

TEMPERATURNA NESTABILNOST MIKROSTRUKTURNIH SESTAVIN V ZLITINAH Ag-Te IN Ag-Se

PHASE INSTABILITY IN Ag-Te AND Ag-Se ALLOYS

Jože Roth, Milan Bizjak, Ladislav Kosec

Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za materiale in metalurgijo, Aškerčeva 12, 1000 Ljubljana, Slovenija

Prejem rokopisa - received: 1999-12-20; sprejem za objavo - accepted for publication: 2000-02-15

Z raziskavami viskotentperaturne nestabilnosti mikrostrukture zlitin Ag - 1,2 at.% Se in Ag- 1,2 at.% Te smo določili kinetiko in aktivacijsko energijo rasti delcev intermetalne faze. V prispevku predstavljeni rezultati kažejo, da je rast delcev kontrolirana z volumno difuzijo selenia in telurja v srebru in da kvadrat polmera delcev s časom narašča linearno (R^2-t) pri vseh raziskanih temperaturah.

Ključne besede: intermetalne spojine rast delcev, zlitina Ag-Se, zlitina Ag-Te

In reasearching high-temperature phase instability in Ag-1,2 at.% Se and Ag-1,2 at.% Te alloys the kinetic and activation energy of the growth of intermetallic particles were determined. The results presented in this paper show that particles grow by bulk diffusion controlled with the diffusivity of selenium and tellurium in silver. It was also found thar particle radius follows R^2-t relationship at all temperatures of the experiment.

Key words: intermetallic particles growth, Ag-Se alloy, Ag-Te alloy

1 UVOD

Topnost selenia in telurja v trdnem v srebru je manj kot 0,1 mas.%. Zlitine srebra z manjšimi koncentracijami selenia in telurja so dvofazne: iz trdne raztopine osnovne kovine z legirnim elementom in iz evtektika, sestavljenega iz iste trdne raztopine, in iz intermetalne spojine med osnovno kovino in legirnim elementom (Ag_2Se in Ag_2Te). Morfološko se pri tako majhnih koncentracijah legirnega elementa kot v našem primeru (1,2 at.%) v mikrostrukturi teh zlitin opazi osnovo iz trdne raztopine srebra in zlitinskega elementa in delce intermetalne spojine (tip ločenega evtektika).

Pri višjih temperaturah ($0,8 - 0,9 T_i$) se povprečna velikost delcev sekundarne faze, ob konstantnem volumskem deležu, s časom povečuje in poteka rast delcev. Delci zrastejo od začetne velikosti (okrog $10 \mu m$) tudi za en velikostni razred (do $100 \mu m$), kar so pri podobnih zlitinah (Ag-S) opazovali tudi drugi avtorji^{1,2}.

Najpočasnejši delni proces, ki v teh primerih kontrolira rast delcev, je difuzija atomov legirnega elementa (iz intermetalne spojine) po volumnu osnovne kovine - matice. Gonilna sila za difuzijo je koncentracijski gradient, ki se pojavi zaradi razlike v topnosti legirnega elementa v osnovi (matici) in zmanjšane / povečane topnosti legirnega elementa ob mejni površini delec-matica, delcev, ki rastejo ali se raztapljajo. Ali bo delec rasel ali se raztapljal, je odvisno od koncentracijskega 'polja' v njegovi okolici in od velikosti in ukrivljenosti delca. Zato se bo na spremembe v koncentracijskem 'polju', ki ga obdaja, odzival z rastjo ali raztapljanjem. Zaradi visoke temperature ($0,8-0,9 T_i$)

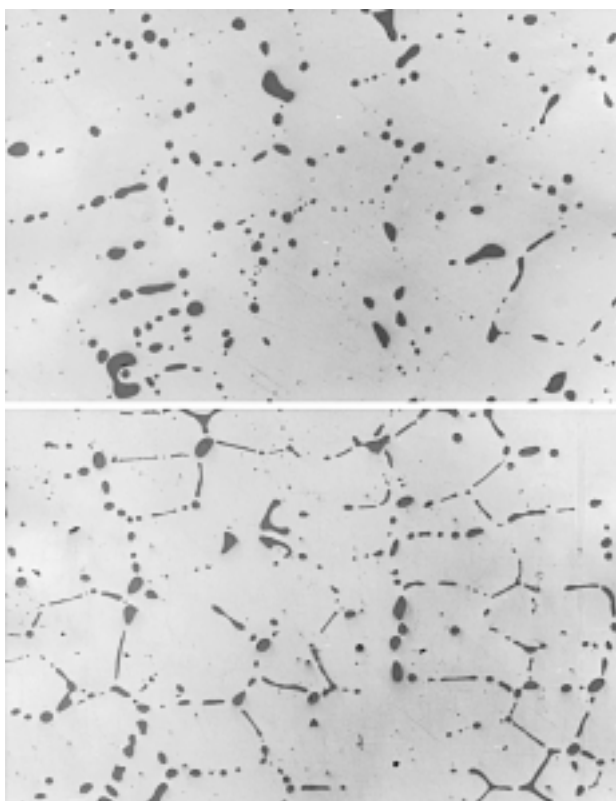
je difuzija dovolj velika in zadošča za tok atomov že majhna koncentracijska razlika.

Del gonilne sile za rast delcev je tudi težnja po zmanjšanju proste energije sistema z zmanjšanjem skupnih notranjih mejnih površin delec-osnova. Z rastjo delcev se zmanjša razmerje površina / volumen delcev s tem pa tudi celotna površinska energija in torej tudi prosta energija sistema.

V prispevku predstavljamo rezultate raziskave viskotentperaturne nestabilnosti mikrostrukture zlitin Ag-1,2 at.% Se in Ag-1,2 at.% Te. Raziskali smo rast delcev intermetalne spojine ter določili kinetiko rasti in prevladujoč transportni mehanizem.

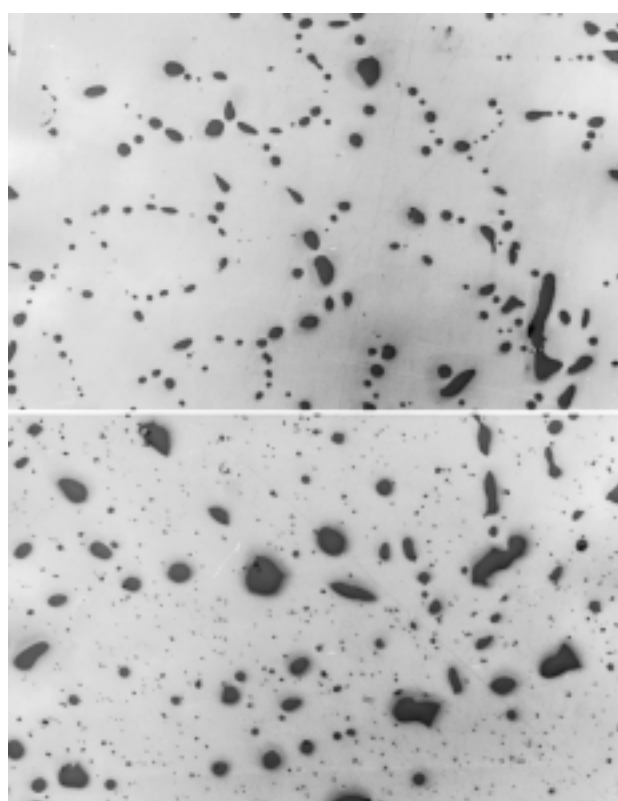
2 EKSPERIMENTALNO DELO

V raziskavi smo uporabili zlitini Ag-1,2 at.% Se in Ag-1,2 at.% Te. Zlitini smo pripravili tako, da smo v ampulo iz kremenovega stekla zatehtali potrebne vložke čistih kovin, ampulo evakuirali in zatalili. Potem smo vložke v ampulah stalili v induktivni peči, jih vmes premešali in pustili, da se ohladijo na zraku. Palice tako pripravljene zlitin smo narezali na ploščice velikosti $9 \times 9 \times 2$ mm in jih izotermno žarili v argonovi zaščitni atmosferi in zasute z zdrobljenim ogljem različno dolgo ($1,4,9,16$ in 25 ur) pri temperaturah $1023, 1073$ in 1103 K. Temperatura v ogrevnem prostoru je nihala maksimalno ± 2 K. Po končanem žarjenju smo vzorce gasili v vodi. Za opazovanje mikrostruktur z optičnim mikroskopom smo vzorce prečno prerezali, jih zbrusili in spolirali. Za določitev velikosti delcev intermetalne



Slika 1: Lita, začetna mikrostruktura zlitin Ag-1,5 at.% Se (a) in Ag-2 at.% Te (b) ; povečava 100-krat

Figure 1: Microstructure of cast Ag-1,5 at.% Se (a) and Ag-2 at.% Te (b) alloys before annealing; Magn. 100 x



Slika 2: Mikrostruktura zlitine Ag-1,5 at.% Se po 1 uri (a), 16 urah (b) žarjenja pri temperaturi 1023 K; povečava 100-krat

Figure 2: Microstructure of Ag-1,5 at.% Se alloy after 1 (a), 16 (b) hours annealing at temperature 1023 K; Magn.: 100 x

spojine pa smo uporabili programski paket KS-Lite, ki omogoča kvantitativno analizo digitalizirane slike mikrostrukture.

3 REZULTATI

Obe preiskovani zlitini sta podedvtektski, dvofazni. Ker je topnost legirnih komponent (selena in telurja) v osnovni kovini (srebru) zelo majhna³, sta legirna elementa v obliki intermetalnih spojin z osnovno kovino (Ag_2Se in Ag_2Te), ki tvorita dobro vidne delce intermetalne spojine. Delci intermetalnih faz v izhodni (liti) mikrostrukturi so veliki v povprečju 13,05 μm (Ag_2Se) in 12,6 μm (Ag_2Te). So okroglasti, temno sive barve in izločeni v konstituciji evtektika po obrobju zrn trdne raztopine (**slika 1**).

Opazovanja mikrostrukture po žarenju so pokazala, da so rasli delci na mejah zrn hitreje kot tisti v notranjosti. Največji delci zrastejo na stičišču več kristalnih zrn. Delci so bodisi okrogli ali imajo različne nepravilne oblike. Ta je odvisna predvsem od njihove zveze s kovinsko matico: tisti, ki precipitirajo v kristalnih zrnih so zvečine okrogli, po kristalnih mejah pa so njihovi preseki v obliki sferoidnih trikotnikov ali drugih, bolj ali manj pravilnih kroglastih oblik (**slika 2**).

Iz treh do štirih posnetkov mikrostruktur vzorcev žarjenih določen čas na določeni temperaturi smo izmerili povprečno velikost delcev. Rezultati posameznih meritev so bili podani s površino, ki jo zavzemajo na prerezu v mikrostrukturi izbrani delci, in s številom teh delcev. Za izračun povprečnega polmera delcev smo uporabili enačbo:

$$\bar{R} = \left[\frac{1}{\pi} \cdot \frac{\sum A_i}{\sum N_i} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

kjer je \bar{R} povprečni polmer delcev, $\sum A_i$ celotna površina delcev izbrane faze in $\sum N_i$ število delcev izbrane faze na metalografskem prerezu. V **preglednici 1** so podane izračunane vrednosti povprečnih polmerov delcev.

Kak milimeter ob robu vzorca je osiromašen pas brez delcev intermetalne spojine, ki je posledica izparevanja legirnih elementov. Z daljšim časom žarjenja se ta pas širi.

4 DISKUSIJA

Proces, ki najpogosteje kontrolira hitrost rasti izločkov v osnovni kovini je difuzija legirnega elementa. Difuzijsko kontrolirano rast izločkov iz razredčene trdne raztopine opisuje preprosta teorija, ki jo je predložil

Preglednica 1: Povprečni polmeri delcev v (μm) intermetalnih spojin po žarjenju po določenem času in temperaturi

Table 1: Average radius of intermetallic particles after annealing for various times and temperatures

Temp.(K)	1023 K		1073 K		1103 K	
Sestava	Ag-1,2 at.%Se	Ag-1,2 at.%Te	Ag-1,2 at.%Se	Ag-1,2 at.%Te	Ag-1,2 at.%Se	Ag-1,2 at.%Te
Čas (ur)						
1	16,855	18,31	20,095	18,5	23,355	20,1
4	20,95	20,16	25,06	20,9	33,6	25,2
9	21,99	21,89	26,85	24,9	42,8	31,84
16	29,11	25,87	37,92	31	54,835	40,7
25	32,58	30,15	43,035	35,6	64,95	50,4

Zener⁴ za primer izločanja karbidov iz nenasičenega ferita. Po tej teoriji vplivata na rast izločka (z rastno fronto pravokotno na njegovo površino) dva faktorja: volumska difuzija legirnega elementa skozi osnovo in razlika med koncentracijama topljenca na mejni površini delec/osnova in topljenca v osnovni kovini, daleč proč od delca. Enačba za rast nesferičnega delca v eni dimenziji se glasi⁵:

$$R = \alpha_1^* \cdot \sqrt{D \cdot t} \quad (2)$$

kjer je R polmer delca, α_1^* koncentracijski člen za enodimenzionalne razmere, D difuzivnost legirnega elementa in t čas. Koncentracijski člen za enodimenzionalne razmere je enak:

$$\alpha_1^* = \frac{C_M - C_1}{\sqrt{C_P - C_1} \cdot \sqrt{C_P - C_M}} \quad (3)$$

kjer je C_I koncentracija legirnega elementa v matici na mejni površini delec-matica, C_M koncentracija legirnega elementa v matici daleč od delca in C_P koncentracija legirnega elementa v delcu. V primeru tridimenzionalne ali sferične rasti pa je enačba za rast izločka naslednja:

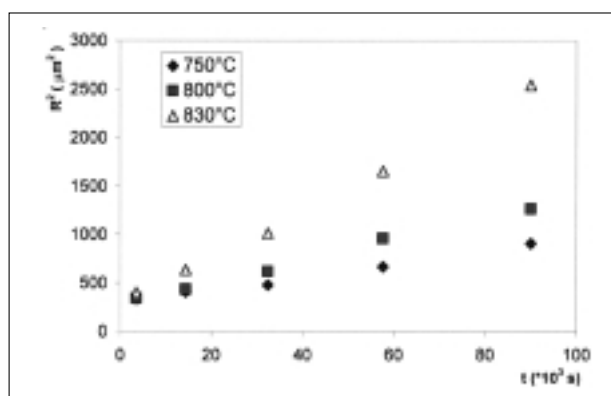
$$R = \alpha_3^* \cdot \sqrt{D \cdot t} \quad (4)$$

kjer je α_3^* koncentracijski člen za tridimenzionalne razmere.

Topnost legirnega elementa v osnovi je v zlitinah Ag-Se in Ag-Te majhna in zato omejuje količino topljenca, ki je na razpolago za difuzijo in torej tudi za rast delcev.

Iz podatkov za difuzivnost selena v srebru⁶ (za telur je obravnava zelo podobna) lahko izračunamo difuzijski člen $(D \cdot t)^{1/2}$ enačbe (4), ki da vrednosti polmerov delcev 30,7 μm po 1 uri in 153,6 μm po 25 urah pri temperaturi 750°C. Izmerjene vrednosti (16,86 μm po 1 uri in 32,58 μm po 25 urah pri temperaturi 750°C) so v primerjavi z njimi manjše (45 do 80% manjše). To razliko gre pripisati koncentracijskemu členu α_3^* , ki opisuje spremenljive razmere, ki omejujejo difuzijo legirnega elementa in s tem rast delcev. Za natančnejšo obravnavo teh omejitev bi bilo treba preštudirati razmere na mejni delec-matica in izmeriti topnost (i)okoli velikih delcev C_I in (ii) topnost daleč od delcev v osnovi C_M .

Iz diagramov R^2 -t na slikah 3 in 4 je razvidno, da je ugotovljena linearna odvisnost pri vseh temperaturah.



Slika 3: Povprečne velikosti delcev (R^2) v odvisnosti od časa pri različnih temperaturah žarjenja (zlitina Ag- 1,2 at.%Se)

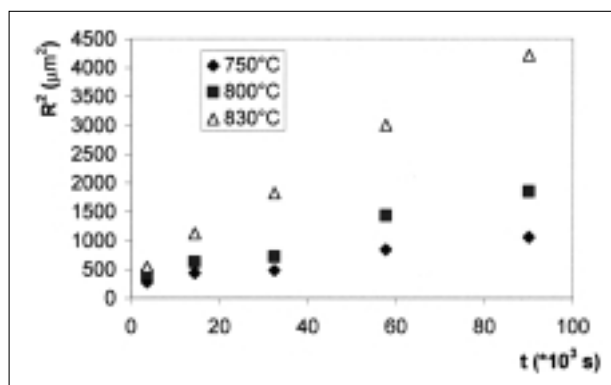
Figure 3: Particle size (R^2) as function of time at various annealing temperatures (Ag- 1,2 at.%Se alloy)

Dobro ujemanje eksperimentalnih rezultatov z linearnostjo kaže na to, da je v preiskovanih zlitinah volumska difuzija legirnega elementa prevladujoč transportni mehanizem za rast delcev intermetalnih spojin.

Če enačbo (4) zapišemo drugače:

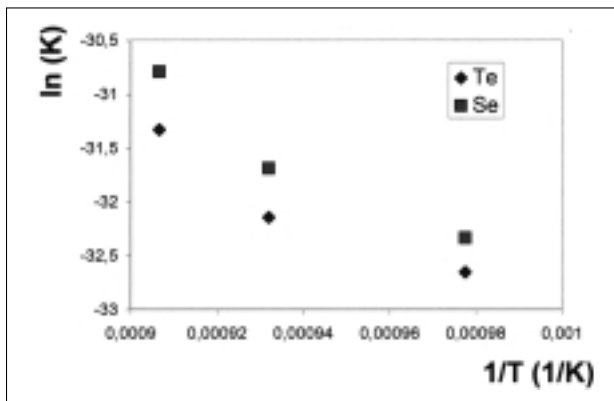
$$R^2 = K \cdot t \quad (5)$$

kjer je K konstanta hitrosti rasti delcev, v kateri sta zaobjeta tako difuzivnost D , kot koncentracijski člen α_3^* , lahko enačbo za K zapišemo tudi kot:



Slika 4: Povprečne velikosti delcev (R^2) v odvisnosti od časa pri različnih temperaturah žarjenja (zlitina Ag-1,2 at.%Te)

Figure 4: Particle size (R^2) as function of time at various temperatures (Ag-1,2 at.%Te alloy)



Slika 5: Odvisnost kinetične konstante rasti delcev intermetalne spojine od temperature v zlitinah Ag-1,2 at.%Se in Ag-1,2 at.%Te
Figure 5: Relation coarsening rate constant vs. temperature for the intermetallic particles in Ag-1,2 at.%Se and Ag-1,2 at.%Te alloys

$$K = K_0 \cdot \exp\left[\frac{-Q}{R \cdot T}\right] \quad (6)$$

kjer je K_0 konstanta in Q aktivacijska energija rasti delcev. Ob predpostavki, da se koncentracijske razmere ne spremenijo bistveno v temperaturnem območju 750-830°C, ki smo ga raziskovali, lahko enačbo (6) zapišemo kot:

$$\ln(K) = \ln K_0 - \frac{Q}{R \cdot T} \quad (7)$$

Enačba (7) omogoča, da iz znane vrednosti K pri različnih temperaturah določimo aktivacijsko energijo rasti (Q). Iz diagramov R^2 -t na slikah 3 in 4 smo določili za vsako temperaturo konstanto hitrosti rast delcev (K) in s tako dobljenimi vrednostmi izračunali odvisnost $\ln(K)$ -

$1/T$ (slika 5). Z metodo linearne regresije smo skozi dobljene številčne vrednosti v diagramu narisali premico, katere naklon je enak vrednosti ($-Q/R$) in daje aktivacijsko energijo obravnavanega procesa rasti. V primeru zlitine Ag-1,2 at.% Se je le - ta 173,3 kJ/mol, pri zlitini Ag-1,2 at.% Te pa 147,5 kJ/mol. Če primerjamo dobljeni vrednosti z aktivacijsko energijo za volumsko difuzijo selena in telurja v srebru ($Q_{Se \text{ v } Ag} = 157,4$ kJ/mol, $Q_{Te \text{ v } Ag} = 154,7$ kJ/mol)⁶, lahko ugotovimo, da gre v obeh primerih za relativno dobro ujemanje, kar kaže na to, da je volumska difuzija legirnega elementa v osnovi dejansko prevladujoč transportni mehanizem, ki določa kinetiko rasti delcev intermetalne spojine.

5 SKLEPI

S poskusi smo izmerili aktivacijsko energijo rasti delcev intermetalnih spojin v zlitinah Ag-1,2 at.% Se (173,3 kJ/mol) in Ag-1,2 at.%Te (147,5 kJ/mol). V prvem približku sta dobljeni aktivacijski energiji enaki tistim za volumsko difuzijo telurja in selena v srebru.

6 LITERATURA

- ¹ Kosec L., Kosec B., Horvat S.: Internal Oxidation of Binary Silver-Sulphur Alloys, *Metall*, 53 (1999) 7-8, 383-385
- ² Horvat Kovačič S.: Internal Oxidation of Silver-Sulphur, *Kovine zlit. tehnol.*, 32 (1998) 5, 323-325
- ³ ASM Handbook, vol.3: *Alloy Phase Diagrams*, ASM International, Materials Park, Ohio, 1992
- ⁴ Zener, C.: *J. Appl. Phys.*, 20 (1949) 950
- ⁵ Reed-Hill, R.E., Abbaschian, R.: *Physical Metallurgy Principles*, PWS-Kent Publishing Company, Boston, 1992
- ⁶ Brandes, E.A., Brook, G.B., (eds.), *Smithells Metals Reference Handbook*, Butterworth-Heinemann Ltd., London, 1992