

Visokotemperaturna stabilnost mikrostrukture hitro strjene zlitine Cu - Zr

The High Temperature Microstructure Stability of Rapidly Solidified Cu-Zr Alloy

I. Anžel¹, A. Križman, Fakulteta za strojništvo, Maribor

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

S postopkom hitrega strjevanja lahko v zlitinskih sistemih zmanjšamo stopnjo izcejanja in velikost zrn, ali pa dosežemo celo prenasičeno trdno raztopino. Atomizirani prahovi in hitro strjeni trakovi so v nadaljevanju procesa navadno izpostavljeni visokim temperaturam (sintranje, ekstruzija, itd.) Uporabna vrednost hitrega strjevanja je zato pri posameznem zlitinskem sistemu pogosto odvisna tudi od visokotemperaturne stabilnosti hitro strjene mikrostrukture in odpornosti delcev utrjevalne faze na rast. Z raziskavami visokotemperaturne stabilnosti mikrostrukture hitro strjenih trakov smo za zlitino Cu - Zr določili kinetiko in aktivacijsko energijo rasti delcev intermetalne faze. V prispevku predstavljeni rezultati kažejo, da je rast delcev kontrolirana z volumno difuzijo cirkonija in da velja zveza r^3-t pri vseh raziskanih temperaturah.

Ključne besede: hitro strjevanje, Ostwaldovo zorenje, zlitina Cu-Zr

The rapid solidification of the alloy is characterized by a refinement of the scale of segregation and grain size or by a significant increase in solubility. Atomized powders and rapidly solidified ribbons are in further proceeding mostly subjected to high temperature treatments (sintering, extrusion etc.). Consequently it is clear that the stability of the microstructure and coarsening resistance of the strengthening particles are of great importance. In researching the high temperature microstructure stability of the rapidly solidified Cu-Zr alloy, the kinetic and activation energy of the growth of dispersed intermetallic particles were determined. The results presented in this paper show that particles coarsen by bulk diffusion controlled with the diffusivity of zirconium and r^3-t relationship was obtained at all temperatures of the experiment.

Key words: rapid solidification, Ostwald ripening, Cu-Zr alloy

1 Uvod

Pri izdelavi materialov z dobro električno in toplotno prevodnostjo ter visoko trdnostjo ima visokotemperaturna stabilnost hitro strjenih trakov močan vpliv na dosežene končne lastnosti. Te so odvisne predvsem od spreminjanja mikrostrukture in od rasti dispergiranih delcev sekundarne faze pri nadaljnji visokotemperaturni termomehanski obdelavi (sintranje, ekstruzija itd.). Zato je poznavanje in razumevanje kinetike rasti teh delcev bistvenega pomena pri razvoju takšnih materialov.

Rast ali t. i. Ostwald-ovo zorenje pomeni proces, kjer povprečna velikost delcev sekundarne faze narašča s časom pri navidezno konstantnem volumnem deležu te faze¹. Gonilna sila za ta proces je zmanjšanje proste energije sistema zaradi zmanjšanja skupne notranje mejne površine in s tem zmanjšanja celotne površinske energije. Najpočasnejši delni proces, ki v teh primerih kontrolira rast, je difuzija atomov topljenca po volumnu osnovne kovine-matrice (prenos atomov na mejni površini delec/matica kontrolira proces rasti le v redkih specifičnih primerih). Pri tem pa je kinetika procesa odvisna od načina difuzije atomov topljenca med delci oziroma od transportnega mehanizma. Najpogosteje prevladuje volumna difuzija, pogosto pa tudi difuzija po mejah zrn ali pa difuzija po napakah v kristalni mreži (dislokacije)². Zmanjšanje velikosti zrn in povečanje gostote na-

pak v kristalni mreži pri hitrem strjevanju povečuje vpliv difuzije po mejah zrn in vzdolž dislokacij. V zlitinskih sistemih z majhno ali celo zanemarljivo topnostjo legirnega elementa pa se s hitrim strjevanjem zmanjša tudi stopnja izcejanja in doseže enakomernejša porazdelitev delcev sekundarne faze po volumnu zrn, s tem pa se znova poveča vpliv volumnske difuzije. Zato je tip transportnega mehanizma, ki prevladuje v hitro strjenih materialih, močno odvisen od izhodne hitro strjene mikrostrukture.

Med zelo obetavne izločevalno utrjevalne zlitine, pri katerih lahko s hitrim strjevanjem močno povečamo prenasičenost topljenca v trdni raztopini, spada tudi zlitina Cu-Zr³⁻⁵. Ta zlitina je zanimiva tudi zaradi zelo majhne ravnotežne topnosti cirkonija v bakru, saj lahko zato po staranju dosežemo ob izboljšanju trdnosti zelo dobro električno prevodnost. Hitro strjena mikrostruktura zlitine Cu-Zr je v odvisnosti od koncentracije cirkonija v zlitini in hitrosti strjevanja sestavljena iz prenasičene trdne raztopine in drobne disperzije delcev intermetalne spojine Cu₅Zr⁶. Ob dejstvu, da ima cirkonij v bakru relativno majhno difuzivnost, pa v literaturi nismo našli natančnejših podatkov o visokotemperaturni stabilnosti delcev intermetalne spojine Cu₅Zr v hitro strjeni zlitini.

V prispevku predstavljamo rezultate raziskave visokotemperaturne stabilnosti mikrostrukture hitro strjenih trakov zlitine Cu-0,7 at.% Zr. Raziskali smo vpliv izhodne hitro strjene mikrostrukture na rast delcev intermetalne spojine ter določili kinetiko rasti in prevladujoč transportni mehanizem.

¹ Dr. Ivan ANŽEL, dipl. inž.
Fakulteta za strojništvo
2000 Maribor, Smetanova 17

2 Eksperimentalno delo

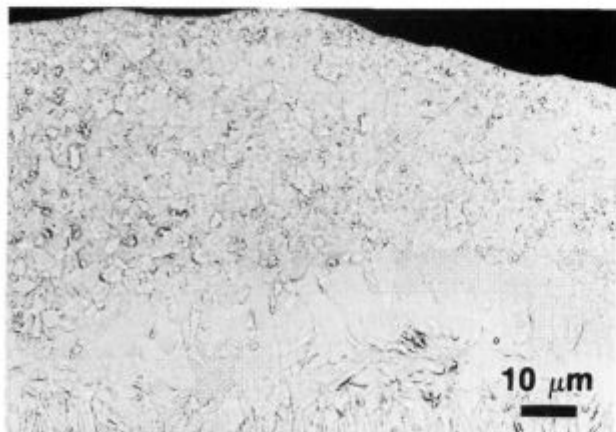
V raziskavah smo uporabili zlitino Cu-0,7 at.% Zr. Hitro strjene trakove debeline 60-90 μm in širine 2,5-3,5 mm smo izdelali na laboratorijski napravi Melt Spinner M-10. Podrobnejši opis izdelave trakov je podan v literaturi⁶.

Vzorce trakov dolžine ~4 cm smo izotermno žarili v cevni peči v zaščitni argonovi atmosferi različno dolgo pri temperaturah 873, 973, 1073 in 1173 K. Temperaturo v ogrevnem prostoru peči, ki je nihala maksimalno ± 3 K, smo uravnavali s termoelementi Ni-NiCr. Trakove smo po končanem žarjenju gasili v vodi.

Mikrostrukturne raziskave hitro strjenih in izotermno žarjenih trakov smo opravili na presevnem elektronskem mikroskopu (TEM) Jeol-JEM 200B, vrstičnem elektronskem mikroskopu (SEM) Jeol-JSM 840A, ter mikroanalizatorju EDS, Link Analytical AN 1000. Za določitev velikosti delcev smo uporabili programski paket Digiscan/FDC, ki omogoča kvantitativno analizo mikrostrukture na elektronskem mikroskopu.

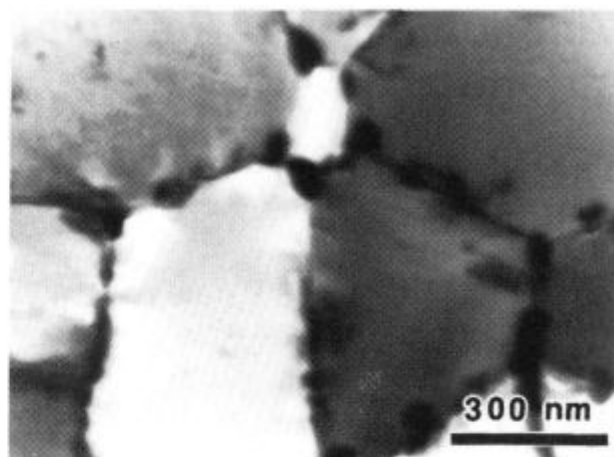
3 Rezultati

S hitrim strjevanjem smo pri zlitini Cu-Zr preprečili nastanek grobih delcev intermetalne spojine in dosegli drobnozrnato mikrostrukturo po celotnem preseku. Mikrostruktura je v prečnem prerezu iz cone transkristalnih zrn, ki se širi od spodnje proste površine proti zgornji, in cone globularnih zrn ob zgornji prosti površini (slika 1). Zrna so na spodnjem robu velika od 0,4 do 1,0 μm in dosežejo pri nadaljnji rasti povprečno velikost nekaj mikrometrov. V spodnjem, začetnem delu prečnega prereza so kristalna zrna brez delcev intermetalne spojine. Manjše število delcev, bogatih s cirkonijem in velikih od 20 do 50 nm, se nahaja na mejah zrn, kar potrjujejo tudi raziskave s presevnim elektronskim mikroskopom (slika 2). V globularni coni pa se nahajajo delci intermetalne



Slika 1: Hitro strjena mikrostruktura zlitine Cu-0,7 at.% Zr v prečnem prerezu

Figure 1: Rapidly solidified microstructure of Cu-0,7 at.% Zr alloy in vertical cross-section



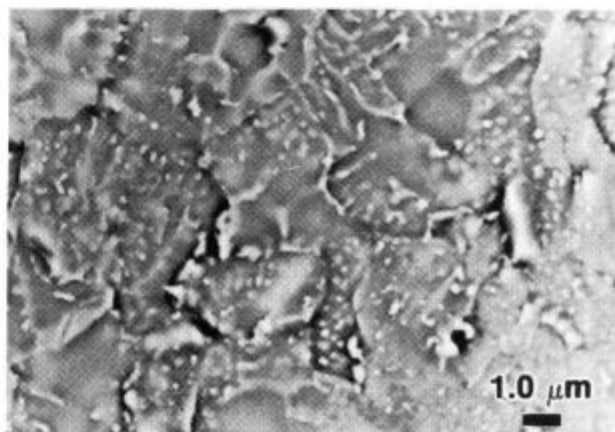
Slika 2: Mikrostruktura na spodnji strani hitro strjenega traku (TEM)
Figure 2: Microstructure at the wheel side of the ribbon. (TEM)

spojine, tako na mejah zrn kot tudi v notranjosti (slika 3).

Opazovanja mikrostrukture po žarjenju so pokazala, da so rastle delci na mejah zrn hitreje kot tisti v notranjosti. Analizirani delci so bili skozi celoten proces rasti dokaj sferični (slika 4), zato smo velikost delcev določili z meritvijo t. i. glavnega radija⁷. Pri vsaki meritvi pri določenem času in temperaturi žarjenja smo analizirali povprečno 200 delcev. Rezultat posameznih meritev je podan s površinskim deležem, ki ga zavzemajo v mikrostrukturi delci določene velikosti. Na sliki 5 sta prikazana histograma takšne porazdelitve za enourno in peturno žarjenje pri temperaturi 973 K. Za izračun povprečnega premera delcev smo uporabili enačbo⁸:

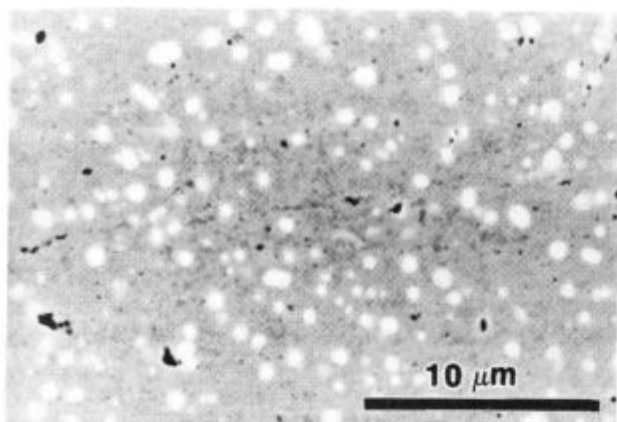
$$\bar{d} = \frac{\sum d_i N_i A_i}{\sum N_i A_i} \quad (1)$$

kjer je \bar{d} povprečni premer delcev, d_i premer i-tega delca, A_i površina i-tega delca in N_i število delcev takšne velikosti.



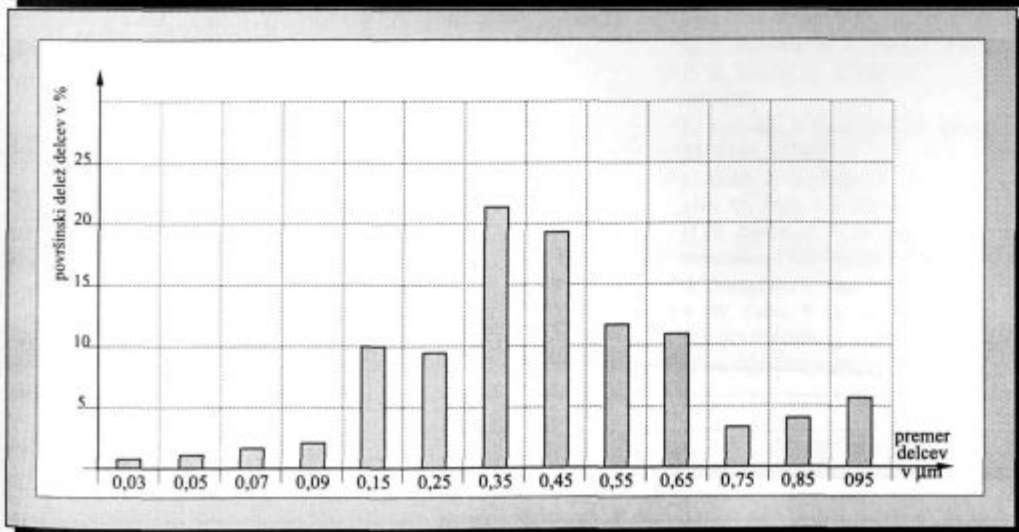
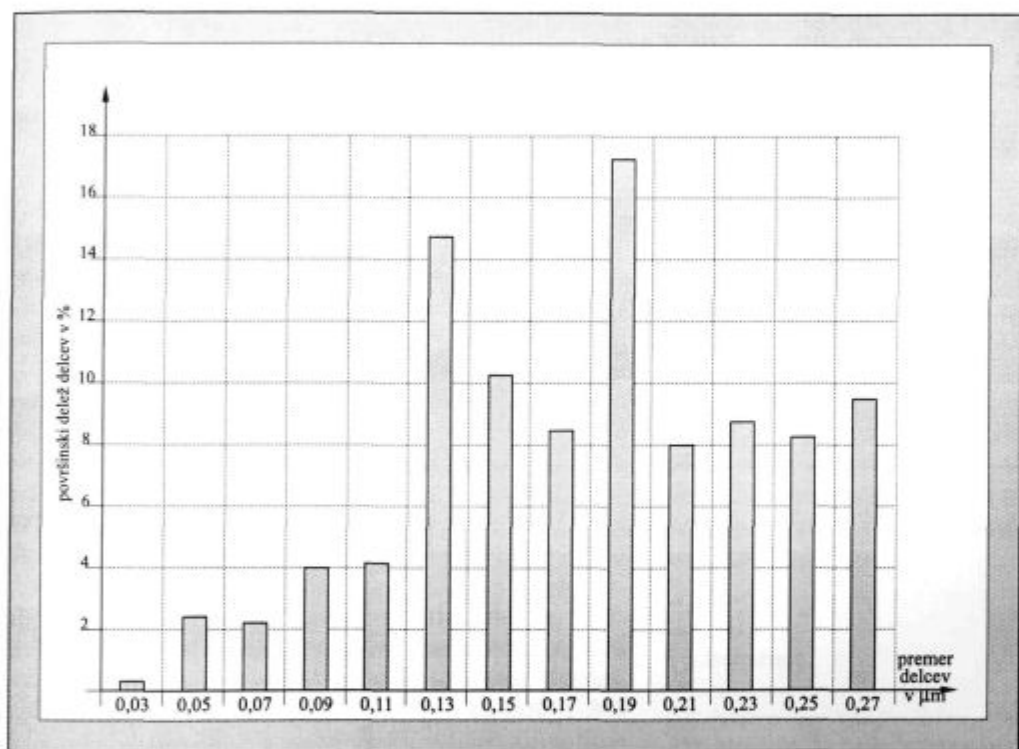
Slika 3: Zrna v globularni coni (SEM)

Figure 3: Grains in the globular zone (SEM)



Slika 4: Oblika in porazdelitev delcev po 10 urnem žarjenju na temperaturi 973 K (SEM-BEI)

Figure 4: The morphology and size distribution of particles after annealing for 10 hours at 973 K (SEM-BEI)



Slika 5: Površinski deleži delcev različnih velikosti po 1 urnem (a) in po 5 urnem (b) žarjenju zlitine Cu-Zr na 973 K

Figure 5: The areal fraction of particles of different size after annealing for 1 hour (a) and 5 hours (b) at 973 K

4 Diskusija

Proces Ostwaldovega zorenja, ki je kontroliran z difuzijo topljenca, lahko v splošnem opišemo z enačbo⁹:

$$r^2 \frac{dr}{dt} = \frac{\gamma V_m C^{\infty}}{4\pi R T} D \frac{\alpha F_{(r)}}{r^2} \quad (2)$$

kjer je r radij delca, t čas, γ površinska energija delca, V_m molarni volumen, D difuzivnost, C^{∞} koncentracija topljenca v trdni raztopini v ravnatežju z delcem, ki ima ravno mejno površino, R plinska konstanta, T temperatura, α numerična konstanta, odvisna od volumskega deleža delcev intermetalne spojine, in $F_{(r)}$ transportni parameter, ki podaja dejansko difuzijsko pot atomov topljenca. Pri majhnem volumskem deležu delcev ima parameter α majhen vpliv na rast in ga lahko zanemarimo. Nasprotno pa je parameter $F_{(r)}$ pomemben, saj določa prevladujoč transportni sistem oziroma potenco n , s katero narašča radij delcev v odvisnosti od časa (r^n-t). Za volumsko difuzijo je $F_{(r)} = 4\pi r^2$, za difuzijo po mejah zrn je $F_{(r)} = 2\pi r\delta$, kjer je δ širina meje in za difuzijo vzdolž dislokacij je $F_{(r)} = Nq$, kjer je N povprečno število dislokacij, ki se dotikajo delcev in q površina, ki pripada tem dislokacijam. Prevladujoč transportni mehanizem je odvisen od velikosti produkta $D \cdot F_{(r)}$. Če velja, da je $4\pi r^2 D_{vol} \gg NqD_{disl}$, prevladuje volumska difuzija, s približevanjem obeh vrednosti pa narašča dejanski vpliv difuzije vzdolž dislokacij.

Z opazovanjem na presevnem elektronskem mikroskopu smo za izbrano hitro strjeno zlitino ugotovili povprečno gostoto dislokacij in povprečen začetni radij delcev. Ob upoštevanju, da je aktivacijska energija za difuzijo vzdolž dislokacij za približno 50% nižja od one za volumsko difuzijo¹⁰ smo primerjali vrednosti produktov $D \cdot F_{(r)}$ za oba mehanizma difuzije. Čeprav smo za vrednosti N_i vzeli celotno število dislokacij, in ne le tistih, ki se dotikajo delcev, je bila izračunana vrednost produkta $D \cdot F_{(r)}$ za difuzijo vzdolž dislokacij bistveno nižja od vrednosti za volumsko difuzijo. To kaže, da lahko pri rasti delcev Cu_3Zr pri žarjenju hitro strjene zlitine Cu-Zr difuzijo vzdolž dislokacij zanemarimo.

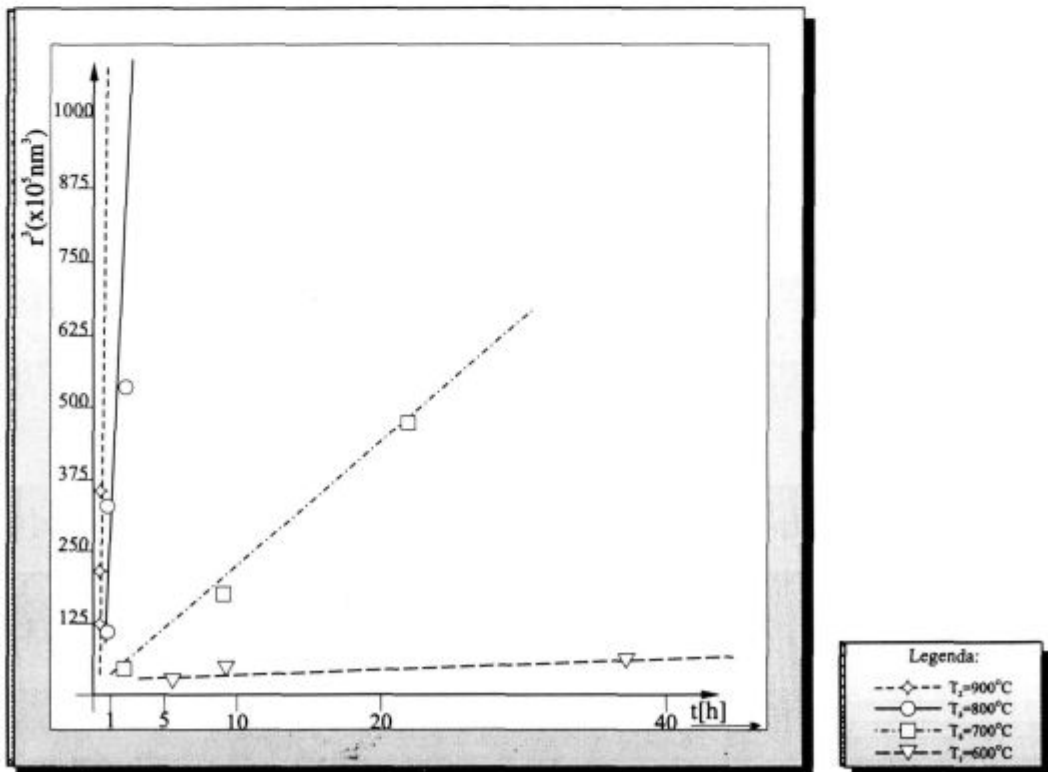
Za primere, ko je rast delcev sekundarne faze kontrolirana z volumsko difuzijo ali pa z difuzijo vzdolž mej zrn, pa lahko enačbo (2) zapišemo tudi v nekoliko spremenjeni obliki:

$$r^n = r_0^n + L_n t \quad (3)$$

kjer je r_0 začetni radij delcev, L_n pa hitrostna konstanta podana z izrazom¹⁰:

$$L_n = P \frac{C_B^S \cdot \gamma \cdot V_m^2}{R \cdot T} D \cdot \exp(-Q/RT) \quad (4)$$

in je P brezdimenzijska konstanta, odvisna od mehanizma rasti delcev in volumskega deleža delcev intermetalne spojine, C_B^S ravnatežna topnost legirnega elementa v zlitini in Q aktivacijska energija za difuzijo.



Slika 6: Povprečne velikosti delcev (r^3) v odvisnosti od časa pri različnih temperaturah žarjenja
Figure 6: Particle size (r^3) as function of time at various temperatures

V hitro strjenih trakovih zlitine Cu-Zr se je velikost delcev spreminjala po preseku traku (rezultati), povprečen začetni radij delcev pa je bil 40 nm. Eksponent n v enačbi (3) je funkcija transportnega mehanizma oziroma vrste difuzije in je pri volumski difuziji enak vrednosti 3, pri difuziji po mejah zrn pa ima vrednost 4¹¹.

Če je volumska difuzija cirkonija tisti proces, ki uravnava rast delcev intermetalne spojine Cu₅Zr, veljajo za izračunane povprečne radije delcev diagrami r^3-t . Iz diagrama na **sliki 6** je razvidno, da je bila ob tej predpostavki ($n=3$) pri vseh temperaturah linearna odvisnost. To kaže, da je v hitro strjeni zlitini Cu-Zr z drobno porazdeljenimi delci intermetalne spojine po volumnu zrn, volumska difuzija cirkonija prevladujoč transportni mehanizem in tisti najpočasnejši proces, ki uravnava kinetiko rasti delcev.

Če privzamemo, da je sprememba parametrov γ , V_m in C_B^S s temperaturo zanemarljivo majhna, lahko enačbo (4) preuredimo v obliko:

$$\ln(L_n \cdot T) = \ln Z - \frac{Q}{RT} \quad (5)$$

kjer je konstanta Z enaka:

$$Z = \frac{P}{R} C_B^S \cdot \gamma \cdot V_m \cdot D_n \quad (6)$$

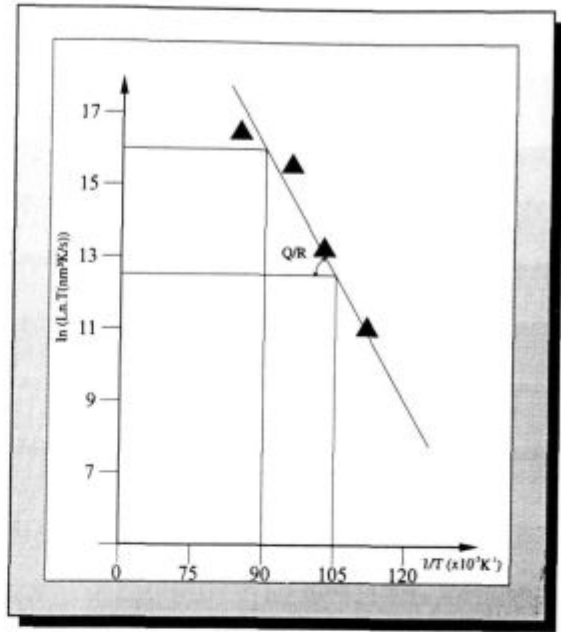
Enačba (5) omogoča, da iz znane vrednosti L_n pri različnih temperaturah določimo aktivacijsko energijo rasti (Q). Iz diagrama na **sliki 6** smo določili za vsako temperaturo hitrostno konstanto rasti delcev (L_n) in s tako dobljenimi vrednostmi narisali diagram $\ln(L_n T) - 1/T$ (**slika 7**). Naklon dobljene premice pomeni aktivacijsko energijo obravnavanega procesa rasti oziroma (v prvem približku) aktivacijsko energijo za volumsko difuzijo cirkonija v bakru. Če primerjamo dobljeno vrednost (194 kJ/mol) z vrednostmi aktivacijskih energij za volumsko difuzijo nekaterih drugih elementov v bakru (Al-165 kJ/mol, Si-167 kJ/mol, Cr-195 kJ/mol, Y-200 kJ/mol)¹² ugotovimo, da ima cirkonij veliko aktivacijsko energijo za difuzijo, ki se približuje vrednostim v bakru netopnih elementov (Cr, Y).

5 Sklepi

Raziskave visokotemperaturne stabilnosti mikrostrukture hitro strjene zlitine Cu-Zr so pokazale, da je potek procesa rasti delcev intermetalne spojine Cu₅Zr odvisen od izhodne, hitro strjene mikrostrukture.

Pri omenjeni zlitini lahko s hitrim strjevanjem močno zmanjšamo mikrosegregiranost in dosežemo drobno disperzijo delcev intermetalne spojine po celotnem volumnu. Takšno stanje zlitine omogoča, da je pri visokotemperaturnem žarjenju rast delcev kontrolirana z volumsko difuzijo legirnega elementa.

Iz eksperimentalnih rezultatov dobljena aktivacijska energija za rast delcev (194 kJ/mol) pomeni v prvem



Slika 7: Izračun aktivacijske energije procesa rasti delcev intermetalne spojine v hitro strjeni zlitini Cu-Zr

Figure 7: Determination of the activation energy of coarsening for the intermetallic particles

približku kar aktivacijsko energijo za volumsko difuzijo cirkonija v bakru.

Odstopanja od idealne kinetike rasti so v mejah eksperimentalnih napak, delno pa so posledica dejstva, da v realnosti transport atomov ne poteka samo z volumsko difuzijo, ampak tudi po mejah zrn in po napakah v kristalni mreži.

6 Literatura

- ¹ C. Wagner: *Zeitschrift für Elektrochemie*, 65, 1961, 7/8, 581-591
- ² Th. Heumann: *Diffusion in Metallen*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1992
- ³ M. J. Tenwick, H. A. Davies: *Mat. Sci. & Eng.*, A98, 1988, 543-546
- ⁴ D. G. Morris, M. A. Morris, J. C. Joyce: *Mat. Sci. & Eng.*, A158, 1992, 111-117
- ⁵ L. Arberg, V. Backmark, N. Backström, J. Lange, *Mat. Sci. & Eng.*, 83, 1986, 115-121
- ⁶ I. Anžel, A. Križman, L. Kosec, B. Šuštaršič, *Kovine zlitine tehnologije*, 29, 1995, 1/2, 57-61
- ⁷ H. E. Exner, H. P. Hougardy, *Quantitative image analysis of microstructures*; DGM Informationsgesellschaft, Oberursel 1988
- ⁸ A. Barbacki, W. Frackowiak, *Z. Metallkde.*, 79, 1988, 6, 410-412
- ⁹ R. W. Cahn, P. Haasen, (eds.), *Physical Metallurgy*, North-Holland Physics Publishing, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo, 1992
- ¹⁰ N. A. Gjostein, v *Diffusion*, ASM Metals Park, OH, 1974
- ¹¹ S. C. Yang, G. T. Higgins, P. Nash, *Mat. Sci. & Techn.*, 8, 1992
- ¹² E. A. Brandes, G. B. Brook, (eds.), *Smithells Metals Reference Handbook*, Butterworth-Heinemann Ltd, London, 1992