

Sinteza in analiza hitro strjenih trakov iz bakrovih zlitin

Synthesis and analysis of rapidly solidified copper alloys ribbons

M. ŠULER¹, M. BIZJAK¹, L. KOSEC¹, B. KOSEC¹, A. C. KNEISSL², I. ANŽEL³

¹Naravoslovnotehniška fakulteta, Univerza v Ljubljani, Aškerčeva 12, Ljubljana, Slovenija;

E-mail: marko.suler@gmail.com, milan.bizjak@ntf.uni-lj.si,
ladislav.kosec@ntf.uni-lj.si, borut.kose@ntf.uni-lj.si

²Montanuniversitat Leoben, Franz-Josef Straße 18, Leoben, Austria

E-mail: kneissl@unileoben.ac.at

³Fakulteta za strojništvo, Univerza v Mariboru, Smetanova 17, Maribor, Slovenija

E-mail: ivan.anzel@uni-mb.si

Received: October 11, 2006 Accepted: October 20, 2006

Izveček: Po postopku hitrega strjevanja na vrtečem se kolutu smo izdelali binarne bakrove zlitine z do 4,41 mas% železa in ternerne zlitine, ki so poleg železa vsebovale še do 0,014 mas% ogljika. V vseh hitro strjenih zlitinah smo dosegli veliko prenasíčenje trdne raztopine. Trakove hitro strjenih zlitin smo analizirali z metodami optiène in vrstíène elektronske mikroskopije, s katerimi smo ugotovili mikrostrukturne značilnosti po debelini trakov po hitrem strjevanju in mikrostrukturne spremembe po toplotni obdelavi, ki so bile odvisne predvsem od koncentracije zlitinskih elementov in debeline trakov. Z rentgensko strukturno analizo in transmisíjsko elektronsko mikroskopijo smo ugotovili spremembe mrežnih parametrov osnovnih celic kristalne mreže bakra po hitrem strjevanju v odvisnosti od koncentracije dodanih elementov. Razpad prenasíčenih trdnih raztopin med toplotno obdelavo smo spremljali s sprotnimi meritvami elektriène upornosti. Ugotovili smo zelo velik vpliv ogljika na kinetiko razpada prenasíčenih trdnih raztopin.

Abstract: In the present work, the synthesis of rapidly solidified ribbons of copper alloys is presented. Binary copper alloys, with a maximum iron content of 4.41 mass.% and similar alloys with a maximum copper content of 0.014 mass.% were produced by rapid-solidification on a rotating wheel (melt-spinning). In both groups of alloys, highly supersaturated solid solutions were achieved. Rapidly quenched ribbons were examined both prior to and after heat treatment using optical and scanning electron microscopy in order to determine microstructural characteristics along the thickness of the ribbons. Thickness of the ribbons and the concentration of alloyed elements had the highest effect on microstructural changes after heat treatment. Analysis by X-ray diffraction and transmission electron microscopy were carried out to evaluate the resulting crystallography and changes in the face centered cubic cell which were controlled by the concentration of the alloyed elements. To evaluate the decomposition of supersaturated solid solutions during heat treatment, which is controlled mostly by the concentration of copper in the alloy, in-situ electric resistivity measurements were also carried out.

Ključne besede: bakrove zlitine, hitro strjevanje, razpad prenasíčenih trdnih raztopin, mrežni parameter

Key words: copper alloys, rapid solidification, decomposition of supersaturated solid solutions, lattice parameter

UVOD

Hitro strjene zlitine je moč izdelati po različnih postopkih, med katerimi sta danes v industriji najbolj uveljavljena postopka izdelave prahov z razprševanjem taline in izdelave tankih trakov s hitrim strjevanjem na vrtečem se kolutu.

Postopki hitrega strjevanja so omogočili večjo topnost zlitinskih elementov v trdnih raztopinah, kar je še posebej pomembno pri izdelavi zlitin z elementi, ki imajo v ravnotežnem stanju majhno topnost v trdnem^[1,2]. Po hitrem strjevanju nastala mikrostruktura je nestabilna in prehaja med toplotno obdelavo v bolj stabilno^[3,4]. Na prečnem prerezu trakov hitro strjenih zlitin so področja značilne mikrostrukture, kar se kaže predvsem v velikosti in obliki kristalnih zrn^[5,6]. Delo zajema sintezo in karakterizacijo hitro strjenih zlitin bakra in železa ter hitro strjenih zlitin bakra, železa in ogljika.

Maksimalna topnost železa v trdnem bakru je le 4,1 mas.% pri temperaturi 1096 °C, ki pa se s temperaturo hitro zmanjšuje in je zanemarljivo majhna oziroma blizu 0 že pri 600°C. Pri počasnem ohlajanju zlitin bakra z železom so v mikrostrukturi izločki faz bogatih z železom že pri zlitini z najmanj železa, s hitrim strjevanjem pa je možno doseči prenasočene trdne raztopine pri sobni temperaturi tudi pri zlitinah, v katerih vsebnost železa celo presega maksimalno topnost pri 1096 °C (4,1 mas.% Fe). Maksimalna topnost ogljika v bakru je le 0,008 mas.% pri 1100°C in se s temperaturo še hitreje zmanjšuje^[7].

Kljub zanemarljivo majhni topnosti železa in ogljika v trdnem bakru smo s hitrim

strjevanjem zadržali v bakrovi matici velik del obeh zlitinskih elementov.

Na sliki 1 je prikazana naprava (melt spinner), s katero smo odlili trakove hitro strjenih zlitin z bakrenim bobnom, tuljavo in talilnim loncem^[8]. Pri karakterizaciji zlitin smo uporabili naslednje preiskovalne: svetlobna (OLYMPUS BX61) in vrstična elektronska mikroskopija (JEOL JSM – 5610), simultana termična analiza (NETZSCH STA 449), rentgenska strukturna analiza (Philips PW 3710, Cu_{K α}), transmisijska elektronska mikroskopija (JEM 2000 FX) in sprotne meritve električne upornosti (IRT) med toplotno obdelavo.



Slika 1. Naprava za izdelavo hitro strjenih trakov na vrtečem se valju

Figure 1. Melt spinning device

EKSPERIMENTALNO DELO IN ANALIZA REZULTATOV

Kemične sestave ter oznake posameznih hitro strjenih zlitin so v tabeli 1.

Na sliki 2 so mikrostrukture počasi ohlajenih zlitin oziroma vložkov, katere smo nato po postopku hitrega strjevanja odlili v trakove. Kristalna zrna so relativno velika in se manjšajo s koncentracijo zlitinskih elementov (pri zlitinah B in D s 4 oziroma 4,5 mas. % dodatka so bistveno manjša kot pri zlitinah A in C s 3 mas. % dodatka).

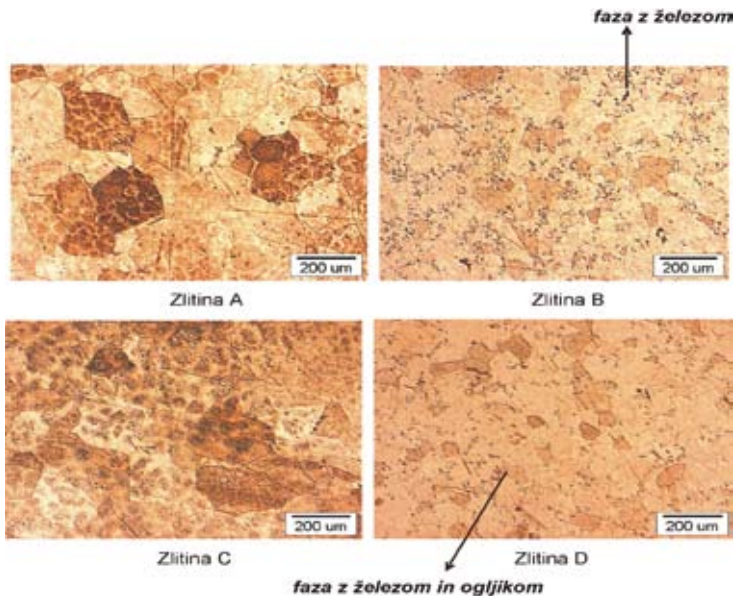
Prečni prerezi trakov hitro strjenih zlitin kažejo značilno spremembo mikrostrukture po prerezu. Iz ukrivljenosti kristalnih zrn lahko določimo v kateri smeri je potekalo strjevanje (slika 3).

Kontaktna površina traku je na spodnjem delu slik. Ob kontaktni površini traku so mestoma drobna kristalna zrna, ki nato prehajajo v groba transkristalna zrna s pasovno podstrukturo. So pa tudi mesta, kjer rastejo velika transkristalna zrna že kar od kontaktne površine traku, kar ne sledi teoriji, ki opisuje kinetiko hitrega strjevanja. Pri

Tabela 1. Kemična sestava zlitin

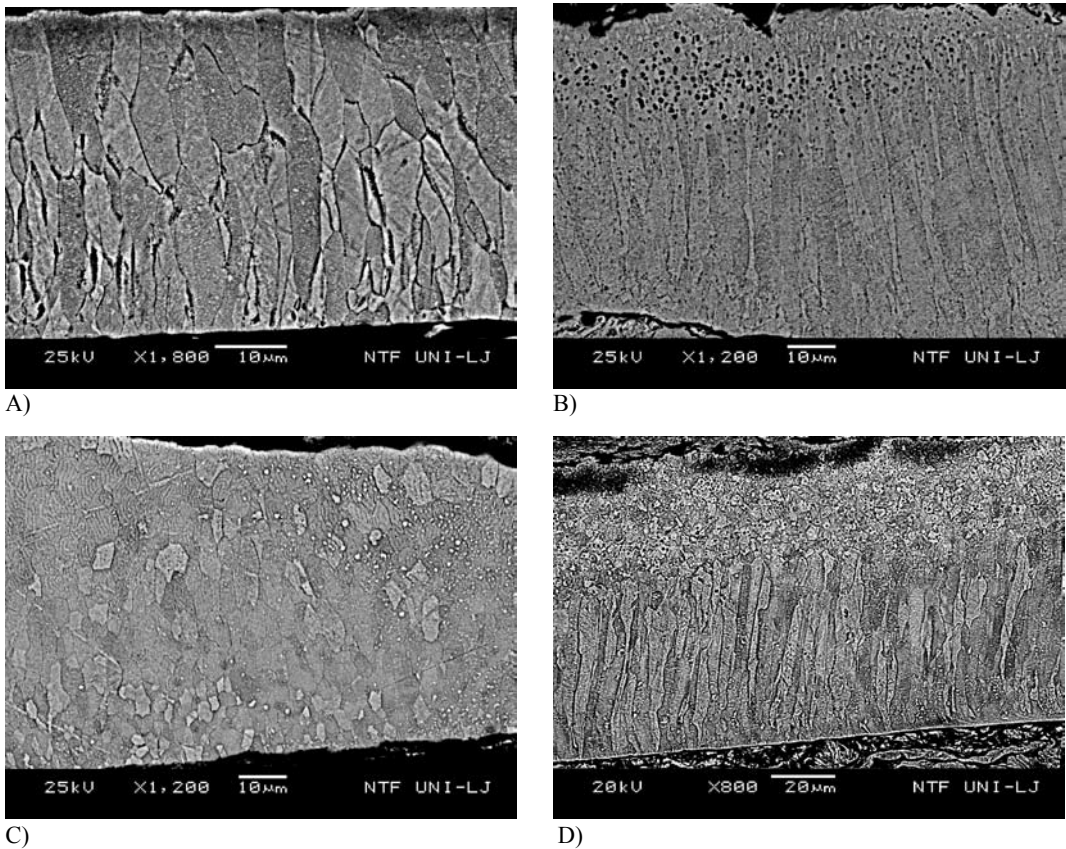
Table 1. Chemical composition of the alloys

Zlitina	Fe[mass.%]	Cu[mass.%]	C[mass.%]	S[mass.%]
A	3,00	96,986		0,014
B	4,41	95,576		0,014
C	2,99	96,984	0,012	0,014
D	3,92	96,052	0,014	0,014



Slika 2. Mikrostruktura klasično odlitih zlitin

Figure 2. Microstructure of classically casted alloys



Slika 3. Mikrostruktura na prečnih prerezih trakov hitro strjenih zlitin
Figure 3. Microstructure on crosssections of rapidly solidified ribbons

opazovanju mikrostrukture na prosti površini hitro strjenega traku lahko na posameznih zrnih opazimo tudi podstrukturo v obliki pasov oziroma trakov^[9,10].

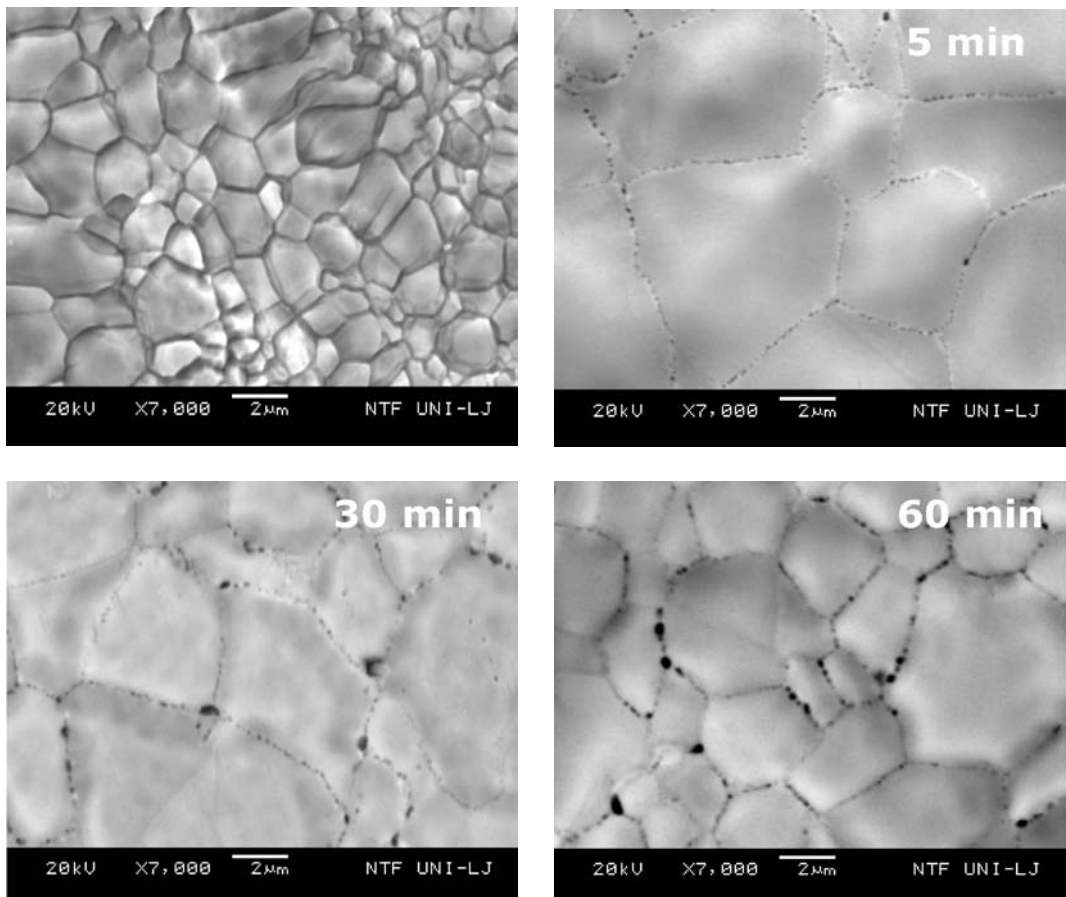
Na nivoju opazovanja pri povečavi približno 10000x z vrstičnim elektronskim mikroskopom je mikrostruktura homogena. Trakove vseh hitro strjenih zlitin smo žarili na temperaturi 715 °C po 5, 10, 15, 30 in 60 minut. Da bi videli, koliko železa se izloči iz trdne raztopine po eno urnem žarjenju smo pri vseh zlitinah s pomočjo EDS izmerili kvantitativno kemično sestavo v točkah v

sredini kristalnih zrn tako v hitro strjenih, kot eno uro žarjenih zlitinah. Spremembe koncentracije železa znotraj kristalnih zrn med izotermnim žarjenjem posameznih trakov hitro strjenih zlitin po eni uri so prikazane v tabeli 2, spremembe mikrostrukture po posameznih časih žarjenja pa na sliki 4.

Ker s pomočjo diferenčne scanning kalorimetrije (DSC) nismo zaznali razpada prenasičenih trdnih raztopin oziroma transformacij, ki bi se eventualno pojavile že pri nižjih temperaturah, smo se odločili še za metodo sprotnega merjenja električne

Tabela 2. Sprememba koncentracije železa znotraj kristalnih zrn po enournem žarjenju na 715°C
Table 2. Changes of iron concentration within the crystal grains after annealing for one hour at 715°C

ZLITINA	Sprememba koncentracije železa [mas. %]
A	0,16
B	1,17
C	0,27
D	1,08



Slika 4. Sprememba mikrostrukture med izotermnim žarjenjem na temperaturi 715°C
Figure 4. Microstructural changes during isothermal annealing at 715°C

Tabela 3. Temperaturni in časovni intervali razpada prenasičenih trdnih raztopin v preiskovanih zlitinah
Table 3. Temperature and time intervals of decomposition of supersaturated solid solutions in investigated alloys

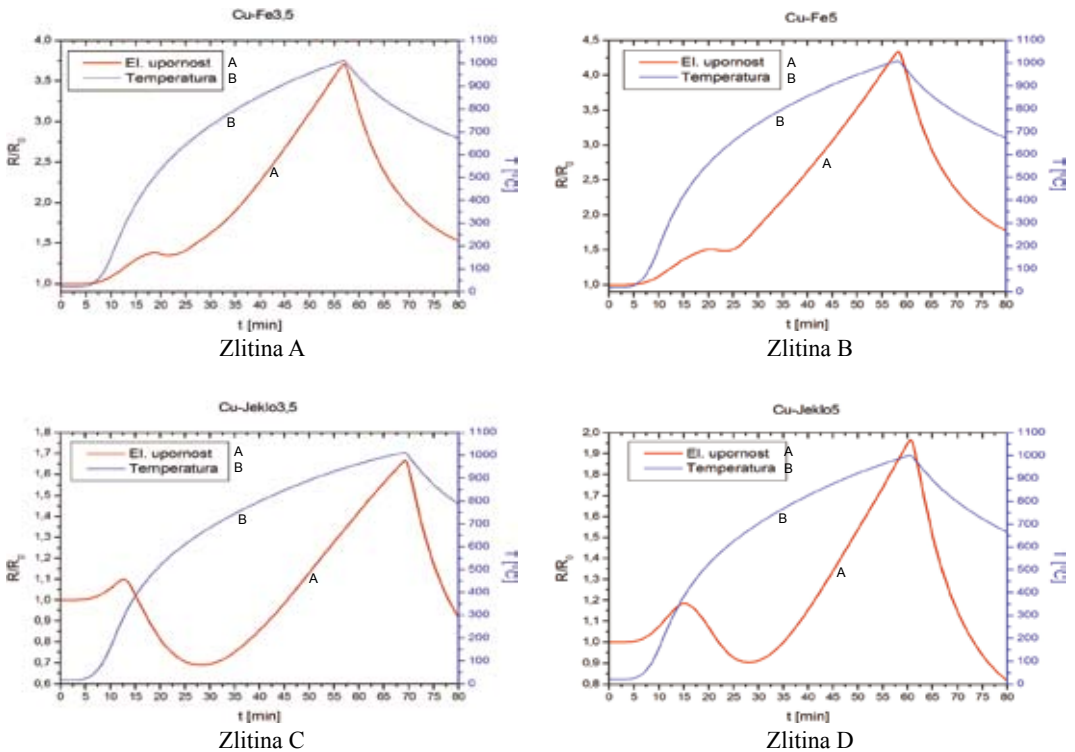
Zlitina	A	B	C	D
Temperaturni interval transformacije [°C]	500°C do 563°C $\Delta T=63^\circ\text{C}$	564°C do 629°C $\Delta T=65^\circ\text{C}$	388,5°C do 660°C $\Delta T=271,5^\circ\text{C}$	379°C do 675,5°C $\Delta T=296,5^\circ\text{C}$
Trajanje transformacije [min]	2,65	3,1	12,9	15,4
Relativna sprememba upornosti med transformacijo	-0,04	-0,05	-0,41	-0,28
Relativna sprememba upornosti med celotnim časom segrevanja (25-1020°C)	3,71	4,35	1,66	1,96

upornosti (IRT) med počasnim segrevanjem, kar se je izkazalo za bolj učinkovito metodo za ugotavljanja temperaturnih in časovnih intervalov razpada prenasičenih trdnih raztopin pri posameznih zlitinah^[11,12,13].

Na sliki 5 so rezultati sprotne meritve spremembe električne upornosti med segrevanjem trakov hitro strjenih zlitin. Za vsako izmed v okviru prispevka analizirano zlitino lahko iz diagramov zveznih meritev električne upornosti direktno izmerimo čas poteka transformacij in določimo temperaturo, pri katerih se transformacije začnejo oziroma končajo. Temperaturni in časovni intervali transformacij posameznih zlitin so v tabeli 3^[10,13].

Transformacije se pri zlitinah bakra z železom in ogljikom (C in D) začnejo pri nižjih temperaturah in tudi temperatura konca transformacije je pri teh zlitinah

opazno višja. Temperaturni intervali in časi trajanja transformacij pri zlitinah z ogljikom so opazno daljši kot pri binarnih zlitinah bakra in železa. V temperaturnem intervalu transformacij se električna upornost trakov hitro strjenih zlitin s temperaturo zmanjšuje. Ta pojav je veliko bolj izrazit pri zlitinah z ogljikom, saj je med samo transformacijo, kljub povečevanju temperature relativni padec upornosti kar 0,41 pri zlitini C oziroma 0,28 pri zlitini D. Relativna sprememba upornosti oziroma njeno zmanjšanje med samo transformacijo pri zlitinah brez ogljika ni tako velika. Ker je bila relativna sprememba upornosti med samimi transformacijami pri zlitinah z železom in ogljikom tako izrazita, smo sprva pričakovali tudi izrazito odstopanje pri koncu segrevanja, to je pri temperaturi 1020 °C. Vendar je tu prišlo do velike spremembe relativne upornosti ravno pri zlitinah brez ogljika. Tabela 3 pove, da je končni porast relativne spremembe upornosti



Slika 5. Rezultati zveznih meritev električne upornosti posameznih hitro strjenih zlitin
Figure 5. In-situ electric resistivity measurements results

pri zlitinah brez ogljika za več kot dvakrat večji kot pri zlitinah z ogljikom.

Z rentgensko strukturno analizo nismo zaznali precipitativ v zlitinah CuFe (B) in CuFe (D), saj dobljeni spektri ustrezajo čistemu bakru, kar je posledica premajhnega volumskega deleža precipitativ v trakovih hitro strjenih zlitin B in D. Opazili pa smo zamik vrhov k manjšim kotom z večjim prenasitčenjem (slika 6). S tem se spremeni tudi velikost kristalne rešetke bakra, kar je prikazano v tabeli 4. Opazili smo tudi, da hitrost strjevanja nima bistvenega vpliva na mrežni parameter rešetke, saj je razlika v velikosti osnovne celice hitro strjenega čistega bakra in žarjenega čistega bakra neznatna.

Pri 20000-kratni povečavi smo s pomočjo TEM znotraj kristalnih zrn v zlitini B na mestih, kjer smo doslej govorili še o homogeni trdni raztopini, že zasledili precipitate velikosti nekaj deset nanometrov, kjer so le-ti vidni kot drobno dispergirane temne pikice.

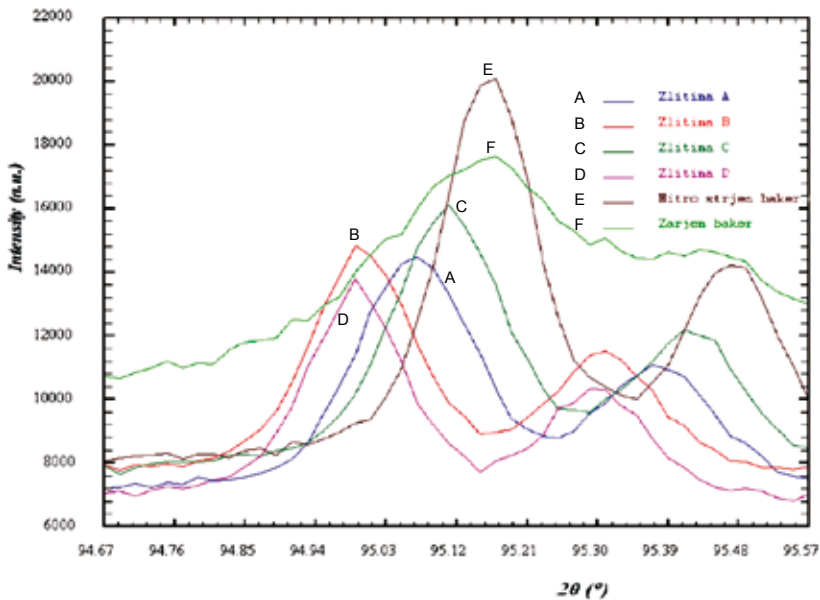
Pri še večjih povečavah smo opazili, da se znotraj bakrene matice pojavljajo v bistvu precipitati dveh velikostnih redov; večji so veliki 20-30 nm, med tem ko merijo manjši v premeru le nekaj nanometrov. Precipitati so sicer sferičnih oblik, vendar se pri velikih povečavah opazi okrog njih napetostno polje, ki je posledica neujemanja kristalne rešetke precipitata in matice, kar je na sliki vidno kot temna lisa okrog precipitativ.

Tabela 4. Sprememba mrežnega parametra pri posameznih zlitinah
Table 4. Lattice parameter changes in alloys

Zlitina	Razdalja med ravninama d[nm]		Rob osnovne celice [nm]
	(111)	(200)	
A	0,2085	0,1809	0,3612
B	0,2093	0,1813	0,3625
C	0,2085	0,1809	0,3612
D	0,2091	0,1811	0,3621
Hitro strjen baker	0,2084	0,1806	0,3611
Žarjen baker	0,20835	0,1805	0,3610

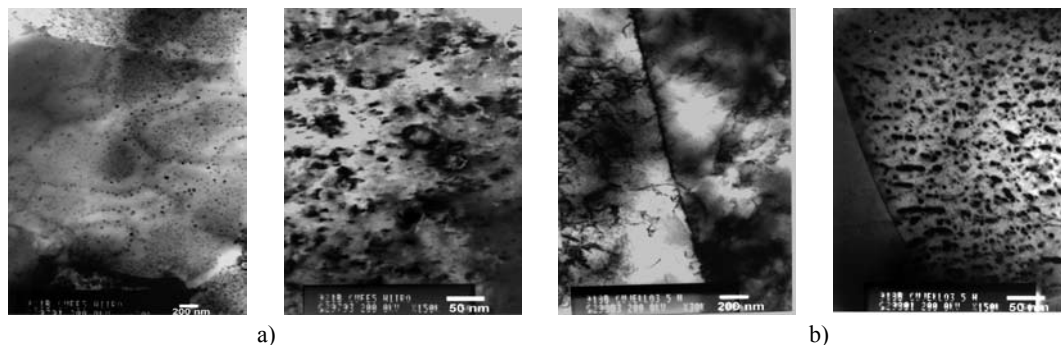
Posnetki mikrostruktur zlitin B in C s TEM so prikazani na sliki 7. V zlitini C je zelo velika gostota dislokacij, ki se kažejo kot drobne in ukrivljene temne črtice. Precipitati

znotraj bakrene matice so bili pri zlitini C izredno drobni (veliki le nekaj nanometrov), tako da smo jih v mikrostrukturi opazili šele pri povečavah nad 100000-krat.



Slika 6. Rentgenska strukturalna analiza zlitin A, B, C in D ter hitro strjenega in žarjenega tehnično čistega bakra

Figure 6. X-ray diffraction analysis results of A, B, C, D alloys, rapidly solidified and annealed technical copper



Slika 7. Mikrostruktura zlitin B (a) in C (b), TEM
Figure 7. Microstructure of alloy B (a) and alloy C (b), TEM

S pomočjo uklona elektronov v TEM smo dobili uklonske slike, ki so osnova za določitev kristalne strukture in mrežnih parametrov faz oziroma sestavin mikrostrukture. Izmerjene razdalje med ravninami v osnovni celici bakra so se povsem ujemale z rezultati, ki smo jih dobili z rentgensko strukturno analizo. Za precipitate, katerih rentgenska strukturna analiza ni zaznala, smo ugotovili, da imajo prav tako kot baker kubično ploskovno centrirano kristalno mrežo in da meri rob osnovne celice te kristalne mreže 0,41 nm. Izmerjeni kristalografski parametri precipitativ so podobni železovem oksidu FeO, vendar je verjetnost železovega oksida v zlitini majhna.

SKLEPI

Mikrostruktura na prečnih prerezih trakov hitro strjenih zlitin je ob kontaktni površini z bakrenim kolutom iz drobnih kristalnih zrn, katerim sledi v notranjost traku cona transkristalnih zrn, ki segajo vse do proste površine.

V mikrostrukturi zlitin ob prosti površini je tako imenovana pasovna podstruktura.

RMZ-M&G 2006, 53

Po izotermnem žarjenju na temperaturi 715 °C kristalna zrna le malo zrastejo. Rast najverjetneje preprečujejo z železom bogati precipitati na kristalnih mejah. Merjenje električne upornosti med toplotno obdelavo trakov hitro strjenih zlitin je bolj učinkovit način sledenja mikrostrukturnih sprememb od metod termične analize.

Razpad prenasičenih trdnih raztopin v zlitinah CuFeC (C, D) začne pri bistveno nižjih temperaturah in traja približno 5-krat dalj kot pri zlitinah CuFe (A, B). S povečanim prenasičenjem se spremenijo tudi parametri osnovne celice bakrove matice. Hitro strjena zlitina CuFeC (C) ne predstavlja enofazne, homogene trdne raztopine. Znotraj kristalnih zrn trdne raztopine so drobno dispergirani delci nanometerske velikosti. To smo ugotovili s preiskavo z analitsko TEM.

V hitro strjenih zlitinah se pogosto pojavijo sestavine, katerih kemična sestava je različna od poznanih ravnotežnih in tudi neravnotežnih faz oziroma spojin, ki so že kristalografsko identificirane, zato tudi delcev, ki so po kristalni strukturi podobni FeO, ne moremo pripisati tej spojini brez dodatnih preverjanj.

CONCLUSIONS

Synthesis and analysis of rapidly solidified copper alloys ribbons

Microstructure on cross sections of rapidly solidified ribbons is made of undersized crystal grains at contact surface, which pass over in large transcrystal grains toward free surface.

At free surface of rapidly solidified ribbons a banded substructure can be detected. After isothermal annealing at 715°C the growth of crystal grains is minimal. Their growth is blocked by small precipitates on grain boundaries.

In-situ electric resistance measurements during heat treatment is more accurate method for detecting micro structural changes than methods of thermal analysis.

Decomposition of solid solutions in CuFeC (C, D) alloys starts at lower temperatures and last approximately five times longer as in CuFe (A, B) alloys. With super saturation the lattice parameters also changes. Rapidly solidified alloy C does not represent a homogeneous solid solution. This fact was determined by TEM analysis.

In rapidly solidified alloys often appear constituents with chemical composition different as already known equilibrium and non equilibrium phases that are crystallographically identified.

LITERATURA

- [1] M. BIZJAK: Temperaturna obstojnost hitro strjenih večkomponentnih aluminijevih zlitin, Doktorska disertacija, Univerza v Ljubljani, 1999.
- [2] L. A. JACOBSON, J. MCKITTRICK: Rapid solidification processing, *Materials Science and Engineering*, 98, 1988, 1-12.
- [3] W. KURZ, R. TRIVERDI: Rapid solidification processing and microstructure formation, *Material Science and Engineering*, A179/A180, 1994, 46-51
- [4] H. JONES: The critical concentration for formation of segregation-free solid by solute trapping during rapid solidification from the melt; *Materials Letters*, vol. 6, No. 5, 1987
- [5] I. ANŽEL: Notranja oksidacija hitro strjenih bakrovih zlitin, Doktorska disertacija, Univerza v Ljubljani, 1996
- [6] J. W. MARTIN, R. D. DOHERTY AND B. CANTOR: *Stability of microstructure in metallic systems*, 2nd edition, Cambridge University Press, 1997.
- [7] ALLOY PHASE DIAGRAMS, ASM INTERNATIONAL HANDBOOK, Vol. 3, Materials Park, Ohio, 1992.
- [8] B. KOSEC: Naprava za hitro strjevanje kovinskih zlitin, *Eurotech*, 5, 2004, 32-33.
- [9] W. KURZ, R. Triverdi: Solidification microstructures: Recent developments and future directions; *Acta Metall. Mater.*, vol. 38, No. 1, 1-17, 1990
- [10] M. ŠULER: Sinteza hitro strjenih trakov bakrovih zlitin, Diplomsko delo, Univerza v Ljubljani, 2005.
- [11] G. LOJEN, I. ANŽEL, A. C. KNEISSL, A. KRIŽMAN, U. UNTERWEGER, B. KOSEC, M. BIZJAK: Microstructure of Rapid Solidified Cu-Al-Ni Shape Memory Alloy Ribbons, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 162, No. 15, pp. 220-229, 2005.
- [12] L. A. DOBRZANSKI: *Technical and Economical Issues of Materials selection*, Silesian Technical University, Gliwice, 1997.
- [13] M. ŠULER, L. KOSEC, I. ANŽEL, M. BIZJAK, B. KOSEC, A. C. KNEISSL, J. A. AMANGUAL: Synthesis of Rapidly Solidified Ribbons of Copper Alloys, *Metalurgija*, Vol. 45, No. 3, 230, 2006.