

VPLIV IZHODNE MIKROSTRUKTURE BAKRA NA IZDELAVO KOMPOZITA CU-C

THE INFLUENCE OF THE COPPER MICROSTRUCTURE ON THE PRODUCTION OF A CU-C COMPOSITE

Rebeka Rudolf¹, Ladislav Kosec², Ivan Anžel¹, Alojz Križman¹

¹Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, Smetanova ul. 17, 2000 Maribor, Slovenija

²Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Aškerčeva 12, 1000 Ljubljana, Slovenija
rebeka.rudolf@uni-mb.si

Prejem rokopisa – received: 2004-10-25; sprejem za objavo – accepted for publication: 2004-11-09

V prispevku obravnavamo proces notranjega ogljičenja, s katerim lahko izdelamo diskontinuirni kompozit Cu-C. Proces notranjega ogljičenja poteka brez pojava precipitacijske fronte, s sočasnim izločanjem grafitnih delcev po celotnem volumnu, potem ko se v trdni raztopini Cu-matice doseže, na defekti v kristalni mreži pa preseže nasičenost ogljika. Z analizo notranje ogljičenih vzorcev različnih izhodnih mikrostruktur Cu, ki so vsebovale različne vrste in koncentracije defektov (praznine, kristalne meje, dislokacije), smo ugotavljali vpliv izhodne mikrostrukture čistega Cu oziroma posameznih vrst defektov na proces notranjega ogljičenja.

Na osnovi dobljenih rezultatov in analiz lahko povzamemo, da pri notranjem ogljičenju različnih mikrostruktur čistega bakra precipitirajo iz kristalne mreže submikrometrsko majhni delci grafita. Volumenski delež in velikost grafitnih delcev sta odvisna od izhodne mikrostrukture bakra, temperature in časa notranjega ogljičenja. Največja gostota in najbolj enakomerna razporeditev grafitnih delcev sta doseženi pri gašenih vzorcih, kar kaže, da so klasterji praznin najbolj primerni element kristalne mreže za tvorbo grafitnih delcev.

Ključne besede: kompozit Cu-C, notranje ogljičenje, defekti, grafitni delci

This paper presents the internal carbonisation process involved with the fabrication of a discontinuous Cu-C composite. The precipitation process of carbon particles does not involve the precipitation of a carbonisation front but a simultaneous precipitation of carbon particles throughout the entire volume of the Cu-matrix. The carbon concentration in the matrix reaches its maximum solubility, whereas the carbon super saturation is achieved on the defects in the crystal lattice. With an analysis of internally carbonised samples, containing different types and densities of defects (vacancies, crystal grains, dislocations), we attempted to identify the influence of the initial, pure copper microstructure and the separate types of defects on the internal carbonisation process.

On the basis of the results and analyses we concluded that with the internal carbonisation of the pure copper microstructure the submicron graphite particles were formatted. The volume fraction and the size of the precipitated graphite particles are dependent on the initial copper microstructure, on the temperature and on the time of the internal carbonisation. The highest density and the most uniform distribution of graphite particles are achieved with quenched samples. These results have shown that the clusters of vacancies are the strongest traps for carbon atoms and the most favourable places for graphite precipitation.

Key words: Cu-C composite, internal carbonisation, defects, graphite particles

1 UVOD

Diskontinuirni kompoziti iz sistema Cu-C so zanimivi za izdelavo kontaktnih elementov, saj se odlikujejo z dobro električno in toplotno prevodnostjo, nizkim koeficientom trenja in izboljšanimi mehanskimi lastnostmi^{1,2}. Takšno kombinacijo lastnosti lahko dosežemo z mikrostrukturo, ki je sestavljena iz matice čistega bakra in iz enakomerno dispergiranih finih (submikrometrskih) delcev grafita.

Ker sta Cu in C med seboj v trdnem praktično netopna^{3,4}, se za izdelavo diskontinuirnih kompozitov Cu-C uporabljajo postopki prašne metalurgije (mehansko legiranje, stiskanje – konsolidacija, sintranje)⁵. Zaradi aglomeriranja grafitnih delcev med mešanjem prahov⁶ dobimo pri tej tehnologiji izdelave prevelike delce – aglomerate grafita, ki so neenakomerno porazdeljeni po volumnu Cu-matice. Prav tako se pogosto med mešanjem prahov tvori na delcih Cu tanek grafitni plašč, ki med sintranjem prepreči tridimenzionalno

zveznost Cu-matice, ki je potrebna za doseg želenih lastnosti kompozita. V okviru raziskovalnega dela smo zato obravnavali nov postopek izdelave kompozita Cu-C, ki ima dve stopnji: (i) v prvi se atomi C raztapljajo v kristalno mrežo Cu in segregirajo na njenih defekti in (ii) v drugi pa se zaradi privlaka med ujetimi atomi C na teh mestih tvorijo klasterji grafita, ki se izločijo iz kristalne mreže Cu kot fino dispergirani delci. Pri tem postopku izdelave, t. i. notranje ogljičenje (NO), sta število in porazdelitev grafitnih delcev močno odvisna od izhodne mikrostrukture bakra. Skladno s tem smo z različnimi tehnologijami izdelave oziroma termo-mehanske obdelave čistega bakra izdelali vzorce z različnimi koncentracijami in vrstami defektov v kristalni mreži.

Cilj raziskovalnega dela je bil, da ugotovimo, kakšen je vpliv posamezne vrste defektov na ujetje in segregiranje atomov C, ter da identificiramo tisto izhodno mikrostrukturo, ki daje največje število enakomerno porazdeljenih delcev grafita.

2 EKSPERIMENTALNI DEL

Za študij vpliva izhodne mikrostrukture čistega bakra (99,97 m.%) z masnim deležem kisika 0,03 % na proces notranjega ogljičenja smo uporabili:

- hitro strjene trakove čistega Cu (vzorci A);
- vzorce čistega Cu, gašene s temperature 1000 °C (vzorci B);
- vzorce čistega Cu, stopenjsko žarjene do sobne temperature (vzorci C) in
- vzorce čistega Cu, stopenjsko žarjene do sobne temperature ter kasneje hladno tlačno deformirane (vzorci D).

Pri izbiri izhodnih mikrostruktur smo upoštevali zakonitosti, ki veljajo v realnih kristalnih strukturah, kjer so vedno napake – defekti kristalne mreže. S hitrim strjevanjem smo tako želeli doseči mikrostrukturo z veliko gostoto praznin, dislokacij in mej, medtem ko smo v mikrostrukturi gašenih vzorcih s $T = 1000$ °C želeli doseči samo povišano koncentracijo praznin. Nasprotno od tega pa smo s stopenjskim žarjenjem do sobne temperature izdelali vzorce, ki so v mikrostrukturi vsebovali bistveno manjšo koncentracijo praznin. Za teoretično določitev termodinamične ravnotežne koncentracije praznin C_p za posamezno izhodno stanje bakra smo uporabili enačbo⁷:

$$C_p = \frac{n_e}{N} = A \cdot \exp(-E_p / kT), \text{ kjer so:}$$

- E_p potrebna energija za nastanek ene praznine:

$$E_p = \frac{E_p^*}{N_A} \text{ oziroma}$$

- $E_p^* = 83600$ J/mol – tvorben energija za nastanek praznin

- $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹ – Avogadrovo število

- $A \approx 2$ – eksponencialni faktor

- $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K – Boltzmannova konstanta

- T K – temperatura v kelvinih

Z vstavljanjem podatkov v enačbo izračunamo energijo, potrebno za nastanek ene praznine:

$$E_p = \frac{83600}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,39 \cdot 10^{-19}$$

oziroma posledično ravnotežno koncentracijo praznin za posamezno vrsto izhodne mikrostrukture bakra:

A) Hitro strjen trak, $T = 1356$ K (vzorec A):

$$C_p = 2 \exp\left(-\frac{1,39 \cdot 10^{-19}}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 1356}\right) \approx 6 \cdot 10^{-3}$$

B) Gašen vzorec, $T = 1273$ K (vzorec B):

$$C_p = 2 \exp\left(-\frac{1,39 \cdot 10^{-19}}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 1273}\right) \approx 4 \cdot 10^{-3}$$

C) Stopenjsko žarjen vzorec, $T = 298$ K (vzorec C):

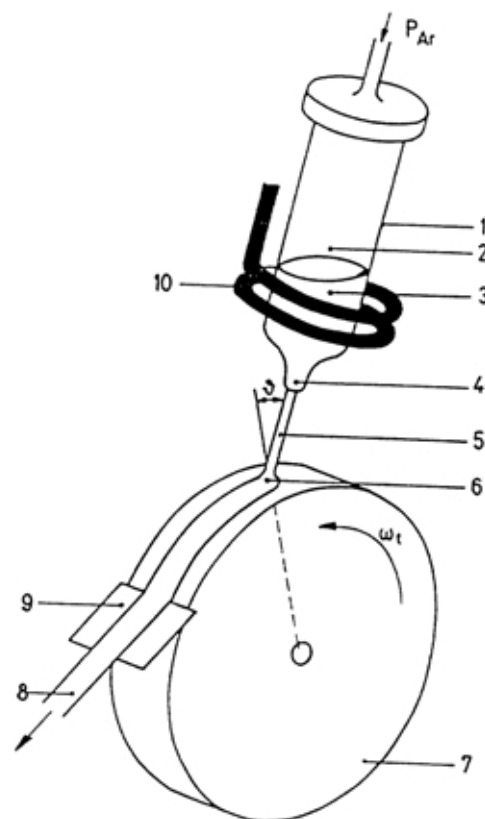
$$C_p = 2 \exp\left(-\frac{1,39 \cdot 10^{-19}}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 298}\right) \approx 7 \cdot 10^{-11}$$

Z notranjim ogljičenjem teh vzorcev smo naredili primerjavo, ki nam je pokazala relativen vpliv praznin na proces NO.

Z deformacijo stopenjsko žarjenih vzorcev smo ustvarili mikrostrukturo, v kateri je bila dosežena povečana gostota dislokacij. Vzorci so nam rabili za analizo vpliva dislokacij na proces notranjega ogljičenja.

2.1 Izdelava hitro strjenih trakov čistega Cu

Hitro strjene trakove čistega bakra smo izdelali iz elektroliznega bakra na laboratorijski napravi Melt – Spinner M10 (slika 1). 400-gramske zatehte zlitin smo indukcijsko stali v grafitnem talilnem loncu z notranjim premerom 48 mm in pravokotno izlivno odprtino 0,8 mm v atmosferi argona. S kontroliranim tlakom argona 1,2 – 1,3 bar v talilnem loncu smo omogočili stacionaren tok taline skozi izlivno odprtino ter pri obodni hitrosti bobna 23 m/s izdelali neprekinjene hitro strjene trakove debeline od 60 μm do 100 μm in širine od 2,5 mm do 3,5 mm. Parametre litja pri hitrem strjevanju (velikost izlivne odprtine, tlak argona, obodna hitrost bobna) smo izbrali na osnovi rezultatov predhodnih lastnih raziskav^{8,9}.



Slika 1: Postopek izdelave tankih kovinskih trakov^{7,8}

Figure 1: The manufacturing process for thin metal ribbons^{7,8}

1 – talilni lonec, melt crucible, 2 – plin pod tlakom (Ar, N₂), gas under pressure (Ar, N₂), 3 – raztaljena kovina, molten melt, 4 – šoba, nozzle, 5 – curek taline, metal stream, 6 – kapljica taline, metal droplet, 7 – hlajen vrteči se valj, cooled rotating cylinder, 8 – trak amorfnе kovine, amorphous metal ribbon, 9 – strgalo, scraper, 10 – induktor, inductor, ∅ – kot nalivanja, pour corner

2.2 Izdelava gašenih vzorcev čistega Cu

Vzorci v obliki kocke s stranico 10 mm smo izrezali iz ekstrudirane palice elektrolitsko čistega bakra premera 30 mm. Po postopku ekstrudiranja smo dobili popolnoma pregneteno in usmerjeno teksturo. V vzorcih je zaradi žarjenja pri $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ prišlo do rekristalizacije. Žarjenje smo izvajali v kremenovi cevki pri tlaku 10^{-5} mbar. Po 4 h žarjenja smo cevko enostavno odlomili in vzorec direktno gasili v vodi.

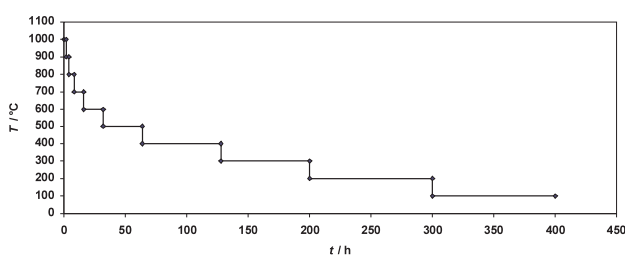
2.3 Izdelava stopenjsko žarjenih vzorcev čistega Cu

Iz ekstrudirane palice čistega Cu smo izrezali vzorce v obliki kocke s stranico 10 mm in jih segreli do $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ter jih nato stopenjsko ohlajali do sobne temperature v intervalih po $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ po režimu, prikazanem na **sliki 2**. Tako smo poskušali doseči ravnotežno koncentracijo praznin pri čim nižjih temperaturah.

2.4 Izdelava deformiranih vzorcev čistega Cu

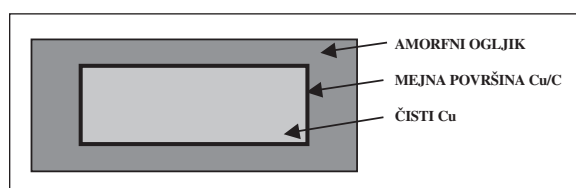
Vzorec smo do deformacije pripravili popolnoma enako, kot je opisano v poglavju 2.3. Po stopenjskem žarjenju smo vzorec (višine $h_0 = 10\text{ mm}$) vstavili v hidravlično stiskalnico ter ga tlačno deformirali do $h_1 = 3,5\text{ mm}$. Iz deformiranega kosa smo izrezali kvader z osnovno ploskvijo 5 mm in višino $3,5\text{ mm}$. Posledica hladne deformacije je bil nastanek usmerjene mikrostrukture z razpotegnjenimi zrnji in močno povečano gostoto dislokacij.

Posamezne vzorce oziroma hitro strjene trakove smo obdali z amornim C-prahom nanometerske velikosti in jih izostatsko stisnili v tabletko, ki smo jih nato vstavili v kremenovo ampulo (**slika 3**). Notranje ogljičenje smo izvajali pri $T = 1073\text{ K}$ različno dolgo v cevni peči



Slika 2: Režim stopenjskega žarjenja vzorcev čistega Cu

Figure 2: The regime of stepped-anneal pure Cu samples



Slika 3: Shematičen prikaz vzorca za preskuse notranjega ogljičenja

Figure 3: Schematic presentation of samples for internal carbonisation

(**tabela 1**), ki je imela v sredini približno 6 cm dolgo cono z dokaj homogeno temperaturo in je bila prepihovana z Ar. V žarilni coni je temperatura nihala največ za $\pm 2\text{ K}$. Temperaturo v ogrevnem prostoru in direktno na površini vzorcev smo merili in uravnavali s termoelementi Ni-NiCr.

Tabela 1: Časovni in temperaturni režim notranjega ogljičenja za vse vrste vzorcev

Table 1: The time and temperature regime of internal carbonisation for all types of sample

Oznaka vzorca	Pogoji notranjega ogljičenja:	
	t / h ,	T / K
A	24, 48	1073
B	48,	1073
C	48,	1073
D	48,	1073

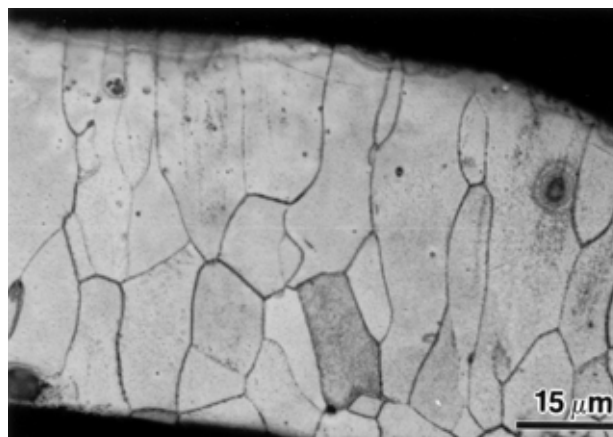
Mikrostrukturne preiskave izhodnih in toplotno obdelanih vzorcev smo izvedli z različnimi mikroskopskimi tehnikami: z optično mikroskopijo (Nikon Epiphot 300, opremljen s sistemom za digitalno analizo slike), vrstično elektronsko mikroskopijo (Jeol JSM 840A z EDX-Link Analytical AN 1000) in spektroskopijo Augerjevih elektronov (AES – Microlab 310-F).

3 REZULTATI

3.1 Izhodne mikrostrukture

Na **sliki 4** je prikazana izhodna mikrostruktura vzorca A v prečnem prerezu. Na spodnji strani traku so lepo vidna nekoliko drobnejša enakoosna zrna, ki z oddaljenostjo od spodnje kontaktne površine, skozi katero je potekal odvod toplote, postajajo vse bolj usmerjena. Pod zgornjo površino traku zrna izoblikujejo transkristalno cono. Na zgornji prosti površini se tako lahko pod mikroskopom vidi dendritna morfologija strjevanja teh zrn.

Na **sliki 5** je prikazana mikrostruktura vzorca B, kjer so lepo vidna velika, okrog $500\text{ }\mu\text{m}$ različno orientirana

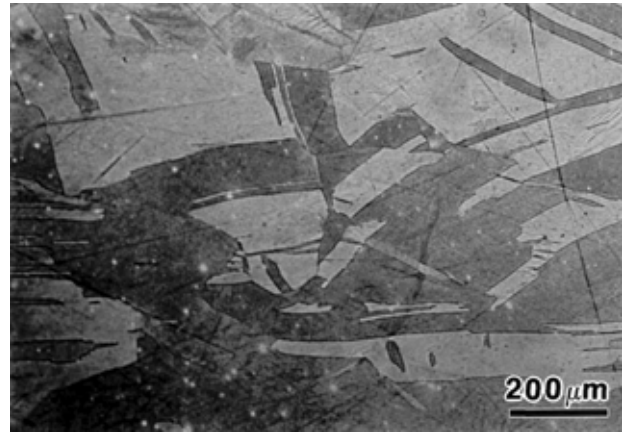


Slika 4: Mikrostruktura hitro strjenega traku čistega Cu

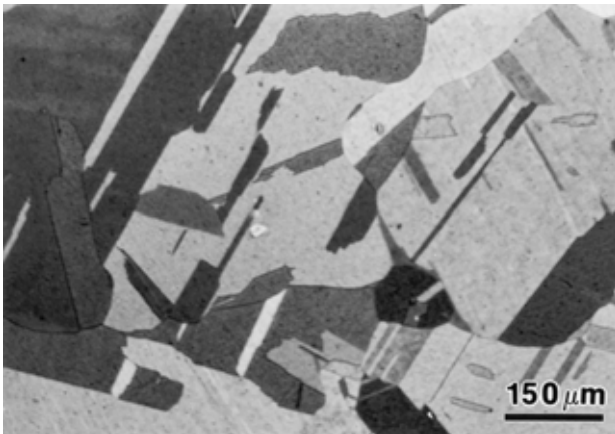
Figure 4: Microstructure of rapidly solidified ribbon of pure Cu



Slika 5: Mikrostruktura gašenega čistega Cu
Figure 5: Microstructure of quenched pure Cu



Slika 7: Mikrostruktura hladno deformiranega čistega Cu
Figure 7: Microstructure of cold-deformed pure Cu



Slika 6: Mikrostruktura stopenjsko žarjenega čistega Cu
Figure 6: Microstructure of stepped-anneal pure Cu

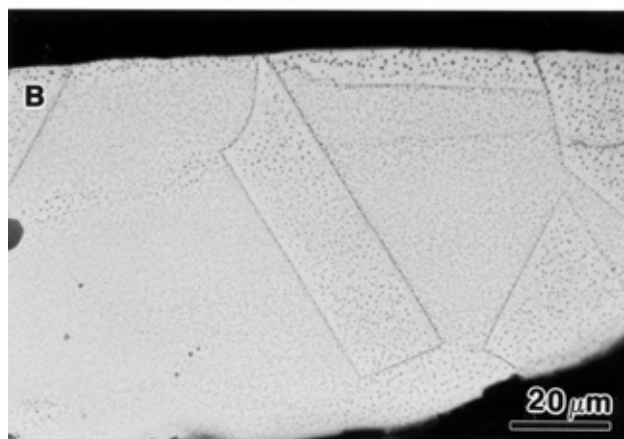
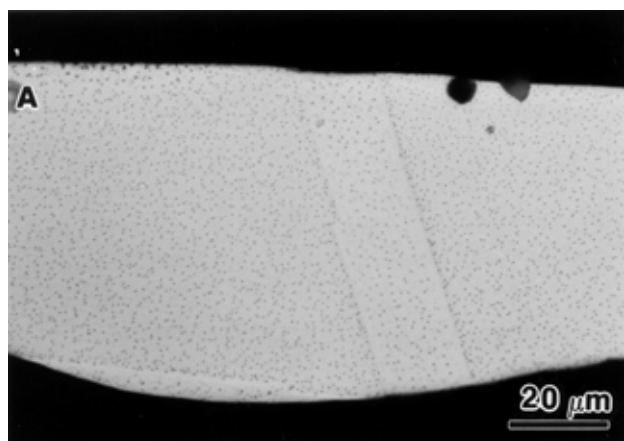
zrna. Dobro so opazni tudi žarilni dvojčki, ki so nastali zaradi žarjenja pri visoki temperaturi. Dvojčki mejijo na sosednja zrna večinoma s koherentnimi in na določenih delih tudi nekoherentnimi mejami.

Mikrostruktura vzorca C je prikazana na sliki 6. Zrna so enakomerna, različno orientirana in nekoliko manjša (do 300 μm) kot pri gašeni mikrostrukturi. Sicer pa so dobro vidni žarilni dvojčki in njihove koherentne in nekoherentne meje.

Mikrostruktura vzorca D ima značilno hladno deformirano mikrostrukturo z usmerjenimi in razpotegnjenimi zrnji (slika 7). Opazne so tudi drsne črte, ki so nastale med hladno deformacijo in ki posledično kažejo ravnine drsenja dislokacij.

3.2 Notranje ogljičene (NO) mikrostrukture

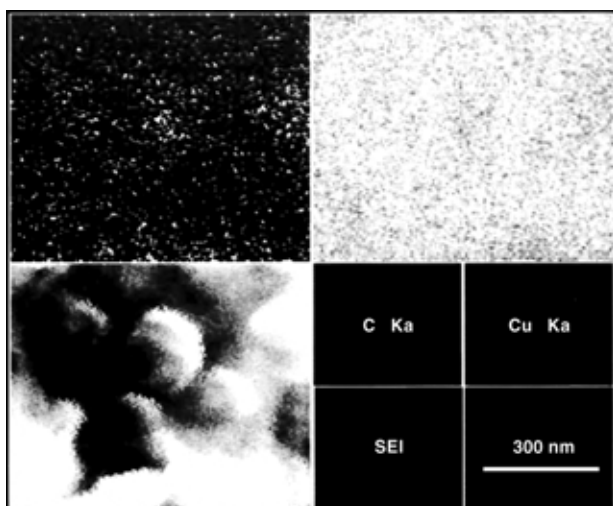
Mikrostruktura vzorca A, ki je bil notranje ogljičen 24 h, je prikazana na sliki 8a. V prečnem prerezu so po volumnu zrn dobro vidni enakomerno razporejeni delci velikosti med 100 nm in 500 nm. Kvalitativna kemijska analiza EDS kakor tudi porazdelitev elementov sta



Slika 8: Mikrostruktura NO hitro strjenega Cu traku: $t_{NO} = 24$ h, $T_{NO} = 1073$ K, B) $t_{NO} = 48$ h, $T_{NO} = 1073$ K

Figure 8: Microstructure of IC rapidly solidified Cu ribbon: $t_{IC} = 24$ h, $T_{IC} = 1073$ K, B) $t_{IC} = 48$ h, $T_{IC} = 1073$ K

pokazali, da izločeni delci vsebujejo ogljik (slika 9). Gostota izločenih delcev tako na mejah kot v notranjosti zrn je enakomerna, kar pomeni, da na mejah ni bilo prednostnega izločanja. Sklepamo, da je gostota defektov v notranjosti zrn hitro strjenih trakov dovolj ve-

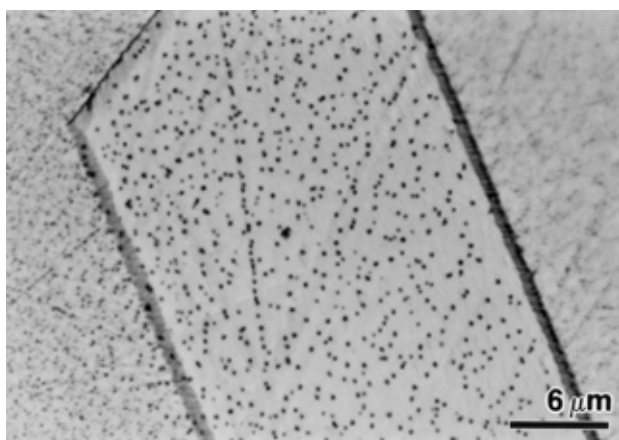


Slika 9: Porazdelitev elementov v področju delcev

Figure 9: X-mapping of elements in the region of precipitated particles

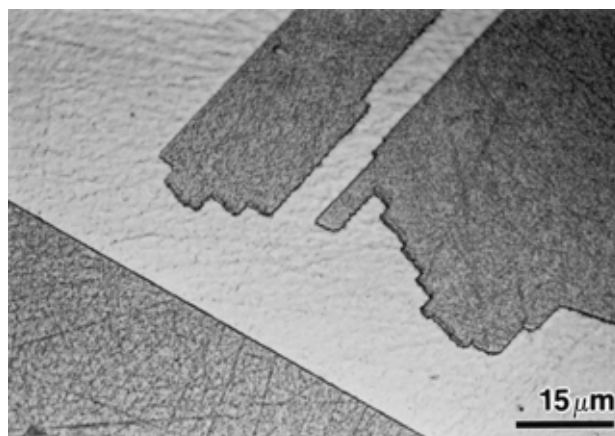
lika, da meje zrn ne pomenijo več prednostnega področja za segregiranje in izločanje C-delcev. V mikrostrukturi je tudi opaziti rast zrn in žarilne dvojčke. Ker so zrna med procesom NO rasla, so meje zrn spreminjale svoj položaj. To je verjetno še dodatno zaviralo segregiranje več C-atomov na teh defekti. Sicer pa je v mikrostrukturi vzorca A, ki je bil notranje ogljičen 48 h, opaziti glede na prejšnji vzorec nekoliko večje koncentracije C-delcev, tako na mejah kot tudi v notranjosti zrn (**slika 8b**). Podrobnejša analiza je namreč pokazala, da ni prišlo do tvorjenja kep delcev. Na podlagi tega predvidevamo, da ni bilo izrazitejši rasti C-delcev med žarjenjem. Razporeditev C-delcev je enakomerna.

Po notranjem ogljičenju vzorca B imamo v mikrostrukturi zelo fine in enakomerno porazdeljene C-delce velikosti med 50 nm in 300 nm (**slika 10**). Pri manjših povečavah sicer C-delci niso tako dobro vidni v vseh



Slika 10: Mikrostruktura NO gašenega čistega Cu; ($t_{NO} = 48$ h, $T_{NO} = 1073$ K)

Figure 10: Microstructure of IC quenched pure Cu; ($t_{IC} = 48$ h, $T_{IC} = 1073$ K)

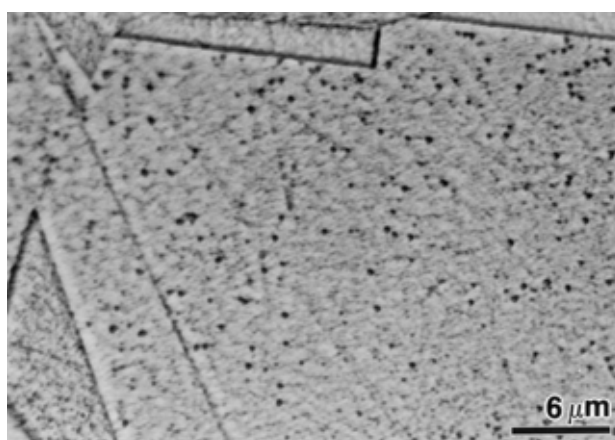


Slika 11: Mikrostruktura NO stopenjsko žarjenega čistega Cu; ($t_{NO} = 48$ h, $T_{NO} = 1073$ K)

Figure 11: Microstructure of IC stepped-anneal pure Cu; ($t_{IC} = 48$ h, $T_{IC} = 1073$ K)

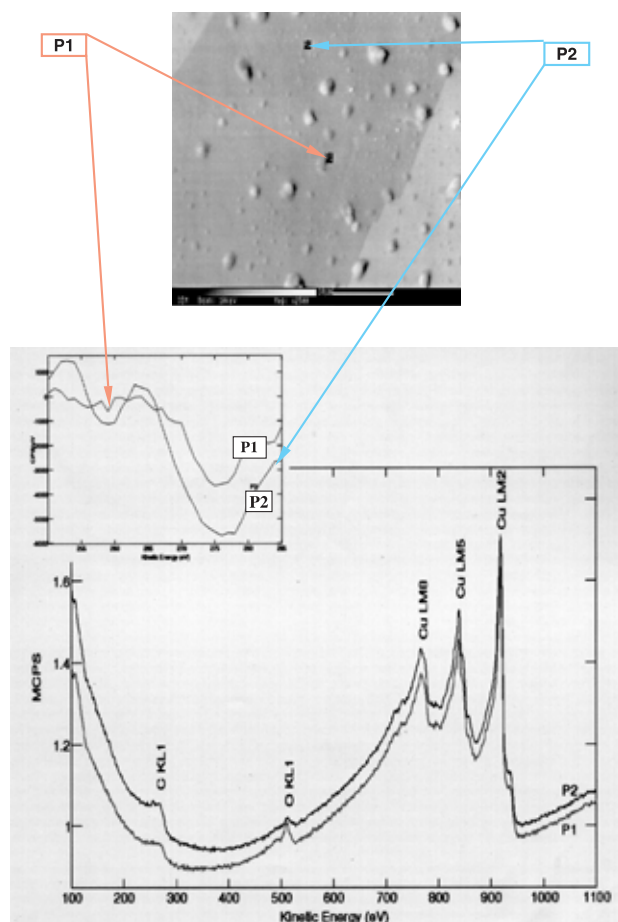
zrnih, opazimo pa lahko dvojčke, ki so značilni za žarjene mikrostrukture ploskovno centriranih kubičnih kovin. Vzorec B je bil gašen z visokih temperatur, kar pomeni, da je imel v izhodnem stanju pred NO veliko koncentracijo praznin. Za praznine je znano, da so ravnostne napake, in ker so pri visokih temperaturah termodinamično nestabilne, je verjetno tudi v našem primeru potekal v prvi stopnji proces združevanja praznin v večje skupke (klasterje), vendar pa do anihilacije teh defektov med NO ni prišlo. Predvidevamo, da so na teh mestih v velikem številu segregirali C-atom in se kasneje, ko so dosegli kritično koncentracijo, izločili kot C-delci.

Na **sliki 11** je prikazana mikrostruktura notranje ogljičenega vzorca C. Pri tej mikrostrukturi je bila najnižja koncentracija defektov, zato je tudi bilo pričakovano najmanj C-delcev po procesu NO. V mikrostrukturi tudi pri največjih povečavah na optičnem mikroskopu in z opazovanjem na elektronskem mikroskopu C-delcev



Slika 12: Mikrostruktura NO hladno deformiranega čistega Cu; ($t_{NO} = 48$ h, $T_{NO} = 1073$ K)

Figure 12: Microstructure of IC cold-deformed pure Cu; ($t_{IC} = 48$ h, $T_{IC} = 1073$ K)

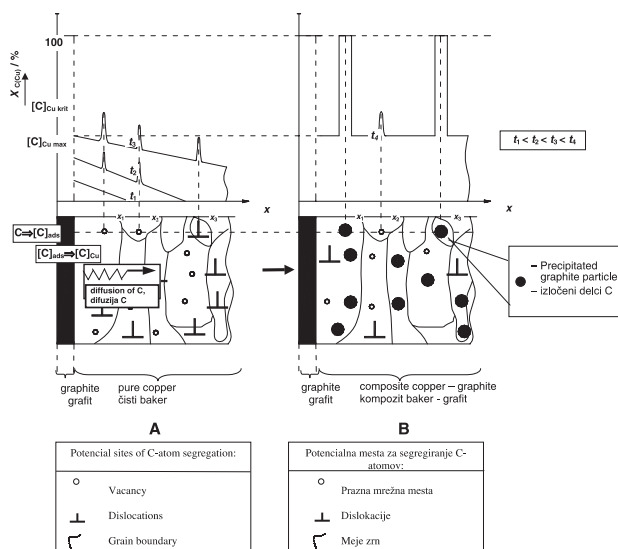


Slika 13: Auger-jev spekter izločenih delcev
 Figure 13: Auger spectra from precipitated particles

nismo opazili. Sklepamo lahko, da sta število in velikost C-delcev (< 50 nm) zelo majhna.

Pri vzorcu D je bila izhodna mikrostruktura hladno deformirana. Med procesom NO je prišlo do rekristalizacije, zato so v mikrostrukturi opazni številni žarilni dvojčki. Kristalna zrna so različno velika, predvidevamo, da je med procesom NO prišlo do sekundarne rekristalizacije oz. do prednostne rasti enih zrn na račun drugih. Pri večjih povečavah smo odkrili C-delce, ki so večji kot v primeru vzorca B (> 300 nm), njihovo število pa je manjše (slika 12). Prav tako je tudi njihova porazdelitev manj enakomerna kot pri vzorcu B. Na podlagi tega sklepamo, da so dislokacije prav tako ugodna mesta za ujetje C-atomov, vendar ne omogočajo tako enakomerne razporeditve po volumnu zrn kot v primeru segregiranja in izločanja na prazninah oz. skupnih praznin.

Teoretično postavljeno hipotezo notranjega ogljičenja v odvisnosti od termodinamskih pogojev so potrdili tudi rezultati analize izločenih delcev z Augerjevim spektrometrom. Skladno z energijo in še posebej obliko Augerjevega vrha v direktnem energijskem spektru (EN(E) – Kinetic Energy) oz. v diferencirani obliki (EdN(E)/dE) na sliki 13 je bilo analizirano, da so izlo-



Slika 14: Shema notranjega ogljičenja po časovnih sekvencah "t": (C_{Cu} – koncentracija ogljika v Cu-matici in na defekti, $[C]_{Cu\ max}$ – maksimalna topnost ogljika v Cu-matici, $[C]_{Cu\ krit}$ – kritično prenasičenje potrebno za izločanje grafita, x – globina Cu-vzorca): A) adsorpcija, raztapljanje, difuzija ter segregiranje $[C]_{Cu}$ na defekti; B) sočasno izločanje grafitnih delcev na defekti ob preseženi nasičenosti ogljika.

Figure 14: Schematic model of internal carbonisation after time sequence "t": (C_{Cu} – carbon concentration in Cu-matrix and on defects, $[C]_{Cu\ max}$ – maximum solubility in the Cu-matrix, $[C]_{Cu\ crit}$ – the critical super-saturation for precipitation of graphite, x – depth of the Cu sample): A) adsorption, dissolution, diffusion and segregation $[C]_{Cu}$ on defects; B) simultaneous precipitation of graphite particles on defects during obtained super-saturation of C

čeni delci v Cu-matici sestavljeni praktično samo iz ogljikovih atomov, vezanih v grafit (P_1 in P_2).

4 DISKUSIJA

V dosedanjih raziskavah in analizah je bila potrjena osnovna ideja notranjega ogljičenja¹⁰. Da bi ta proces sploh potekal, mora mikrostruktura imeti veliko koncentracijo defektov, ki so potencialna mesta za segregiranje C-atomov in za nastanek kalit grafita, ki v naslednji stopnji prerastejo v submikrometrške C-delce. Povzame-mo lahko, da poteka notranje ogljičenje po naslednjem mehanizmu:

V prvi stopnji procesa se ogljik adsorbira na površini vzorca $C_{grafit} \Rightarrow [C]_{ads}$ in razpade na atomskega $[C]_{ads} \Rightarrow [C]_{Cu}$. Atomski ogljik zaradi nastalega koncentracijskega gradienta difundira v notranjost Cu-matice. Z raztapljanjem C v čistem Cu nastane v trdni raztopini binarni fazni sistem Cu-C, pri čemer koncentracija ogljika s časom notranjega ogljičenja narašča do njegove maksimalne topnosti. C-atomovi tvorijo namreč z atomi Cu razredčeno intersticijsko raztopino in zavzamejo prazna mesta v oktaedrijskih in tetraedrijskih vrzelih¹¹. Sočasno ob tem pa raztopljeni C-atomovi segregirajo tudi na različnih defekti, kar posledično ustvarja njihova velika lokalna prenasičenja.

Zaradi naraščajoče koncentracije C, preidemo v ravnotežnem diagramu Cu-C v dvofazno področje ($\alpha_{Cu} + C$). V primeru, ko prenasičenje C-atomov na defektu preseže kritično vrednost, se izloča čisti grafit $C_{Cu} \Rightarrow [C]_{\text{grafit}}$. Izločanje grafita poteka sočasno po kristalnih mejah in volumnu zrn. Na podlagi tega predpostavljamo, da so za izločanje grafita pomembna predvsem prazna mrežna mesta, ki so praznine oz. klasterji praznin, in da je stopnja prenasičenja odvisna od vrste defekta in njegove lege, kajti sočasno precipitirani grafitni delci imajo različne velikosti. Po daljših časih notranjega ogljičenja še nadalje narašča koncentracija ogljika, kar se posledično izraža v izločanju novih in rasti že izločenih grafitnih delcev.

Na **sliki 14** je grafično prikazan proces notranjega ogljičenja čistega Cu po posameznih časovnih sekvencah. Proces poteka tako, da po času t_1 segregirajo C-atomi na različnih defektih (praznine, klasterji praznin, kristalne meje, dislokacije) in na teh mestih (x_1, x_2, x_3) ustvarjajo lokalna prenasičenja. Koncentracija ogljika na teh mestih narašča s časom notranjega ogljičenja in po času t_4 je na posameznih defektih že doseženo kritično prenasičenje, s čimer so dani termodinamski pogoji za izločanje submikrometrsko velikih delcev čistega grafita. S to shemo je prikazano dejstvo, da je doseganje kritičnega prenasičenja C-atomov na defektih časovno odvisno, kar pomeni, da se na posameznem defektu doseže kritično prenasičenje po različnih časih notranjega ogljičenja. Ta sklep namreč potrjujejo tudi mikrostrukturne raziskave, ki so pokazale, da število izločenih C-delcev v Cu-matici narašča s časom. Torej poteka proces notranjega ogljičenja tako, da v prvi stopnji raztopljeni C-atomi s segregiranjem na defektu preprečijo njegovo anihilacijo, v drugi pa poteče izločanje, ko je doseženo potrebno kritično prenasičenje.

Analiza mikrostruktur notranje ogljičenih vzorcev je nesporno pokazala, da dosežemo največjo gostoto in enakomerno razporeditev C-delcev v vzorcih z veliko koncentracijo praznin. Kot prikazuje **tabela 2**, je gostota C-delcev nekoliko manjša v hitro strjenih trakovih in bistveno manjša v hladno deformiranih vzorcih, kjer so se delci najverjetneje izločali na dislokacijah. Raziskave so tudi pokazale, da v vzorcih, ki imajo manjšo koncentracijo defektov (vzorec C) ni prišlo do izrazitejšega segregiranja in izločanja C-delcev.

Tabela 2: Gostota izločenih delcev v mikrostrukturah po notranjem ogljičenju

Table 2: The density of precipitated particles in the microstructure after internal carbonisation

Oznaka vzorca	Gostota izločenih delcev $n / 10^2 \mu\text{m}^2$
A ($t = 24\text{h}$)	20
A ($t = 48\text{h}$)	33
B	48
C	/
D	15

Atomi kisika, ki so intersticijsko raztopljeni v kovinski kristalni mreži, termodinamsko stabilizirajo praznine oz. skupke (klasterje) praznin¹¹. Fizikalna osnova pojava je v znižanju površinske energije na notranji površini klasterja praznin zaradi kemi-sorpcije kisikovih atomov na to površino. Pri tako termodinamsko stabiliziranih klasterjih praznin ostane namreč dovolj časa za segregiranje in doseganje kritične koncentracije C-atomov, potrebnih za izločanje grafitnih delcev. Rezultati raziskav pa obenem kažejo, da so tudi dislokacije zelo ugodne za vpetje C-atomov, vendar zaradi poteka poligonizacije dislokacij med procesom notranjega ogljičenja razporeditev grafitnih delcev ni tako enakomerna kot v primeru mikrostrukture s prazninami. Medtem ko so najverjetneje O- atomi, ki so v kristalni mreži Cu, uspešno termodinamsko stabilizirali klasterje praznin, tako da so se adsorbirali (nalagali) na njihovo notranjo površino, pa podobnega pojava nismo ugotovili pri dislokacijah. Znano je, da niti O-atomi niti kakršen koli drug element v bakrovi mikrostrukturi ne more blokirati dislokacij. Zato poteka med notranjim ogljičenjem prerazporeditev dislokacij, kar je poznan pojav pri žarjenju (poprava) deformiranih kovin in zlitin. Pri tem se namreč dislokacije istega predznaka razporejajo ena pod drugo, da bi zmanjšale napetosti v kristalni mreži. Tako spremenjena mikrostruktura pa ustvari neenakomerno razporeditev grafitnih delcev po notranjem ogljičenju.

5 SKLEPI

Na osnovi dobljenih rezultatov in analiz lahko povzamemo, da so pri vseh obravnavanih NO mikrostruktur čistega Cu nastali submikrometrsko majhni delci grafita, ki so se izločili iz kristalne mreže Cu. Z eksperimenti in analizami NO različnih izhodnih mikrostruktur smo ugotovili, da je število oziroma gostota C-delcev močno odvisna od vrste in števila defektov v kristalni mreži, temperature in časa notranjega ogljičenja. Največja gostota in najbolj enakomerna razporeditev C-delcev je bila dosežena pri gašenih vzorcih, kar kaže, da so praznine oz. klasterji praznin najbolj primeren element kristalne mreže za tvorbo grafitnih delcev. Čeprav je povečana koncentracija praznin nad ravnotežno pri visokih temperaturah nestabilna in bi morali ti defekti po teoriji pri povišani temperaturi anihilirati, pa verjetno majhna količina kisika, raztopljenega v čistem bakru, stabilizira te defekte. V stopenjsko žarjeni mikrostrukturi čistega Cu grafitnih delcev ni bilo moč opaziti. Ker je bila to mikrostruktura z najnižjo koncentracijo defektov, predvidevamo, da so se delci sicer izločali, sklepamo pa, da sta njihova velikost in število zelo majhna. Pri deformirani mikrostrukturi z veliko gostoto dislokacij smo dosegli prav tako veliko gostoto C-delcev, ki pa niso enakomerno porazdeljeni.

6 LITERATURA

- ¹J. Wulff: The structure and properties of materials, John Wiley & Sons, Inc., vol. 4, 1966, 85–88
- ²D. Stockel: Composites for electrical contact applications, New developments and applications in composites, TMS/AIME, 1978, 139–165
- ³E. A. Brandes, G. B. Brook (eds.): Smithell's Metals Reference Handbook, Butterworth-Heinemann Ltd, London, 1992
- ⁴P. R. Subramanian, D. E. Laughlin: Binary Alloy Phase Diagrams (C-Cu); vol. 5, 1990, 839–840
- ⁵P. K. Lee: High Current Brush Material Development, Part I: Sintered Metal-Coated Graphite, IEEE Trans. Components, Hybrids, Manuf. Technol., CHMT-3, 1980, 4
- ⁶R. Rudolf, I. Anžel, A. Križman: Kvantitativna mikrostrukturalna analiza kompozita Cu-C = Quantitative microstructural analysis of CuC composites. Mater. tehnol., 34 (2000) 5, 243–248
- ⁷S. Dofman, D. Fuchs: Formation and relative stability of interstitial solid solutions and interfaces in metal matrix composites; Materials & Design, 18 (1997), 4–6
- ⁸I. Anžel, A. Križman, L. Kosec: Mikrostruktura hitro strjenih trakov zlitine Cu-Zr. Kovine zlit. tehnol., 29 (1995), 1–2, 57–61
- ⁹B. Šuštaršič, J. Rodič: Amorfnе kovine in tehnologija hitrega strjevanja na IMT Ljubljana; Železarski zbornik, 23 (1989), 159–164
- ¹⁰R. Rudolf: Notranja oksidacija diskontinuirnih kompozitov iz sistema Cu-C, Ph.D. Thesis (in Slovene), Maribor 2002
- ¹¹S. J. Zinkle, E. H. Lee: Effect of vacancy cluster morphology in metals; Metallurgical transactions a, 21A (1990)