

MIKROTVRDOĆA I STABILNOST DJELIMIČNO KRISTALINIČNOG METALNOG STAKLA ZrCu

MICROHARDNESS AND STABILITY OF PARTIALLY CRYSTALLINE ZrCu METALLIC GLASS

Kerim Hrvat*
Ljerka Slokar**
Andrija Franjković***
Suada Sulejmanović*

Amra Salčinović Fetić*
Matej Lozančić*
Senad Hatibović*
Suada Sulejmanović*

* Prirodno-matematički fakultet Univerziteta u Sarajevu, BiH

** Metalurški fakultet Sisak Sveučilišta u Zagrebu, Hrvatska

*** Mašinski fakultet Univerziteta u Sarajevu, BiH

Kategorizacija rada: Originalni naučni rad

SAŽETAK

Djelimično kristalinično metalno staklo ZrCu dobiveno je u formi trake melt-spinning metodom. Provjeren je hemijski sastav i homogenost uzoraka te djelimična kristaliničnost, uz postojanje amorfnе matrice. Izmjerena vrijednost mikrotvrdoće pokazuje nelinearnu zavisnost s porastom udjela Cu. Dodavanjem malog udjela Al povećava se sposobnost ostakljavanja ovog binarnog metalnog stakla. Termička stabilnost ispitana je diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom.

Ključne riječi: djelimično kristalinično metalno staklo, mikrotvrdoća, diferencijalna skenirajuća kalorimetrija, termička stabilnost.

ABSTRACT

Partially crystalline metallic glass ZrCu was prepared in the form of ribbons by melt-spinning. The chemical composition and homogeneity of the samples alongside partial crystallinity with the existence of an amorphous matrix was confirmed. The measured value of microhardness shows a nonlinear dependence with the increase of Cu. By adding a small fraction of Al the glass forming ability of this binary metallic glass increases. The thermal stability was examined using differential scanning calorimetry.

Keywords: partially crystalline metallic glass, microhardness, differential scanning calorimetry, thermal stability

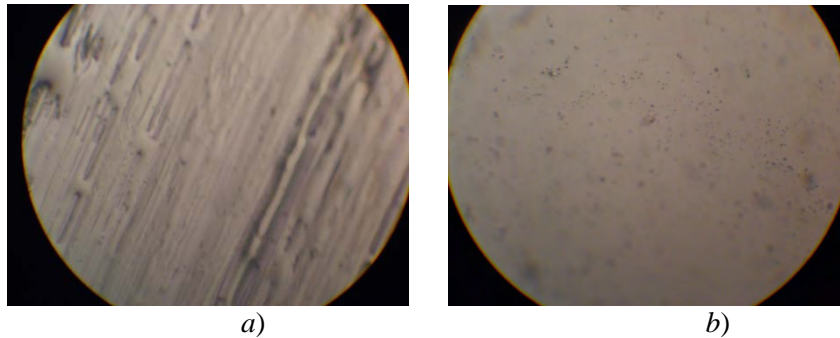
1. UVOD

Binarni sistem ZrCu pripada tipu legura za koje je interes povećan nakon otkrića masivnih metalnih stakala (bulk metallic glasses) zasnovanih na cirkonijumu [1]. Naime sistem ZrCu pokazuje veliku sposobnost formiranja metalnog stakla (GFA), te je moguće proizvesti metalna stakla u širokom rasponu udjela konstituenata, što omogućava ispitivanje zavisnosti

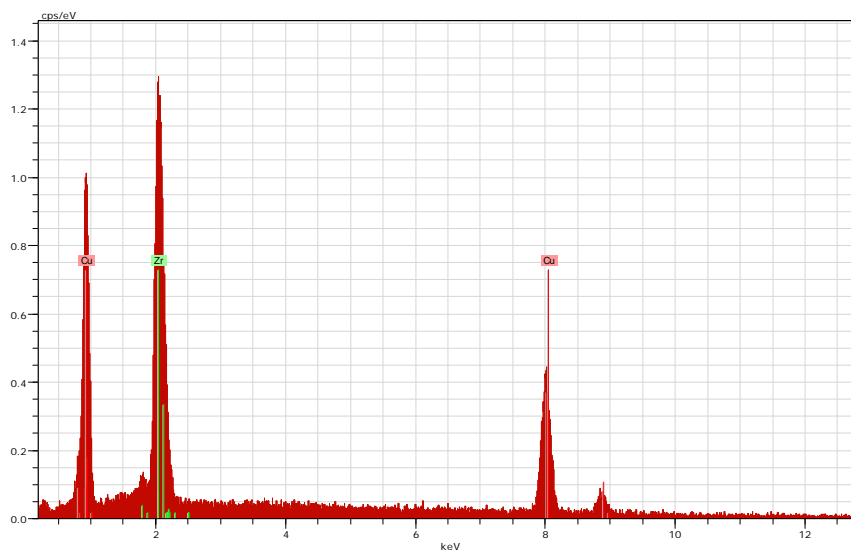
Inspekcija traka izvršena je na optičkom mikroskopu pri uvećanju 180x. Na slici 1 dat je prikaz tzv. tamne strane trake metalnog stakla $Zr_{60}Cu_{40}$ koja je pri formiranju bila u kontaktu s bakarnim valjkom i svijetle koja je u kontaktu s argonom. Na tamnoj strani se uočavaju brazde nastale strujanjem argona između trake i točka.

Analiza skenirajućim elektronskim mikroskopom pokazala je da su uzorci homogeni. Primjer EDX spektra na osnovu kojeg je određen hemijski sastav uzorka $Zr_{45}Cu_{55}$ je prikazan na slici 2. Odstupanje od nominalnog sastava za analizirane legure iznosi $\pm 0,5\%$.

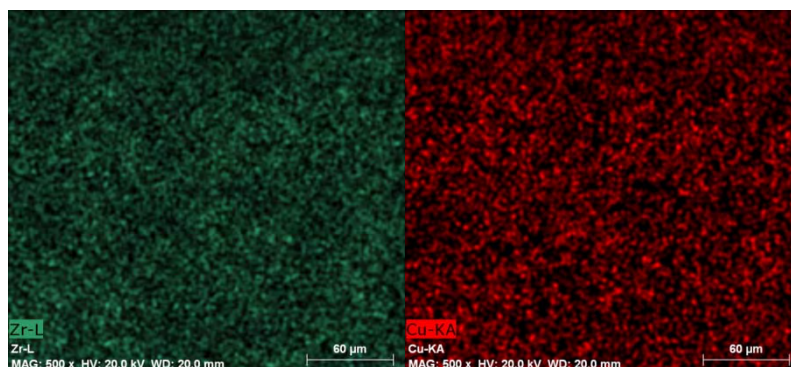
Primjer homogenosti uzoraka dat je na slici 3, gdje je prikazana raspodjela konstituenata u metalnom staklu $Zr_{55}Cu_{45}$.



Slika 1. Izgled tamne a) i svijetle b) strane uzorka $Zr_{60}Cu_{40}$ pod metalografskim mikroskopom



Slika 2. Primjer EDX spektra za $Zr_{45}Cu_{55}$



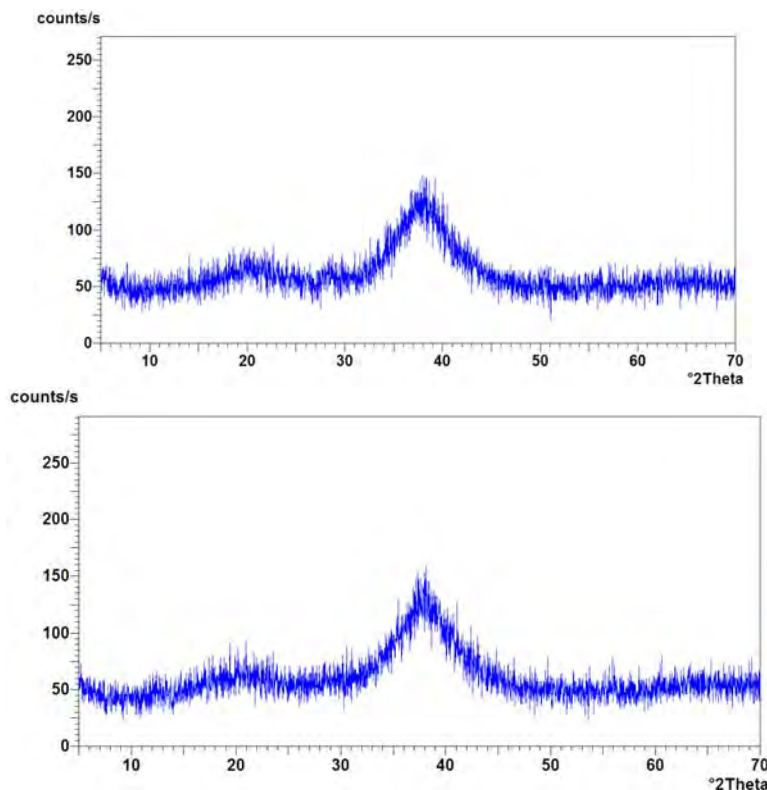
Slika3. Raspodjela Zr i Cu u uzorku $Zr_{55}Cu_{45}$

Snimci rendgenske difrakcije potvrdili su pretpostavku da je pri odabranim CBMS parametrima dobiveno djelimično kristalinično metalno staklo. Uz široki maksimum koji odgovara amorfnoj fazi zapažaju se oštri maksimumi kristalne faze. Primjer difraktograma metalnog stakla $Zr_{45}Cu_{55}$ prikazan je na slici 4.

Može se konstatovati da su uzorci homogeni i djelimično kristalinični. Pojediniosti o kristalima formiranim tokom hlađenja neće biti predmet razmatranja u ovom radu. Ispitivanje amornih metalnih traka ZrCu pokazalo je da gustoća gotovo monotono raste sa udjelom Cu [4]. Tvrdoća raste sa gustoćom [5] što odgovara teoriji slobodnog volumena, mada je istraživanje tvrdoće filmova ZrCu potvrdilo nemonotono ponašanje sa porastom udjela Cu, što se dovodi u vezu sa nemonotonim ponašanjem gustoće i postojanjem lokalnih maksimuma [6]. Podaci o mjerenju mikrotvrdoće prikazani su u tabeli 1. Navedena je prosječna vrijednost deset mjerenja. Vrijednost H_V izmjerena na E. Leitz (Wetzlar, Germany) Miniload II aparaturi u kgf/mm^2 je konvertovana u Pa množenjem sa $9,81 \times 10^6$. Dodavanjem treće komponente, u ovom slučaju Al, dobije se ternarna legura sa većom sposobnošću ostakljavanja. Strukturne promjene inducirane dodavanjem Al za posljedicu imaju poboljšanje mehaničkih svojstava, ali i povećanje termičke stabilnosti, pa je temperatura pika kristalizacije veća.

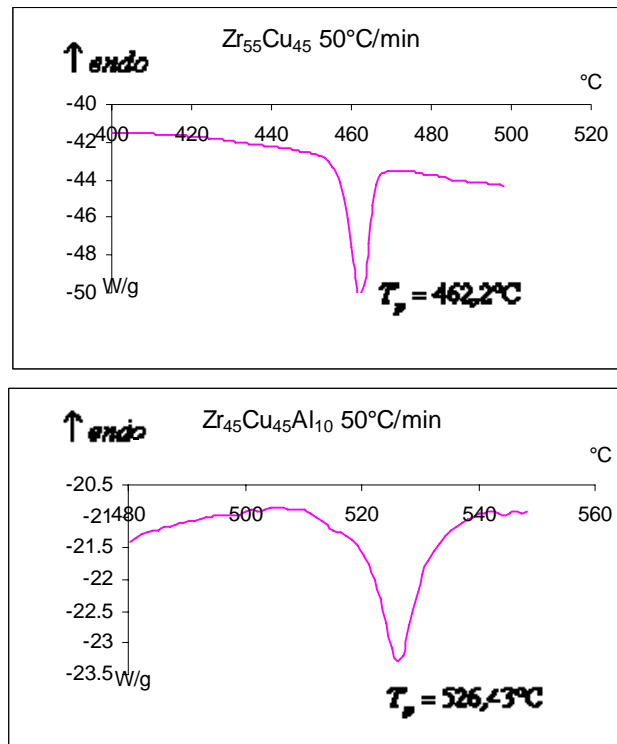
Tabela 1. Mikrotvrdoća binarnih legura i ternarne legure

Sastav	svijetla strana H_V (GPa)	tamna strana H_V (GPa)
$Zr_{60}Cu_{40}$	$4,8 \pm 0,2$	$5,0 \pm 0,3$
$Zr_{55}Cu_{45}$	$4,3 \pm 0,6$	$4,6 \pm 0,5$
$Zr_{45}Cu_{55}$	$5,5 \pm 0,3$	$5,7 \pm 0,9$
$Zr_{45}Cu_{45}Al_{10}$	$6,6 \pm 0,3$	$6,7 \pm 0,5$



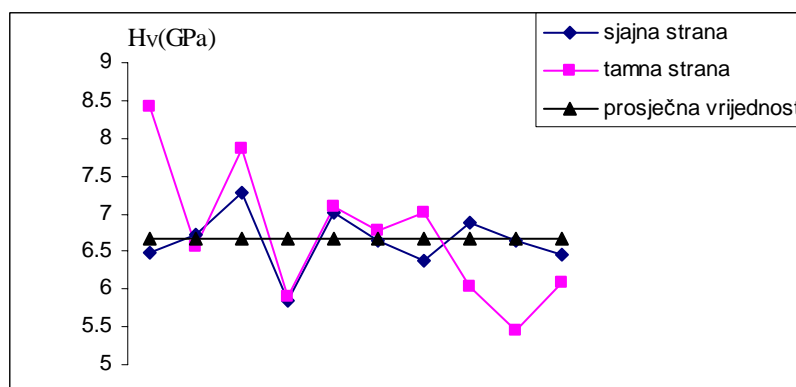
Slika 4. Difraktogram tamne a) i svijetle b) strane uzorka $Zr_{45}Cu_{55}$

DSC analiza ukazuje na kristalizaciju u jednom koraku, kako je to pokazano na slici 5, za dva razmatrana uzorka, pri brzini zagrijavanja $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Zapaža se egzotermna reakcija koja odgovara kristalizaciji.



Slika 5. Termogrami metalnog stakla $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{45}$ i $\text{Zr}_{45}\text{Cu}_{45}\text{Al}_{10}$

Na svijetloj strani trake metalnog stakla izmjerena vrijednost mikrotvrdoće je manja. To nas vodi do zaključka da je gustina veća na strani koja je u kontaktu s valjkom i da je brže hladena strana u kontaktu s argonom. No, proces strujanja argona kojim se puni radni dio melt-spinnera je teško egzaktno opisati. Osim toga rasipanje podataka pri mjerenju mikrotvrdoće je značajno. Ističemo primjer razmatranog ternarnog sistema $\text{Zr}_{45}\text{Cu}_{45}\text{Al}_{10}$, za koji je rasipanje podataka prikazano na slici 6.



Slika 6. Izmjerene vrijednosti mikrotvrdoće za ternarno metalno staklo $\text{Zr}_{45}\text{Cu}_{45}\text{Al}_{10}$

Ovo rasipanje podataka za mikrotvrdoću se takođe može pripisati prisustvu kristala u amorfnoj matrici [7].

4. ZAKLJUČAK

Zbog aktuelnog interesa za masivna metalna stakla proizveli smo i ispitivali trake djelimično kristaliničnog metalnog stakla sistema ZrCu za koje je brzina hlađenja manja od one koju je potrebno ostvariti za potpuno amorfno metalno staklo. Podatke za potpuno amorfno metalno staklo koristili smo iz radova drugih autora. Svojstva djelimično kristaliničnih uzoraka ne odstupaju u velikoj mjeri od potpuno amorfni. Mjerenja mikrotvrdoće su u skladu sa teorijom slobodnog volumena.

5. ZAHVALA

Zahvaljujemo se dr. Mirku Stubičaru s Instituta za fiziku u Zagrebu na mjerenjima mikrotvrdoće. Ovaj rad je finansiran sredstvima projekta "Transportna svojstva (metastabilnih) djelimično kristaliničnih sistema", Federalnog ministarstva obrazovanja i nauke, broj 05-14-4564-1/12.

6. REFERENCE

- [1] A. Inoue, W. Zhang, "Formation, thermal stability and mechanical properties of Cu-Zr Cu-Hf binary glassy alloy rods", *Mater. Tran.*45, 584,2004.
- [2] B. Tolui, G. Gregan, M. G. Scott, "The Influence of Quenched in Crystals on the Thermal Stability of Partially Amorphous $Zr_{76}Ni_{24}$ ", *Mater Sci.*19, 4007, 1984.
- [3] Suada Sulejmanović, Tatjana Mihać, Suada Bikić, Nusret Bajrović, Izet Gazdić, "Termalna stabilnost i kristalizacija amornog $Ni_{36,5} Zr_{63,5}$ ", VII Naučno/stručni simpozij sa međunarodnim učešćem "Metalni i nemetalni materijali", 2008.
- [4] Z. Altounian, Tu Guo-hua, and J.O. Strom Olsen, "Crystallization characteristic of Cu-Zr metallic glasses from $Cu_{70}Zr_{30}$ to $Cu_{25}Zr_{75}$ ", *J. Appl. Phys.* 53(7), July 1982.
- [5] R. Ristić, M. Stubičar and E. Babić, "Correlation between mechanical, thermal and electronic properties in Zr-Ni, Cu amorphous alloys", *Philosophical magazine*, Vol.87, No.35, December 2007, 5629-5637.
- [6] Z. T. Wang, K.Y. Zeng and Y. Li, "The correlation between glass formation and hardness of the amorphous phase", *Scripta Materialia* 65 (2011) 747-750, 2011.
- [7] C. Y. Yu, X. J. Liu, J. Lu, G. P. Zheng, & C. T. Liu, "First-principles prediction and experimental verification of glass-forming ability in Zr-Cu binary metallic glasses", *SCIENTIFIC REPORT ARTICLE*", Number 2124, doi 10.1038/srep 02124, 2013.