Proučavanje niskotemperaturnog izotermalnog žarenja kod sinterovanih (PM) legura sistema Cu-Pt nakon plastične deformacije

IVANA I. MARKOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnički fakultet u Boru, Bor

MARIJANA S. MLADENović, Le Bélier, Kikinda

SVETLANA LJ. IVANOV, Univerzitet u Beogradu,

Tehnički fakultet u Boru, Bor

DRAGOSLAV M. GUSKOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnički fakultet u Boru, Bor

UROŠ S. STAMENKOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnički fakultet u Boru, Bor

VESNA J. GREKULOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnički fakultet u Boru, Bor

DRAGAN M. MANASIJEVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnički fakultet u Boru, Bor

Originalni naučni rad

UDC: 669.35'231.017

DOI: 10.5937/tehnika2003313M

Istraživanja su sprovedena na čistom sinterovanom (PM) bakru i PM bakarnim legurama koje sadrže 3 i 5,9 tež.% platine. Ispitivani uzorci su dobijeni korišćenjem standardne tehnike metalurgije praha: mešanjem elementarnih prahova u određenom odnosu, presovanjem u hidrauličnoj presi i sinterovanjem u atmosferi protočnog vodonika. Tako dobijeni PM uzorci su hladno deformisani valjanjem na sobnoj temperaturi do ukupnog stepena redukcije od 60 %. Nakon toga usledilo je niskotemperaturno izotermalno žarenje u trajanju do 100 h. Vrednosti tvrdoće i mikrotvrdoće po Vickersu, kao i električna provodnost merene su tokom različitih stadijuma izotermalnog žarenja. Analizirana je i mikrostruktura korišćenjem skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM). Ova istraživanja pokazala su blagi porast svih ispitivanih osobina kod obe niskolegirane Cu-Pt legure. Porast mehaničkih osobina je izraženiji kod legure koja je više legirana platinom, tj. kod Cu-5,9tež.%Pt legure. Niskotemperaturno izotermalno žarenje nije dovelo do značajnijih promena u osobinama čistog, prethodno hladno deformisanog bakra.

Ključne reči: Cu-Pt legure, termomehanička obrada, izotermalno žarenje

1. UVOD

Legure sistema Cu-Pt privlače veliku pažnju različitih istraživačkih grupa zbog intenzivnije katalitičke aktivnosti u poređenju sa čistom platinom [1]. Katalitička aktivnost ovih legura uglavnom zavisi od sastava i morfologije [2]. Na osnovu Cu-Pt dijagrama stanja [3] može se uočiti da, na visokim temperaturama, bakar i platina formiraju neprekidan niz neuređenih čvrstih rastvora sa površinski centriranom kubnom rešetkom. Na nižim temperaturama dolazi do sre-

đivanja, tako da postoji nekoliko sređenih faza u sistemu u zavisnosti od sastava [4]. $L1_1$ predstavlja CuPt sređenu fazu koja se javlja pri stehiometrijskom sastavu 1:1. Prema Miida i Watanabe [5] u oblastima bogatim na platini javljaju se: kubna faza $CuPt_3$, ortorombična faza $CuPt_3$ i rombohedralna faza Cu_3Pt_5 . $L1_2$ faza, koja predstavlja Cu_3Pt intermedijatnu fazu, i ID-LPS faza koja predstavlja jednodimenzionalnu strukturu dugog dometa potvrđene su u oblastima bogatim na bakru [6]. Poznato je da sređivanje strukture tokom hlađenja ili termičke obrade ima veliki uticaj na svojstva legura. Zbog toga se fizičko-mehanička svojstva legura Cu-Pt značajno menjaju tokom njihovog sređivanja [1].

Istraživačke grupe su uglavnom bile fokusirane na proučavanju livenih legura sistema Cu-Pt i nema podataka o svojstvima ovih legura koje su dobijene

Adresa autora: Ivana Marković, Tehnički fakultet u Boru, Bor, Vojske Jugoslavije 12

e-mail: imarkovic@tfbor.bg.ac.rs

Rad primljen: 14.05.2020.

Rad prihvaćen: 27.05.2020.

tehnikama metalurgije praha (PM), osim naših prethodnih istraživanja [7, 8]. Stoga je cilj ovog rada proučavanje promena osobina niskolegiranih PM Cu-Pt legura, koje su prethodno deformisane sa stepenom redukcije od 60%, tokom izotermalnog žarenja na niskim temperaturama.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

U ovom eksperimentalnom istraživanju korišćeni su kao polazni materijali elektrolitički bakarni prah čistoće 99,7 % i prah platine čistoće 99,92 %. Troosni mešać prahova „Turbula T2F“ upotrebljen je za mešanje polaznih, elementarnih prahova bakra i platine. Mešanje je trajalo 2 h u cilju dobijanja homogene mešavine prahova sastava Cu-3 tež.%Pt i Cu-5,9 tež.%Pt. Otpresci od tako dobijenih mešavina prahova, kao i otpresci od čistog bakra, u cilju upoređenja osobina, pripremljeni su u obliku pravougaonih prizmatičnih komada dimenzija 30 mm × 12 mm × 7 mm, korišćenjem jednoosnog presovanja. Presovanje je izvršeno sa pritiskom presovanja od 700 MPa u hidrauličkoj presi „Mohr & Federhaff & Losenhausen“. Nakon oblikovanja na sobnoj temperaturi otpresci su sinterovani u cevnoj peći tipa „T-40/600“ na temperaturi od 810°C u trajanju od 1,5 h u atmosferi čistog protočnog vodonika. Posle sinterovanja i laganog hlađenja do sobne temperature, uzorci su podvrgnuti hladnom valjanju sa stepenom redukcije od 60 % na duo-valjačkom stanu „Cavallin Eco 120“. Tako dobijeni hladno valjani uzorci su izotermalno žareni u peći „Heraeus K 1150/2“ na niskoj temperaturi od 100°C u vremenskom intervalu od 1 min do 100 h.

Tokom različitih stadijuma izotermalnog žarenja merene su vrednosti tvrdoće i mikrotvrdoće po Vickersu, kao i vrednosti električne provodnosti. Tvrdoća je merena primenom „VEB Leipzig“ uređaja za merenje tvrdoće. Korišćeno je opterećenje od 10 kg (98,1 N) u trajanju od 15 s. Mikrotvrdoća je merena pomoću uređaja za merenje mikrotvrdoće „PMT-3“. U ovom slučaju opterećenje je iznosilo 100 g (0,981 N) tokom 15 s. Za merenje vrednosti električne provodnosti ispitivanih uzoraka korišćen je uređaj „Sigmatest 2.063“. Mikrostruktura je analizirana primenom skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM) „Tescan Vega 3LMU“. Priprema uzoraka za metalografsko ispitivanje podrazumevala je brušenje, mehaničko poliranje i nagrizanje.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Slika 1 prikazuje SEM mikrofotografije uzoraka PM bakra, kao i Cu-3tež.%Pt i Cu-5,9tež.%Pt legura

nakon hladne plastične deformacije stepenom redukcije od 60%. Može se zapaziti da je hladna plastična deformacija izazvala izduženje zrna u pravcu valjanja i distorziju kristalne rešetke. Sferične pore, koje su karakteristične za sinterovane uzorke, su takođe izdužene u pravcu deformacije.

a)

b)

c)

Slika 1 - SEM mikrofotografije PM uzoraka deformisanih sa stepenom redukcije od 60 % (a) čist bakar (b) Cu-3tež.%Pt legura (c) Cu-5,9tež.%Pt legura

Ne postoji vidljiva razlika u mikrostrukturama prikazanim na slikama 1a, 1b i 1c zbog niskog udela legirajućeg elementa – platine. Dvojnici, koji su karakteristični za metale i čvrste rastvore sa površinski centriranom kubnom rešetkom, ne primećuju se ni u jednom od ispitivanih uzoraka, pri prikazanom uvećanju od 1000 puta.

Slika 2 - Promene vrednosti tvrdoće bakra, Cu-3tež.%Pt i Cu-5,9tež.%Pt legura prethodno deformisanih sa redukcijom od 60 % tokom niskotemperaturnog izotermalnog žarenja na 100°C

Na slici 2 prikazane su promene vrednosti tvrdoće hladno valjanog bakra kao i Cu-3tež.%Pt i Cu-5,9tež.%Pt legura prethodno deformisanih sa 60% redukcije tokom niskotemperaturnog izotermalnog žarenja na 100°C. Može se primetiti da su se tokom izotermalnog žarenja hladno deformisanog bakra dogodile vrlo male promene u pogledu vrednosti tvrdoće; vrednosti tvrdoće su gotovo konstantne sa odstupanjem od nekoliko Vikersa.

Kod hladno deformisanih Cu-Pt legura situacija je nešto drugačija. Zapaža se da sa porastom vremena žarenja dolazi do povećanja vrednosti tvrdoće hladno deformisanih sinterovanih legura sistema Cu-Pt. Za Cu-3tež.%Pt leguru prethodno deformisanu sa 60% redukcije postignuto je blago povećanje vrednosti tvrdoće sa 117 HV10 na 124 HV10, nakon žarenja u trajanju od 30 h, što je apsolutno povećanje tvrdoće od oko 7 HV10. Tokom izotermalnog žarenja vrednosti tvrdoće za Cu-5,9tež.%Pt leguru prethodno deformisanu sa 60 % redukcije kontinuirano se povećavaju sa 118 HV10 na 128 HV10, nakon žarenja u trajanju od 30 h.

Kod ove legure apsolutno povećanje vrednosti tvrdoće od 10 HV10 postignuto je niskotemperaturnim izotermalnim žarenjem u trajanju od 30 h. Povećana koncentracija atoma platine u čvrstom rastvoru na bazi bakra kod Cu-5,9tež.%Pt legure uzrokuje intenzivnije sređivanje kratkog dometa (SRO), što rezultira većom

energijom greške pakovanja i većom tvrdoćom [9, 10]. Greške u rešetki, prvenstveno dislokacije unešene prethodnom hladnom plastičnom deformacijom, ubrzale su i segregaciju rastvorenih atoma platine [11,12].

Nakon postizanja maksimalnih vrednosti tvrdoće kod ispitivanih legura tokom niskotemperaturnog izotermalnog žarenja na 100°C dolazi do blagog pada vrednosti tvrdoće. Međutim, čak i nakon žarenja u trajanju od 100 h vrednosti tvrdoće su i dalje veće u odnosu na polazno deformisano stanje. Dobijeni rezultati su u skladu sa zapažanjima Izumi [13] i Nishino [14], koji su potvrdili da vrednosti tvrdoće rastu tokom izotermalnog žarenja preko dva stadijuma, između kojih postoji međustadijum blagog omekšavanja, koji ukazuje na polygonizaciju. Bader i saradnici navode čak tri stadijuma ojačavanja tokom niskotemperaturnog izotermalnog žarenja legura na bazi bakra [15]. Kako je temperatura žarenja bila relativno niska za bakarne legure, očekuje se da će duža vremena žarenja od sprovedenih proizrokovati dalji blagi porast mehaničkih osobina u odnosu na hladno deformisano stanje.

Slika 3 - Promene vrednosti mikrotvrdoće bakra, Cu-3tež.%Pt i Cu-5,9tež.%Pt legura prethodno deformisanih sa redukcijom od 60% tokom niskotemperaturnog izotermalnog žarenja na 100°C

Na slici 3 prikazane su promene vrednosti mikrotvrdoće bakra, Cu-3tež.%Pt i Cu-5,9tež.%Pt legura prethodno deformisanih sa redukcijom od 60% tokom niskotemperaturnog izotermalnog žarenja na 100°C. Hladno deformisani sinterovani bakar tokom izotermalnog žarenja na 100°C nije pokazao značajne promene vrednosti mikrotvrdoće u poređenju sa hladno deformisanim stanjem. Međutim, obe hladno deformisane sinterovane Cu-Pt legure pokazuju porast vrednosti mikrotvrdoće sa porastom vremena žarenja, tokom niskotemperaturnog izotermalnog žarenja.

Sinterovana legura Cu-5,9 tež.% Pt deformisana sa 60 %, tokom žarenja na 100°C postigla je povećanje vrednosti mikrotvrdoće sa 134,11 HV0,1 na 147,56 HV0,1 nakon žarenja u trajanju od 30 h. Ovi podaci

pokazuju da je za leguru Cu-5,9tež.%Pt postignut apsolutni porast mikrotvrdoće od oko 13 HV0,1. Tokom izotermalnog žarenja vrednosti mikrotvrdoće Cu-3tež.%Pt legure deformisane sa 60 % kontinuirano se povećavaju sa 130,2 HV0,1 na 138,2 HV0,1, nakon žarenja u trajanju od 30 h. Kod ove legure postignuto je apsolutno povećanje vrednosti mikrotvrdoće od oko 8 HV0,1 tokom izotermalnog žarenja na 100°C u trajanju od 30 h.

Zapaža se sličan izgled krivih mikrotvrdoće u odnosu na krive tvrdoće, s tim što je izraženija tendencija opadanja vrednosti mikrotvrdoće višelegirane Cu-5,9tež.%Pt legure za duža vremena žarenja. I rezultati merenja mikrotvrdoće su potvrdili da se ojačavanje tokom žarenja odvija preko stadijuma između kojih postoji izvesno omekšavanje [13].

Slika 4 - Promene vrednosti električne provodnosti bakra, Cu-3tež.%Pt i Cu-5,9tež.%Pt legura prethodno deformisanih sa redukcijom od 60 % tokom niskotemperaturnog izotermalnog žarenja na 100°C

Na slici 4 prikazane su promene vrednosti električne provodnosti bakra, Cu-3tež.%Pt i Cu-5,9tež.%Pt legura prethodno deformisanih sa stepenom redukcije od 60% tokom niskotemperaturnog izotermalnog žarenja na 100°C. Za vreme izotermalnog žarenja na 100°C kriva za hladno deformisani bakar pokazuje neznatno povećanje vrednosti električne provodnosti sa produženjem vremena žarenja usled procesa oporavka i smanjenja gustine vakancija, što uzrokuje smanjenje rasipanja elektrona i povećanje vrednosti električne provodnosti [16].

Obe sinterovane Cu-Pt legure prethodno deformisane sa stepenom redukcije od 60% tokom žarenja na 100°C postigle su blagi porast električne provodnosti sa porastom vremena žarenja. Nishino [14] je objasnio ovo ponašanje skupljanjem legura tokom žarenja i povećanjem gustine. Na početku žarenja dolazi do termalnog uklanjanja vakancija iz kristalne rešetke usled njihove difuzije i poništavanja. Kretanje

intersticijala i njihovo poništavanje doprinosi smanjenju tačkastih grešaka, što doprinosi daljem porastu električne provodnosti. Opisani procesi intenziviraju sređivanje kratkog dometa [17]. Po Baderu i saradnicima [15] dalji porast električne provodnosti tokom žarenja javlja se kao rezultat segregacije rastvorenih atoma na vakancijama, dislokacijama i greškama pakovanja, čime čvrsti rastvor na bazi bakra postaje siromašniji na legirajućem elementu. Vezivanje rastvorenih atoma za greške u rešetki doprinosi daljem sređivanju kratkog dometa.

4. ZAKLJUČAK

Na osnovu dobijenih eksperimentalnih rezultata u ovom radu mogu se izvući sledeći zaključci:

- Za vreme izotermalnog žarenja na 100°C prethodno hladno deformisanog bakra nije došlo do značajne promene mehaničkih osobina. Žarenje je uzrokovalo neznatno povećanje električne provodnosti tokom dužeg vremena žarenja.
- Za vreme niskotemperaturnog žarenja na 100°C hladno deformisanih Cu-Pt legura sa niskom koncentracijom legirajućeg elementa, došlo je do ojačavanja koje se manifestovalo porastom mehaničkih osobina u odnosu na deformisano stanje. Ojačavanje je intenzivnije za više legiranu Cu-5,9tež.%Pt leguru u odnosu na manje legiranu Cu-3tež.%Pt leguru.
- Obe ispitivane Cu-Pt legure prethodno deformisane sa 60 % tokom izotermalnog žarenja na 100°C ostvaruju blagi porast električne provodnosti, verovatno kao rezultat skupljanja i porasta gustine, kao i zbog segregacije rastvorenih atoma platine na greškama u rešetki, unešenim prethodnom hladnom plastičnom deformacijom.

5. ZAHVALNICA

Istraživanja predstavljena u ovom radu su urađena uz finansijsku podršku Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, u okviru finansiranja naučno istraživačkog rada na Univerzitetu u Beogradu, Tehničkom fakultetu u Boru, prema ugovoru sa evidencionim brojem 451-03-68/2020-14/200131.

LITERATURA

- [1] Vasiliev M. A, Surface effects of ordering in binary alloys, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 30, pp. 3037–3070, 1997.
- [2] Lei X, Mu H, Li S, Liu G, Xu B, Ouyang C, The structural and electronic properties of Pt-Cu alloy clusters: Embedding atom method combined with density functional theory study, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 741, pp. 604-609, 2018.

- [3] Martienssen W, Warlimont H, *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*, Springer, Berlin, 2005.
- [4] Arola E, Barnes C. J, Rao R. S, Bansil A, Pessa M, Electronic structure of a Cu₇₅Pt₂₅ disordered alloy, *Surface Science*, Vol. 249, pp. 281-288, 1991.
- [5] Miida R, Watanabe D, Electron microscope and diffraction study on the ordered structures of platinum-rich copper-platinum alloys, *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 7, pp. 50-59, 1974.
- [6] Abe T, Sundman B, Onodera H, Thermodynamic assessment of the Cu-Pt System, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, Vol. 27, No. 1, pp. 5-13, 2006.
- [7] Marković I, Marković D, Gusković D, Balanović Lj, Banković M, Influence of pre-deformation degree on properties of PM copper-platinum alloy during isochronal annealing, in Proc. 16th International Foundrymen Conference, Global Foundry Industry – Perspectives for the Future, Opatija, pp. 167-172, 15 - 17 May, 2017.
- [8] Marković I, Ivanov S, Gusković D, Marković D, Živković D, Stamenković U, Microstructure of thermomechanically treated EPM copper-platinum alloy, in Proc. 48th International October Conference on Mining and Metallurgy, Bor, Serbia, pp. 427-430, 28 September - 01 October 2016.
- [9] Katsnelson A. A, Olemskoi A. I, *Microscopic theory of nonhomogenous structures*, Mir Publisher, Moscow, 1987.
- [10] Vitek J. M, Warlimont H, The mechanism of anneal hardening in dilute copper alloys, *Metallurgical Transactions A*, Vol. 10, pp. 1889-1892, 1979.
- [11] Saha D. K, Ohshima K, Short-range order in Cu-Pt alloys, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 5, pp. 4099-4110, 1993.
- [12] Marković I, Ivanov S, Stamenković U, Todorović R, Kostov A, Annealing behavior of Cu-7at.%Pd alloy deformed by cold rolling, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 768, pp. 944-952, 2018.
- [13] Izumi O, Anneal-hardening behaviours in α -brass sheets in relation to rolling method, *Science Reports of the Research Institutes, Tohoku University, Series A: Physics, Chemistry and Metallurgy*, Vol. 17-18, pp. 9-16, 1965.
- [14] Nishino K, Study of anneal hardening of copper alloys, *Bulletin of the Yamagata University (Engineering)*, Vol. 5, No. 2, pp. 401-436, 1959.
- [15] Bader M., Eldis G.T., Warlimont H. The mechanisms of anneal hardening in Cu-Al alloys, *Metallurgical Transactions A*, Vol. 7, pp. 249-255, 1976.
- [16] Sreekala S, Haataja M, Recrystallization kinetics: a coupled coarse-grained dislocation density and phase-field approach, *Physical Review B*, Vol. 76, pp. 094109, 2007.
- [17] Shallman R. E, Bishop R. J, *Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering*, Butterworth-Heinemann, London, 1999.

SUMMARY

STUDY OF LOW-TEMPERATURE ISOTHERMAL ANNEALING IN THE PM CU-PT ALLOYS AFTER PLASTIC DEFORMATION

The investigation was performed on pure sintered (PM) copper and dilute PM copper-based alloys with 3 and 5.9 wt.% of platinum. Investigated PM samples were obtained using the standard powder metallurgy technic by mixing the elemental powders in proper ratio followed by pressing in hydraulic press and sintering in a hydrogen atmosphere. The PM samples were further cold deformed by rolling at ambient temperature to a total rolling reduction of 60 %. On pre-deformed samples, the low-temperature isothermal annealing up to the 100 hours was accomplished. During all stages of isothermal annealing, the values of Vickers hardness, micro-hardness, and electrical conductivity were measured. Also, the microstructure was analyzed using the scanning electron microscopy (SEM). This investigation has shown a slight increase in all measured properties for both dilute Cu-Pt alloys. An increase in mechanical properties was some more pronounced for more alloyed Cu-5.9wt%Pt alloy. During the low-temperature isothermal annealing, there were no significant changes in properties for pure pre-deformed copper.

Key words: Cu-Pt alloys, thermo-mechanical treatment, isothermal annealing