

Mikrostruktura hitro strjenih trakov zlitine Cu - Zr

Microstructure of Rapidly Solidified Ribbons of Cu - Zr Alloy

Anžel I.,¹ A. Križman, T. Bončina, F. Zupanič, G. Lojen, Tehniška fakulteta Maribor
L. Kosec, FNT-Montanistika, oddelek za metalurgijo in materiale Ljubljana
B. Šuštaršič, IMT Ljubljana

Hitro strjene trakove zlitin Cu - 0,5%Zr in Cu - 1%Zr smo izdelali s postopkom litja taline na hitro se vrteči boben pri različnih procesnih parametrih. Mikrostrukturo trakov smo raziskali v odvisnosti od debeline oziroma povprečne ohlajevalne hitrosti in od sestave zlitin. V prečnem prerezu je mikrostruktura tankih trakov (50-55µm) sestavljena iz cone transkristalnih zrn, ki sega do zgornje proste površine in v kateri ločimo tri področja z različno substrukturo: področje brez mikrosegregacij, področje trakaste substrukture in področje s celično/dendritno substrukturo. Trakovi z debelino 85-90µm vsebujejo v prečnem prerezu poleg transkristalne cone še cono globularnih zrn z dendritno morfologijo. Velikost posamezne cone ter substrukturnih področij znotraj transkristalne cone je pri isti debelini trakov odvisna od kemijske sestave zlitin.

Ključne besede: Cu - Zr zlitina, hitro strjevanje, trakovi, mikrostruktura

Rapidly-quenched Cu - 0,5%Zr and Cu - 1%Zr alloys have been prepared by melt-spinnig process with different wheel velocities and different nozzle diameter. The microstructure was examined as a function of ribbon thickness (average cooling rate) and alloy content. In the transverse cross-sections the microstructure of thin ribbons (50-55µm) consists of columnar grains, extending up to the free surface, with three different substructural regions: microsegregation free, banded and Cellular/dendritic. The structure of thicker ribbons (85-90µm) consists of columnar grains growing from the wheel surface and equiaxed dendritic crystals extending to the free surface. Relative thickness of zones and substructural regions in columnar zone depend on the alloy composition at the same ribbon thickness.

Key words: Cu - Zr alloy, rapid solidification, ribbons, microstructure

1. Uvod

Baker ima zelo dobro električno in toplotno prevodnost, vendar pa se zaradi nizkih mehanskih lastnosti le redko uporablja kot čista kovina. Izboljšanje teh lastnosti lahko dosežemo z različnimi načini utrjanja, ki pa v večini primerov znižujejo električno in toplotno prevodnost. Izjema je disperzijsko utrjanje, kjer ob precejšnjem izboljšanju mehanskih lastnosti ter povečani visokotemperaturni stabilnosti mikrostrukture ne pride do poslabšanja prevodnosti. Znano je, da so lastnosti tako utrjenih kovin odvisne predvsem od velikosti, porazdelitve in stabilnosti delcev dispergirane faze^{1,3}. Pri tem predstavlja hitro strjevanje, s katerim lahko povečamo topnost legirnih elementov in zmanjšamo velikost mikrosegregacij, obetaven postopek za doseganje drobne disperzije visokotemperaturno stabilnih delcev^{2,5}.

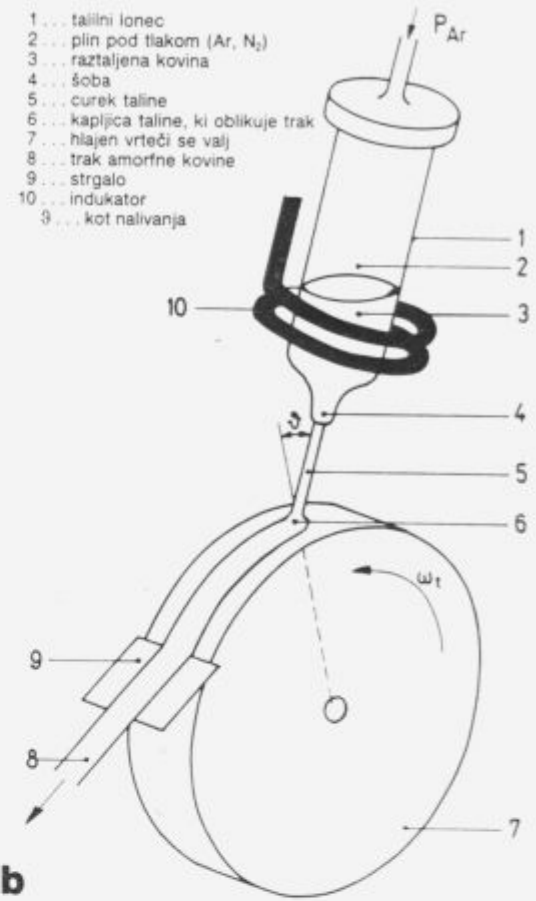
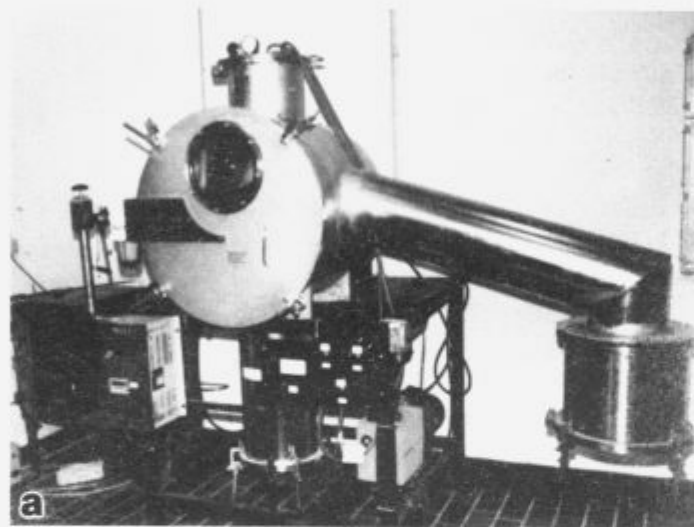
Izmed številnih postopkov hitrega strjevanja sta komercialno uporabna predvsem dva, ki temeljita na izdelavi prahov in

tankih trakov⁶. Pri postopku izdelave tankih trakov, kjer brizgamo talino na vrteči se valj, lahko s spreminjanjem procesnih parametrov močno vplivamo na obliko in debelino trakov, ter s tem na hitrost ohlajanja in doseženo mikrostrukturo. S spreminjanjem obodne hitrosti valja ter dimenzije izlivne odprtine, smo raziskali vpliv debeline trakov, oziroma ohlajevalne hitrosti na mikrostrukturo hitro strjenih trakov zlitine Cu - 0,5%Zr in Cu - 1%Zr.

2. Eksperimentalno delo

V raziskavah uporabljeni bakrovi zlitini z 0,5 oziroma 1,0%Zr smo izdelali v vakuumski indukcijski talilni peči firme Leybold Heraeus IS 1,5 in jih ulili v palice premera 40 mm. Za izdelavo zlitin smo uporabili elektrolizni baker ter predzlitino Cu-Zr (50% Zr). Kemično sestavo izdelanih zlitin smo kontrolirali s pomočjo klasične kemijske analize. Hitro strjene trakove smo iz pripravljenih zlitin izdelali na Inštitutu za kovinske materiale in tehnologije na napravi Melt Spinner M-10 (slika 1) 350 gramske zatehte zlitin smo indukcijsko stalili v grafitnem

¹ mag. Ivan ANŽEL, dipl. ing. met.
Fakulteta za strojništvo, Univerza v Mariboru
Smetanova ul. 17, 62000 Maribor



Slika 1: Naprava za hitro strjevanje - Melt Spinner M10 (a); in shematičen prikaz izdelave hitro strjenih trakov (b)
Figure 1: Device for rapid solidification - Melt Spinner M10 (a); and schematic presentation of ribbons processing.

talilnem loncu z notranjim premerom 48 mm v argonovi atmosferi. S kontroliranim nadtlakom argona 0,2-0,3 bara v talilnem loncu smo omogočili stacionaren tok taline skozi izlivno odprtino, ter tako izdelali kontinuirne-neprekinjene hitro strjene trakove. S spreminjanjem obodne hitrosti valja ter dimenzije izlivne odprtine smo spreminjali debelino trakov ter tako dosegli različne povprečne hitrosti ohlajanja.

Mikrostrukturne raziskave hitro strjenih trakov smo opravili na prečnem in vzdolžnem prerezu metalografsko pripravljenih vzorcev z elektronsko mikroskopijo (SEM) ter EDX analizo.

3. Rezultati in diskusija

Pri hitrem strjevanju trakov smo od procesnih parametrov spreminjali obodno hitrost valja in dimenzijo izlivne odprtine. Pregled pogojev pri preizkusih ter dosežene dimenzije trakov so podane v tabeli 1.

Tabela 1: Pogoji preizkusov hitrega strjevanja zlitin Cu-Zr

ZLITINA	Proc. parametri		Povp. dimenzije trakov	
	Ob. hitrost	Dim. izl. od.	Debelina-d	Širina-W
Cu-0,5Zr	18 m/s	□ 5x0,8 mm	90 μm	3 mm
Cu-0,5Zr	23 m/s	∅ 0,8 mm	55 μm	2 mm
Cu-1,0Zr	18 m/s	□ 5x0,8 mm	85 μm	2,5 mm
Cu-1,0Zr	23 m/s	∅ 0,8 mm	50 μm	1,5 mm

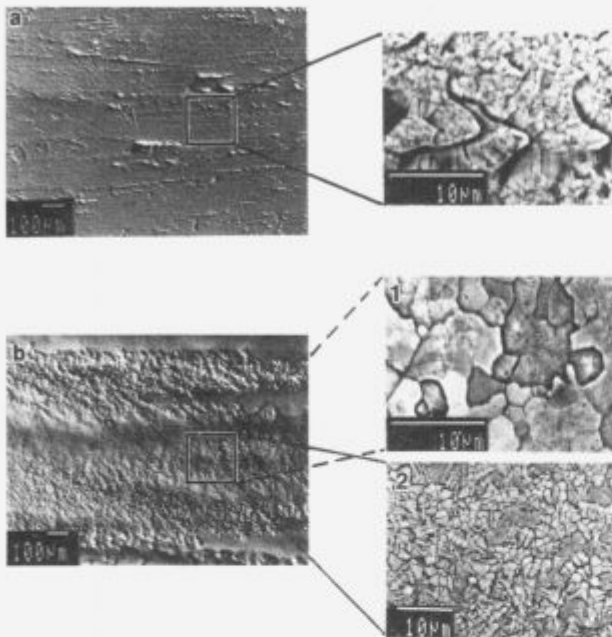
Na osnovi znanih vrednosti za hitrost ohlajanja Cu zlitin v odvisnosti od debeline trakov, ki so v literaturi podani kot rezultat teoretičnih izračunov in eksperimentalnih meritev^{6,7}, smo ocenili, da je bila pri trakovih debeline 85-90 μm dosežena povprečna hitrost ohlajanja 10⁵ K/s, pri trakovih debeline 50-55 μm pa je bila hitrost ohlajanja nad 10⁶ K/s.

Na topološki sliki spodnje kontaktne površine trakov (slika 2) opazimo majhne votlinice oziroma zračne žepke, ki so nastali zaradi prisotnosti plinskih mehurčkov v livni peti. Na mikroskopskem posnetku so pri vseh trakovih na spodnji površini (površina je bila pred opazovanjem očiščena v alkoholu) vidna zelo drobna kristalna zrna velikosti 0,4-1,0 μm, ki so pri strjevanju heterogeno nukleirala na površini hitro se vrtečega valja. Na zgornji prosti površini je mikrostruktura hitro strjenih trakov močno odvisna od dosežene debeline pri hitrem strjevanju. Medtem, ko so pri tankih trakovih na zgornji prosti površini vidna zrna s celično substrukuro, je mikrostruktura debelih trakov popolnoma dendritna z lepo vidnimi sekundarnimi dendritnimi vejami (slika 2 b).

Mikrostruktura tankih trakov (50- 55 μm) je pri obeh zlitinskih sestavah v prečnem prerezu sestavljena iz cone transkristalnih zrn, ki sega do zgornje proste površine in v kateri ločimo tri mikrostrukturalna področja z različno substrukuro: področje brez mikrosegregacij, področje trakaste substrukture in področje s celično/dendritno substrukuro. Hitro strjeni trakovi z debelino

85-90 μm vsebujejo pri obeh zlitinah poleg transkristalne cone še cono globularnih zrn z dendritno morfologijo (slika 3).

S spremembo kemijske sestave se pri isti debelini trakov spremeni velikost posamezne cone in substrukturalnih področij



Slika 2: Topološka slika in mikrostruktura na površini hitro strjenih trakov: a) spodnja površina traku - v stiku s podlago; b) zgornja, prosta površina traku izpostavljena argonovi atmosferi, ter mikrostruktura pri (1) tankih (50 mm) in (2) debelih (90 mm) trakovih

Figure 2: Topography and microstructure on surface of rapidly solidified ribbons: a) the substrate side surface; b) the free (top) surface; (1) thin (50 mm) ribbons; (2) thick (90 mm) ribbons

znotraj transkristalne cone. Pri tankih trakovih, kjer imamo pri zlitinah obeh sestav po celotnem preseku samo transkristalno cono, se s povečanjem koncentracije Zr v zlitini velikost področja brez mikrosegregacij in področja trakaste substrukture zmanjša, medtem ko se velikost področja s celično/dendritno substrukuro bistveno ne spremeni. Pri debelih trakovih se s spremembo koncentracije legirne komponente spremeni predvsem velikost cone globularnih zrn. S povečanjem koncentracije legirnega elementa se velikost te cone poveča.

Tabela 2: Vpliv kemijske sestave na velikost con in mikrostrukturalnih področij v transkristalni coni

Zlitina	Povp. deb. trakov	Povp. velikost con		Povp. velikost področij v trans. coni		
		Transkristalna	Globularna	Podr. A	Podr. B	Podr. C
Cu-0,5Zr	90 μm	42 μm	40 μm	12 μm	13 μm	17 μm
Cu-0,5Zr	55 μm	55 μm	/	12 μm	13 μm	35 μm
Cu-1,0Zr	85 μm	33 μm	55 μm	9 μm	10 μm	14 μm
Cu-1,0Zr	50 μm	50 μm	/	9 μm	8 μm	34 μm

Podr.A - področje brez mikrosegregacij

Podr.B - področje trakaste strukture

Podr.C - področje s celično/dendritno substrukuro

V spodnjem začetnem delu prečnega prereza je mikrostruktura sestavljena iz drobnih transkristalnih zrn brez mikrosegregacij. Zrna, ki so na samem spodnjem robu velika med 0,4-1,0 μm dosežejo pri nadaljni rasti povprečno velikost 2 μm . Zaradi močnega usmerjenega odvoda toplote so zrna pri strje-

vanju rastla skoraj pravokotno na površino valja. Z opazovanjem na SEM nismo odkrili izločkov bogatih na legirni komponenti. Predvidevamo, da je strjevanje v tem mikrostrukturnem področju potekalo s hitrostjo strjevalne fronte, pri kateri je bila hitrost strjevalne fronte večja od mejne hitrosti absolutne stabilnosti (V_m), pri kateri imamo strjevanje brez mikrosegregacij z ravno morfologijo strjevalne fronte.

Zaradi znižanja temperaturnega gradienta pade na določeni oddaljenosti od spodnjega roba traku hitrost strjevalne fronte pod mejno hitrost absolutne stabilnosti, kar povzroči pojav trakaste substrukture. Ta substruktura je značilna za zlitine s celično/dendritnim in eutektskim strjevanjem⁶. V mikrostrukтури se pojavi pri prehodu ravne morfologije strjevalne fronte v celično/dendritno in je posledica cikličnega nihanja hitrosti strjevalne fronte, ki želi tako izenačiti hitrost svojega gibanja s hitrostjo potovanja temperaturne izoterme. Trakasta substruktura je sestavljena iz svetlih in temnih pasov, ki se periodično ponavljajo in ležijo pravokotno na smer gibanja strjevalne fronte. Svetli pasovi predstavljajo strjevanje z ravno strjevalno fronto, temni pasovi pa so področje celičnega strjevanja. V področju trakaste substrukture smo opazili delce obogatene z Zr, ki so znotraj substrukture neenakomerno porazdeljeni. Takšna neenakomerna porazdelitev delcev bogatih na legirnem elementu je verjetno posledica nihanja hitrosti strjevalne fronte oziroma neenakomernega ujetja topljenca v svetlem in temnem pasu, vendar pa bi šele raziskave s TEM lahko dale točnejši odgovor. Opazovanje mikrostrukture tega področja v ravnini, ki je vzporedna spodnji površini traku, odkrije spiralno morfologijo te strukture (slika 4). Takšen tip strukture se pojavlja tudi pri stopničasti rasti monokristalov z mehanizmom vijačne dislokacije.

Z zmanjšanjem hitrosti gibanja strjevalne fronte pod mejno hitrost V_m , pri kateri še lahko pride do cikličnega nihanja hitrosti strjevalne fronte, preide trakasta struktura v celično, ki raste znotraj grobih transkristalnih zrn vzporedno odvodu toplote. EDX linijska analiza po preseku celic kaže na povečano koncentracijo legirnega elementa na mejah celic. Celice so v spodnjem začetnem delu tega področja velike 0,4 μm (pri vseh trakovih neodvisno od debeline), v zgornjem delu pa dosežejo pri tankih trakovih velikost 1 μm .

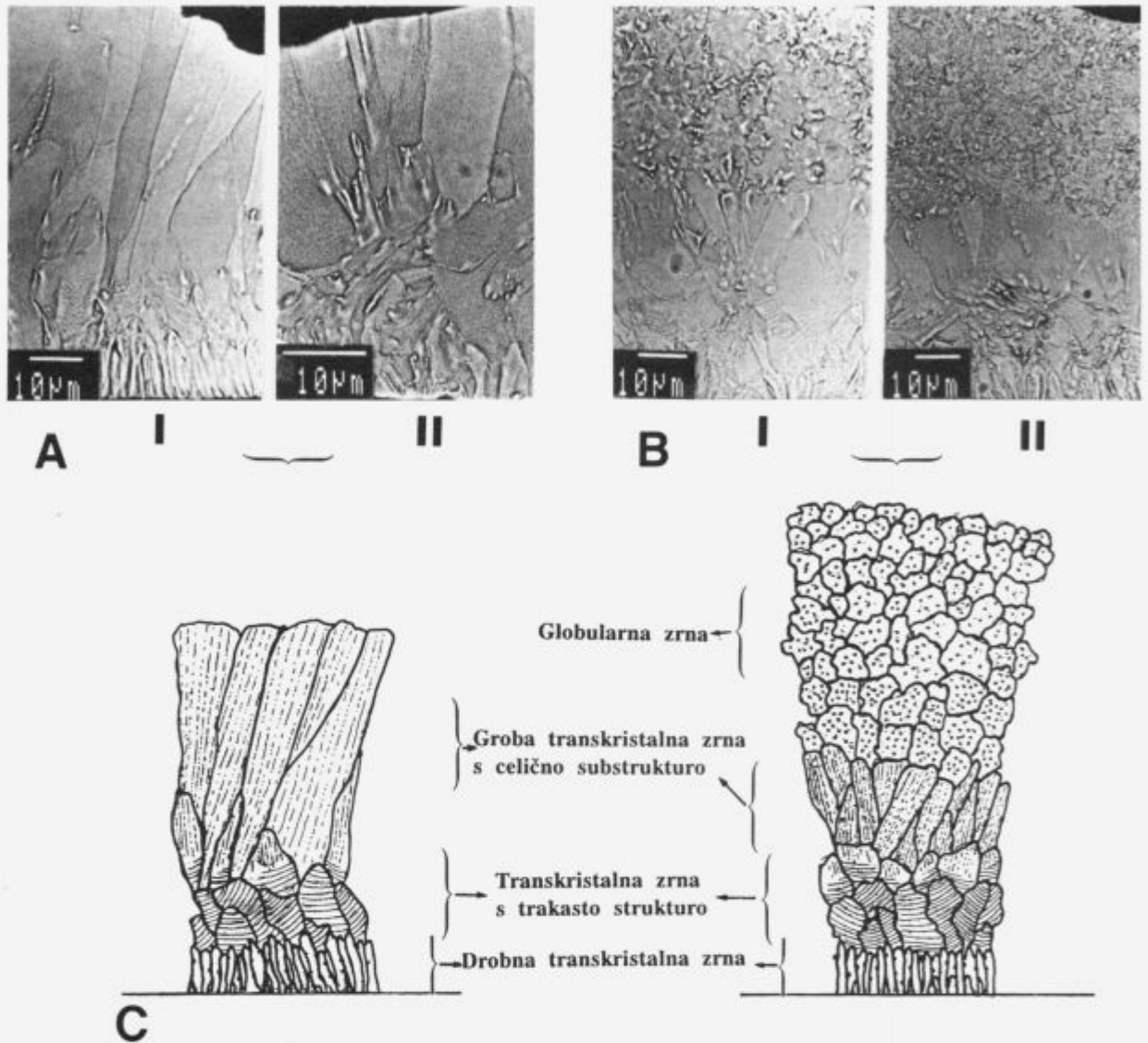
Medtem, ko je pri tankih trakovih področje s celično/dendritno substrukuro veliko 30-35 μm , se pri debelejših trakovih zaradi hitrejšega znižanja temperaturnega gradienta in ustreznega zmanjšanja hitrosti strjevalne fronte, velikost tega področja razpolovi na 15-18 μm , cona transkristalnih zrn pa preide v globularna z dendritno morfologijo rasti in finimi precipitati znotraj zrn. Gostota precipitativ je v začetnem delu globularne cone nekoliko večja, s približevanjem k zgornji prosti površini pa se zmanjšuje na račun povečane koncentracije delcev, bogatih na legirnem elementu v meddendritnem prostoru.

4. Sklepi

Raziskali smo mikrostrukturo hitro strjenih trakov binarne zlitine Cu - Zr v odvisnosti od dosežene debeline oz. povprečne ohlajevalne hitrosti in od sestave zlitin.

Pri dovolj veliki ohlajevalni hitrosti (10⁶ K/s) se mikrostruktura hitro strjenih trakov pri obeh sestavih (0,5 in 1 mas.% Zr) sestoji v prečnem prerezu le iz cone transkristalnih zrn. V tej coni ločimo tri področja z različno substrukuro: področje brez mikrosegregacij, področje trakaste substrukture in področje z celično/dendritno substrukuro.

Pri manjših ohlajevalnih hitrostih se velikost transkristalne cone zmanjša, pojavi pa se cona globularnih zrn.



Slika 3: Mikrostrukture hitro strjenih trakov zlitin Cu-Zr v prečnem prerezu; A) tanki trakovi - 50 mm; B) debeli trakovi - 90 mm; 1) Cu - 0,5%Zr; 2) Cu-1%Zr; C) Shematičen prikaz morfologije mikrostrukture v prečnem prerezu;
Figure 3: Microstructure of cross-sections of rapidly solidified ribbons of Cu - Zr alloy; A) thin ribbons - 50 mm; B) thick ribbons - 90 mm; 1) Cu - 0,5%Zr; 2) Cu-1%Zr; C) Schematic representation of cross-section morphology of the microstructure

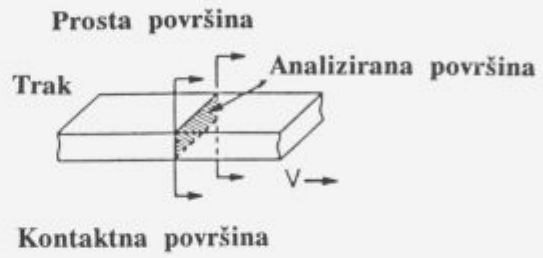
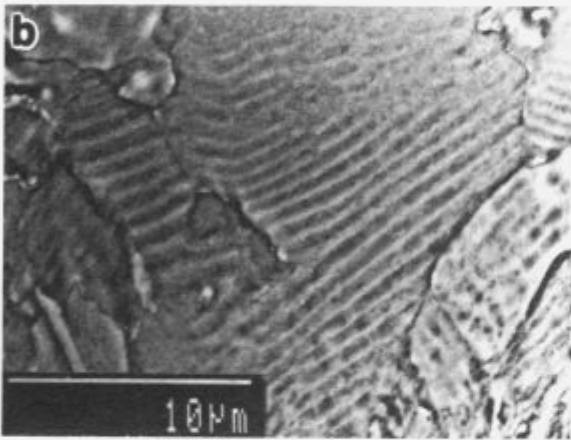
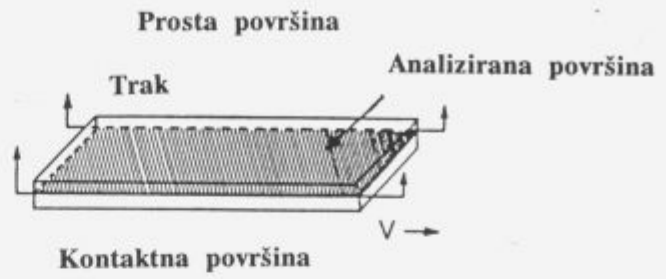
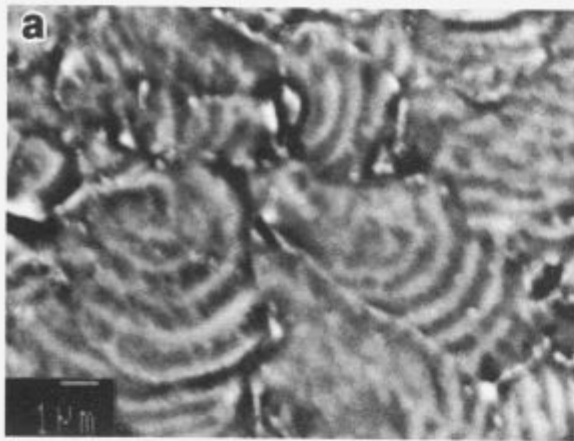
S spremembo kemijske sestave se pri isti debelini trakov spremeni velikost posamezne cone in substukturnih področij znotraj transkristalne cone.

Tako kot je za zlitinske sisteme z majhno topnostjo in velikim temperaturnim področjem strjevanja značilno, lahko pri zlitini Cu - Zr s hitrim strjevanjem s hitrostjo ohlajanja nad 10^6 K/s zmanjšamo mikrosegregiranoost in dosežemo po celotnem preseku drobno disperzijo delcev intermetalne spojine.

Ker je področje brez mikrosegregacij in s tem doseženo popolno prenasičenje trdne raztopine tudi pri zlitini z 0,5 mas.% Zr, veliko le nekaj nad 10 mm, lahko zaključimo, da dosežemo takšno mikrostrukturo po celotnem preseku tudi pri majhnih dodatkih Zr le pri zelo velikih ohlajevalnih hitrostih oziroma debelini trakov pod 20 mm.

5. Literatura

- ¹ J. R. Groza, J. C. Gibeling: Principles of particle selection for dispersion-strengthened copper; *Mater. Sci. Eng.*, A 171, 1993, 115-125
- ² J. R. Groza: Heat-resistant dispersion-strengthened copper alloys; *Journal of Mater. Eng. and Performance*, 1, 1992, 113-121
- ³ D. M. RChle: Zum technischen Stand der Dispersionshdtung - Teil I, II, III; *Metall*, 1985, Heft 4, 6, 8
- ⁴ D. G. Morris, M. A. Morris, J. C. Joye: High strength Cu-Zr alloys prepared by rapid solidification techniques; *Mater. Sci. Eng.*, A 158, 1992, 111-117
- ⁵ M. J. Tenwick, H. A. Davies: Enhanced strength in high conductivity Cu alloys; *Mater. Sci. Eng.*, A 98, 1988, 543-546
- ⁶ T. R. Anantharaman, C. Surynarayana: Rapidly Solidified Metals; Trans Tech Publications, Switzerland-Germany-UK-USA, 1987
- ⁷ X. Zhang, A. Atrens: Rapid solidification characteristics in melt spinning; *Mater. Sci. Eng.*, A 159, 1992, 243-251
- ⁸ M. Carrard, M. Gremaud, M. Zimmermann, W. Kurz: About the band structure in rapidly solidified dendritic and eutectic alloys; *Acta metall. mater.*, 40, 1992, 5, 983-996



Slika 4: Trakasta substruktura v vzdolžnem (a) in prečnem (b) prerezu hitro strjenega traku zlitine Cu - 1%Zr;
Figure 4: Banded substructure in horizontal (a) and transverse (b) cross-section view (Cu - 1%Zr)