

Aleksander Cyunczyk<sup>1</sup>

Politechnika Rzeszowska, Katedra Materialoznawstwa, ul. Pola 2, 35-959 Rzeszów

## SPOSOBY REGULOWANIA ANIZOTROPII SKURCZU W SPIEKACH Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Podczas spiekania wyprasek zazwyczaj obserwuje się anizotropię skurczu liniowego w dwóch wzajemnie prostopadłych kierunkach. Jeden z tych kierunków jest zgodny z kierunkiem przyłożenia siły zastosowanej do sprasowania proszku przed spiekaniem. Badania kinetyki procesu spiekania przeprowadza się na wypraskach o kształcie walca i w związku z tym dokonuje się pomiaru skurczu promieniowego  $R$  i skurczu osiowego  $A$  (rys. 1). Zależnie od właściwości użytego proszku i stosowanych parametrów procesu jego zagęszczania na zimno stosunek  $R/A$  po spiekaniu może przybierać wartości większe od 1, równe 1 lub mniejsze od 1.

We wcześniejszych badaniach własnych wysunięto hipotezę, że anizotropia skurczu spieków wynika z różnicy w sposobie i stopniu mechanicznego odkształcenia (wygładzenia) powierzchni cząstek proszku na stykach międzycząstkowych usytuowanych w płaszczyznach prostopadłych a równoległych do kierunku prasowania. Większy skurcz liniowy podczas spiekania wystąpi w kierunku prostopadłym do styków cząstek o mniej odkształconej (wygładzonej) powierzchni. Ten kierunek w wypraskach z proszków plastycznych (miękkich) jest prostopadły do kierunku siły prasującej. Sytuacja odwrotna pojawia się w wypraskach z proszków o kruchej, trudno odkształcalnej powierzchni (rys. 2).

W niniejszej pracy poddano weryfikacji powyższy model procesu skurczu w odniesieniu do proszków dyspersyjnie umocnionego kompozytu Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Proszki kompozytowe zawierające 0,1; 0,18 i 0,3% obj. tlenku glinu wytwarzano metodą współstrącania soli miedzi i glinu w roztworach wodnych. Osady suszono, prażono w celu uzyskania tlenków, które z kolei poddano selektywnej redukcji w atmosferze wodorowej. Każdy rodzaj proszku podzielono na trzy porcje, z których jedną poddano niezwłocznie prasowaniu w matrycy o średnicy 7 mm. Pozostałe porcje przechowywano w powietrzu, w temperaturze pokojowej przez 720 godz. (30 dni) oraz przez 2880 godz. (120 dni). Podczas magazynowania na proszkach wytwarzała się powłoka tlenkowa (tab. 1). Struktura cząstek proszku kompozytu wykazuje wyraźną zależność od ilości dodatku fazy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Szczególnie drobnoziarnistą strukturą, o równoosiowym ziarnie stabilnym po spiekaniu w temperaturze 1000°C, cechuje się materiał Cu+0,18%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (rys. 3). Spieki wykonane z proszków Cu+0,1%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Cu+0,3%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wykazują zmianę stosunku skurczów  $R/A$  od wartości powyżej 1 do wartości poniżej 1, w miarę wzrostu stopnia utlenienia powierzchniowego proszków użytych do prasowania (rys. 4). Zrównanie promieniowego i osiowego skurczu w materiale Cu+0,18%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> należy tłumaczyć poślizgiem po granicach ziarn (analogicznym jak w zjawisku nadplastyczności) jako dominującym mechanizmem transportu masy podczas spiekania.

Słowa kluczowe: dyspersyjne umocnienie, spiekanie, skurcz liniowy

## REGULATION OF SHRINKAGE ANISOTROPY DURING SINTERING OF Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> COMPACTS

It has often been stated that during sintering of metal powder compacts anisotropy of the linear shrinkage may occur. This anisotropy is observed in two directions perpendicular to each other in the sintered compact. One of these directions is parallel to the direction of pressing the powder prior to sintering. Usually a mass of metal powders is compacted into a cylindrical shape for sintering examination (Fig. 1), and therefore these directions commonly correspond to the radial and axial direction. The ratio radial shrinkage/axial shrinkage ( $R/A$ ) may have a value of 1, if both percentage linear shrinkage are equal; it may have a value greater than 1 in some cases and in other cases a value smaller than 1.

In the previous own papers an hypothesis has been put forward that the anisotropy of shrinkage is the result of the differences in the degree of mechanical deformations occurring on the surface of irregular powder particles in the direction of pressing and crosswise during the previous pressing process. The relative linear shrinkage of compact is of higher value in the direction in which smaller deformation of the surface of powder particle takes place during pressing. In soft-metal powder compacts this direction is perpendicular to the pressing one. The reversal of the state described above may take place in compacts pressed from hard-material powder or particles with hard-deforming coating (Fig. 2).

In the present study the verification of the above model of sintering has been undertaken with reference to composite powders Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dispersion strengthened Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite powders included 0.1; 0.18 and 0.3 vol.% alumina were prepared by co-precipitation of copper and aluminium salts from water solution. The precipitates were dried-ignited to the oxides and selective reduced in hydrogen. One third of each powder was immediately compacted, the second part was exposed to air at room temperature for a period of 720 h (30 days), and remaining part was stored under the same conditions for a period of 2880 h (120 days). The powders have been undergone surface oxidation during storage (Tab. 1).

The structure of powder particles is sensitive to alumina content. Compacts sintered from Cu+0.18%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> have fine, equiaxed grains, approximately 5 microns in diameter. This structure is stable at temperature 1000°C. Sintered compacts with lower and higher alumina content have greater metal grains (Fig. 3).

In sintered compacts made from powders Cu+0.1%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cu+0.3%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> the value of  $R/A$  decreases with an increasing degree of surface oxidation of metal powder, and can vary from >1 to <1 (Fig. 4). The equalization of radial and axial shrinkages will take place for powder Cu+0.18%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In this case the grain boundary sliding (analogous to superplastic flow) is principally responsible mechanism for material transport.

Key words: dispersion strengthening, sintering, linear shrinkage

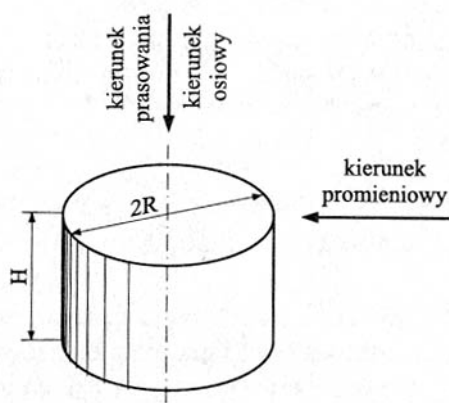
<sup>1</sup> doc. dr inż.

## WPROWADZENIE

W trakcie spiekania wyprasek z proszku jednego rodzaju następuje zwykle wzrost gęstości materiału, a więc skurcz kształtek, pod warunkiem, że podczas formowania wypraski nie zostało przekroczone krytyczne ciśnienie prasowania. Określenie kinetyki skurczu izotermicznie spiekanych wyprasek jest ważnym zagadnieniem zarówno z teoretycznego, jak i praktycznego punktu widzenia. Skurcz jest wynikiem transportu masy w spiekany proszku, a poznanie mechanizmu tego transportu jest jednym z podstawowych problemów metalurgii proszków.

W badaniach nad kinetyką spiekania często zakłada się izotropowy stan wyprasek po prasowaniu i równość względnych skurczów w kierunkach prostopadłym i równoległym do kierunku siły prasującej proszek, a więc bada się skurcz objętościowy. Tymczasem względne zmiany wymiarów w wyżej wymienionych kierunkach w wyprasce nie tylko nie muszą być równe, lecz ich stosunek może zmieniać się w szerokich granicach i zależy od szeregu czynników wynikających z właściwości proszków i technologicznych parametrów procesu prasowania i spiekania.

Do badań nad kinetyką spiekania stosuje się zwykle wypraski o kształcie walca (rys. 1) i w związku z tym utarły się określenia: skurcz promieniowy  $R$  (radial shrinkage) i skurcz osiowy  $A$  (axial shrinkage), odpowiednio dla zmian wymiarów w kierunku prostopadłym i równoległym do wektora siły prasującej.



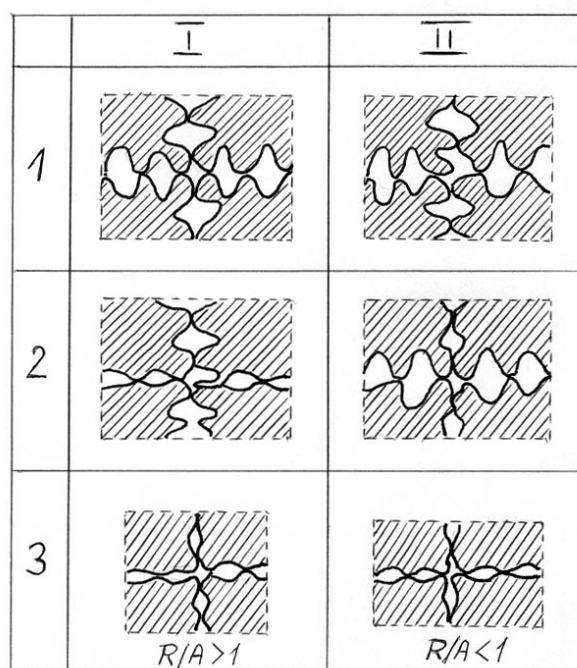
Rys. 1. Wypraska o kształcie walca z zaznaczonymi kierunkami pomiaru liniowego skurczu zachodzącego podczas spiekania

Fig. 1. Cylindrical-shaped compact and directions of linear shrinkage measurements during sintering

We wcześniejszej pracy [1] wykazano, że występująca podczas spiekania anizotropia skurczu w kierunkach promieniowym i osiowym jest następstwem różnego stopnia mechanicznego odkształcenia (wygładzenia) powierzchni cząstek proszku w tych dwóch kierunkach w przestrzeni podczas prasowania. Stwierdzono, że we wczesnym stadium spiekania skurcz (będący następstwem przybliżenia się do siebie centrów sąsiednich

cząstek) wynika z wygładzenia nieregularnej powierzchni cząstek na skutek transportu masy wywołanej dyfuzją powierzchniową, objętościową lub płynięciem plastycznym pod wpływem sił napięcia powierzchniowego. Kierunek tych zmian wynika z tendencji całego układu do zmniejszenia swej energii swobodnej na drodze zmniejszenia powierzchni zewnętrznej fazy stałej. Dopiero w dalszym stadium spiekania dochodzi do rozbudowy tzw. szyjek między cząstkami proszku.

Przyjęto model (rys. 2), zgodnie z którym w przypadku proszków plastycznych występuje podczas prasowania większe wygładzenie (spłaszczenie) cząstek na powierzchniach ułożonych prostopadle do kierunku siły prasującej niż na powierzchniach równoległych do tego kierunku. Skutkiem takiego stanu w wyprasce będzie podczas spiekania mniejszy skurcz w kierunku osiowym próbki niż w kierunku promieniowym i wystąpi anizotropia skurczu  $R/A > 1$ .



Rys. 2. Model zmian profilu powierzchni cząstek proszku po prasowaniu i spiekaniu: I - proszek o powierzchni plastycznej, II - proszek o powierzchni kruchej, 1 - przed prasowaniem, 2 - po prasowaniu, 3 - po spiekaniu

Fig. 2. The model of changes in particle surface profile during pressing and sintering: I - powder with plastic surface, II - powder with brittle surface, 1 - before pressing, 2 - after pressing, 3 - after sintering

Inaczej przedstawia się sytuacja w przypadku proszków twardych lub proszków o trudnoodkształcalnej powierzchni. Podczas prasowania takich proszków dochodzi do likwidacji „mostków” przez wciskanie cząstek proszku między sąsiednie cząstki w kierunku zgodnym z kierunkiem prasowania, co wywołuje odkształcenie przez ścinanie i ścieranie powierzchni równoległych do kierunku prasowania. Równocześnie może występować zjawisko niecałkowitego załamywania „mostków” i w

tych obszarach nastąpi tylko nieznaczne odkształcenie powierzchni prostopadłych do kierunku prasowania. Podczas spiekania pojawi się zatem anizotropia skurczu  $R/A < 1$ .

W niniejszej pracy poddano weryfikacji powyższy model procesu skurczu w odniesieniu do proszków dyspersyjnie umocnionego kompozytu Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Zamiast znanych i stosowanych dotychczas sposobów eliminowania anizotropii skurczu, polegających na zastąpieniu statycznego prasowania w matrycy prasowaniem izostaticznym lub zagęszczaniem wibracyjnym, w przedstawionych badaniach postanowiono wykorzystać oddziaływanie poprzez zmianę struktury proszku.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Metodyka badań

Materiałami wyjściowymi w preparatyce proszków kompozytowych były odczynniki chemiczne: azotan miedzi Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O i siarczan glinu Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18H<sub>2</sub>O. Procedura wytwarzania proszków obejmowała następujące etapy:

- przygotowanie roztworów wodnych zawierających związki obu metali,
- współstrącanie osadów soli miedzi i glinu przez wkraplanie roztworu amoniaku,
- filtrowanie, przemywanie i suszenie osadów,
- prażenie osadów aż do całkowitego przeprowadzenia ich w tlenki,
- wyżarzanie mieszanin tlenkowych w atmosferze wodorowej w celu selektywnej redukcji do postaci Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

We wcześniejszych badaniach własnych [2] stwierdzono, że wyżej przedstawiony sposób preparatyki proszków kompozytowych pozwala na regulowanie wielkości ziarna metalu w cząstkach proszku poprzez zmianę udziału fazy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Okazało się, że zależność wielkości ziarna metalu w cząstkach kompozytu od udziału objętościowego fazy dyspersyjnej nie jest monotoniczna w zakresie od 0 do 1% obj. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Szczególnie jednorodną i drobnoziarnistą strukturę stwierdzono w cząstkach proszku zawierającego 0,18% obj. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Przy większej i mniejszej ilości fazy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzyskiwano ziarno metalu większe i niejednakowej wielkości.

Na podstawie tych wcześniejszych wyników wytypowano do badań trzy proszki kompozytowe, w których zawartość objętościowa tlenku glinu wynosiła: 0,1; 0,18 i 0,3%.

Każdy rodzaj proszku kompozytowego po otrzymaniu podzielono na trzy porcje. Jedną porcję z każdego proszku poddano niezwłocznie prasowaniu w matrycy, natomiast dwie pozostałe porcje przed prasowaniem przechowywano w powietrzu, w temperaturze pokojowej przez 30 i 120 dni. Do prasowania wykorzystano frakcje proszków poniżej 63 μm.

Wypraski o średnicy 7 mm i wysokości około 5 mm prasowano jednostronnie w matrycy, stosując ciśnienie prasowania od 100 do 300 MPa. Spiekanie przeprowadzono w atmosferze wodorowej w temperaturze 1000°C przez 1 godzinę.

Przed i po spiekaniu mierzono średnicę i wysokość (w trzech miejscach) badanych kształtek, używając śruby mikrometrycznej.

### Wyniki badań

Magazynowanie proszków w temperaturze pokojowej nie zmieniło kształtu powierzchni cząstek, natomiast doprowadziło do utworzenia powierzchniowej warstewki tlenku miedzi. Stopień utlenienia proszków został wyrażony poprzez tzw. stratę wodorową proszku (tab. 1).

TABELA 1. Charakterystyka wytworzonych proszków  
TABLE 1. Characteristics of powders used

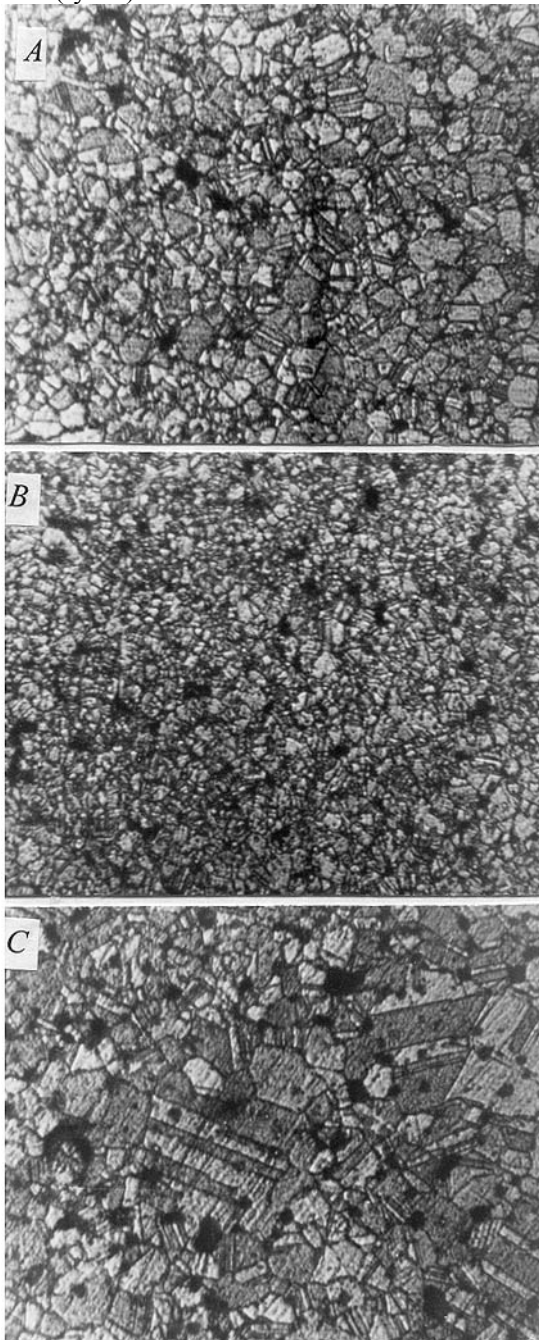
Proszek		Okres magazynowania proszku godziny	Strata wodorowa proszku %
Oznaczenie	Skład kompozytu		
A1	Cu+0,1%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	0,18
B1	Cu+0,18%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,25
C1	Cu+0,3%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,16
A2	Cu+0,1%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	720	1,12
B2	Cu+0,18%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1,20
C2	Cu+0,3%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,98
A3	Cu+0,1%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2880	2,31
B3	Cu+0,18%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		2,58
C3	Cu+0,3%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		2,40

Po 30-dniowym magazynowaniu ilość związanej w proszku tlenu wzrosła około 6-krotnie w stosunku do proszku wyjściowego, a po 120-dniowym przetrzymywaniu wzrost był 10-krotny. Stopień utlenienia praktycznie nie zależał od zawartości Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w proszkach. Tlenek miedzi ulegał całkowitej redukcji podczas spiekania wyprasek w atmosferze wodorowej.

Badania mikroskopowe spieków potwierdziły wcześniejsze rezultaty odnośnie do wpływu ilości fazy dyspersyjnej na wielkość ziarna metalu w proszku kompozytowym uzyskiwanym metodą współstrącania (rys. 3). Tylko w proszku zawierającym 0,18% obj. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powstaje szczególnie drobnoziarnista struktura (rozmiar ziarna około 5 μm), charakteryzująca się równoosiowym i jednorodnym ziarnem metalu.

Po spiekaniu stwierdzono, że wypraski wykonane z proszku Cu+0,18% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (oznaczenia B1, B2 i B3) uległy takiemu samemu procentowemu skurczowi liniowemu w kierunku zarówno promieniowym, jak i osiowym ( $R/A = 1$ ). Nie miał tutaj wpływu stopień

utlenienia powierzchniowego proszku użytego do prasowania (rys. 4).

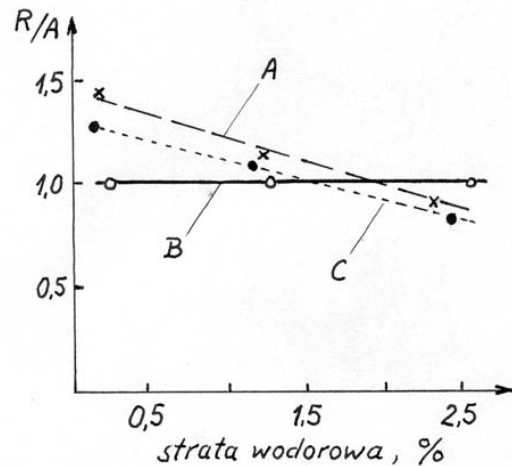


Rys. 3. Mikrostruktury spieków z proszków A1, B1 i C1, pow. 750x

Fig. 3. Optical micrographs of sintered samples from powders A1, B1 and C1, mag. 750x

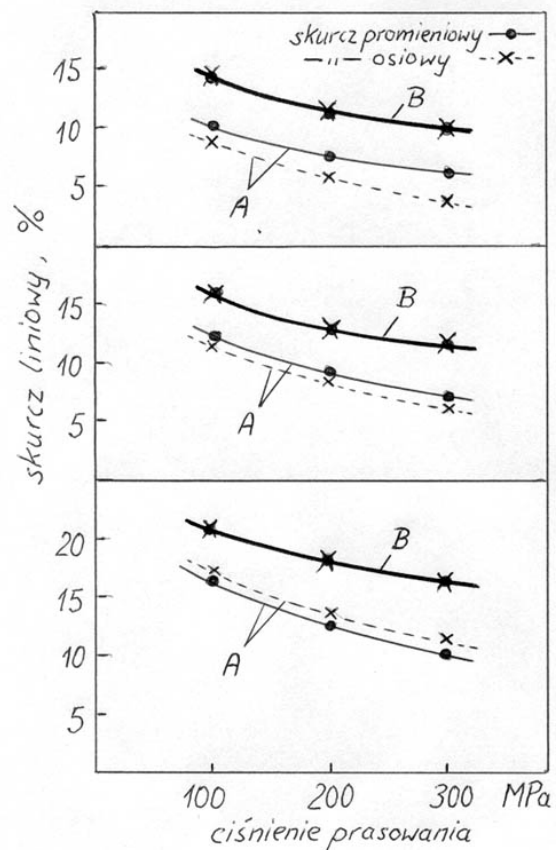
W przypadku pozostałych proszków stwierdzono anizotropię skurczu wyprasek po spiekaniu. Wypraski z proszków o małym stopniu utlenienia (A1 i C1) wykazywały po spiekaniu  $R/A > 1$ , natomiast wypraski z proszków o największym stopniu utlenienia (A3 i C3) po spiekaniu cechował stosunek  $R/A < 1$ . Wypraski z proszków o pośrednim stopniu utlenienia (A2 i C2) po spiekaniu wykazały stosunek  $R/A$  nieznacznie większy od 1.

W przypadku proszków A i C stopień anizotropii skurczu zwiększa się w miarę wzrostu stosowanego ciśnienia prasowania proszków, co przykładowo dla proszku A przedstawiono na rysunku 5. Wypraski z wszystkich proszków ulegały po spiekaniu skurczom promieniowym i osiowym tym mniejszym, im większe było ciśnienie prasowania proszków.



Rys. 4. Wpływ stopnia utlenienia powierzchniowego proszków kompozytowych na stosunek liniowych skurczów  $R/A$ , ciśnienie prasowania 200 MPa, warunki spiekania 1273 K/1 h/H<sub>2</sub>

Fig. 4. Effect of the degree of oxidation of composite powders upon the  $R/A$  shrinkage ratio. Pressing pressure 200 MPa, sintering conditions 1273K/1 h/H<sub>2</sub>



Rys. 5. Zależność liniowych skurczów od ciśnienia prasowania. Warunki spiekania 1273 K/1 h/H<sub>2</sub>

Fig. 5. Variations in linear shrinkages with pressing pressure. Sintering conditions 1273 K/1 h/H<sub>2</sub>

Uzyskane wyniki pozwalają na stwierdzenie, że odpowiednio dobierając stopień utlenienia powierzchniowego proszku (grubość warstewki tlenkowej) można zmieniać podczas spiekania stosunek skurczów od  $R/A > 1$  do  $R/A < 1$ . Zatem istnieje stopień utlenienia, przy którym anizotropia skurczu zanika.

Przedstawione wyniki badań odnośnie do wpływu stopnia utlenienia na anizotropię skurczu potwierdzają słuszość wcześniej przyjętego modelu (rys. 2) odkształcenia powierzchni cząstek proszku podczas prasowania. Powłoka tlenkowa jest substancją twardą i kruchą w porównaniu z czystym metalem.

Inna jest natomiast przyczyna zaniku anizotropii skurczu w przypadku proszków kompozytu B. Szczególna drobnoziarnistość tego kompozytu dopuszcza inny mechanizm transportu masy podczas spiekania niż ma to miejsce w przypadku proszków o zróżnicowanej i bardziej gruboziarnistej strukturze. Pojawia się możliwość poślizgu po granicach ziarn jako dominującego mechanizmu przemieszczania się materiału podczas spiekania. Należy w tym miejscu podkreślić, że poślizg po granicach ziarn w porowatym materiale jest procesem łatwiejszym niż odkształcenie nadplastyczne w stopie konwencjonalnym, nieporowatym. Proces dyfuzyjnej akomodacji, kontrolujący poślizg po granicach i zapewniający zachowanie ciągłości odkształcanego tworzywa, nie odgrywa już tak dużej roli w materiale wykazującym naturalne nieciągłości w postaci porów.

## PODSUMOWANIE

Dotychczas znane i stosowane sposoby wyeliminowania anizotropii skurczu w spiekanych wypraskach

polegały na zastąpieniu statycznego prasowania proszku w matrycy prasowaniem izostatycznym lub zagęszczeniem wibracyjnym. Pożądany efekt uzyskuje się w wyniku zmiany układu sił zagęszczających proszek przed spiekaniem.

Z przeprowadzonych badań wynika, że w przypadku proszków metali dyspersyjnie umocnionych pojawiają się jeszcze inne sposoby zrównania skurczu promienowego ze skurczem osiowym. Pierwszy sposób polega na wytworzeniu proszku kompozytowego o szczególnie drobnym ( $\leq 5 \mu\text{m}$ ) i jednorodnym ziarnie metalu, stabilnym w temperaturze spiekania. Przy takiej strukturze cząstek proszku dominującym mechanizmem transportu masy podczas spiekania będzie przemieszczanie się całych ziarn przez poślizg po granicach międzyziarnowych. Uzyskuje się wówczas stosunek  $R/A = 1$ .

Drugi sposób polega na wytworzeniu filmu tlenkowego na powierzchni cząstek, których osnową jest metal miękki. Twarda, krucha powłoka własnego tlenku w zależności od jej grubości pozwala na regulowanie  $R/A$  od wartości  $>1$  do wartości  $<1$ .

## LITERATURA

- [1] Cyunczyk A., Anizotropia skurczu podczas spiekania ciał z proszków metali, *Archiwum Hutnictwa* 1973, 18, 2, 129-141.
- [2] Cyunczyk A., Kiełtyka-Zajac B., The Properties of Copper Powders and Sintered Samples Containing Alumina, *Powder Metallurgy International* 1977, 9, 1, 30-32.

Recenzent  
Jan Leżański