

NEKE OSOBINE LEGURE Cu-5mas.%Ni-2.5mas.%Ti

Marija Backović, Milan T. Jovanović, Slavica Zec

Institut za nuklearne nauke "Vinča"

11001 Beograd, P. fah 522

Sadržaj - Ispitani su mikrostruktura, tvrdoća i električna provodljivost legure nominalnog sastava (mas.%) Cu-5%Ni-2.5%Ti, koja je dobijena postupkom vakuum topljenja i livenja. Tvrdoća legure raste za vreme hlađenja na vazduhu, pa čak i pri kaljenju u vodi posle rastvarajućeg žarenja (pojava "starenja pri kaljenju") u opsegu temperatura od 900 do 1080°C. Pločasta sekunda faza identifikovana je kao intermetalnno jedinjenje približnog sastava (Ni₃Cu₁₂)Ti. Električna provodljivost legute znatno je veća od provodljivosti legura sistema Cu-Ti.

1. UVOD

Legure bakra dobre ili visoke električne provodljivosti i povišenih mehaničkih osobina imaju veliku primenu u mnogim granama industrije pre svega kao električni prekidači, komutatori, izmenjivači topline, opružni električni kontakti itd. Legure sistema Cu-Be (tzv. berilijum bronz) poznate su po visokim vrednostima čvrstoće, modula elastičnosti i opružnih osobina, ali im električna provodljivost ne prelazi 25% IACS (International Annealed Copper Standard). Sa druge strane, legure sistema Cu-Cr ili Cu-Cr-Zr poseduju visoku električnu provodljivost (oko 80% IACS), ali ne i visoku čvrstoću. Da bi se popunila praznina između ove dve grupe legura, razvijene su legure na osnovi sistema Cu-Be-Co, Cu-Ni-Be, Cu-Ni-Si itd. Čvrstoća legura sistema Cu-Ti približna je čvrstoći berilijum bronz, ali im je provodljivost za skoro 50% niža (oko 10% IACS). U poslednje vreme radilo se na razvoju tegura koje pripadaju sistemu Cu-Ni-Ti, pa su tako dobijene legure koje imaju nižu čvrstoću od berilijum-bronzi, ali veću električnu provodljivost. Ujedno, izbegava se legiranje berilijumom koji je veoma toksičan. Dodatak Ni poboljšava korozionu postojanost, a taloženjem intermetalnog jedinjenja Ni₃Ti postiže se ojačavanje osnove [12]. Američka kompanija "Amox" stavila je u svoj proizvodni program i leguru sistema Cu-Ni-Ti, s tim što u svojim katalogima daje samo uopštene podatke o toj leguri [3].

Cilj rada bio je da se dobije legura koja pripada trojnom sistemu Cu-Ni-Ti, da se odrede osnovni parametri termičke (TO) i termomehaničke obrade (TMO) i da se izvrši karakterizacija legure.

2. EKSPERIMENTALNI RAD

Legura nominalnog hemijskog sastava (u daljem tekstu hemijski sastav dat je u mas.%) Cu-5Ni-2.5Ti dobijena je topljenjem i livenjem u laboratorijskoj vakuum indukcijonj peći "Leybold Heraeus". Za topljenje je korišćen lonac od grafit, a predlegura Cu-30%Ti ubačena je u rastop neposredno pred livenje u čeličnu koku. Masa ingota bila je 1kg. Posle homogenizacijonog žarenja na 900°C u trajanju od 2 sata (pod pokrivkom čumun), kombinacijom toplotog i hladnog valjanja dobijena je traka iz koje su isečeni uzorci za ispitivanje. Približne dimenzije uzoraka bile su 20x20x4mm.

Uzorci su bili podvignuti rastvarajućem žarenju u opsegu temperatura od 900 do 1080°C u trajanju od 45min u zaštitnoj atmosferi argona. Dalji postupak TO bio je izveden tako što su

uzorci sa temperature rastvarajućeg žarenja bili hlađeni različitim brzinom do sobne temperature, i to: (a) hlađeni su na vazduhu i (b) kaljeni su u vodi. Dalji postupak TO, odnosno TMO obavljen je prema sledećem redosledu:

1. TO: rastvarajuće žarenje sa 950 i 1000°C → kaljenje u vodi + starenje na 450°C/1h;

2. TMO: rastvarajuće žarenje na 900°C → kaljenje u vodi + 50% hladne deformacije + starenje na 450°C/1h.

Starenje je obavljeno u atmosferi argona.

Primenom optičke (OM), skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) sa uređajem za kvalitativnu i kvantitativnu mikrohemijsku analizu (EDAX) i rendgenostrukturalne analize (difrakcija X-zraka sa Ni filtriranim CuK_α zračenjem) izvršena je mikrostrukturalna karakterizacija uzoraka posle TO i TMO. Za optičku mikroskopiju i SEM površina uzoraka pripremana je mehaničkim brušenjem i poliranjem, dok je otkrivanje mikrostrukture izvršeno hemijskim nagrizanjem u smeši 5gr Fe(NO₃)₃, 25ml HCl i 70ml H₂O. Mereni su i tvrdoća po Vickers-u (pod opterećenjem od 50N) i električna provodljivost (pomoću uređaja "Sigmatest").

3. REZULTATI

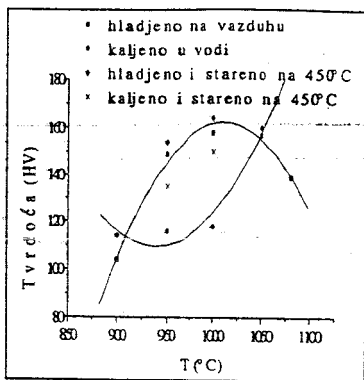
Zavisnost promene tvrdoće od temperature rastvarajućeg žarenja za uzorke hlađene na vazduhu i kaljene u vodi prikazana je na slici 1. Zapaža se da tvrdoća raste sa temperaturom rastvarajućeg žarenja, pri čemu se posle hlađenja na vazduhu postiže maksimum na 1000°C, a zatim tvrdoća opada. Kod uzoraka kaljenih u vodi do naglog porasta tvrdoće dolazi tek iznad 1000°C.

U području temperatura između 910 i 1040°C uzorci hlađeni na vazduhu imaju veću tvrdoću (na 1000°C razlika tvrdoće iznosi oko 40HV_{0.05}), da bi se vrednosti tvrdoće izjednačile na 1050°C. Tvrdoća uzoraka starenih posle hlađenja na vazduhu praktično se ne menja sa starenjem, dok je tvrdoća kaljenih uzoraka posle starenja приметно porasla.

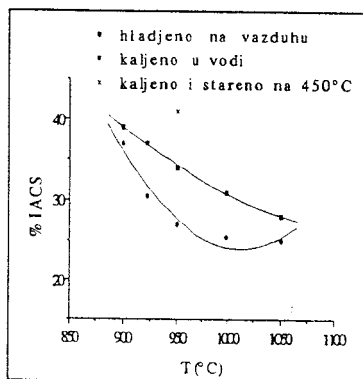
Na slici 2, koja prikazuje zavisnost električne provodljivosti od temperature rastvarajućeg žarenja, vidi se da se viša provodljivost postiže posle hlađenja na vazduhu. Međutim, provodljivost raste posle starenja (uzorak žaren na 950°C i kaljen u vodi).

Na slici 3 prikazan je uticaj TO, deformacije i TMO na tvrdoću uzoraka kaljenih u vodi posle žarenja na 900°C. Deformacijom posle kaljenja, a naročito primenom TMO postiže se znatan porast tvrdoće. Na primer, porast tvrdoće posle TMO u odnosu na kaljeno stanje iznosi čitavih 90HV_{0.05}.

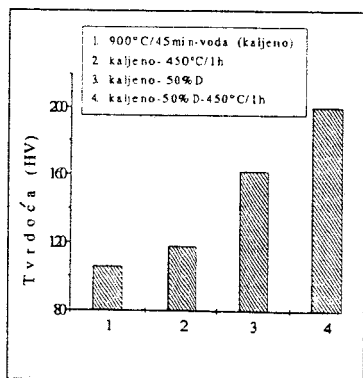
Optička mikroskopija (slika 4a-d) i SEM (slika 5a,b) pruža jasan dokaz da se i kaljenjem u vodi sa temperature rastvarajućeg žarenja ne zadržava samo jedna faza, već je u strukturi prisutno više mikrokonstituenata. Naime, u osnovi mikrostrukture (označeno sa 1 na slici 5a,b) javlja se talog u obliku pločica zaobljenih ivica (označen sa 2) i u obliku tankih i pravih štipica (označen sa 3). Talog slične morfologije javlja se i na slici 4. U Tabeli 1 dat je hemijski sastav (dobijen pomoću EDAX-a) osnove i taloga posle rastvarajućeg žarenja na 950°C i kaljenja u vodi, odnosno hlađenja na vazduh.



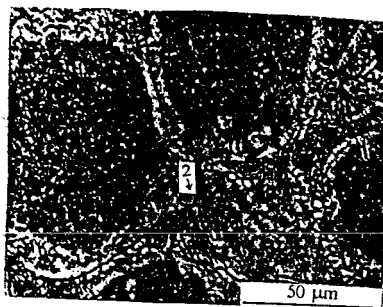
Sl.1. Promena tvrdoće legure Cu-5Ni-2.5Ti u zavisnosti od temperature rastvarajućeg žarenja i brzine hlađenja.



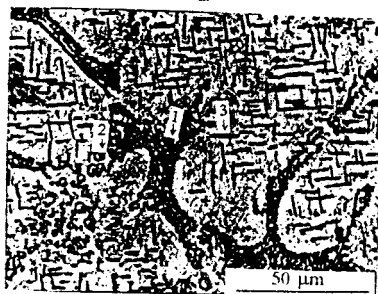
Sl.2. Uticaj temperature rastvarajućeg žarenja i brzine hlađenja na električnu provodljivost legure Cu-5Ni-2.5Ti.



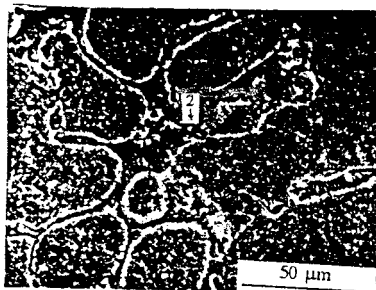
Sl.3. Uticaj TO, deformacije i TMO na tvrdoću legure Cu-5Ni-2.5Ti posle žarenja na 900°C i kaljenja u vodi.



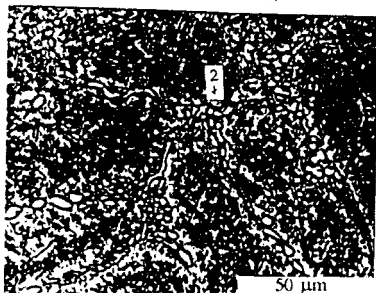
a.



b.



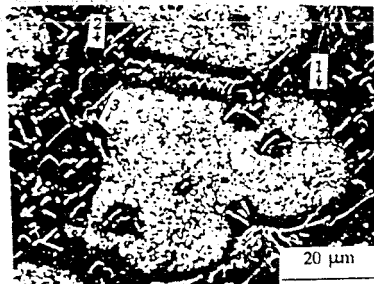
c.



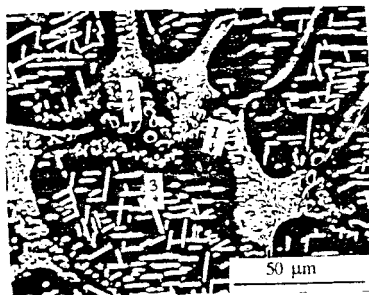
d.

Sl.4. OM. Mikrostruktura legure Cu-5Ni-2.5Ti posle kaljenja u vodi sa 950°C (a) i 1050°C (b), i posle hlađenja na vazduhu sa 950°C (c) i 1050°C (d).

Iz Tabele 1 vidi se da je u pločastom talogu sadržaj Ni i Ti znatno veći nego u osnovi, dok je sadržaj Cu skoro tri puta manji. S obzirom da brzina hlađenja sa temperature rastvarajućeg žarenja ne utiče bitno na hemijski sastav, pločast talog odgovara intermetalnom jedinjenju približnog sastava $(\text{Ni}_{1.7}\text{Cu}_{1.4})\text{Ti}$ (računato kao prosek za kaljeno stanje i hlađenje na vazduhu). Na osnovu rezultata iz Tabele 1 može se pretpostaviti da je hemijski sastav taloga u obliku štapića približan sastavu osnove.



a.



b.

Sl.5. SEM. Mikrostruktura legure Cu-5Ni-2.5Ti posle rastvarajućeg žarenja na 950°C i kaljenja u vodi (a) i hlađenja na vazduhu (b).

Tabela 1. Hemijski sastav osnove i taloga posle rastvarajućeg žarenja na 950°C i kaljenja u vodi, odnosno hlađenja na vazduhu.

osnova-talog	kaljeno u vodi			hlađeno na vazduhu		
	Cu	Ni	Ti	Cu	Ni	Ti
osnova (1)	96.22	2.65	1.22	95.63	3.48	0.89
pločica (2)	33.10	40.64	26.26	35.72	42.14	22.4
štapić (3)	93.62	4.76	1.61	95.21	3.80	1.00

4. DISKUSIJA

Legura Cu-5Ni-2.5Ti pokazuje neobično ponašanje pri različitim brzinama hlađenja sa temperature rastvarajućeg žarenja. Naime, zabeležen je porast tvrdoće kako pri hlađenju na vazduhu, tako čak i tokom kaljenja u vodi. Pojava "starenja tokom kaljenja" u sistemu Cu-Ni-Ti pripisana je izdvajanju finog intermetalnog taloga $(\text{Ni}_{1.3}\text{Cu}_{0.8})\text{Ti}$, pri čemu se taloženje ubrzava sa porastom temperature rastvarajućeg žarenja i veoma zavisi od brzine hlađenja [4]. U ovom radu kvantitativnom mikrohemijom analizom (EDAX) utvrđeno je prisustvo intermetalnog jedinjenja približnog sastava $(\text{Ni}_{1.7}\text{Cu}_{1.4})\text{Ti}$. Takođe, rendgenostrukturalna analiza pokazala je da se u uzorku kaljenom sa 950°C pored pov-c-k faze bogate bakrom (parametar rešetke $a=0.3614\text{nm}$) javlja i faza sredene ortorombične rešetke koja odgovara intermetalnom jedinjenju $(\text{NiCu})\text{Ti}$ ($a=0.5304\text{nm}$; $b=0.439\text{nm}$ i $c=0.4539\text{nm}$). Iste faze prisutne su i posle starenja. Međutim, u uzorcima koji su hlađeni na vazduhu sa 950°C, a i posle starenja, osim pomenutih faza javlja se i faza sa pov-c-k rešetkom ($a=1.11\text{nm}$), koja odgovara intermetalnom jedinjenju NiTi_2 ili CuTi_2 [5]. Ispitivanja nekih legura sistema Cu-Ni-Ti utvrdila su prisustvo različitih faza, ali je u legurama približnog sastava Cu-5Ni-2.5Ti uglavnom identifikovana tzv. η-faza, tj. Ni_3Ti sa tetragonalnom ili pov-c-k sredenom rešetkom, što je zavisilo od odnosa Ni/Ti [2]. U ovom radu verovatno se radi o nešto izmenjenoj Ni_3Ti fazi, pri čemu Cu zamenjuje deo Ni. Treba naglasiti imajući u vidu izgled mikrostrukture, da je vrlo moguće da su u leguri izdvojene i još neke sekundarne faze.

Viši nivo tvrdoće posle hlađenja na vazduhu (od 910 do 1040°C) u odnosu na kaljeno stanje može se objasniti dužim vremenom za difuziju, tj. za izdvajanje taloga za vreme hlađenja. Sa druge strane, porast tvrdoće tokom starenja kaljenih uzoraka, rezultat je presičnosti čvrstog rastvora koja se postiže velikom brzinom hlađenja. Nasuprot tome, sporijim hlađenjem na vazduhu ne postiže se nikakva presičnost, pa se naknadnim starenjem tvrdoća ne menja. Znatna porast tvrdoće primenom TMO klasičan je primer ubrzavanja kinetike taloženja pod uticajem efekata nastalih tokom prethodne hladne deformacije. Postignuta vrednost električne provodljivosti legure Cu-5Ni-2.5Ti znatno je veća nego provodljivost legura Cu-Ti, a tokom narednih istraživanja treba da se odrede parametri TO i TMO kako bi se dobila optimalna kombinacija tvrdoće i električne provodljivosti.

5. ZAKLJUČAK

Ispitvani su mikrostruktura, tvrdoća i električna provodljivost legure Cu-5Ni-2.5Ti koja je dobijena vakuumskim topljenjem i livenjem. Najvažniji rezultati su:

- tvrdoća legure raste pri hlađenju na vazduhu, pa čak i pri kaljenju u vodi posle rastvarajućeg žarenja u opsegu temperatura od 900 do 1080°C (tzv. "starenje tokom kaljenja").

- kao sekundarna faza u leguri je identifikovano intermetalno jedinjenje približnog sastava $(\text{Ni}_{1.3}\text{Cu}_{0.8})\text{Ti}$ i sredene ortorombične rešetke koja predstavlja izmenjenu Ni_3Ti fazu,

- električna provodljivost legure Cu-5Ni-2.5Ti znatno je veća od provodljivosti legura koje pripadaju sistemu Cu-Ti.

LITERATURA

- [1] Cu-Ni-Ti Copper Alloy, AMAX Data Sheet (AMAX Carteret, N.J.), 1985.
- [2] K.Knights and P.Wilkes, "The Precipitation of Titanium in Copper and Copper-Nickel Base Alloys", *Acta Met.*, vol. 21, pp. 1503-1514, November 1973.

- [3] J.Dutkiewicz and L.Litynska, "Ordering within Precipitates in Copper-Nickel-Titanium Alloys", *J. Mat. Sci.*, vol. 15, pp. 2307-2310, February 1980.
- [4] A.K.Lee and N.J.Grant, "Properties of Two High Strength, High Temperature, High Conductivity Copper-base Alloys", *Mat. Sci. Engineering*, vol. 60, pp. 213-223, January 1983.
- [5] W.B.Pearson, *Metal Physics and Physical Metallurgy*, vol. 4, New York: Pergamon Press, INC., 1958.

Abstract - Microstructure, hardness and electrical conductivity of Cu-5mass.%Ni-2.5mass.%Ti (nominal composition) have been studied. Alloy was processed by induction vacuum melting and

casting. The phenomenon of "aging during quenching" was observed, i.e. hardness increases during air cooling, and even during water quenching from annealing temperatures (interval from 900 to 1080°C). Plate-like secondary phase particles were identified as intermetallic compound with approximate composition $(Ni_{17}Cu_{14})Ti$. Electrical conductivity of alloy is higher than conductivity of Cu-Ti alloys.

SOME PROPERTIES OF Cu-5mass.%Ni- 2.5mass.%Ti ALLOY

Marija Backović, Milan T. Jovanović, Slavica Zec