

Autorzy pragną podziękować Kierownikowi Zakładu Technologii Związków Półprzewodnikowych - Panu drowi inż. A. Hrubanowi za zainteresowanie pracą i cenne uwagi w czasie jej prowadzenia oraz kolegom z zakładów badawczych ONPMP za pomoc w przeprowadzeniu szeregu pomiarów.

Kazimierz WOLSKI
ONPMP

Badania nad technologią, strukturą i niektórymi własnościami mechanicznymi brązu tytanowego CuTi4

CZĘŚĆ I

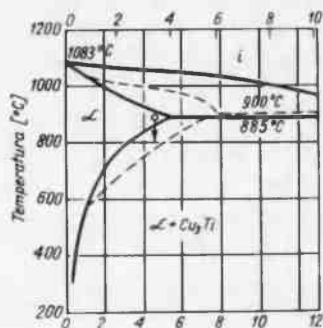
Stoły rozwój przemysłu elektrotechnicznego i elektronicznego doprowadza do rosnącego zapotrzebowania na materiały konstrukcyjne o możliwie najwyższych parametrach wytrzymałościowych i niskiej oporności elektrycznej. Wymagania te można spełnić dzięki utwardzalnym dyspersyjnie stopom miedzi, które po odpowiedniej obróbce cieplnej i przeróbce plastycznej dają korzystne własności, jakich nie można osiągnąć przy innych stopach. Dotychczas najbardziej znanymi stopami miedzi o dużej wytrzymałości były stopy miedź - beryl /CuBe2/ z niewielkimi dodatkami innych składników stopowych, jak kobalt i nikiel [1, 2, 3]. Zdolność do utwardzania dyspersyjnego stopów miedź-tytan została wykryta już w 1929 r. przez Kroll'a [4, 5, 6]. Dotychczasowe małe zainteresowanie tymi stopami było spowodowane tym, że:

- występują trudności przy wytopie, ze względu na duże powinowactwo tytanu do tlenu i azotu,
- brązy tytanowe charakteryzują się dużą podatnością do tworzenia likwacji przy odlewaniu.

Dzięki nowoczesnym technologiom trudności te w dużym stopniu zostały pokonane i wytwarza się duża konkurencja między stopami Cu-Be i Cu-Ti.

Z technicznego punktu widzenia stają się coraz bardziej interesujące stopy Cu-Ti bogate w miedź i brązy tytanowe i dlatego też stopom tym oraz przemianom fazowym zachodzącym podczas obróbki cieplnej poświęcimy więcej uwagi.

Jak widać z układu równowagi od strony Cu /rys. 1/, maksymalna rozpuszczalność graniczna tytanu w miedzi w temperaturze eutektycznej wg Saito wynosi $\approx 4\%$ wag. Ti, natomiast wg Saarivirt'a 6% wagi Ti. Według Joukainena wynosi ona $4,3\%$ wag. Ti [10]. Temperatury przemiany eutektycznej podawane przez wyżej wy-



Rys. 1. Część układu równowagi Cu-Ti od strony Cu. a/ Linia ciągła wg Saito[7], b/ Linia przerywana wg Saarivirt'a[8]

mienionych autorów wynoszą odpowiednio: 885, 900 i 885°C. Jeremienko [11] podaje jeszcze niższą temperaturę przemiany /870°C/ i maksymalną rozpuszczalność w granicach 6% wag. Ti. Z powyższego wynika, że obszary rozpuszczalności tytanu w miedzi podawane są różnie przez poszczególnych autorów, przy czym fazą starzącą się jest przede wszystkim - zgodnie z układem równowagi wg Joukainena, Saito i Saarvirta - Cu_2Ti , a zgodnie z układem równowagi podawanym przez Jeremienko - faza Cu_4Ti . Z danych przedstawionych w pracach [11, 12] wynika, że roztwór stały tytanu w miedzi, a więc faza macierzysta, jest fazą o sieci regularnej przestrzennie centrycznej i stałej sieciowej $a = 3,615 \text{ \AA}$. Faza Cu_4Ti jest fazą romboedryczną o stałych sieciowych $a = 4,525 \text{ \AA}$, $b = 4,341 \text{ \AA}$, $c = 12,953 \text{ \AA}$. Natomiast wg Tiedema [13] faza Cu_3Ti może być w stanie uporządkowanym i nieuporządkowanym /faza β i β' /. Faza β' ma sieć romboedryczną o parametrach $a = 2,57 \text{ \AA}$, $b = 4,503 \text{ \AA}$, $c = 4,313 - 4,351 \text{ \AA}$. Zestawienie tych danych wskazuje na bardzo istotne różnice w układach krystalicznych i stałych sieciowych omawianych faz, a więc na małą koherencję faz wydzielonych z fazą macierzystą. Poza tym istotne znaczenie na przebieg przemian fazowych ma wartość energii błędów ułożenia sieci macierzystej i wpływ stężenia tytanu na wartość tej energii. Z pracy [14] wynika, iż roztwór stały tytanu w miedzi ma wartość energii błędów ułożenia zbliżoną do wartości czystej miedzi $\chi \approx 75 \text{ erg/cm}^2$. W pracy [15] wartość tę ocenia się na $\approx 40 \text{ erg/cm}^2$. Zdaniem autora niniejszej pracy, podane powyżej wartości są zbyt wygórowane. Istnieje duże prawdopodobieństwo, iż w brzązach tytanowych przez analogię do brzązów aluminiowych energia błędów ułożenia jest mniejsza. W pracy [16] podaje się dla brzązów aluminiowych o zawartości 5% Al $\chi < 5 \text{ erg/cm}^2$. Wartości energii błędów ułożenia dla brzązów tytanowych mogą być więc bardzo małe.

Według Ciszewskiego [17] błędy ułożenia mogą powstawać dwoma drogami, a mianowicie podczas krystalizacji lub wskutek poślizgu już w odkształcanym materiale. Wartość energii błędów ułożenia ma istotne znaczenie na przebieg przemian fazowych i mechanizm utwardzania dyspersyjnego brzązów tytanowych.

BADANIA WŁASNE

Proces technologiczny stopu $CuTi_4$, jak wytopy, kucie, młotkowanie i ciągnięcie oraz obróbkę cieplną prowadzono w ONPMP według opracowanej uprzednio technologii.

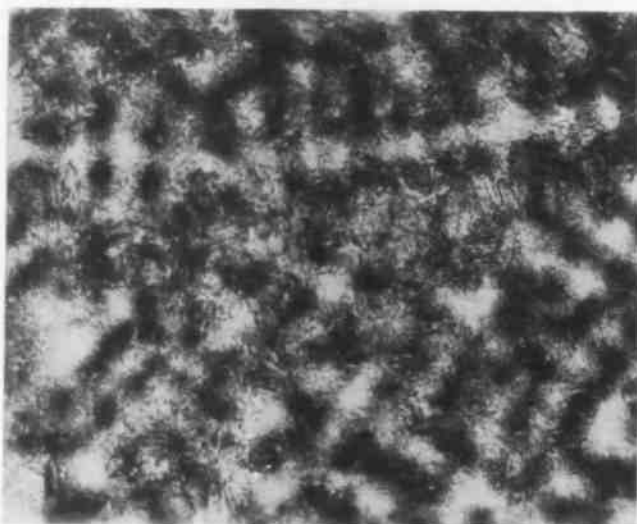
Technologia ta pozwoliła na otrzymanie drutu o średnicy $\varnothing 100 \text{ um}$ o parametrach wytrzymałościowych / R_m , $A_{20}\%$, $HVO,1 \text{ kG/mm}^2$ / zbliżonych do ogólnie znanych brzązów berylowych.

Proces topienia prowadzono w piecu indukcyjnym firmy Balzera typu VSG10 w próżni 10^{-4} Tr , w tyglu grafitowym, o pojemności około 8 kg. Uprzednio przygotowany wsad z miedzi rafinowanej beztlenowej MOOB i tytanu w postaci gąbki /prod. CSRS/ poddano topieniu, a następnie odlano do wlewnicy stalowej. Analiza chemiczna próbek pobranych z góry, ze środka i dołu wlewka wykazała zgodność składu procentowego z materiałami wsadowymi, tzn. wszystkie trzy próbki zawierały w granicach 96% Cu i 4% Ti. Nie stosowano tu żadnych uprzednio przygotowanych zapraw, tak jak to stosowali inni autorzy [4].

Struktury metalograficzne wlewka przedstawione są na rys. 2. Trawienie próbek odbywało się metodą chemiczną przy zastosowaniu odczynnika o następującym składzie:



2a.



2b.

Rys. 2. Stop Cu Ti 4. Budowa stopu po odlaniu do formy stalowej. a/ x 100, b/x 400

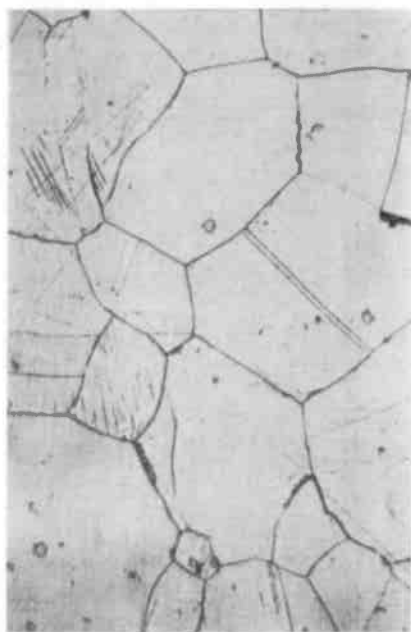


3a.

Rys. 3. Stop CuTi4 po wyżarzeniu w temperaturze 640°C w czasie 1,5 godz a/ x 100, b/ x 400



3b.



Rys. 4. Struktura stopu CuTi4 po przesyleniu. Struktura jednofazowg roztworu stałego α x 500



5a.



5b.



5c.

Rys. 5. Budowa stopu CuTi4 po starzeniu w temperaturze 450°C w czasie a = 1 godz , b = 2 godz , c = 3 godz x 500



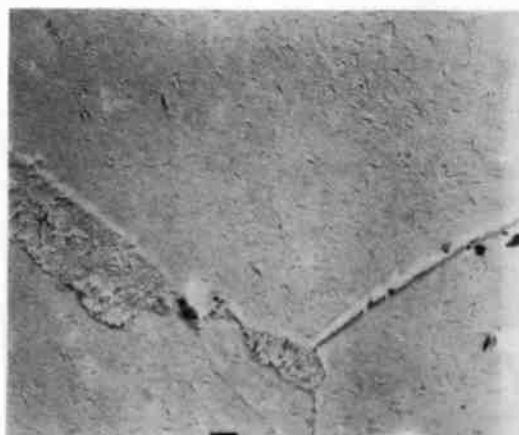
6a



6b



6c



6d



6e

Rys. 6. Struktury obserwowane na mikroskopie elektronowym. Budowa stopu starzonego w 450°C. a - po starzeniu w czasie 1 godz , x 3 000, b - po starzeniu w czasie 2 godz , x 11 000, c - po starzeniu w czasie 2 godz , x 6 100, d - po starzeniu w czasie 3 godz , x 6 100, e - po starzeniu w czasie 3 godz , x 3 100

2 g	-	$K_2Cr_2O_7$
4 cm ³	-	NaCl
8 cm ³	-	H_2SO_4
około 88 cm ³	-	H_2O

Z obserwacji mikroskopowej wlewka wynika, że stop ma budowę dendrytyczną. Występują tu jasne dendryty roztworu stałego α Ti w Cu oraz drobne wtrącenia fazy międzymetalicznej Cu_3Ti .

Po skórowaniu i odcięciu jamy usadowej, wlewki poddano kuciu swobodnemu na gorąco na młocie typu MS-60.

Wyżarzanie międzyoperacyjne prowadzono w piecu komorowym /silitowym/ w temperaturze 640°C w czasie 0,5 ÷ 1,5 godz.

Struktura metalograficzna pręta o średnicy \varnothing 10 mm po wyżarzaniu międzyoperacyjnym przedstawiona jest na rys. 3. Struktura ma charakter poliedryczny typowy dla stopu po rekrytalizacji. Podstawowe własności mechaniczne / R_m , $A_{20\%}$ i HV 0,1 kG/mm²/ po wyżarzeniu przedstawione są w tablicy. Młotkowanie do średnicy \varnothing 17 mm prowadzono również na gorąco wykorzystując młotkownicę typu RME-3. Po młotkowaniu pręty skórowano, a następnie ciągniono do średnicy \varnothing 3 mm na ciągarce ławowej typu RWJ-5.

Dalsze ciągi do średnicy \varnothing 100 μ m wykonano na ciągarce bębnowej własnej konstrukcji. Stosowano tu zgnioty rzędu $Z = 75\%$. W procesie ciągnięcia wyżarzanie międzyoperacyjne prowadzono w piecu próżniowym firmy SLEE w próżni 10^{-4} Tr lub w piecu próżniowym własnej konstrukcji stosując próżnię rzędu 10^{-3} Tr.

Utwardzanie dyspersyjne stopu prowadzono na drucie o średnicy \varnothing 2,55 mm stosując temperaturę wygrzewania do przesycaenia 890°C i czas 1 godz., po czym chłodzono w wodzie bieżącej. Struktura metalograficzna stopu po przesycaeniu przedstawiona jest na rys. 4. Widoczna jest przede wszystkim struktura roztworu stałego α typowo dla stopu przesyconego.

Badania procesu starzenia prowadzono w temperaturach 350, 400 i 450°C, w czasach 1, 2 i 3 godz.

Zmiany strukturalne zachodzące w procesie starzenia w temperaturze 450°C / $\tau = 1, 2$ i 3 godz / obserwowane na mikroskopie metalograficznym przedstawione są na rys. 5 a, b i c.

Mikrostruktury obserwowane na mikroskopie optycznym przy powiększeniu 500 x nie różnią się praktycznie od mikrostruktur stopu przesyconego. Fazy utwardzające dyspersyjne przy tych powiększeniach są trudne do identyfikacji. Zwraca uwagę duża ilość bliźniaków rekrytalizacji. Wydzielenia faz powstających w wyniku utwardzania dyspersyjnego na granicach ziarn lub w całych ziarnach obserwowano na mikroskopie elektronowym typu JEM-120. Fazy te identyfikowano w dalszym etapie pracy.

Próbki przygotowywano metodą replik, a następnie obserwowano przy powiększeniach od 3 000 do 11 000 x. Wyniki tych badań, a w szczególności granice ziarn przedstawione są na rys. 6a, b, c, d i e.

Badania twardości metodą Vickersa dokonano na aparacie firmy Zwicka przy obciążeniu 100 G. Wyniki tych badań przedstawione są w tablicy.

WYNIKI BADAŃ R_m kG/mm^2 , $A_{20}\%$ i $HV_{0,1}$ kG/mm^2 PO POSZCZEGÓLNYCH RODZAJACH OBRÓBKI CIEPLNEJ

Rodzaj obróbki cieplnej	Temperatura $^{\circ}\text{C}$	Czas godz	R_m kG/mm^2	$A_{20}\%$	Twardość $HV_{0,1}$ kG/mm^2	Uwagi
Wyżarzanie	640	1	65,5	10	170,5	Pomiary wykonano na próbkach o średnicy $\varnothing 2,55$ mm
Przesycanie	890	1	52,5	18	145	
Starzenie	350	1	65,5	11,5	182	
		2	72	8	202	
		3	80,5	4,5	200	
	400	1	80,5	10	221	
		2	86	6,5	240	
		3	88,5	3,5	245	
	450	1	78,5	8,5	225	
		2	87,5	5,5	248	
		3	87	3	250	

Uwaga: W tablicy podano R_m kG/mm^2 , $A_{20}\%$ i $HV_{0,1}$ kG/mm^2 jako średnie trzech pomiarów.

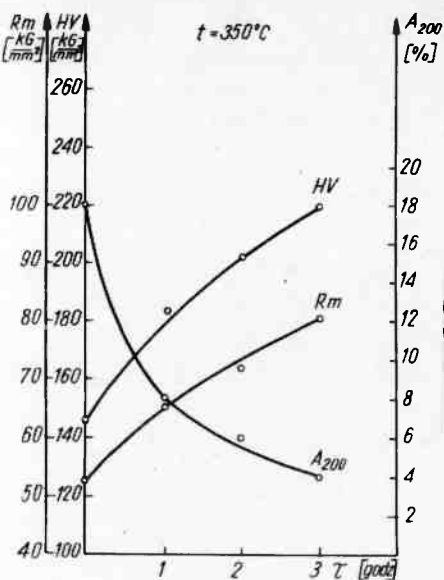
Twardość $HV_{0,1}$ kG/mm^2 podano z pomiarów w środku ziarna.

Pomiary prowadzono przy granicach ziarn oraz w środku ziarna. Badania te wykazały, że nie ma zbyt wielkiego rozrzutu twardości po odlaniu, kuciu, młotkowaniu, wyżarzaniu i przesycaniu. Natomiast zaobserwowano wyraźne różnice po procesie starzenia. Stwierdzono, iż w zależności od temperatury i czasu starzenia twardość $HV_{0,1}$ kG/mm^2 na granicach jest znacznie wyższa niż w ich środkach. Jest to zgodne z obserwacjami struktur na mikroskopie elektronowym /rys. 6/, na których wyraźnie obserwuje się uprzywilejowanie granic ziarn przy wydzieleniu faz dyspersyjnych podczas procesu starzenia.

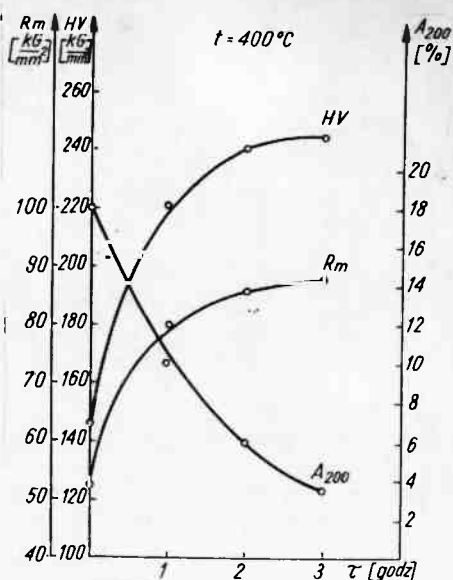
Badania wytrzymałościowe na rozciąganie prowadzono na maszynie wytrzymałościowej firmy WPM typu FM-500, zgodnie z normą PN-62/H-04310. Wyniki badań po poszczególnych rodzajach obróbki cieplnej przedstawione są w tablicy.

Zależność wytrzymałości na rozciąganie R_m kG/mm^2 , wydłużenie $A_{20}\%$ i twardość $HV_{0,1}$ kG/mm^2 od czasu starzenia w temperaturze 350°C przedstawiona jest na rys.7, wyniki tych badań po starzeniu w temperaturze 400°C przedstawione są na rys. 8, a w 450°C na rys. 9.

Badania te pozwoliły na określenie wpływu temperatury i czasu starzenia brązu CuTj4 na własności mechaniczne, twardość i wydłużenie tego stopu. Jak widać, intensywność procesów dyfuzyjnych w temperaturze 400 i 450°C maleje stopniowo ze wzrostem czasu starzenia i procesy te przy czasach starzenia większych niż 2 godziny zachodzą w sposób ograniczony. Natomiast przy temperaturze 350°C procesy dyfuzyjne zachodzą intensywnie przy wszystkich badanych czasach starzenia. Jest rzeczą interesującą, iż maksymalne twardości i wytrzymałości dla całego zakresu badanych temperatur są zbliżone.



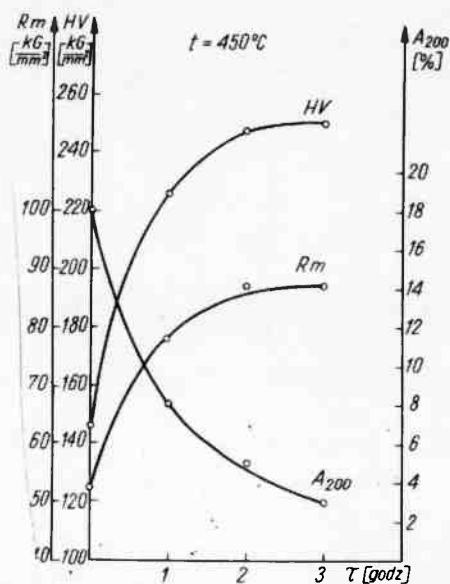
Rys. 7



Rys. 8

Rys. 7. Zależność R_m kg/mm^2 , $A_{200}\%$ i $HV_{0,1}$ kg/mm^2 od czasu i temperatury starzenia 350°C

Rys. 8. Zależność R_m kg/mm^2 , $A_{200}\%$ i $HV_{0,1}$ kg/mm^2 od czasu i temperatury starzenia 400°C



Rys. 9

Rys. 9. Zależność R_m kg/mm^2 , $A_{200}\%$ i $HV_{0,1}$ kg/mm^2 od czasu i temperatury starzenia 450°C

WNIOSKI KOŃCOWE

W niniejszej części artykułu podane są podstawowe parametry procesu technologicznego, a więc wytopu, odlewania, kucia, młotkowania i ciągnięcia oraz ich wpływ na własności mechaniczne drutu ze stopu CuTi4 obserwowane na mikroskopie optycznym i elektronowym.

Wyniki tych badań pozwalają na optymalizację procesu technologicznego w oparciu o rozeznania literaturowe i badania własne.

Badania na mikroskopie elektronowym i pomiary twardości HV 0,1 kG/mm² pozwoliły na stwierdzenie, że faza utwardzająca wydziela się podczas starzenia zwłaszcza na granicach ziarn.

Badania te pozwoliły również na określenie optymalnej temperatury starzenia, która wynosi w granicach 400 - 450°C. Do dalszych badań przyjęto 420°C, co zostanie omówione bliżej w drugiej części niniejszego artykułu.

Ustalono wpływ temperatury 350 - 450°C i czasu starzenia 1 ÷ 3 h na wytrzymałość na rozciąganie Rm kG/mm², wydłużenie A₂₀% i twardość HV0,1 kG/mm² brązu tytanowego CuTi4.

Optymalne zależności pozwoliły na przeanalizowanie intensywności przebiegu procesów dyfuzyjnych podczas utwardzania dyspersyjnego w różnych okresach czasu, dla danej temperatury starzenia. Stwierdzono, iż niezależnie od temperatury starzenia w zakresie 350 ÷ 450°C uzyskuje się po 3 godzinnym procesie starzenia zbliżone własności mechaniczne.

W drugiej części artykułu podany zostanie wpływ zgniotu na przebieg utwardzania dyspersyjnego brązów tytanowych CuTi4, dla określenia modelu przemian fazowych w funkcji umocnienia drutu. W tej części badanie sprowadza się głównie do rentgenowskiej analizy strukturalnej i badań dylatometrycznych.

Literatura

1. Wesołowski K.: Metaloznawstwo 111,48, 1966.
2. Ciszewski B. i współpracownicy.: Sprawozdanie WAT, Badanie drutów z brązu berylowego /praca nie publikowana/ 1970.
3. Wolski K.: Opracowanie technologii produkcji drutów ze stopu CuBe2Co 0,2. Sprawozdanie ONPMP-1970, II i III-1972 /praca nie publikowana/.
4. Gębalski S., Przygodzki W.: Własności i budowa brązów tytanowych o zawartości od 0,17 do 5,26% Ti, wytapianych w piecu indukcyjnym bez zastosowania atmosfer ochronnych. Praco IMP, 4, 1962.
5. Kroll W.: Zeitschrift für Metallkunde 23, 33 1931.
6. Beger A., Friedrich E.: Neue Hutte 16, 8, 1971.
7. Saito K., Ida K., Wanatabe R.: J. Japan Inst. Metals 31, 611 1967.
8. Saarivirt M.J., Kannor H.: Met. Progress 76, 1959.
9. Mişazaki T.; Yajimo E., Sugo H.: Trans JIM 12, 119, 1971.
10. Joukainen A., Grant N.J., Floe C.F.: Journal of the Institute of Metals 7, 766, 1952.
11. Бременко Н.Н., Буяков Д.И., Прима С.Б.: Порошковая металлургия 6, 77, 1966
12. Буяков Д.И., Добровольский Д., Корольник С.И., Коваль А.В.: Украинский физический журнал I, 140. 1972

13. Tiedema I. J.: Acta Metall 5, 310, 1957.
14. Sierus R., Delekiggette P.: Amelinck ZS. Phys. 165, 502, 1961.
15. Розинский В.Х., Кырляшко В.В., Предводителев А.А.: ФТТ 9, 175, 1967
16. Heibner U., Wasserman G.: Zeitschrift für Metallkunde 5, 3, 152, 1962.
17. Ciszewski B.: Fizyka kryształów 5, 70, WAT, Warszawa 1973.
-

Adam BIENI
ONPMP

Barwione tworzywo alundowe jako nowy materiał dla optoelektroniki

Optoelektronika - jako jedna z dziedzin zastosowań elementów półprzewodnikowych - postawiła przed wyrobami alundowymi nowe wymagania związane z absorpcją promieniowania świetlnego. Przystępując do opracowania barwionego tworzywa alundowego wymagania na tworzywo rozpatrywaliśmy z punktu widzenia dwu wyrobów alundowych, stosowanych w optoelektronice półprzewodnikowej, to jest:

- światłowodów,
- podłoży pod półprzewodnikowe wskaźniki cyfrowe.

W przypadku światłowodów kształtka z barwionej ceramiki ma wygaszać część widma promieniowania w przedziale 0,5-1,1 μm na które czułe są fotodetektory krzemowe. W przypadku podłoży alundowych do półprzewodnikowych wskaźników cyfrowych - barwa płytki ceramicznej powinna zapewnić silny kontrast barwny między diodami świeącymi DEL a płytką ceramiczną.

Wymagania w odniesieniu do absorpcji promieniowania świetlnego, przez barwione tworzywo alundowe dla optoelektroniki, postawione przez Instytut Technologii Elektronowej, sprowadzały się do 2 podstawowych punktów:

- a/ materiał ceramiczny powinien absorbować widmo promieniowania do 1,1 μm ,
- b/ charakterystyka widma absorpcji ceramiki barwionej, będącej celem opracowania, powinna być zbliżona do widma absorpcji ceramiki brunatnobrązowej.

Z posiadanych informacji [1] wiemy, że w Związku Radzieckim wytwarzane było tworzywo o barwie liliowej 22 X c, w składzie którego występował Cr_2O_3 i MnO_2 , z tym, że nie było ono stosowane do optoelektroniki. W WRL w zakładzie Kbbanyai Porcelangyar wytwarzane jest tworzywo alundowe brązowe, ale wg posiadanych informacji [2] nie jest stosowane do optoelektroniki. Natomiast elementy do optoelektroniki wytwarzane są z brązowoczarnej ceramiki alundowej przez firmę American Lava Corporation [3]. Również angielska firma Morgana wytwarza elementy alundowe do optoelektroniki z brunatnobrązowej ceramiki alundowej. Kształtki wzorcowe, które analizowaliśmy [4] zawierają:

- Fe_2O_3 - 0,1%,
- MnO_2 - 2,42%.