

Poboljšanje svojstava sinterovanih bakarnih legura termomehaničkom obradom

U ovom radu su dati rezultati ispitivanja sinterovanog bakra i legura na bazi bakra sistema Cu-Ag sa 4at.% srebra, odnosno legura sistema Cu-Au-Ni sa 2at.% Ni i 1at.% Au. Svi uzorci su podvrgnuti istoj termomehaničkoj obradi, koja je obuhvatala hladno valjanje sa različitim stepenima deformacije i izohrono i izotermalno žarenje do temperature rekristalizacije. DTA analiza je urađena na uzorcima koji su prethodno deformisani najvećim stepenom deformacije. Ovo istraživanje je pokazalo da žarenjem hladno deformisane Cu-4 at.% Ag legure dolazi do porasta mehaničkih osobina i električne provodnosti, kao posledica pojave efekta ojačavanja žarenjem.

Ključne reči: bakar, bakarne legure, ojačavanje,, električna provodnost

1. UVOD

Čisti metali uglavnom ne poseduju visoke mehaničke osobine. Nekoliko metoda, kao što su na primer: legiranje, hladna plastična deformacija, starenje i disperzno ojačavanje, često se upotrebljavaju u cilju ojačavanja bakra i bakarnih legura. Legiranje daje velike mogućnosti za povećanje mehaničkih osobina čistog bakra [1], pa su i mnogi autori [2-6] proučavali ovaj način ojačavanja najčešće kod legura bakra se Zn, Sn, Al, Mn, Ni, Si i drugim legirajućim elementima. U literaturi postoje oskudni podaci o ojačavanju bakra legiranjem sa srebrom i sa niklom i zlatom [7], pa su upravo ovi binarni i ternarni sistemi izabrani za proučavanje.

Drugi način ojačavanja, primenjen u ovom radu, je hladna plastična deformacija koja je izvršena hladnim valjanjem i daje materijalu veću čvrstoću, tvrdoću i otpornost na habanje. Hladna plastična deformacija u metalnim materijalima je značajna u pogledu ojačavanja usled umnožavanja dislokacija i njihove uzajamne interakcije što rezultira ojačavanju materijala [8].

Ubrzani razvoj elektronske industrije od bakarnih legura zahteva sve bolje i bolje mehaničke osobine. Na primer, zahteva se naprezanje na istezanje $\sigma_b > 600$ MPa, tvrdoća $HV > 180$ i električna provodnost $> 80\%$ IACS (100% IACS = $58,0M$ S/m). Očito je da se navedene osobine ne mogu postići kod bakarnih legura konvencionalnim termičkim

postupcima [9]. Međutim, poznato je da se kod čvrstih rastvora hladno deformisanih bakarnih legura, koji se žare na nižim temperaturama u odnosu na temperaturu rekristalizacije, javlja ojačavanje koje se naziva efekat ojačavanja žarenjem, a manifestuje se povećanjem tvrdoće i čvrstoće kao posledice interakcije rastvorenih atoma sa greškama u kristalnoj rešetki [10-13]. Ovaj efekat uslovljava veliki porast i granice tečenja, kao posledica kočenja dislokacija rastvorenim atomima [14, 15], mada se ne treba odbaciti ni veliki uticaj segregacije rastvorenih atoma na nagomilanim greškama [16].

U ovom radu su dati rezultati ispitivanja ojačavanja i to: legiranjem bakra sa srebrom na jednoj strani i sa niklom i zlatom na drugoj strani, zatim hladnom plastičnom deformacijom i kao treći način na račun efekta ojačavanja žarenjem. Ovi načini ojačavanja su registrovani praćenjem tvrdoće i električne provodnosti legura Cu-4 at.% Ag i Cu-2 at.% Ni-1 at.% Au.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

Čist Cu i legure Cu-4Ag i Cu-2Ni-1Au su pripremljene tehnologijom metalurgije praha. Kao polazni prah je korišćen elektrolitički bakarni prah (srednje veličine čestica $45 \mu m$, Cu $> 99.7\%$, $O_2 < 0.15\%$), prah srebra (99.9%), nikla (99.8%) i zlata (99.9%). Polazni elementarni prahovi su mešani 2h u troosnom mikseru. Otpresci od smeše elementarnih prahova 6-7mm visoki, 30mm dugački i 12mm široki su pripremljeni jednostranim presovanjem na hidrauličnoj presi pri pritisku presovanja od 300MPa (za Cu i leguru Cu-4Ag) tj. od

Adresa autora: Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, Bor, Vojske Jugoslavije 12

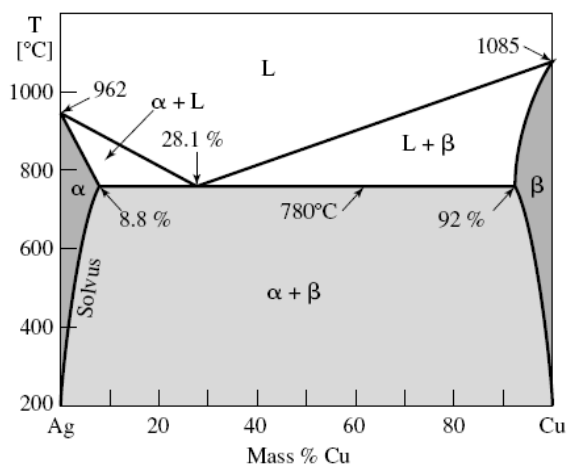
400MPa (za leguru Cu-2Ni-1Au). Sinterovanje je obavljeno u horizontalnoj cevnoj peći u atmosferi čistog vodonika na temperaturi 850°C (za leguru Cu-4Ag na 790°C) u trajanju od 1h. Posle sinterovanja uzorci su podvrgnuti završnom valjanju različitim stepenima redukcije ($\varepsilon = 20, 40$ i 60% za Cu i leguru Cu-4Ag, odnosno $\varepsilon = 25, 50, 70$ i 92.3% za leguru Cu-2Ni-1Au). DTA analiza je izvršena na leguri Cu-2Ni-1Au, koja je prethodno deformisana najvećim stepenom deformacije od 92.3% . Nakon hladne plastične deformacije pristupilo se izohronom žarenju u trajanju od 30min na temperaturama u intervalu $160-600^\circ\text{C}$. Izotermalno žarenje je obavljeno na 260°C u trajanju od 30 do 300min i to za leguru Cu-4Ag deformisanu stepenom deformacije od 60% , odnosno za leguru Cu-2Ni-1Au deformisanu stepenom deformacije od 70% . Tvrdća i električna provodnost su merene posle svake faze eksperimenta u sklopu termomehaničke obrade.

Vrednosti tvrdoće su merene na izbrušenoj površini korišćenjem Vickers metode pri opterećenju od 50N i vremenu opterećenja od 20s. Vrednosti električne provodnosti su merene korišćenjem uređaja za merenje električne provodnosti - Sigmatest.

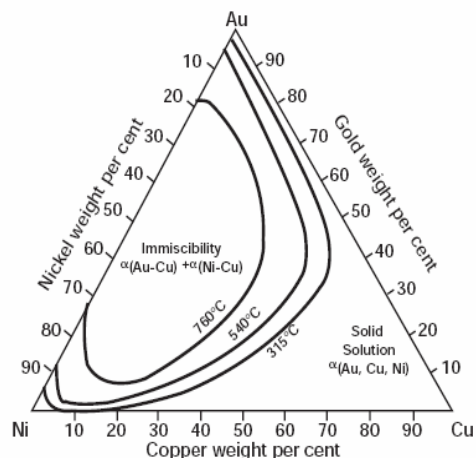
3. REZULTATI I DISKUSIJA

3. 1. Ojačavanje legiranjem

Stepen rastvorljivosti u čvrstoj fazi se može oceniti preko dijagrama stanja (sl. 1 i sl. 2) za bilo koji metalni sistem i u kombinaciji sa znanjem o veličini razlike atomskih prečnika osnovnog i legirajućeg elementa može se proceniti stepen rastvarajućeg ojačavanja.



Slika 1 - Binarni dijagram stanja sistema Ag-Cu



Slika 2 - Ternarni dijagram stanja sistema Cu-Ni-Au

Zamenom atoma matrice tj. atoma bakra atomima legirajućih elemenata (na jednoj strani atoma srebra, a na drugoj strani atoma nikla i zlata) dolazi do ojačavanja kristalne rešetke bakra, a kao posledica toga je ojačavanje čvrstog rastvora.

Tvrdoća i električna provodnost sinterovanog Cu i legura Cu-4Ag i Cu-2Ni-1Au su date u tabeli 1.

Tabela 1 - Tvrdoća i električna provodnost sinterovanih uzoraka

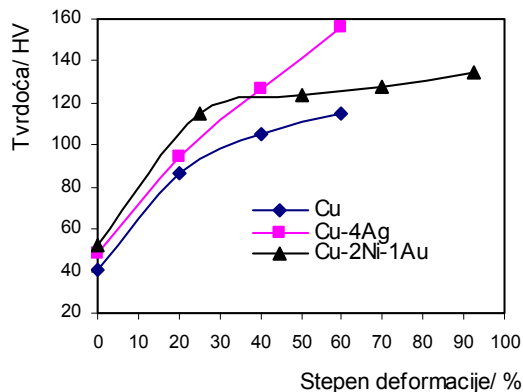
Metal/ Legura	Tvrdoća, HV	El. provodnost, MS/m
Cu	41	45,5
Cu-4Ag	48	38
Cu-2Ni-1Au	52	21

Iz tabele 1 je uočljivo da je tvrdoća legura veća u odnosu na tvrdoću čistog Cu, kao posledica ojačavanja čvrstog rastvora legiranjem. Kako mehaničke osobine rastu sa porastom razlike u atomskim prečnicima osnovnog i legirajućeg elementa, kao i sa porastom koncentracije legirajućeg elementa, tvrdoće ispitivanih legura Cu-4Ag i Cu-2Ni-1Au su slične. Kao posledica male razlike u atomskim prečnicima bakra i legirajućih elemenata korišćenih za ova istraživanja nije postignut neki značajniji stepen rastvornog ojačavanja.

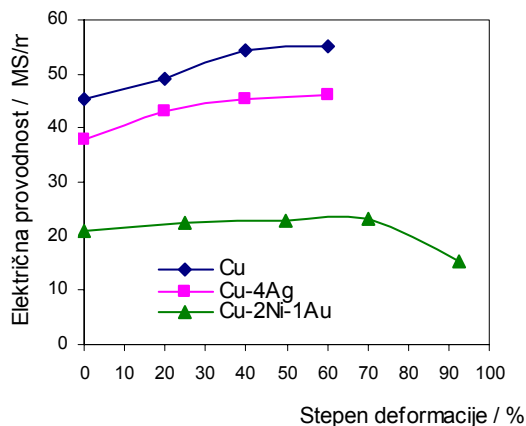
Zapaža se da legiranje bakarne osnove srebrom malo smanjuje električnu provodnost, dok kombinovano legiranje i niklom i zlatom značajno obara električnu provodnost čistog bakra.

3.2. Ojačavanje hladnom plastičnom deformacijom

Tvrdoće Cu i legura Cu-4Ag i Cu-2Ni-1Au rastu sa porastom stepena deformacije kao posledica deformacionog ojačavanja (slika 3). Vrednosti tvrdoća rastu sa 41HV na 115HV ($\epsilon=60\%$) za Cu, sa 48HV na 156HV ($\epsilon=60\%$) za leguru Cu-4Ag, sa 52HV na 135HV ($\epsilon=92.3\%$) za leguru Cu-2Ni-1Au. Iz dobijenih podataka je uočljivo da su uzorci legure Cu-4Ag postigli najveće vrednosti tvrdoće i to nakon deformisanja najvećim primenjenim stepenom deformacije ($\epsilon=60\%$).



Slika 3 – Zavisnost tvrdoće od stepena deformacije



Slika 4 – Zavisnost električne provodnosti od stepena deformacije

Na slici 4 je prikazana promena električne provodnosti Cu i legura Cu-4Ag i Cu-2Ni-1Au u toku hladne plastične deformacije. Vrednosti električne provodnosti sinterovanih uzoraka su sledeće: Cu - 45.5 MS/m, legura Cu-4Ag - 38 MS/m i legura Cu-2Ni-1Au - 21 MS/m (tab. 1, sl. 4).

Sa slike 4 se zapaža da električna provodnost lagano raste sa porastom stepena deformacije, kao posledica smanjenja poroznosti. Vrednosti električne provodnosti od 55 MS/m ($\epsilon=60\%$) za Cu, 46.3

($\epsilon=60\%$) za leguru Cu-4Ag i 23.3MS/m ($\epsilon=70\%$) za leguru Cu-2Ni-1Au govore u prilog tome. Hladno valjanje velikim stepenima deformacije ($\epsilon>70\%$) uslovalo je pad električne provodnosti kod legure Cu-2Ni-1Au (na 15.3MS/m za $\epsilon=92.3\%$), a kao posledica rasejanja elektrona usled krivljenja rešetke i unošenja grešaka hladnom plastičnom deformacijom [17].

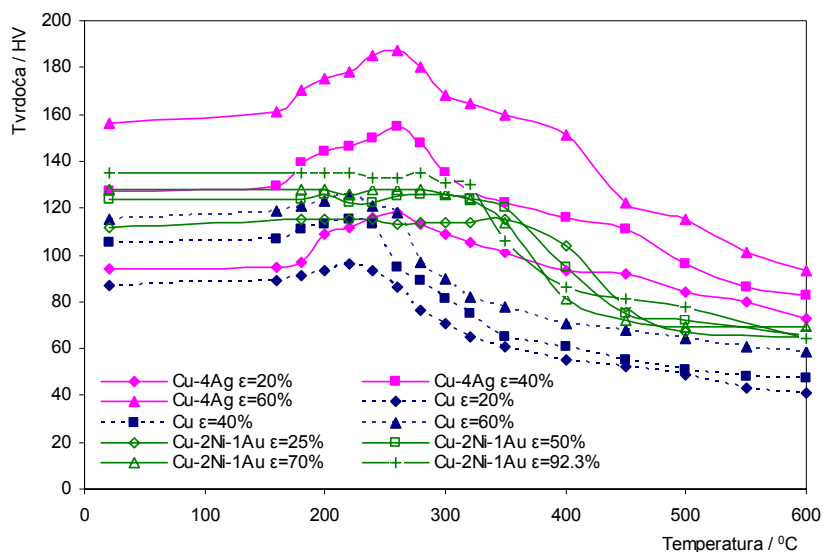
3.3. Efekat ojačavanja žarenjem

Nakon hladnog valjanja različitim stepenima deformacije uzorci su žareni na temperaturama u intervalu 160-600°C. Na slici 5 je data zavisnost tvrdoće hladno deformisanih uzoraka u zavisnosti od temperature žarenja.

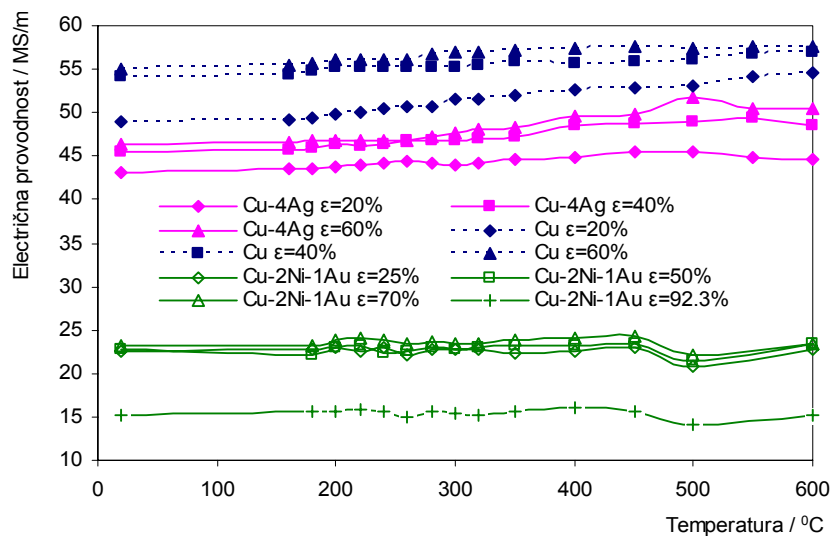
Na osnovu izvršenog eksperimenta zapaža se da nakon žarenja hladno deformisane legure Cu-4Ag u temperaturnom intervalu 160-400°C dolazi do porasta tvrdoće, jer dolazi do pojave efekta ojačavanja žarenjem (sl. 5) a kao posledica segregacije rastvorenih atoma legirajućih elemenata na dislokacijama, analogno formiranju Cottrellovih atmosfera u intersticijski čvrstim rastvorima. Naime, dislokacije koje su unešene hladnim valjanjem omogućavaju olakšanu difuziju atoma srebra i njihovu akumulaciju na dislokacijama, što izaziva ojačavanje materijala [11-13].

Na slici 5 se vidi da su maksimalne vrednosti tvrdoće legure Cu-4Ag postignute nakon žarenja hladno deformisanih uzoraka na 260°C i iznose 118HV za $\epsilon=20\%$, 155HV za $\epsilon=40\%$ i 187HV za $\epsilon=60\%$. Nakon žarenja na višim temperaturama tvrdoća neznatno opada do 400°C, da bi nakon žarenja na višim temperaturama od 450°C znatno opala kao posledica početka rekristalizacije [18, 19]. Očekivan veći porast tvrdoće nakon žarenja hladno deformisane legure Cu-2Ni-1Au nije ostvaren mada se na DTA-krivoj vidi da se javlja egzoterman pik (sl. 7) koji je karakterističan za egzotermnu reakciju mehanizma ojačavanja, pa bi istraživanja na ovoj leguri u tom smislu trebalo ponoviti.

Slika 6 pokazuje zavisnost električne provodnosti hladno deformisanih uzoraka od temperature žarenja. Električna provodnost legure Cu-4Ag lagano raste nakon žarenja u temperaturnom intervalu 160-400°C, u kome se upravo i javlja efekat ojačavanja žarenjem, kao posledica segregacije atoma srebra na dislokacijama što dovodi do siromašnja čvrstog rastvora na legirajućem elementu [14, 15]. Blagi porast električne provodnosti legure Cu-2Ni-1Au se objašnjava oporavkom i rekristalizacijom iste u toku žarenja.



Slika 5 – Zavisnost tvrdoće hladno deformisanih uzoraka od temperature žarenja

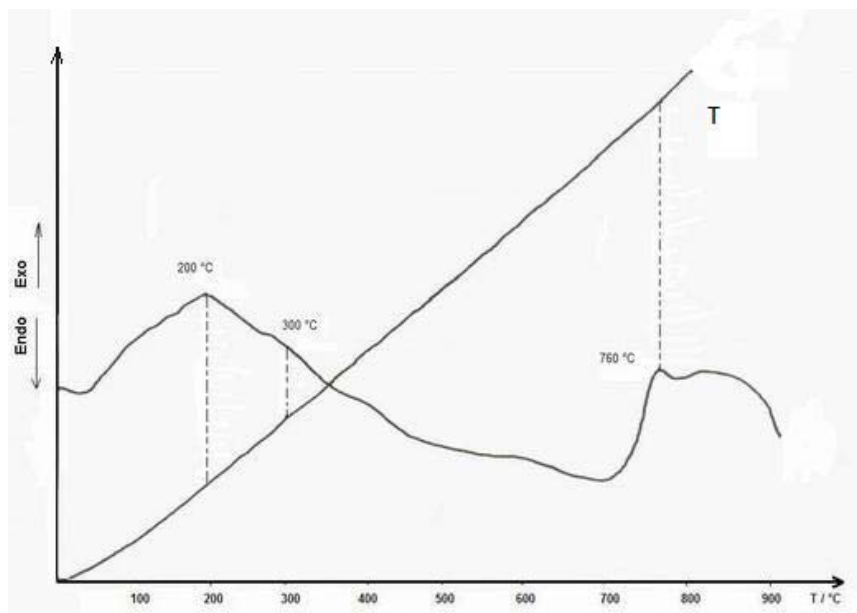
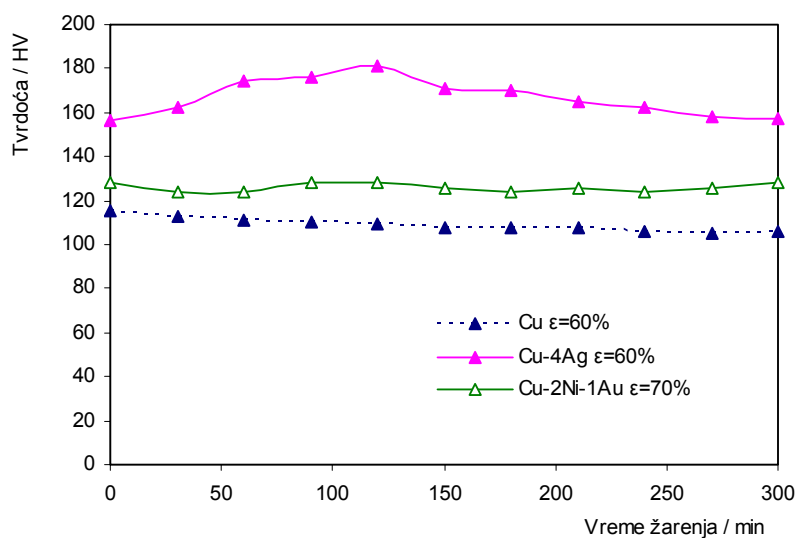


Slika 6 – Zavisnost električne provodnosti hladno deformisanih uzoraka od temperature žarenja

Iako merenjem vrednosti tvrdoće efekat ojačavanja žarenjem nije potvrđen kod legure Cu-2Ni-1Au dopunska ispitivanja putem diferencijalno termijske analize (DTA) data na slici 7, pokazuju da se na DTA krivoj u temperaturnom intervalu 50-250°C javlja exotermni pik. Datu pojavu oslobađanja toplote Bader i dr. [11] su objasnili pojavom procesa koji ne odgovaraju ravnotežnom sređivanju kratkog dometa već gomilanju rastvorenih atoma na vakancijama, dislokacijama i nagomilanim greškama i povećanju stepena sređivanja kratkog dometa u defektnoj kristalnoj rešetki, što

sve doprinosi ojačavanju. Pik na DTA krivoj je najintenzivniji na 200°C, dok su naša istraživanja bila usmerena na nešto više temperature žarenja, pa je vrlo verovatno da se efekat ojačavanja žarenjem kod ove legure javio baš na toj temperaturi pa bi se trebalo pristupiti preciznijem merenju tvrdoće. U prilog tome govori i činjenica da je efekat ojačavanja žarenjem registrovan u binarnim legurama sistema Cu-Ni i Cu-Au [20], pa je realno očekivati da se javi i kod ternarnih legura sistema Cu-Ni-Au.

Exotermni pik na 760°C na DTA krivoj se objašnjava rekristalizacijom legure Cu-2Ni-1Au.

Slika 7 – DTA za leguru Cu-2Ni-1Au ($\epsilon=92.3\%$)

Slika 8 – Zavisnost tvrdoće od vremena žarenja na 260°C

Slika 8 prikazuje promene vrednosti tvrdoće sa vremenom žarenja hladno deformisanih uzoraka na temperaturi od 260°C. Tvrdoća legure Cu-4Ag raste sa porastom vremena žarenja, kao posledica efekta ojačavanja žarenjem, i to do 150min nakon čega lagano opada sa vremenom žarenja. Čak ni posle 5h žarenja vrednosti tvrdoće nisu opale u poređenju sa vrednostima tvrdoće za hladno valjano stanje, što upućuje na činjenicu da se javlja efekat ojačavanja žarenjem, tj. znači da još nije došlo do rekristalizacije.

Vrednosti tvrdoće legure Cu-2Ni-1Au se ne menjaju značajno u toku žarenja na 260°C, dok vrednosti tvrdoće čistog bakra lagano opadaju kao posledica rekristalizacije.

4. ZAKLJUČAK

Izvršena ispitivanja su potvrdila da su legure sistema Cu-Ag podložne ojačavanju žarenjem u toku kojeg dolazi do uporednog porasta tvrdoće i električne provodnosti, a kao posledica segregacije

atoma srebra na dislokacijama. Legura Cu-4Ag je ostvarila najbolju kombinaciju tvrdoće (187HV) i električne provodnosti (47MS/m) nakon hladnog valjanja stepenom deformacije od 60% i žarenja na 260°C.

Egzoterman maksimum na DTA krivoj na 200°C je potvrdio pojavu efekta ojačavanja žarenjem i u leguri sistema Cu-Ni-Au, mada kod te legure nije došlo do očekivanog znatnog porasta tvrdoće kao posledica mehanizma ojačavanja.

Tvrdoća legure Cu-4Ag raste sa porastom vremena žarenja, kao posledica efekta ojačavanja žarenjem. Čak ni posle 5h žarenja vrednosti tvrdoće nisu opale što znači da još nije došlo do rekristalizacije. Vrednosti tvrdoće legure Cu-2Ni-1Au se ne menjaju značajno sa vremenom u toku žarenja na 260°C, dok vrednosti tvrdoće čistog bakra lagano opadaju sa vremenom žarenja kao posledica rekristalizacije.

Zahvalnica

Atori se zahvaljuju na finansijskoj podršci projektu (TR 6730) od strane Ministarstva nauke Republike Srbije na osnovu koje je nastao ovaj rad..

5. LITERATURA

- [1] S. J. Lee, S. W. Lee, K. H. Kim, J. H. Hahn and J. C. Lee, Scripta Materialia, 56 (2007) 457.
- [2] S. V. Alyshev, V. E. Egorushkin, Russian Physics Journal, 26 (1983) 671.
- [3] Mitsubishi Tomokuni, Journal of Physical Society of Japan, 16 (1961) 453.
- [4] G. I. Shakhalova, A. I. Evplov, Strength of Materials, 24 (1992) 469.
- [5] Asada Kaku, Matsuura Makoto, Sakurai Masaki, Miyagi National College of Technology, 42 (2006) 29.
- [6] C. H. Ri, B. X. Fang, Z. J. Xiang, H. Li, Materials science and Engineering A, 326 (2002) 343.
- [7] G. Effenberg, S. Ilyenko, Noble Metal Systems. Selected Systems from Ag-Al-Zn to Rh-Ru-Sc, Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [8] R. Barbucci, Integrated Biomaterials Science, Chapter Metallic Materials, Kluwer Academic Publishers Group, 2002.
- [9] P. Liu, B. X. Kang, X. G. Cao, J. L. Huang, Journal of Materials Science, 35 (2000) 1691.
- [10] A. Varschavsky, E. Donoso, Materials Letters, 31 (1997) 239.
- [11] M. Bader, G. T. Eldis, H. Warlimont, Metallurgical Transactions A, 7 (1976) 249.
- [12] J. M. Vitek, H. Warlimont, Metallurgical Transactions A, 10 (1979) 1889.
- [13] A. Varschavsky, E. Donoso, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 57 (1999) 607.
- [14] M. Z. Butt, Sci. Int, 2 (1990) 257.
- [15] F. R. N. Nabarro, Acta Metall, 9 (1990) 161.
- [16] A. Varschavsky, Scripta Metallurgica, 9 (1975) 391.
- [17] J. B. Liu, L. Meng, Y. W. Zeng. Materials Science and Engineering A, 435-436 (2006) 237.
- [18] S. Nestorović, D. Marković, Mater. Trans. JIM, 40 (1999) 222.
- [19] S. Nestorović, D. Marković, Lj. Ivanić, Bulletin of Materials Science, 26 (2003) 601.
- [20] S. Nestorovic, Bulletin of Materials Science, 28 (2005) 401.

SUMMARY

IMPROVEMENT THE PROPERTIES OF SINTERED COPPER ALLOYS BY THERMOMECHANICAL TREATMENT

This paper reports results of investigation carried out on sintered pure copper, copper-silver alloys containing 4at% Ag and copper-gold-nickel alloys containing 2at% Ni and 1at% Au. All samples were subjected to the same thermomechanical treatment, which included cold rolling with a different final reduction and isochronal and isothermal annealing up to the recrystallization temperature. DTA analysis was performed for the samples deformed with the highest deformation degree. This investigation shows that annealing treatment of cold deformed Cu-4 at% Ag alloy increased the strength and electrical conductivity, due to anneal hardening effect.

Key words: copper, copper alloys, strengthening, electrical conductivity