidacije v hitro strjenih trakovih zlitinah Cu-Zr. Postavili smo modele poteka notranje oksidacije pri različnih temperaturah ter primerjali izračunane vrednosti rasti oksidirane cone z eksperimentalno dobljenimi.

Ključne besede: notranja oksidacija, hitro strjevanje, zlitina Cu-Zr

The combination of rapid solidification and internal oxidation presents the promising procedure for producing the oxide-dispersion strengthened copper alloys with a fine dispersion of high temperature stable oxide particles of alloying elements with a low solid solubility in copper. Because of reduced microsegregation and fine dispersion of the second phase particles obtained in the rapid solidification, the internal oxidation of the rapidly solidified ribbons can be treated as internal oxidation of a two phase alloy. The mechanism and kinetic of the oxidation are in such conditions specific and depend also on the processes in the microstructure before the oxidation (precipitation from the supersaturated solution, Ostwald ripening). In this paper the results of studying of the internal oxidation kinetic in rapidly solidified Cu-Zr alloys are presented. The models of the internal oxidation mechanism at different temperatures of oxidation were proposed and the depth of the internal oxidation front as a function of time were measured and compared with the theoretical values.

Key words: internal oxidation, rapid solidification, Cu-Zr alloy

1 Uvod

Pri razvoju disperzijsko utrjenih bakrovih zlitin so lastne raziskave¹ pokazale, da lahko s kombinacijo hitrega strjevanja in notranje oksidacije dosežemo drobno disperzijo oksidov netopnega legirnega elementa in tako ustvarimo visokotemperaturno stabilnejši disperzijsko utrjen zlitinski sistem.

Uporabnost kombinacije teh dveh procesov pri izdelavi disperzijsko utrjene zlitine je močno odvisna od dosežene hitro strjene mikrostrukture. Pri tem vpliva na uspešnost procesa notranje oksidacije predvsem stopnja znižanja mikrosegregiranosti. Pomembno je tudi spreminjanje mikrostrukture v neoksidiranem delu pred cono notranje oksidacije - CNO (Ostwaldovo zorenje delcev intermetalne faze), ki lahko povzroči nastanek prevelikih oksidnih delcev in njihovo neenakomerno porazdelitev v mikrostrukturi. Na doseženo mikrostrukturo po notranji oksidaciji pa vpliva tudi izbira legirnih elementov in razmere pri katerih poteka proces notranje oksidacije.

Pri študiju disperzijskega utrjanja v nekaterih obetavnih bakrovih zlitinah (Cu-X, X=Zr, Ca, Er, Yb) smo zato raziskovali vpliv dosežene hitro strjene mikrostrukture na mehanizem in kinetiko notranje oksidacije pri

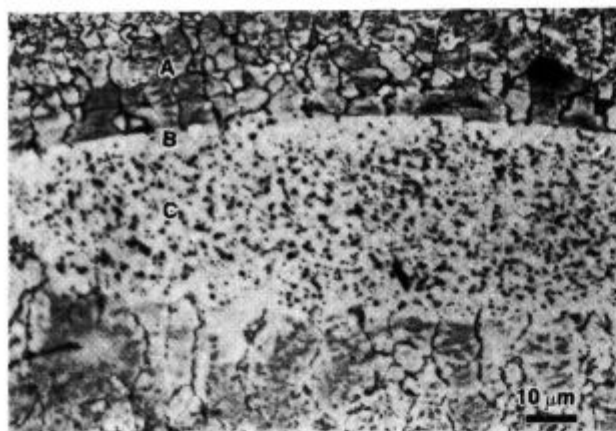
različnih temperaturah. V prispevku predstavljamo rezultate raziskav kinetike notranje oksidacije v hitro strjenih trakovih zlitinah Cu-Zr.

2 Eksperimentalno delo

V raziskavah smo uporabili zlitine Cu-0,35 at.% Zr (Zl.1), Cu-0,7 at.% Zr (Zl.2) in Cu-1,4 at.% Zr (Zl.3). Hitro strjene trakove smo iz pripravljenih zlitin izdelali na laboratorijski napravi Melt Spinner M-10². Poskuse notranje oksidacije smo opravili v cevni peči, ki je imela približno 5 cm dolgo cono z dokaj homogeno temperaturo. V tej coni je temperatura nihala maksimalno $\pm 3^{\circ}\text{C}$. Temperaturo v ogrevnem prostoru peči smo uravnavali s termoelementi Ni-NiCr. Po končanem žarenju na temperaturi notranje oksidacije smo kremenovo ampulo z vzorci trakov gasili v vodi in tako preprečili nadaljevanje procesa med ohlajanjem. Pri zlitini Cu-Zr smo poskuse notranje oksidacije izvedli pri temperaturah 873 K, 973 K, 1073 K in 1173 K. Natančnejši opis izvedbe poskusov notranje oksidacije je podan v literaturi¹.

Za mikrostrukturne preiskave notranje oksidiranih trakov smo uporabili metode svetlobne mikroskopije (SM), vrstične (REM) in presevalne (TEM) elektronske mikroskopije ter elektronsko mikroanalizo. Kvantitativno analizo mikrostrukturnih sestavin (velikost CNO)

¹ Dr. Ivan ANŽEL, dipl.inž.met.
Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo
Smetanova 17, 2000 Maribor, Slovenija



Slika 1: Delno notranje oksidiran trak na 1173 K (Cu-0,7 at.% Zr, prečni prerez, OM); A-cona notranje oksidacije, B-enofazna difuzijska cona, C-neoksidiran del mikrostrukture

Figure 1: Partially internal oxidized ribbon at 1173 K (Cu-0,7 at.% Zr, transverse cross-section, OM); A-internal oxidation zone, B-monophase diffusion zone, C-unoxidized zone

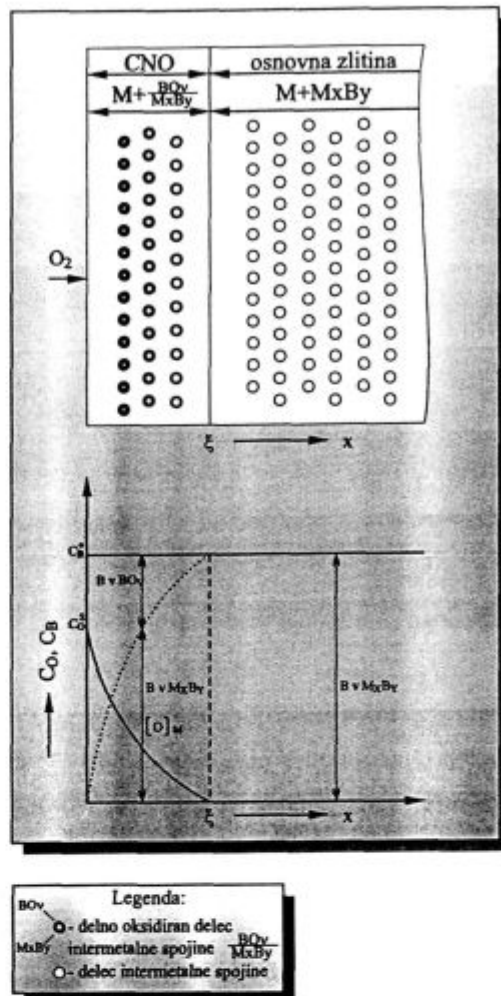
pa smo opravili s programskimi paketi *Digiscan FDC* (na REM) in *Quantimet 5000* (na SM).

3 Rezultati

Kinetiko procesa notranje oksidacije smo ugotovili z meritvijo hitrosti pomikanja CNO v notranjost kovine. Z jedkanjem notranje oksidiranih vzorcev v raztopini $\text{NH}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}_2$ je postalo čelo CNO lepo vidno, pred njim pa se je pri vseh vzorcih odkrilo mikrostrukturno področje z drobno dispergiranimi delci intermetalne faze (slika 1).

Pri nižjih temperaturah (873 K, 973 K) je potekala notranja oksidacija pri vseh hitro strjenih zlitinah z direktno oksidacijo drobno dispergiranih delcev intermetalne faze. Na čelu CNO so se oksidirali delci le v površinski plasti, nadaljnja oksidacija teh delcev pa je potekala v CNO. Pri tem se je v CNO porabljal kisik iz trdne raztopine, kar je znižalo njegov koncentracijski gradient in zmanjšalo dotok atomov kisika na čelo CNO (model na sliki 2). Prenasičenost legirnega elementa v hitro strjenih zlitinah ni imela večjega vpliva na potek notranje oksidacije, saj je razpadla prenasočena trdna raztopina že v začetni fazi procesa. Njen vpliv se je pokazal predvsem pri notranji oksidaciji na 873 K v povečani hitrosti rasti CNO na spodnji strani trakov (slika 4).

Pri visokih temperaturah 1073 K in 1173 K je pri notranji oksidaciji hitro strjenih trakov z dovolj drobno dispergiranimi delci intermetalne faze prišlo do raztapljanja teh delcev pred čelom CNO (model na sliki 3). Ta pojav je omogočil, da se je oksid legirnega elementa, ki ima zanemarljivo topnost, izločal na čelu CNO iz trdne raztopine. Zaradi raztapljanja se je v neki oddaljenosti od zunanje površine pojavil pred CNO ozek pas brez delcev, skozi katerega je potekala difuzija legirnega elementa na čelo CNO (enofazna difuzijska cona - EDC na sliki 1).



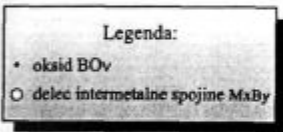
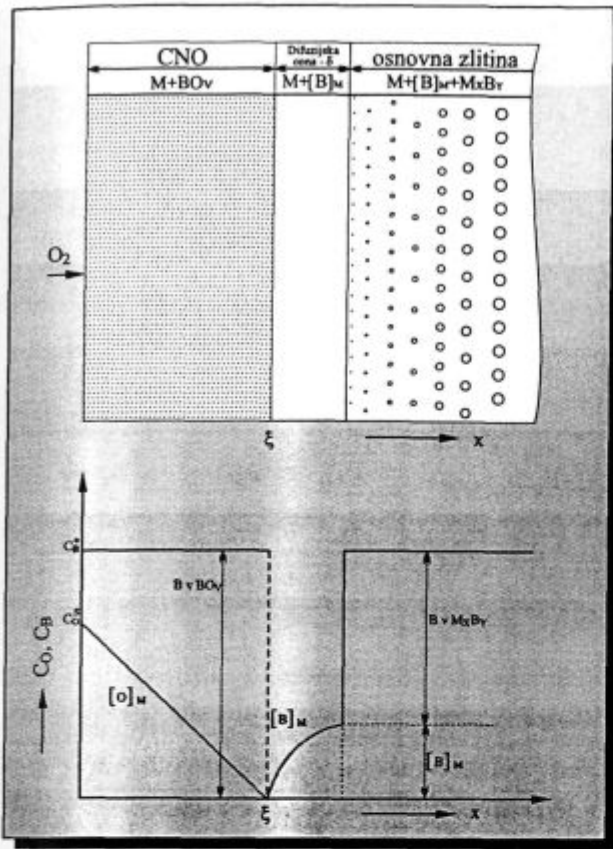
Slika 2: Shematični prikaz notranje oksidacije v dvofazni zlitini za primer direktne oksidacije delcev sekundarne faze

Figure 2: Schematic presentation of internal oxidation in a two-phase alloy for the case of direct oxidation of second phase particles

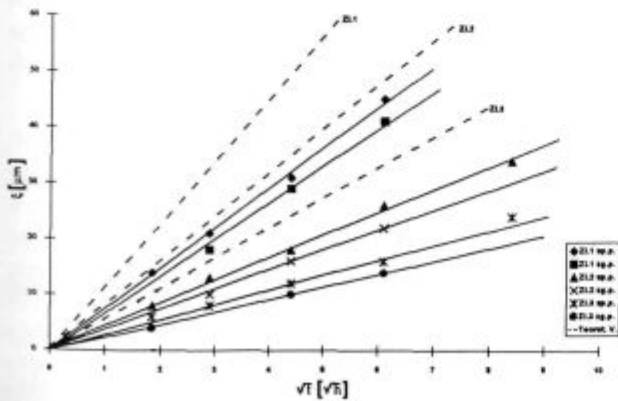
Pri vzorcih, oksidiranih pri temperaturah 873 K, 973 K, 1073 K in 1173 K, smo pri študiju kinetike notranje oksidacije spremljali pomikanje tako imenovanega notranjega čela oksidacije. Pri 873 K in 973 K je na tem čelu potekala oksidacija cirkonija iz trdne raztopine in pričetek oksidacije delcev intermetalne faze. Pri 1073 K in 1173 K pa se je, ob popolnem raztapljanju delcev intermetalne faze pred CNO, na tem čelu oksidirala skoraj vsa količina legirnega elementa iz trdne raztopine. V diagramih na slikah 4 in 5 je grafično prikazana dejanska globina CNO v odvisnosti od časa notranje oksidacije za zlitine 1, 2 in 3 pri izbranih temperaturah oksidacije.

4 Diskusija

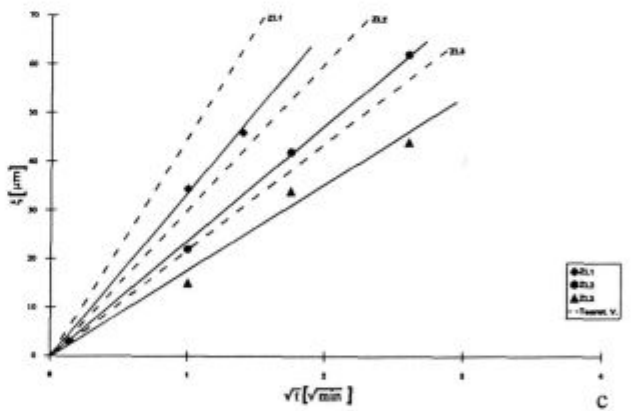
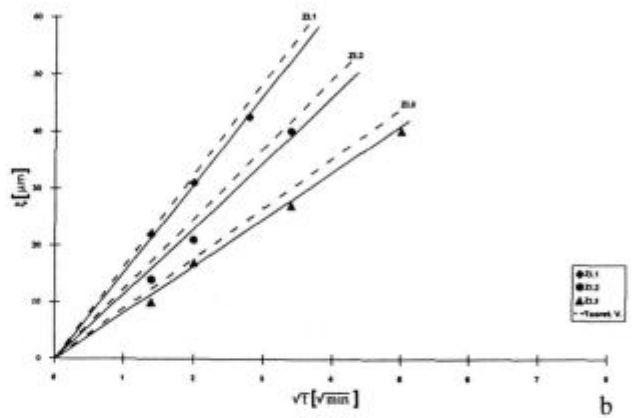
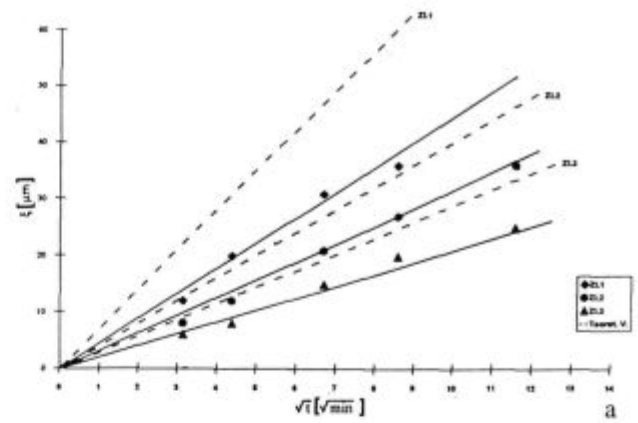
Rast CNO je v splošnem odvisna od temperature, koncentracije legirne komponente in delnega tlaka kisika. V hitro strjenih trakovih pa je na hitrost notranje oksidacije vplivala tudi izhodna mikrostruktura. Zaradi različne mikrostrukture v prečnem prerezu hitro strjenih



Slika 3: Shematični prikaz notranje oksidacije v dvofazni zlitini za primer raztapljanja delcev sekundarne faze pred CNO
 Figure 3: Schematic presentation of internal oxidation in a two-phase alloy for the case of dissolution of second phase particles ahead of the IOF



Slika 4: Globina notranje oksidacije v odvisnosti od časa oksidacije v hitro strjenih zlitinah Cu-Zr na 873 K s spodnje in zgornje strani trakov
 Figure 4: Depth of internal oxidation as a function of oxidation time for various rapidly solidified Cu-Zr alloys at 873 K from the upper and lower side of the ribbons



Slika 5: Globina notranje oksidacije v odvisnosti od časa oksidacije v hitro strjenih zlitinah Cu-Zr na 973 K (a), 1073 K (b) in 1173 K (c)
 Figure 5: Depth of internal oxidation as a function of oxidation time for various rapidly solidified Cu-Zr alloys at 973 K (a), 1073 K (b) in 1173 K (c)

trakov (prenasičena trdna raztopina na spodnji strani trakov in celično dendritna mikrostruktura na zgornji strani) smo lahko ta vpliv spremljali z meritvijo rasti CNO v odvisnosti od časa.

Največje razlike so se pojavile na 873 K kot posledica različnega mehanizma notranje oksidacije v začetni fazi procesa (oksidacija legirnega elementa iz prenasočene trdne raztopine na spodnji strani trakov in direktna oksidacija delcev intermetalne faze na zgornji strani). Pri notranji oksidaciji na 973 K so bile te razlike pri majhnih globinah CNO, kasneje pa so postale zane-

marljivo majhne. Pri 1073 K in 1173 K pa zaradi raztapljanja delcev intermetalne faze pred čelom CNO razlika v mikrostrukturi ni tako močno vplivala na hitrost procesa.

Kot je iz diagramov na slikah 4 in 5 razvidno, je bila rast CNO v vseh primerih parabolična funkcija časa ($\xi \sim t^{1/2}$). Takšna odvisnost kinetike notranje oksidacije je v primerih popolnega raztapljanja delcev intermetalne faze (1073 K, 1173 K) pričakovana, v primerih direktne oksidacije delcev intermetalne faze (873 K, 973 K) pa nekoliko presenetljiva.

Primer notranje oksidacije dvofazne zlitine z direktno oksidacijo delcev sekundarne faze je obravnaval že Meijering³. Ugotovil je, da se delci sekundarne faze oksidirajo po paraboličnem zakonu (prirastek oksidne plasti " l " je sorazmeren z $t^{1/2}$) in da je rast CNO sorazmerna z $t^{1/4}$. Kot kažejo rezultati naših meritev kinetike notranje oksidacije v hitro strjenih trakovih zlitin Cu-Zr v primeru direktne oksidacije delcev intermetalne faze (pri temperaturah 873 K in 973 K), temu ni tako, ampak je rast CNO sorazmerna z $t^{1/2}$. Ker so mikrostrukturne raziskave delno notranje oksidiranih trakov pokazale, da so delci intermetalne faze v CNO popolno oksidirani že v majhni oddaljenosti od čela CNO (po prehodu čela CNO je čas do popolne oksidiranosti delcev intermetalne faze kratak), sklepamo, da je drugačna kinetika posledica majhne velikosti delcev intermetalne faze v izhodni mikrostrukturi hitro strjenih trakov. Če namreč velja, da lahko za majhne delce intermetalne faze privzamemo linearni zakon oksidacije in to upoštevamo v Meijeringovem modelu izpeljave kinetike, postane rast CNO sorazmerna z " $t^{1/2}$ ", kar je v skladu z eksperimentalno ugotovljeno kinetiko notranje oksidacije v hitro strjenih trakovih zlitin Cu-Zr.

Pri visokih temperaturah (1073 K in 1173 K), kjer je pred čelom CNO potekalo raztapljanje delcev intermetalne faze in se je ves legirni element oksidiral iz trdne raztopine, je sam proces oksidacije enak kot v primeru notranje oksidacije enofazne trdne raztopine. Če je tudi v tem primeru difuzija kisika najpočasnejši delni proces, ki kontrolira celoten proces notranje oksidacije dvofazne zlitine, lahko kinetiko procesa opišemo z Wagnerjevim modelom za notranjo oksidacijo enofazne trdne raztopine⁴. Za tako poenostavljen primer notranje oksidacije je rast CNO (ξ) v odvisnosti od časa (t) podana z naslednjim izrazom:

$$\xi = \left[\frac{2C_0^S D_0}{v \cdot C_B^0} t \right]^{1/2},$$

kjer je C_0^S maksimalna topnost kisika v zlitini, C_B^0 delež legirne komponente v zlitini, D_0 koeficient volumske difuzije kisika in v število kisikovih atomov na atom legirne komponente v oksidu.

V diagramih $\xi-t^{1/2}$ so za obravnavane zlitine in temperature notranje oksidacije podane po tem modelu izračunane teoretične vrednosti kinetike notranje oksidacije. V vseh primerih je bila eksperimentalno določena kinetika nižja od izračunane po Wagnerjevem modelu. To je verjetno posledica znižanega dejanskega koncentracijskega gradienta kisika v CNO zaradi nepopolnega raztapljanja delcev intermetalne faze pred čelom CNO in njihove oksidacije v CNO. Pri visokih temperaturah (1073 K, 1173 K), kjer je bilo doseženo skoraj popolno raztapljanje delcev, so razlike majhne (slika 2). Z znižanjem temperature (873 K, 973 K) pa se je delež raztopljenih delcev intermetalne spojine pred čelom CNO močno zmanjšal, zato se je povečalo odstopanje dejanske hitrosti notranje oksidacije od izračunane. Pri 873 K je tako dejanska globina CNO dosegla samo še 50 - 60% izračunane globine CNO po Wagnerjevem modelu.

5 Sklepi

Kinetika rasti CNO je bila pri vseh raziskanih hitro strjenih zlitinah, pri vseh temperaturah parabolična funkcija časa. Izmerjena hitrost rasti CNO je bila manjša od izračunane po Wagnerjevem modelu za notranjo oksidacijo trdnih raztopin. Najmanjša odstopanja so bila pri temperaturah 1073 K in 1173 K, kjer je bilo doseženo skoraj popolno raztapljanje delcev intermetalne faze pred CNO. Izhodna hitro strjena mikrostruktura močno vpliva tako na hitrost rasti CNO, kot tudi na velikost in porazdelitev oksidnih delcev. Pri nižjih temperaturah (873 K, 973 K) je namreč od stopnje dispergiriranosti intermetalne faze v hitro strjeni mikrostrukturi odvisen delež delno oksidiranih delcev intermetalne faze v CNO, pri višjih temperaturah pa je od tega odvisen delež neraztopljenih delcev intermetalne faze na čelu CNO. V obeh primerih se zaradi oksidacije teh delcev v CNO porablja kisik iz trdne raztopine, kar zniža koncentracijski gradient kisika in zmanjša dotok atomov kisika na čelo CNO. S tem pa se zmanjša hitrost rasti CNO. Vsekakor velja, da sta difuzijska sposobnost kisika skozi CNO in zniževanje koncentracijskega gradienta zaradi oksidacije delcev intermetalne faze tista procesa, ki določata kinetiko notranje oksidacije hitro strjenih zlitin Cu-Zr.

6 Literatura

1. I. Anžel, L. Kosec, A. Križman: *Kovine, zlitine, tehnologije*, 30, 1996, 3/4, 225-229
2. I. Anžel, A. Križman, L. Kosec: *Kovine, zlitine, tehnologije*, 29, 1995, 1/2, 57-61
3. J. L. Meijering: *Internal Oxidation in Alloys* v M. Herman (ed.), *Advances in Materials Research*, Vol. 5, John Wiley, New York, 1970
4. C. Wagner: *Zeitschrift für Elektrochemie*, 63, 1959, 7, 772-782