

Mikroštruktúra a mechanické vlastnosti disperzne spevneného nanokompozitu Cu–Al₂O₃

Microstructure and Mechanical Properties of Dispersion-Strengthened Cu- Al₂O₃ Nano-composite

Ing. Katarína Ďurišinová; Ing. Juraj Ďurišin, CSc.; doc. Ing. Ondrej Milkovič, PhD.

Ústav materiálového výskumu SAV, Watsonova 47, 040 01 Košice, Slovenská republika

Experimentálny materiál Cu–Al₂O₃ bol pripravený technológiami práškovej metalurgie. Práca analyzuje vplyv 1 obj. % Al₂O₃ na spevňovanie nanoštruktúry medenej matrice mechanizmom disperzného spevňovania. Z výsledkov vyplýva, že homogénne rozptýlené častice disperzoidu s veľkosťami pod 30 nm účinne spevňujú hranice zrna/kryštalitu pri zvýšených teplotách a kompozit je štruktúrne stabilný do teploty 900 °C. Odrazom nanoštruktúry a nízkeho obsahu sekundárnych častíc je dobrá pevnosť ($R_{p0,2} = 255$ MPa) a vhodná ťažnosť ($A_5 = 15$ %), čo predstavuje výhodnú kombináciu pre praktické využitie materiálu. Práca tiež porovnáva teplotnú stabilitu štruktúry a mechanické vlastnosti materiálu pripraveného z čistej Cu s vlastnosťami kompozitu Cu–Al₂O₃.

KLúčové slová: nanokryštalická kompozitná meď; disperzné spevňovanie; mikroštruktúra; mechanické vlastnosti

Dispersion-strengthened nano-crystalline Cu–Al₂O₃ alloys are very promising materials suitable for a large number of electrical engineering applications operating at elevated temperatures. For practical applications of these materials, it is necessary to create a thermally stable structure, which reflects a combination of high strength and good ductility. The experimental material is prepared by a powder metallurgy route. The study analyses the influence of the 1 vol. % of alumina content on the strengthening of the Cu–Al₂O₃ nanostructure. Also, the mechanical properties of the bulk nano-composite and monolithic copper are examined. The results of the analyses show that the dispersion-strengthened Cu-1 vol. % Al₂O₃ is structurally stable up to 900°C. Throughout the processing route in the line: starting powder - compacting - compacting after thermal stress, the structure was maintained in the nano-metric range (< 100 nm). It can be stated that homogeneously dispersed Al₂O₃ particles below 30 nm in size effectively strengthen the grain/crystallite boundaries at elevated temperatures by anchoring dislocations and preventing diffusive grain growth. The reflection of nanostructure and the low secondary particle content is good strength ($R_{p0,2} = 255$ MPa) and suitable ductility ($A_5 = 15$ %), which is a good result for practical use of the material.

Key words: nano-crystalline composite copper; dispersion strengthening; microstructure; mechanical properties

Nanomateriály vykazujú výborné pevnostné vlastnosti pri teplotách okolia, ale pri zvyšovaní teploty dochádza u nich k okamžitému hrubnutiu zrna, a tým k degradácii očakávaných vlastností. Tento nežiaduci jav predstavuje vážny problém. Jedna z účinných možností zvýšenia teplotnej stability nanoštruktúry spočíva v rozptýlení jemnej, termodynamicky stabilnej sekundárnej fázy (disperzoidu) do kovovej matrice. Častice disperzoidu s veľkosťami pod 50 nm obmedzujú pohyb hranice zrna, prípadne brzdia pohyb dislokácií nachádzajúcich sa vo vnútri zrn mechanizmom disperzného spevňovania [1]. Disperzne spevnené (DS) materiály možno pripraviť práškovou metalurgiou. DS kompozitom na báze medi je venovaná sústavná pozornosť [2 – 6], lebo predstavujú materiály, ktoré by boli vhodné na výrobu rôznych vysokoteplotných aplikácií v elektrotechnickom priemysle (kontakty, vodiče, spínače, elektródy pre bodové odporové zvaranie atď.). Takýto kompozit sa vyznačuje veľmi dobrou životnosťou materiálu, výbornou

teplotnou stabilitou štruktúry, zlepšenou pevnosťou pri zvýšených teplotách a iba nízkou degradáciou elektrickej a tepelnej vodivosti v porovnaní s čistou meďou. Značné zvýšenie pevnosti oproti hrubozrnnej konvenčnej Cu možno docieľiť prípravou medenej matrice s nanokryštalickou štruktúrou, t.z. s veľkosťou kryštálov/zrn pod 100 nm. Nevýhodou je, že pôvodne tvárna meď (ťažnosť okolo 50 %) stráca tu túto svoju vlastnosť, lebo ako je známe, nanoštruktúrne materiály sa vyznačujú veľmi nízkou ťažnosťou (pod 5 %), spôsobenou malým objemom zrn nevhodných pre mobilitu dislokácií. Taktiež prítomnosť tvrdých a krehkých častíc v kovovej matici prispieva k ďalšiemu zhoršeniu plasticity nanokompozitu. Pre praktické využitie nanokompozitov je nevyhnutné vytvoriť teplotne stabilnú štruktúru, odrazom ktorej bude kombinácia vysokej pevnosti a dobrej ťažnosti. Táto úloha je výzvou pre výskum a vývoj materiálov v danej oblasti [7, 8].

Cieľom práce bolo vytvoriť nanokryštalickú Cu, disperzne spevnenú malým množstvom efektívnych sekundárnych častíc Al_2O_3 . Štúdia analyzuje vplyv 1 objemového percenta (1 obj. %) Al_2O_3 na vývoj štruktúry v procese: prášok – kompak – kompak po teplotnom namáhaní a hodnotí odraz štruktúry na mechanické vlastnosti skúmaného materiálu.

1. Experimentálny materiál a metódy

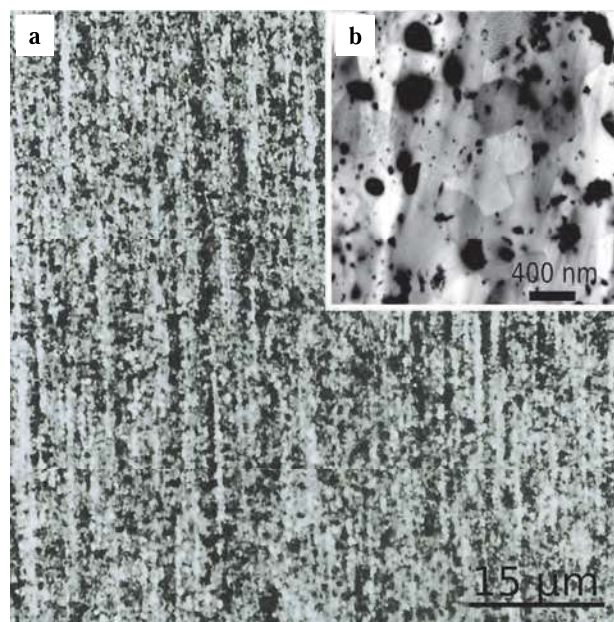
Príprava nanokryštalickej práškovej Cu obsahujúcej 1 obj. % Al_2O_3 bola realizovaná prostredníctvom fázových premien – metódou in situ a mechanického mletia. Výhodiskový CuO prášok bol pripravený oxidáciou elektrolytickej práškovej Cu. Priamo v CuO vznikla termochemickou transformáciou $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ sekundárna fáza – nanočastice Al_2O_3 a chemickou redukciou prekursora CuO vznikla nanokryštalická prášková matrica Cu. Aktuálnym problémom prípravy disperzne spevnených materiálov je silná tendencia nanočastíc sekundárnej fázy k nežiaducemu zhlukovaniu. Preto boli do syntézy práškovej zmesi zaradené mliecne procesy, ktoré zabezpečili homogénne rozloženie disperzoidov a tiež zjemnenie štruktúry matrice. Zvolená metóda prípravy, ktorá vytvorila podmienky na vznik teplotne stabilnej nanoštruktúry, je podrobne popísaná v práci [9].

Zhutňovanie ultrajemnej zmesi Cu–1 obj. % Al_2O_3 bolo realizované lisovaním prášku v ochrannej atmosfére tlakom 150 MPa, spekaním výlisku v H_2 pri teplote 950 °C po dobu 30 min a následným pretlačovacím lisovaním s 95% deformáciou, prepočítanou na prierez. Výsledkom bol kompak v tvare tyčky s priemerom 5 mm a jeho priemerná relatívna merná hmotnosť dosahovala 96,5 % teoretickej hodnoty. Rovnakým spôsobom bola zhutnená čistá, elektrolytická prášková meď, ktorá bola použitá ako prekursor na prípravu skúmanej zmesi, a jej vlastnosti boli porovnávané s materiálom Cu– Al_2O_3 .

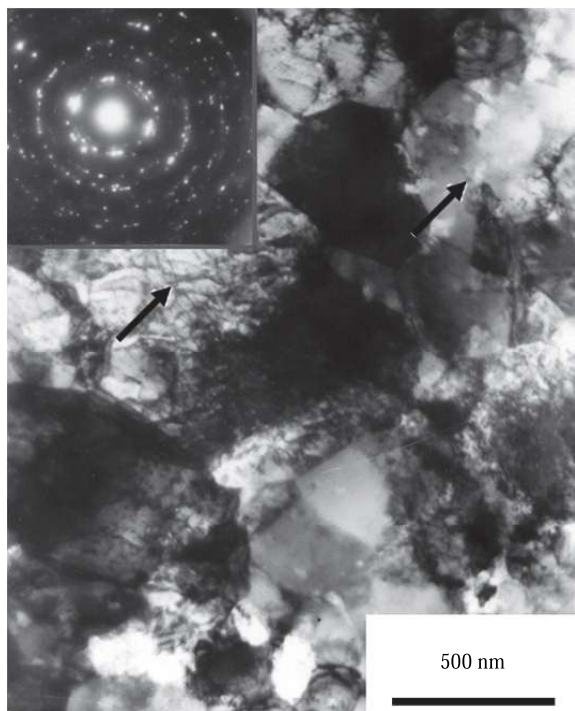
Mikroštruktúra bola analyzovaná svetelnou mikroskopiou, rastrovacou a transmisnou elektrónovou mikroskopiou (REM a TEM) a tiež hodnotená röntgenovou difrakciou. Priemerná veľkosť kryštálov/zrŕn D bola vypočítaná na základe rozšírenia difrakčných línií Braggových reflexií (111), (200) a (220) pomocou Scherrerovho vzťahu [10]. Teplotná stabilita štruktúry po 1 h žíhaní vzoriek v atmosfére H_2 pri teplotách v rozsahu od 200 do 900 °C bola testovaná aj nepriamo, a to porovnávaním zmeny východiskovej tvrdosti voči tvrdosti materiálu po jeho teplotnom namáhaní. Skúška tvrdosti podľa Brinella bola stanovená ocelovou guľôčkou s priemerom 2,5 mm pri zaťažujúcej sile 612,9 N s časovou výdržou 30 s. Statická skúška pevnosti v ťahu bola uskutočnená pri izbovej teplote a rýchlosti deformácie $0,05 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ na zariadení TIRA test 2 300.

2. Výsledky a diskusia

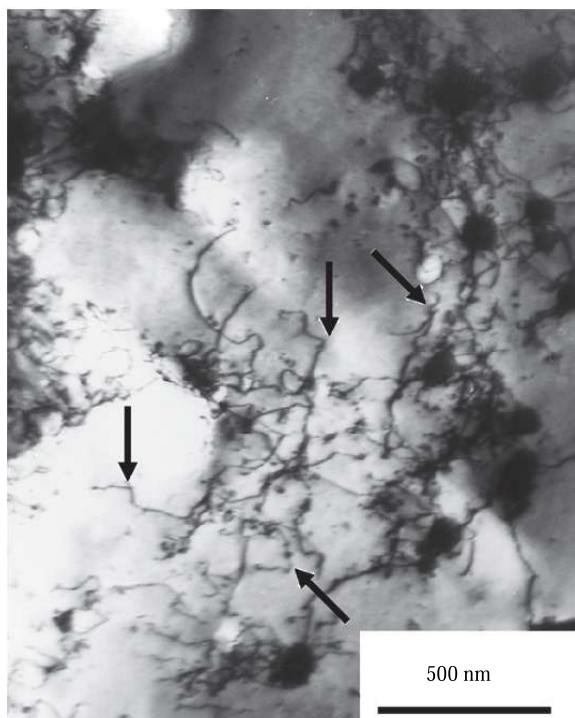
Ako vidno na obr. 1, mikroštruktúra materiálu je homogénna, tvorená jemnými zrnami Cu matrice s polygonálnou morfológiou, prednostne usporiadanými paralelne so smerom pretlačovacieho lisovania. Tieto zrná môžu pozostávať z menších útvarov – subzrŕn/kryštálov, čo bolo odhalené pozorovaním na TEM. Typická TEM snímka na obr. 2 ukazuje zrná majúce veľkosti od 200 do 500 nm, ktoré sú ďalej fragmentované do jemnej bunkovej subštruktúry. Jemnosť štruktúry a jej kryštalickú povahu potvrdzuje kružnicový charakter elektrónového difraktogramu. Indexáciou difrakčných kružníc bola identifikovaná prítomnosť dvoch fáz, a to Cu (JCPDS 04-0836) a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS 47-1292). Dislokácie sa vyskytujú vo forme hraníc zrŕn/subzrŕn a rôznych sieťových štruktúr. Nanočastice sekundárnej fázy s veľkosťami pod 30 nm sú rozmiestnené po celej ploche a nachádzajú sa rovnako vo vnútri zrŕn, ako aj na ich hraniciach, čo zodpovedá požiadavke na teplotnú stabilizáciu matrice mechanizmom disperzného spevňovania. Na obr. 3 zreteľne vidieť interakcie častica – dislokácia, t. z. zachytávanie teplotne aktivovaných dislokácií nanočasticami sekundárnej fázy, výsledkom čoho je brzdenie ich pohybu. Čím je viac takýchto prekážok – nanočastíc homogénne rozložených v matrici, tým účinnejšie sú potlačené rekryštalizačné procesy a rast zrna. Pre meď typická prítomnosť dvojčiat nebola zaznamenaná, čo naznačuje, že prevládajúcim mechanizmom plastickej deformácie je sklzový pohyb dislokácií. Ukazuje sa, že ultrajemné zrná spolu s disperznými nanočasticami bránia vzniku dvojčiat.



Obr. 1 Mikroštruktúra materiálu Cu– Al_2O_3 : a) celkový pohľad, b) detail ultrajemnej mikroštruktúry
Fig. 1 Microstructure of the Cu– Al_2O_3 material: a) overall view, b) detail of ultrafine grain microstructure



Obr. 2 Typická TEM snímka štruktúry a jej elektrónový difraktogram
Fig. 2 Typical TEM image of the microstructure and its corresponding SAED pattern

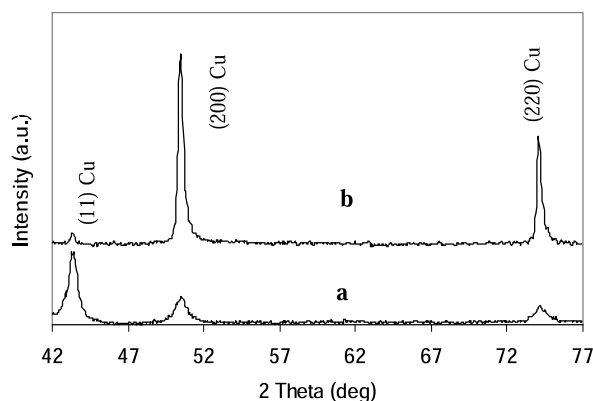


Obr. 3 TEM snímka ukazujúca interakcie častice - dislokácia, t. j. brzdenie pohybu teplotne aktivovaných dislokácií nanočasticami Al_2O_3

Fig. 3 TEM image shows particle-dislocation interactions, i.e. movement of thermally activated dislocations blocked by Al_2O_3 nano-particles

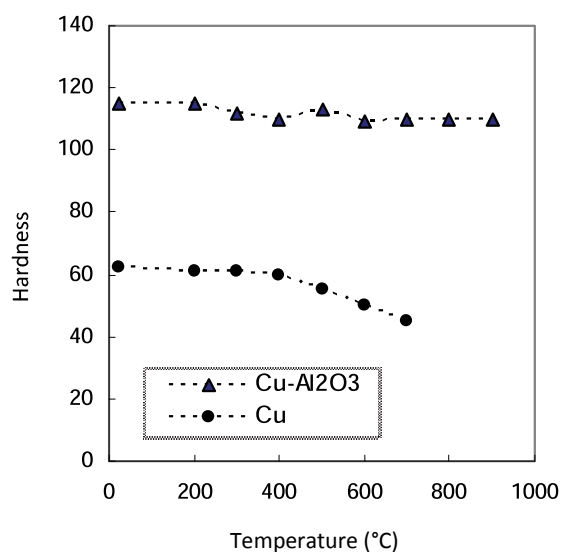
Z porovnania relatívnych vrcholových intenzít rtg záznamov na obr. 4 vyplýva, že u kompaktu došlo k ich výraz-

ným zmenám voči východiskovému prášku, intenzity ktorého sú v súlade s intenzitami náhodne orientovaného Cu štandardu získaného z JCPDS databázy (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Počas termo-deformačného spracovania prášku na kompak sa v materiáli vytvorila prednostná kryštalografická orientácia - deformačná textúra. Výrazné potlačenie sklzovej roviny (111) poukazuje na to, že sklzový pohyb dislokácií, ktorým sa realizuje plastická deformácia, nie je dostatočne brzdený prítomnosťou 1 obj. % Al_2O_3 a daný materiál sa vyznačuje vyšším stupňom plasticity. Z rtg difrakčnej analýzy vyplynulo, že priemerná veľkosť kryštálov D v prášku, pohybujúca sa v rozmedzí od 56 do 76 nm, narástla v kompakte na hodnoty od 75 do 83 nm, tzn. štruktúra materiálu sa udržala v nanometrickej oblasti (< 100 nm) a je teplotne stabilná. Priemerná veľkosť kryštálov je v relatívnej zhode s veľkosťou zrn/subzrn pozorovaných na tenkých fóliách na TEM.



Obr. 4 Rtg difrakčný záznam materiálu Cu- Al_2O_3 :
(a) prášok a (b) kompak

Fig. 4 X-ray diffraction pattern of the Cu- Al_2O_3 material:
(a) as-prepared powder and (b) as-extruded compact



Obr. 5 Tvrdosť Cu- Al_2O_3 a čistej Cu po namáhaní materiálov po dobu 1 h v atmosfére H_2 v závislosti od teploty

Fig. 5 Brinell hardness of the Cu- Al_2O_3 and monolithic Cu after 1 h treatment in H_2 atmosphere in dependence on temperature

Výsledky meraní tvrdosti sú zaznamenané na obr. 5. Z obrázku jasne vyplýva, že východisková tvrdosť nanokryštalickej kompozitnej medi s hodnotami 115 HB sa nemení, resp. zanedbateľne mení v závislosti od teplotného zaťažovania po dobu 1 h, čo svedčí o výbornej stabilite štruktúry až do teploty 900 °C. Naproti tomu u čistej Cu nastáva pokles východiskovej tvrdosti 63 HB už po dosiahnutí teploty 400 °C. Táto teplota je spojená so začiatkom rekryštalizačných procesov a následným rastom zrna so zvyšujúcou sa teplotou. Po tepelnom spracovaní pri teplote 700 °C dosahuje čistý Cu materiál tvrdosť iba 45 HB, čo je výrazný rozdiel oproti značne vyššej hodnote tvrdosti u Cu-1 obj. % Al₂O₃.

V tab. 1 sú zhrnuté výsledky mechanických vlastností zo statickej skúšky v ťahu realizovanej pri izbovej teplote pre obidva skúmané materiály. Ultrajemný kompozit Cu-Al₂O₃ vykazuje viac ako dvojnásobné hodnoty pevnosti v porovnaní s čistou Cu. Na základe výsledkov popísaných v našej práci [11] možno prisúdiť vysoké hodnoty medze klzu/tvrdosti dominantnému spevňovaciemu mechanizmu, ktorým je spevňovanie odvodené od jemného zrna podľa známeho Hall-Petchovho vzťahu, v menšej miere Orowanovmu spevneniu pochádzajúcemu od častíc s veľkosťami pod 100 nm, ktoré musia dislokácie prekonávať ohýbaním, a nakoniec spevneniu od zvýšenej hustoty dislokácií, ktoré sú vyvolané nezhodou koeficientov teplotnej rozťažnosti na rozhraniach matrica – častica.

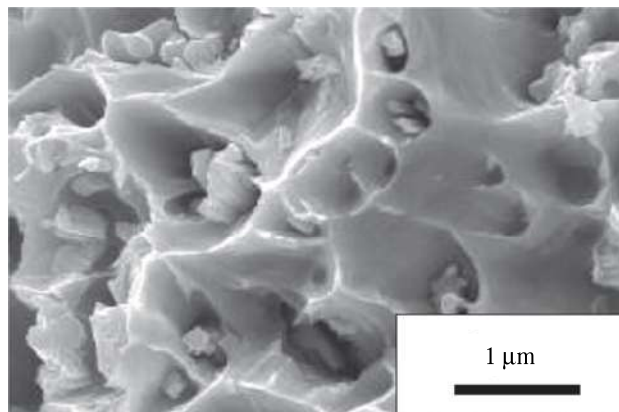
Tab. 1 Porovnanie mechanických vlastností materiálu Cu-1 vol.% Al₂O₃ a čistej Cu

Tab. 1 Comparison of mechanical properties of the Cu-1 vol.% Al₂O₃ composites and pure Cu

Material	Yield strength	Ultimate tensile strength	Ductility	Brinell hardness HB
	(MPa)		(%)	
Cu-Al ₂ O ₃	255	307	15	115
Cu-Al ₂ O ₃ after 1h treatment at 900 °C/H ₂	249	299	16	110
Cu	100	135	24	63

Ťažnosť Cu-1 obj. % Al₂O₃ je 15 %, čo je veľmi dobrý výsledok, pretože plasticita nanomateriálov je veľmi nízka. Vysoký podiel hraníc zŕn u nanokryštalických materiálov brzdí dislokačné aktivity, čo sa významne odráža v zhoršenej schopnosti materiálu plasticity sa deformovať. Zlepšenú ťažnosť skúmaného nanokompozitu možno vysvetliť tým, že Cu kryštalitu/zrná s veľkosťami od 75 do 83 nm si ešte udržiavajú vysokú tvárnosť, čo vedie k zlepšenej plastickej deformovateľnosti nanokompozitu počas statickej skúšky v ťahu. Pre porovnanie, materiál Cu-Al₂O₃ majúci veľkosti zŕn v rozmedzí 24 – 31 nm a obsahujúci 3 obj. % Al₂O₃, dosiahol hodnotu ťažnosti iba 2 % [12]. Rovnako neprítomnosť dvojčiat a prítomnosť mikropórov v štruktúre skúmaného materiálu sú faktory, ktoré znižujú ťažnosť nanokompozitu. Na druhej strane, nízky podiel – 1 obj. %

disperzných častíc v Cu matrici zhoršuje túto vlastnosť menej, ako je tomu pri ich vyššom zastúpení.



Obr. 6 REM snímka lomovej plochy vzorky

Fig. 6 SEM image of fracture surface of the Cu-Al₂O₃ sample

Na obr. 6 je zdokumentovaná typická lomová plocha vzorky Cu-Al₂O₃, ktorú možno charakterizovať ako transkryštalický tvárny lom s jamkovou morfológiou. Na dne jamiek sa často nachádzajú častice sekundárnej fázy. Možno predpokladať, že prítomnosť rôznych iniciačných miest v štruktúre (mikropóry, dutiny, mikrotrhliny vzniknuté dekohéziou na rozhraní veľká častica – matrica a ďalší) vytvára konečnú veľkosť jamky, a to svojím spolupôsobením počas ťahovej deformácie.

Záver

Z výsledkov štruktúrnych analýz vyplýva, že disperzne spevnený materiál Cu-1 obj. % Al₂O₃ je štruktúrne stabilný do teploty 900 °C. V priebehu celého procesu spracovania v línii: východiskový prášok – kompak – kompak po teplotnom namáhaní sa štruktúra udržala v nanometrickej oblasti (< 100 nm). Homogénne rozptýlené častice disperzoidu s veľkosťami pod 30 nm účinne spevňujú hranice zrna/kryštalitu pri zvýšených teplotách tým, že ukotvujú mriežkové dislokácie a bránia difúznemu rastu zrna. Nanočastice Al₂O₃ sú účinnými bariérami voči rekryštalizácii a rastu zrna. Odrazom štruktúry je kombinácia dobrej pevnosti a vhodnej ťažnosti materiálu. Predpokladáme, že dosiahnuté mechanické vlastnosti nie sú konečné a môžu byť ďalej zlepšené optimalizáciou/výberom zhutňovacieho procesu tak, aby vznikol dokonale zhutnený, bezpórovitý kompaktný materiál.

Podakovanie

Práca vznikla s podporou Vedeckej grantovej agentúry Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu SR a Slovenskej akadémie vied v rámci riešenia projektu č. 2/0141/19.

Literatúra

- [1] RÖSLER, J. Int. J. Mater. Prod. Technol. 18 (2003) 70–90.

- [2] ZHOU, D., GENG, H., ZENG, W., ZHENG, D., PAN, H., KONG, C., ZHANG, D. *Mater. Sci. Eng.*, A 712 (2018) 80–87.
- [3] ZHOU, D., GENG, H., ZENG, W., SHA, G., KONG, C., QUADIR, Z., ZHANG, D. *J. Mater. Sci.*, 53 (2018) 5389–5401.
- [4] WANG, X., LI, J., ZHANG, Y., WANG, Y. *J. Alloys Compd.*, 695 (2017) 2124–2130.
- [5] A. WAGIH A., FATHY, A. *Adv. Powder Technol.*, 28 (2017) 1954–1965.
- [6] ZHANG, X. H., LI, X. X., CHEN, H., LI, T. B., SU, W., GUO, S. *Mater. Des.*, 92 (2016) 58–63.
- [7] OVIĐKO, I. A., VALIEV, R. Z., ZHU, Y. T. *Prog. Mater. Sci.*, 94 (2018) 462–540.
- [8] DAO, M., LU, L., ASARO, R. J., HOSSON, J. T. M. D., MA, E. *Acta Mater.*, 55 (2017) 4041–4065.
- [9] ĎURIŠINOVÁ, K., ĎURIŠIN, J., OROLÍNOVÁ, M., ĎURIŠIN, M., SZABÓ, J. *J. Alloys Compd.*, 618 (2015) 204–209.
- [10] KLUG, H. P., ALEXANDER, L. E. *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. New York: J. Wiley & Sons, 1974.
- [11] OROLÍNOVÁ, M., ĎURIŠIN, J., ĎURIŠINOVÁ, K., DANKOVÁ, Z., BESTRECI, M., ĎURIŠIN, M., SZABÓ, J. *Kov. Mater.*, 52 (2014) 395–402.
- [12] ĎURIŠINOVÁ, K., ĎURIŠIN, J., ĎURIŠIN, J., ĎURIŠIN, M., SZABÓ, J. *Powder Metall. Prog.*, 14 (2014) 58–63.

Ostravská huť modernizuje za 296 milionů elektrostatické filtry na aglomeraci. Při montáži pomáhá jeden z největších mobilních jeřábů v České republice

www.arcelormittal.com/ostrava, tisková zpráva z 25.4.2019

ArcelorMittal Ostrava modernizuje tři elektrostatické filtry za 296 mil. Kč, které slouží jako první stupeň odprášení spalin na aglomeraci. Modernizací huť sníží spotřebu elektrické energie filtrů v severní části aglomerace o polovinu a ušetří tak neobnovitelné zdroje. Na modernizaci se podílejí firmy ZVVZ - Enven Engineering a ZK Termochem. Za snížení konečné spotřeby energie získá huť na projekt dotaci Ministerstva průmyslu a obchodu z programu OPPIK ve výši 23 mil. Kč.

Nové elektrostatické filtry budou mít přibližně poloviční spotřebu elektřiny oproti stávajícím a postarají se o optimální chod tkaninových filtrů, které jsou na ně napojeny jako druhý stupeň odprášení spalin a které mimo jiné ochrání před žhavými částicemi prachu. Zároveň zamezí nadměrné abrazi, a tudíž i opotřebování odsávacího ventilátoru umístěného v toku spalin mezi elektrostatickými a tkaninovými filtry.

Huť postupně do konce roku vymění všechny tři elektrostatické filtry v severní části aglomerace. S výměnou filtrů velikosti dvacetipatrového domu pomáhá 135metrový kolový autojeřáb, který unese šestitunový náklad a díky přídatnému ramenu umí dosáhnout až do výšky 192 metrů.

Přepravu jeřábu do huti zajišťovalo pětadvacet kamionů a jeho montáž na aglomeraci pak trvala čtyři dny. Jeřáb dosáhne na všechny tři filtry z jednoho místa a poradí si i s tím, že z padesátimetrového filtru je potřeba vytáhnout šestnáctimetrové elektrody z vodorovné vzdálenosti až devadesáti metrů.

Kvalitu trubek v rouravně ostravské huti ArcelorMittal bude nově kontrolovat plně digitalizovaný systém za 35 milionů

www.arcelormittal.com/ostrava, tisková zpráva z 28.5.2019

ArcelorMittal Ostrava investuje 35 milionů Kč do nové zkušební linky pro nedestruktivní kontrolu bezešvých trubek v rouravně. Starý analogový systém bude nahrazen novým, plně digitálním, který splňuje nejnáročnější požadavky norem. Investice přinese především rozšíření zkušebního rozsahu linky i možnost dodávat trubky pro náročnější aplikace. Dokončení je plánováno na leden 2020. Dodavatelem nového digitálního systému je firma Institut Dr. Foerster z Německa, která v oboru patří ke světové špičce.

Tento projekt je další fází procesu digitalizace provozů a přizpůsobení se novým požadavkům norem a zákazníků. Instalace nového zkušebního systému zároveň umožní rozšířit nabídku trubek zejména o kotlové trubky menších průměrů, které dříve nebyly možné testovat.

Trubky z produkce provozu Malého Stiefelu ostravské rouravny, které se používají pro rozvody plynu nebo ropy, pro kotle, výměníky tepla i ocelové konstrukce, se dosud kontrolovaly pomocí analogového systému z roku 1996. Nová zkušební linka za 35 milionů korun umožní nedestruktivní testování celého rozměrového sortimentu Malého Stiefelu, tedy bezešvých trubek průměru 21,3 mm – 140 mm.