

# Disperzijsko utrjanje hitro strjene zlitine Cu - Zr

## Dispersion Strengthening of Rapidly Solidified Cu - Zr Alloy

I. Anžel<sup>1</sup>, Fakulteta za strojništvo, Maribor

L. Kosec, NTF Ljubljana

A. Križman, Fakulteta za strojništvo, Maribor

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-01-22

Z oksidnimi delci disperzijsko utrjene bakrove zlitine se odlikujejo s kombinacijo dobre električne in toplotne prevodnosti, izboljšanimi mehanskimi lastnostmi in povečano stabilnostjo mikrostrukture pri povišanih temperaturah. Te zlitine so danes največkrat izdelane s postopkom notranje oksidacije binarnih zlitin Cu - Al z maksimalno 1,5 at.% Al, kar daje od 1 - 3 vol.% zelo finih disperzoidov  $Al_2O_3$ . Koagulacija delcev  $Al_2O_3$  pri visokih temperaturah in velik vpliv mejne površine med matico in oksidnimi delci na njihovo sposobnost, da pri povišani temperaturi zavirajo gibanje dislokacij, narekujejo iskanje novih, primernejših delcev za disperzijsko utrjanje bakra. V prispevku predstavljamo rezultate raziskav, s katerimi smo ugotavljali možnost doseganja drobne disperzije oksidov  $ZrO_2$  v bakrovi matici z notranjo oksidacijo hitro strjenih trakov zlitine Cu - Zr.

*Ključne besede:* disperzijsko utrjanje, hitro strjevanje, notranja oksidacija, zlitina Cu - Zr, mikrostruktura

*With oxide dispersion - strengthened copper alloys have a combination of high electrical and thermal conductivity, good mechanical properties and stability of microstructure at higher temperature. These alloys are commercially produced by internal oxidation of Cu - Al alloys with less than 1,5 at.% Al, yielding 1 - 3 vol.% of very fine  $Al_2O_3$  dispersoids. Dispersoid coarsening at higher temperature and great influence of the dispersoid - matrix interface on the efficiency with which the second phase inhibits dislocation motion, dictate to identify new, more effective dispersoids for copper matrices. The results presented in this paper show the feasibility of the rapid solidification - internal oxidation approach to produce fine dispersion of zirconium oxide ( $ZrO_2$ ) in copper matrix.*

*Key words:* dispersion strengthening, rapid solidification, internal oxidation, Cu - Zr alloy, microstructure

### 1 Uvod

#### 1.1 Izbira delcev za disperzijsko utrjanje

Dobre mehanske lastnosti in stabilnost mikrostrukture pri visokih temperaturah so pri disperzijsko utrjenih materialih odvisne predvsem od lastnosti dispergiranih delcev. Za disperzijsko utrjanje (DU) kovin se uporabljajo predvsem oksidi, nitridi, karbidi, boridi in intermetalne spojine. Izbira delcev je v večini primerov izkustvena in odvisna predvsem od osnove - kovine, ki jo želimo disperzijsko utrjati, ter od postopka izdelave<sup>1,2,3</sup>. Z intenzivnim razvojem teh materialov so se v zadnjem času izoblikovala merila, ki omogočajo lažjo oceno primernosti delcev posamezne spojine za disperzijsko utrjanje. Kadar je baker osnovna kovina, ki jo želimo disperzijsko utrjati, so glavna - odločujoča naslednja merila<sup>4</sup>:

- dosežena visokotemperaturna termodinamična stabilnost DU zlitine
- dosežena električna in toplotna prevodnost DU zlitine
- mehanske lastnosti DU zlitine pri visokih temperaturah
- odpornost disperzoidov na rast pri visokih temperaturah.

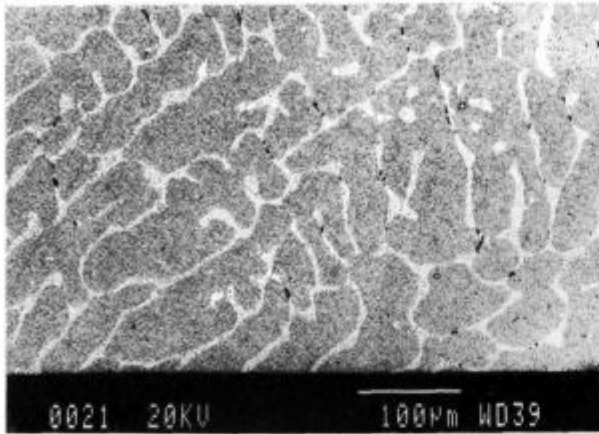
Med potencialne kandidate za disperzijsko utrjanje bakra spada tudi cirkonijev oksid  $ZrO_2$ . Ta spojina ima

kristalno strukturo fluorida (C1), kjer kationi zasedajo mrežna mesta pl. c. kocke, anioni pa se nahajajo v tetraederskih prostorih kationske mreže oziroma tvorijo preprosto kubično anionsko podmrežo. Pri takšni kristalni strukturi imamo relativno veliko neskladnost kristalnih mrež oksida in bakrove matice, kar omogoča močnejše vpetje dislokacijskega segmenta na delec pri visokih temperaturah in s tem večje utrjanje<sup>5,6</sup>. Cirkonijevi oksidni delci omogočajo zato večje sprostitve napestnega polja dislokacijskih segmentov kot aluminijev in berilijev oksid (trenutno najpogosteje uporabljena za disperzijsko utrjanje bakra) in so s stališča mejne površine primernejši za disperzijsko utrjanje bakra. Obenem je oksid tega elementa, katerega atomski radij je velik v primerjavi z atomskim radijem bakra (cirkonij ima zelo majhno difuzivnost in topnost v osnovni kovini;  $C_{max} = 0,105$  at.% pri  $972^\circ C$ ), pri visokih temperaturah geometrijsko stabilnejši od aluminijevega in berilijevega oksida.

#### 1.2 Predstavitev problema

Zaradi zelo majhne topnosti cirkonija v bakru se pri klasičnem postopku izdelave zlitine z litjem tvorijo grobi delci intermetalne faze v meddendritnem prostoru (slika 1). Pri notranji oksidaciji zlitine s takšno mikrostrukture pa zaradi direktne oksidacije intermetalne faze ni mogoče dobiti drobne disperzije oksidnih delcev tega elementa. Da bi s procesom notranje oksidacije dosegli drobno dispergirano oksidnih delcev, morajo biti atomi legirnega elementa raztopljeni v kristalni mreži osnovne

<sup>1</sup> Dr. Ivan ANŽEL, dipl.inž.met  
Fakulteta za strojništvo  
2000 Maribor, Smetanova 17



Slika 1: Lita mikrostruktura zlitine Cu-0.7at.%Zr  
Figure 1: As-cast structure of Cu-0.7at.%Zr alloy

kovine oziroma nastali oksid se mora izločiti iz trdne raztopine.

### 1.3 Ideja rešitve

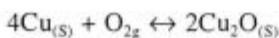
Problem smo poskušali rešiti s hitrim strjevanjem, s katerim lahko močno zmanjšamo mikrosegregacije in dosežemo drobno disperzijo delcev intermetalne faze, ali pa dobimo celo prenasičeno trdno raztopino legirnega elementa v osnovni kovini<sup>7</sup>.

Takšno stanje zlitine pa daje možnosti, da nastane z notranjo oksidacijo drobna disperzija oksida netopnega elementa, vendar v primeru, ko je možno s hitro oksidacijo preprečiti nastanek grobih intermetalnih faz. Zato so potrebne tanke lamele zlitine, ki omogočajo hiter prenos kisika po vsem volumnu.

## 2 Opis poskusov

Hitro strjene trakove smo izdelali na laboratorijski napravi Melt Spinner M-10. 350-gramske zatehte izbranih zlitin (Cu-0.35 at.% Zr, Cu-0.7 at.% Zr in Cu-1.4 at.% Zr) smo indukcijsko stalili v grafitnem talilnem loncu z notranjim premerom 48 mm in pravokotno izlivno odprtino dimenzije 3 x 0,8 mm v argonovi atmosferi. S kontroliranim nadtlakom argona 0,2 do 0,3 bara 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 60 do 90 µm in širine 2,5 do 3,5 mm.

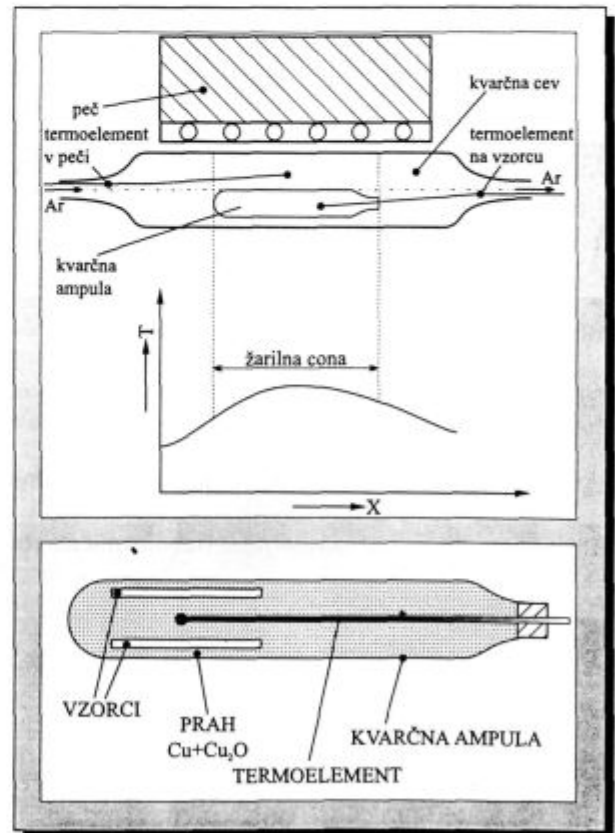
Iz hitro strjenih trakov zlitin smo izrezali krajše vzorce dolžine = 4 cm. Trakove smo na površini mehansko spolirali in jih nato očistili v ultrazvoku. Pripravljene vzorce trakov smo vstavili v ampulo iz kremenovega stekla in jih obdali z mešanico prahu Cu + Cu<sub>2</sub>O v masnem razmerju 1:1 (slika 2). Tako je bil v ampuli ustvarjen ravnotežni tlak kisika za reakcijo:



Na ta način preprečimo zunanjo oksidacijo osnovne kovine in dosežemo na površini trakov maksimalno topnost kisika pri vseh temperaturah notranje oksidacije. S tem je definiran tudi parcialni tlak kisika ( $p_{\text{O}_2}$ ), pri katerem je potekal proces notranje oksidacije pri izbranih temperaturah.

Poskuse notranje oksidacije smo opravili v cevni peči (slika 2), 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 regulirali s termoelementi Ni-NiCr. Prav tako smo s termoelementi iste vrste merili tudi temperaturo direktno na površini vzorcev. Proces notranje oksidacije smo izvajali pri temperaturah 600°C, 700°C, 800°C in 900°C, za različne čase žarjenja.

Mikrostrukturne raziskave hitro strjenih in notranje oksidiranih trakov smo opravili na vrstičnem elektronskem mikroskopu Jeol-JSM 840 A in na 200 kV transmisijskem elektronskem mikroskopu Jeol-JEM 200 B, opremljenim z energijsko disperzijskim mikroanalizatorjem Link Analytical AN 1000.



Slika 2: Shematičen prikaz cevne peči (a) in ampule z vzorci trakov (b)

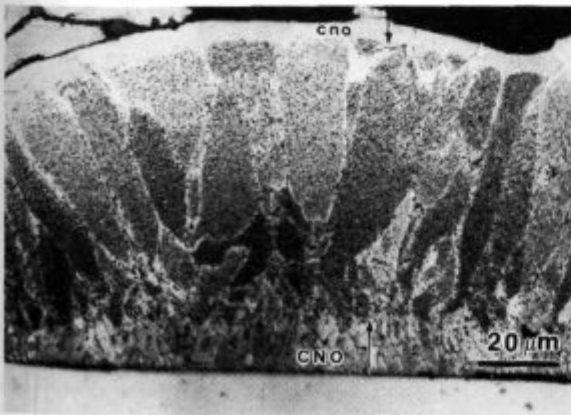
Figure 2: Schematic representation of tube furnace (a) and quartz tube with samples of rapidly solidified ribbons (b)

### 3 Rezultati in diskusija

S hitrim strjevanjem smo pri izbranih zlitinah močno zmanjšali izceje in dosegli pri vseh sestavah v večini prečnega prereza enakomerno razporeditev drobnih delcev intermetalne spojine s povprečno velikostjo pod 100 nm. Kemijsko sestavo intermetalne spojine smo analizirali z energijsko disperzijskim spektrometrom. Dosežene koncentracije cirkonija se gibljejo med 17 in 20 mas.%, kar ustreza (ob upoštevanju natančnosti analize z EDS-om) sestavi  $\text{Cu}_5\text{Zr}$ . To je tudi v skladu z rezultati novejših raziskav<sup>8</sup>, ki navajajo to intermetalno spojino kot najverjetnejšo fazo, ki se pojavi pri hitrem strjevanju zlitine Cu-Zr.

Pri notranji oksidaciji dvofaznih zlitin reagira kisik, ki se raztaplja v površinski plasti in difundira v notranjost zlitine, najprej z raztopljenimi atomi manj žlahtne legirne komponente, in tvori oksid, ki se izloči iz trdne raztopine. V nadaljevanju procesa se oksidirajo tudi delci sekundarne faze (intermetalna spojina ...), če velja, da je oksid legirnega elementa termodinamsko bolj stabilen kot sekundarna faza. Ker je pri zlitini Cu-Zr intermetalna spojina  $\text{Cu}_5\text{Zr}$  termodinamsko manj stabilna kot  $\text{ZrO}_2$ <sup>9</sup>, smo takšen potek procesa pričakovali tudi pri notranji oksidaciji hitro strjenih trakov.

Rezultati raziskave so pokazali, da je tako potekal proces le pri nižjih temperaturah. Na 600°C in 700°C je potekal proces z direktno oksidacijo delcev intermetalne spojine  $\text{Cu}_5\text{Zr}$ . Z difrakcijo elektronov na večjih oksidnih delcih smo pri opazovanju na TEM ugotovili, da nastane pri tem kubični cirkonijev oksid  $\text{ZrO}_2$ . Na čelu notranje oksidacije (NO) so se oksidirali delci le v površinski plasti, nadaljnja oksidacija teh delcev pa je potekala v coni notranje oksidacije (CNO). Zaradi spreminjanja mikrostrukture pred čelom NO (Ostwaldovo zorenje delcev intermetalne spojine) so postajali oksidni delci v notranjosti prečnega prereza vse bolj grobi, veliki več 100 nm. Izhodna hitro strjena mikrostruktura je namreč metastabilna (delno prenasočena trdna raztopina z drobno

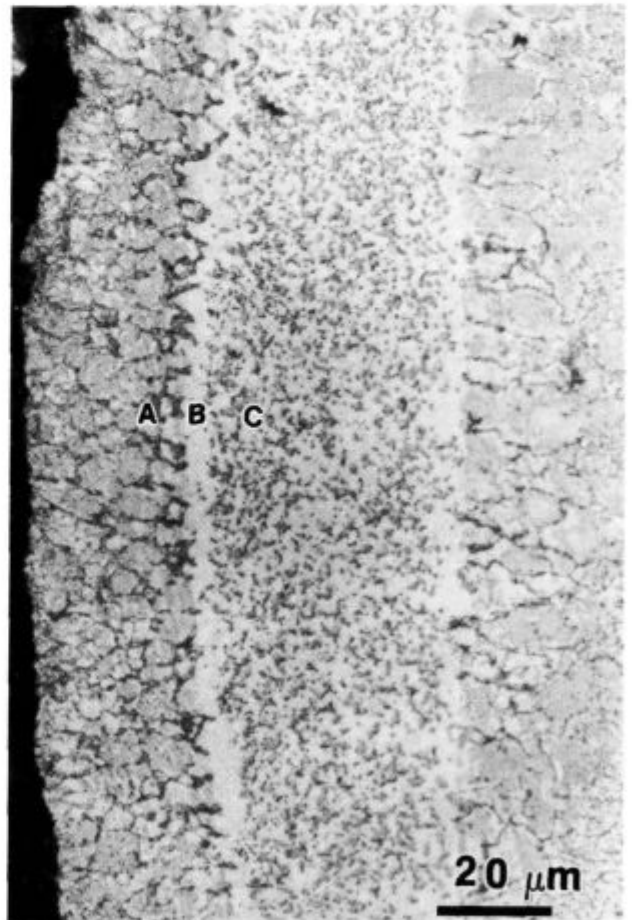


Slika 3: Delno notranje oksidiran trak na 600°C (zlitina Cu-0.35 at.% Zr, prečni prerez)

Figure 3: Partially internal oxidized ribbons at 600°C (Cu-0.35 at.% Zr alloy, transverse cross-section)

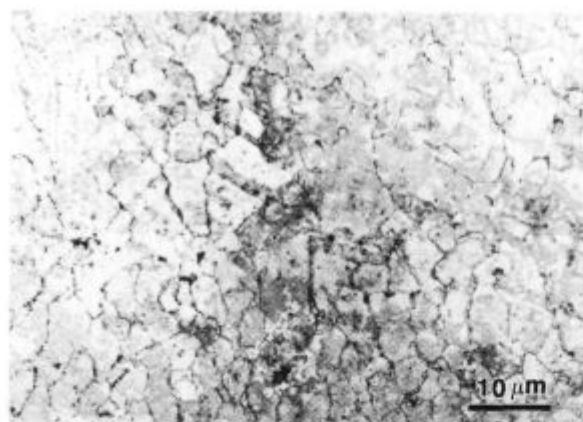
disperzijo delcev sekundarne faze) in pri visokih temperaturah, pri katerih poteka notranja oksidacija, prehaja v termodinamsko stabilnejše stanje. To spreminjanje mikrostrukture vpliva na potek oziroma mehanizem in kinetiko notranje oksidacije. Rečemo lahko, da poteka proces notranje oksidacije dinamično, saj številni procesi, ki potekajo v neoksidiranem delu mikrostrukture (razpad prenasočene trdne raztopine, rast delcev sekundarne faze), spreminjajo razmere na čelu NO in tako vplivajo na potek procesa.

Različna mikrostruktura na spodnji in zgornji strani hitro strjenega traku v prečnem prerezu<sup>10</sup> (prenasočena trdna raztopina na spodnji strani traku in drobna disperzija delcev intermetalne spojine  $\text{Cu}_5\text{Zr}$  na zgornji strani traku) je vplivala na hitrost rasti cone notranje oksidacije. Tako imamo v začetni fazi notranje oksidacije pri temperaturah 600°C in 700°C večjo hitrost rasti na spodnji strani trakov, kjer je zaradi povečane koncentracije cirkonija v trdni raztopini pri notranji oksidaciji dosežen topnostni produkt oksida  $\text{ZrO}_2$  pri manjši koncentraciji kisika kot na zgornji strani (slika 3).



Slika 4: Mikrostruktura delno notranje oksidiranega vzorca traku zlitine Cu-1.4 at.% Zr, ( $T_{\text{NO}} = 900^\circ\text{C}$ , prečni prerez); A-cona notranje oksidacije, B-enofazna difuzijska cona, C-neoksidiran del mikrostrukture

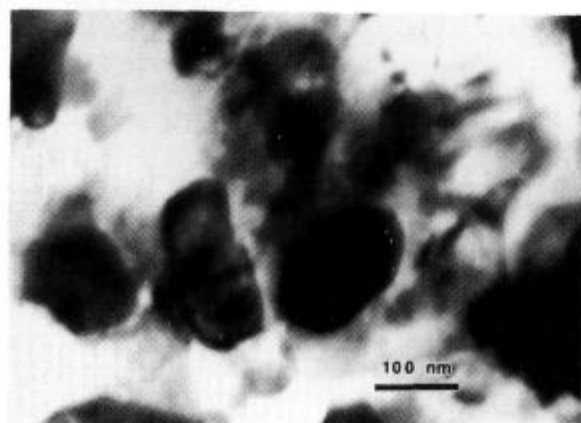
Figure 4: Microstructure of Cu-1.4 at.% Zr alloy after partial internal oxidation at 900°C (transverse cross-section); A-internal oxidation zone, B-monophase diffusion zone, C-unoxidized zone



**Slika 5:** Mikrostruktura popolno notranje oksidirane traku zlitine Cu-1.4 at.% Zr; (prečni prerez,  $T_{NO} = 900^{\circ}C$ )  
**Figure 5:** Microstructure in transverse cross-section of Cu-1.4 at.% Zr alloy, after complete internal oxidation at  $900^{\circ}C$

Pri višjih temperaturah ( $800^{\circ}C$  in  $900^{\circ}C$ ) pa se mehanizem notranje oksidacije spremeni. Proces je potekal z raztapljanjem delcev intermetalne spojine  $Cu_5Zr$  pred cono notranje oksidacije (**slika 4**). Ker se pri notranji oksidaciji na  $800^{\circ}C$  in  $900^{\circ}C$  tak mehanizem pojavi že v začetni fazi procesa (pri majhnih globinah CNO), izgine tudi vpliv različne hitro strjene mikrostrukture na zgornji in spodnji strani traku na potek in hitrost notranje oksidacije. Zaradi raztapljanja delcev intermetalne spojine pred CNO so nastali v mikrostrukturi notranje oksidiranih trakov zelo fini, za optično mikroskopijo nevidni oksidni delci (**slika 5**). Tako imamo v popolno notranje oksidirani mikrostrukturi po celotnem preseku v notranjosti zrn dokaj enakomerno porazdeljene oksidne delce  $ZrO_2$  s povprečno velikostjo 80 - 100 nm. Meje zrn pa so na vseh globinah obogatene z nekoliko večjimi oksidnimi delci (nekaj 100 nm). Manjši oksidni delci  $ZrO_2$  so okrogli, večji pa imajo bolj elipsoidno obliko (**slika 6**).

Sam mehanizem notranje oksidacije lahko pri hitro strjeni zlitini Cu-Zr pri visokih temperaturah, kjer poteka



**Slika 6:** TEM posnetek oksidnih delcev v bakrovi osnovi  
**Figure 6:** TEM micrograph of  $ZrO_2$  oxide particles in a copper matrix

raztapljanje delcev intermetalne spojine, opišemo z naslednjim modelom:

- Difuzija raztopljenih atomov kisika na čelo NO
- Izločanje oksida  $ZrO_2$  na čelu NO, ko je presežen topnostni produkt oksida
- Difuzija zlitinskega elementa iz notranjosti (neoksidiranega dela) na čelo NO
- Raztapljanje delcev intermetalne spojine  $Cu_5Zr$  pred CNO v področju, kjer je zaradi difuzije na čelo NO zmanjšana koncentracija zlitinskega elementa v trdni raztopini (difuzijska cona - DC).

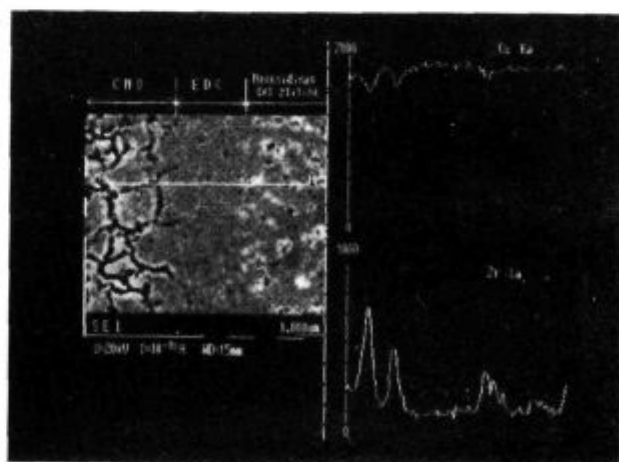
Zaradi raztapljanja delcev intermetalne spojine se je v določeni oddaljenosti od zunanje površine pojavil pred čelom NO ozek pas brez delcev, ki smo ga poimenovali enofazna difuzijska cona (EDC). To je področje, v katerem se ves zlitinski element (Zr) nahaja v trdni raztopini (v tem področju ni delcev intermetalne spojine) in skozi katerega poteka difuzija atomov cirkonija na čelo NO (**slika 7**).

Globina ( $\xi$ ), v kateri se EDC pojavi, in njena velikost sta odvisni od:

- hitrosti difuzije kisika na čelo NO
- hitrosti difuzije legirnega elementa na čelo NO
- hitrosti raztapljanja delcev intermetalne spojine
- hitrosti rasti delcev intermetalne spojine v večjih globinah pred čelom NO
- koncentracije zlitinskega elementa v zlitini.

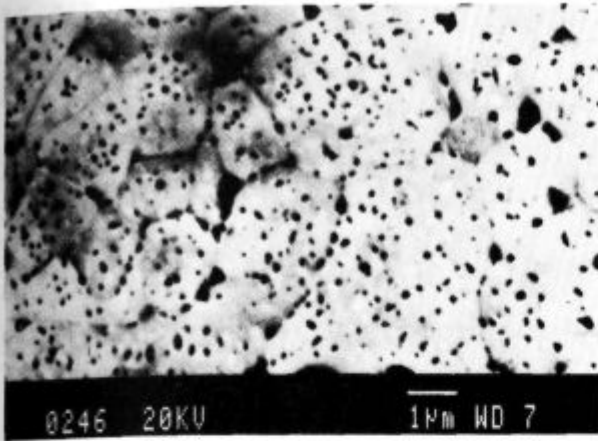
Zaradi Ostwaldovega zorenja delcev pred čelom notranje oksidacije pa se v večjih globinah CNO vsi delci intermetalne spojine niso raztopili. Preveliki delci so ostali neraztopljeni, ker se v času, ko je fronta notranje oksidacije prepotovala dolžino difuzijske cone, niso mogli popolnoma raztopiti.

Tako opazimo pri notranji oksidaciji zlitin 2 in 3 pri temperaturah  $800^{\circ}C$  in  $900^{\circ}C$  na zgornji strani trakov, kjer so pri hitrem strjevanju nastala globularna zrna z dendritnimi mikrosegregati, kljub raztapljanju in nastanku EDC, večje oksidne delce (predvsem na mejah



**Slika 7:** Potek koncentracij cirkonija in bakra v okolici fronte notranje oksidacije; (Cu-0.7 at.% Zr, EDS)

**Figure 7:** Concentration profile of zirconium and copper across internal oxidation front; (Cu-0.7 at.% Zr, EDS)



Slika 8: REM posnetek mikrostrukture notranje oksidirane traku pri 900°C; (vzdolžni prerez, slika odbitih elektronov - BEI, Cu-1.4 at.% Zr)

Figure 8: Backscattered scanning electron image of microstructure in horizontal cross-section of internal oxidized Cu-1.4 at.% Zr alloy at 900°C

zrn), ki so nastali z neposredno oksidacijo neraztopljenih delcev intermetalne spojine (slika 8). Na spodnji strani trakov pa je zelo drobna disperzija delcev intermetalne spojine, ki jo dosežemo s hitrim strjevanjem, omogočila skoraj popolno raztapljanje delcev pred čelom notranje oksidacije.

#### 4 Sklep

Raziskave notranje oksidacije v hitro strjenih zlitinah so pokazale, da je potek procesa močno odvisen od temperature, izhodne hitro strjene mikrostrukture in njenega spreminjanja pred čelom notranje oksidacije med potekom procesa.

Notranja oksidacija lahko poteka v hitro strjenih zlitinah Cu - Zr z direktno oksidacijo drobno dispergiranih delcev intermetalne spojine  $Cu_5Zr$ , ali pa z delnim oziroma popolnim raztapljanjem teh delcev pred čelom notranje oksidacije.

Na čelu notranje oksidacije se oksidirajo delci intermetalne spojine le v površinski plasti, nadaljnja oksi-

dacija teh delcev pa poteka v CNO. Pri tem se v CNO porablja kisik iz trdne raztopine, kar zniža njegov koncentracijski gradient in zmanjša dotok atomov kisika na čelo NO.

Prenasičenost zlitine nima večjega vpliva na potek notranje oksidacije, saj razpade prenasočena trdna raztopina že v začetni fazi procesa. Njen vpliv se pokaže predvsem pri nižjih temperaturah (600°C) v povečani hitrosti rasti CNO, enakomernejši porazdelitvi in manjši povprečni velikosti oksidnih delcev.

Pri notranji oksidaciji na 800°C in 900°C omogoča hitro strjena mikrostruktura z dovolj drobno dispergiranimi delci intermetalne spojine  $Cu_5Zr$  raztapljanje teh delcev pred čelom NO. Ta pojav omogoča, da se oksid legirnega elementa, ki ima zanemarljivo topnost, izloča na čelu NO iz trdne raztopine. Zaradi raztapljanja delcev intermetalne spojine se pojavi pred CNO ozek pas brez delcev ( $\approx 2-3 \mu m$ ), skozi katerega poteka difuzija legirnega elementa na čelo NO (enofazna difuzijska cona).

#### 5 Literatura

- J. R. Groza, J. C. Gibeling: Principles of particle selection for dispersion-strengthened copper; *Mat. Sci. & Eng.*, A 171, 1993, 115-125
- M. Rühle: Dispersionshärtung metallischer Werkstoffe - Teil I; *Z. Metallkde.*, 71, 1980, H 2
- H. Unckel: Entwicklung und Stand der Dispersionshärtung; *Metall.*, 35, 1981, H 7
- J. R. Groza: Heat-resistant dispersion - strengthened copper alloys; *JMEPEG*, 1, 1992, 113-121
- E. Arzt, D. S. Wilkinson: Threshold stresses for dislocation climb over hard particles: The effect of an attractive interaction; *Acta metall.*, 34, 1986, 10, 1893-1898
- E. Arzt, J. Rösler: The kinetics of dislocation climb over hard particles: Effects of an attractive particle - dislocation interaction; *Acta metall.*, 36, 1988, 4, 1053-1060
- W. Kurz, R. Trivedi: Rapid solidification processing and microstructure formation; *Mat. Sci. & Eng.*, A 179/A 180, 1994, 46-51
- L. Arnberg, U. Bäckmark, N. Bäckström, J. Lange: A new high strength, high conductivity Cu-0.5 wt.% Zr alloy, produced by rapid solidification technology; *Mater. Sci. & Eng.*, 83, 1986, 115-121
- I. Anžel, A. Križman, L. Kosec: Mikrostruktura hitro strjenih trakov zlitine Cu - Zr; *Kovine, zlitine, tehnologije*, 29, 1995, 57-61
- M. S. Nagorka, C. G. Levi, G. E. Lucas: The potential of rapid solidification in oxide dispersion strengthened copper alloy development; *Mater. Sci. & Eng.*, A142, 1991, 277-289