Marek Kostecki¹ Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa

Włodzimierz Bochniak²

Akademia Górniczo-Hutnicza, Katedra Struktury i Mechaniki Ciała Stałego, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Andrzej Olszyna³

Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa

OTRZYMYWANIE KOMPOZYTÓW Cu/Al₂O₃ METODĄ WSPÓŁBIEŻNEGO WYCISKANIA KOBO

Przedstawiono badania nad otrzymaniem materiału kompozytowego Cu/Al₂O₃ przy wykorzystaniu technologii KOBO, której idea polega na sterowaniu strukturą materiału poprzez odpowiednią zmianę drogi odkształcenia plastycznego. Materiałami wyjściowymi do otrzymania kompozytów były komercyjne proszki: Cu oraz Al₂O₃ o średniej wielkości cząstek odpowiednio 32 μ m i 134 nm (rys. rys. 1 i 2). Mieszaninę po wysuszeniu i granulowaniu zagęszczano izostatycznie pod ciśnieniem *p* = 120 MPa w celu nadania kształtu, a następnie spiekano (rys. 6). Materiał poddawano obróbce plastycznej dwutorowo, tzn. zarówno w formie wyprasek, jak i po procesie spiekania. Produkt otrzymany w wniku odkształcenia plastycznego posiadał kształt pręta o średnicy 8 mm i średniej długości ok. 1 m. Pomimo że kompozyt z udziałem objętościowym 10% Al₂O₃ po obróbce plastycznej, niezależnie od stanu wyjściowego, nie posiadał cech materiału skonsolidowanego (litego) w całej objętości produktu, badania jednoznacznie dowiodły, że możliwe jest wytworzenie litych kompozytów Cu/Al₂O₃ o niższym udziałe objętościa względną \geq 90% oraz twardością na poziomie 83 HV_{0.5} dla Cu+5% obj. Al₂O₃ (rys. 11).

Słowa kluczowe: kompozyty metal-ceramika, umocnienie dyspersyjne, odkształcenie plastyczne, metoda KOBO

PRODUCTION OF Cu/Al₂O₃ COMPOSITES BY KOBO-TYPE FORMING

The aim of the paper is to presents investigation of production Cu/Al_2O_3 composites obtaining by KOBO method. The idea of Kobo-type forming originates from the studies of the effect of the change of the scheme of loading and it's influence on materials structure. The starting materials was Cu and Al_2O_3 powders, average grain size 32 μ m and 134 nm respectively (Figs. 1, 2). The powders were mixed by homogenization. After drying, the powders were granulated, isostatically consolidated under a pressure of 120 MPa and sintered (Fig. 6). Plastic deformation of Cu/Al_2O_3 samples (with and without sintering) were performed. The final product has the rod shape 8 mm in diameter and 1 meter length approximately. However composites with 10 vol.% of Al_2O_3 reinforcement does not show monolithic form, on the base of researches was fund, that in both cases (with and without sintering) is possible to obtain a dens composite material. Composite with les than 10 vol.% of Al_2O_3 shows a relative density $\ge 90\%$, and hardness of 83 HV_{0.5} (value obtained for the Cu+5vol.%Al₂O₃ composite (Fig. 11).

Keywords: metal-ceramic composites, dispersion strengthening, plastic deformation, KOBO-type forming

WPROWADZENIE

Typowe zastosowania stopów miedzi to w ogromnej mierze podzespoły i elementy elektroniczne oraz elektrotechniczne. Jak wiadomo, nawet niewielki udział dodatków stopowych i zanieczyszczeń w miedzi wiąże się z dużym spadkiem przewodności elektrycznej. Jednym ze sposobów zwiększenia wytrzymałości miedzi bez znacznej utraty jej właściwości elektrycznych jest wytworzenie kompozytów, bazujących na efekcie utwardzenia dyspersyjnego [1, 2]. Dyspersyjne cząstki drugiej fazy nie tylko powodują poprawę właściwości mechanicznych, ale także pozwalają na zastosowanie tych materiałów do pracy w podwyższonej temperaturze [3].

W przypadku miedzi stosuje się kilka technik wytwarzania kompozytów. Do najbardziej rozpowszechnionych należą metody metalurgii proszków [1, 4], polegające na mechanicznym wymieszaniu komponentów, zagęszczeniu na zimno, a następnie konsolidacji na gorąco.

Istnieją także niekonwencjonalne metody pozwalające na otrzymanie gotowego wyrobu o finalnym kształcie w niskiej temperaturze. Jedną z nich jest oryginalna polska technologia KOBO [6], której idea polega na sterowaniu strukturą materiału poprzez odpowiednią zmianę drogi odkształcenia plastycznego. Zmiana drogi od-

¹ mgr inż., ² dr hab. inż., ³ prof. dr hab. inż.

kształcenia może być wymuszona w typowych operacjach formowania metali, ale szczególnie nadaje się do materiałów proszkowych, formowanych w procesie wyciskania lub kucia matrycowego przez zastosowanie obustronnie obracanej matrycy [5, 6].

Konsolidacja proszków metali w procesie wyciskania bez konieczności późniejszego spiekania pozwala na otrzymanie produktu o wysokiej gęstości i dobrych właściwościach mechanicznych [6, 7].

Opierając się na wcześniejszych doświadczeniach autorów, podjęto próbę otrzymania materiału kompozytowego Cu/Al₂O₃ przy wykorzystaniu współbieżnego wyciskania metodą KOBO.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiałami wyjściowymi do otrzymania kompozytów były komercyjne proszki: Cu o czystości 99,5% i średniej wielkości cząstek 32 µm firmy Acros Organics oraz Al₂O₃ produkcji Taimei Chemicals o czystości 99,99% i średniej wielkości cząstek 134 nm. Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono przykładową morfologię i rozkłady wielkości cząstek proszków Cu i Al₂O₃. Z proszków tych wykonano mieszaniny Cu+x%obj.Al₂O₃ (x = = 0, 2, 5, 10) poprzez homogenizację w pojemnikach polietylenowych w zawiesinie alkoholu izopropylowego przez 24 h z udziałem mielników Al₂O₃.

Średnia wielkość cząstek Cu E(d₂)= 32,33 [µm]



Rys. 1. Rozkład i morfologia wielkości cząstek Cu



Fig. 1. Morphology and the grain size distribution of the Cu powder



Rys. 2. Rozkład i morfologia wielkości cząstek Al₂O₃ Fig. 2. Morphology and the grain size distribution of the Al₂O₃ powder

Proszki zostały dobrane w taki sposób, aby umożliwić dokładne wymieszanie składników. Odpowiedni roz- miar i rozwinięta powierzchnia cząstek Cu umożliwia podczas mieszania lokowanie cząstek Al₂O₃ w pustych przestrzeniach, a otrzymana mieszanina charakteryzuje się wysoką homogenicznością.



- Rys. 3. Przykładowe wypraski kompozytów Cu/Al₂O₃ zagęszczone izostatycznie
- Fig. 3. Isostatically pressed samples of $\ Cu/Al_2O_3$ composites

Mieszaniny po wysuszeniu i granulowaniu zagęszczano izostatycznie pod ciśnieniem p = 120 MPa w celu nadania kształtu. Następnie materiał spiekano swobodnie w czasie 1 h w temperaturze 1050°C w atmosferze azotu. Tak przygotowany wsad posiadał postać walców o średnicy ok. 39,5 mm i długości 80 mm (rys. 3). Z kolei, średnice pojemnika i matrycy wynosiły odpowiednio 40 oraz 8 mm. Próby wyciskania (rys. 4) przeprowadzono na prasie KOBO 100T z naciskiem ok. 0,5 MN (50% max nacisku prasy), co warunkowało śred- nią prędkość wypływu wyrobu na poziomie 1,8 mm/s. Zastosowany podczas wyciskania kąt obustronnego

obracania matrycy wynosił $\pm 16^{\circ}$, a częstotliwość 5 Hz. W celu przeniesienia obrotów matrycy do wnętrza wsadu (jego cyklicznego skręcania w strefie ścinania) na czole matrycy zostały promieniowo naniesione rowki (rys. 5).



- Rys. 4. Schemat wyciskania metodą KOBO: 1 materiał, 2 pojemnik, 3 - stempel, 4 - obustronnie obracana matryca
- Fig. 4. Schematic representation of KOBO loading scheme: 1 ingot, 2 - container, 3 - punch, 4 - reversibly rotating die



Rys. 5. Geometria matrycy do obróbki plastycznej metodą KOBO Fig. 5. Geometry of reversibly rotating die of KOBO - type forming



Rys. 6. Schemat technologiczny wytwarzania kompozytów Cu+x%obj. $\rm Al_2O_3$

Fig. 6. Flow chart of the fabrication of Cu+xvol.%Al2O3 composites

Materiał poddawano obróbce plastycznej dwutorowo, tzn. zarówno w formie wyprasek, jak i po procesie spiekania. Spiekanie miało na celu poprawę spójności (zwiększenie stopnia zagęszczenia) mieszaniny, a przez to ograniczenie możliwości infiltracji pary wodnej i mediów chłodzących podczas procesu ekstruzji. Proces technologiczny przedstawiono schematycznie na rysunku 6.

Próbki badano głównie pod kątem określenia mikrostruktury, składu chemicznego oraz wybranych właściwości mechanicznych. Twardość badano przy użyciu twardościomierza Vickersa firmy Future Tech FV-700e metodą wgłębnikową przy obciążeniu 4,903 N.

Gęstość pozorna, porowatość i nasiąkliwość były oznaczane metodą ważenia hydrostatycznego. Obserwacje mikrostruktury przeprowadzono przy użyciu mikroskopów skaningowych HITACHI S3500N i wysokorozdzielczego LEO 1530 GEMINI. Skład chemiczny badano, posługując się przystawką EDS do mikroskopu HITACHI S3500N. Czas zliczania wynosił 60 s, napięcie przyspieszające 15 keV.

WYNIKI BADAŃ

Jak wspomniano wcześniej, materiały były przygotowywane dwiema ścieżkami technologicznymi. W efekcie otrzymano kompozyty po obróbce plastycznej z dwu stanów wyjściowych: 1) po zagęszczaniu izostatycznym o składzie Cu+x%obj.Al₂O₃ dla x = 0, 5, 10 oraz 2) po zagęszczaniu izostatycznym i wstępnym spieczeniu o składzie Cu+x%obj.Al₂O₃ dla x = 0, 2, 10.



Rys. 7. Zmiany gęstości względnej i twardości Cu i kompozytu Cu/Al₂O₃ w stanie wyjściowym (spiekane) w funkcji udziału objętościowego Al₂O₃

Fig. 7. Relative density (dw) and hardnes $HV_{0.5}$ of the composites after sintering, depending on the vol.% of the Al_2O_3 particles in the Cu matrix

Dla próbek wstępnie spieczonych określono właściwości w stanie wyjściowym (rys. 7).

Zarówno gęstość, jak i twardość kompozytów Cu++x%obj.Al₂O₃ (x = 2, 10) w stanie wyjściowym jest niższa od spieku miedzi (rys. 7). Najwyższą twardość 43 HV_{0,5} zanotowano dla spieku czystej miedzi. Dla cząstek proszku Cu w temperaturze spiekania doszło do silhego zagęszczenia na poziomie 87%, podczas gdy dla kompozytów wartość ta wynosi 65÷70%.



Rys. 8. Mikrostruktura Cu i kompozytu Cu/Al₂O₃ w stanie wyjściowym (zagęszczane izostatycznie i spiekane): a) spiek Cu, b) spiek Cu+ +2%obj.Al₂O₃

Fig. 8. Microstructure of Cu/Al₂O₃ composites after sintering: a) Cu+ +0vol.%Al₂O₃, and b) Cu+2vol.%Al₂O₃

Na rysunku 8 przedstawiono typową mikrostrukturę kompozytów Cu/Al₂O₃ w stanie wyjściowym po spiekaniu. W mikrostrukturze spieków można wyróżnić cząstki miedzi o rozwiniętej powierzchni oraz obszary stanowiące pory, w których ulokowane są cząstki Al₂O₃ i tlenki miedzi obecne na powierzchni proszku (rys. 8b). Tlenki Cu są także dobrze widoczne na przekroju mikrostruktury próbek bez udziału zbrojenia, gdzie obserwuje się je jako ciemniejsze, rozmyte obszary w bliskiej obecności porów (rys. 8a). Stanowią one oprócz tlenku aluminium niejako dodatkową fazę umacniającą kompozyt. Obecność cienkiej warstwy CuO wiąże się z jego samoistnym tworzeniem na powierzchni podczas produkcji i przechowywania proszku bez atmosfery ochronnej.

Produkt otrzymany w wyniku odkształcenia plastycznego posiadał kształt pręta o średnicy 8 mm i średniej długości ok. 1 m. Fragment kompozytu Cu+5%obj. Al₂O₃ przedstawiono na rysunku 9.



- Rys. 9. Makrofotografia kompozytu Cu+5%obj.Al₂O₃ po obróbce plastycznej
- Fig. 9. Macrophotography of final product; Cu+5vol.%Al₂O₃ composite

Kompozyty z udziałem objętościowym 10% Al₂O₃ po obróbce plastycznej, niezależnie od stanu wyjściowego, nie posiadały cech materiału skonsolidowanego (litego) w całej objętości produktu. Charakteryzowały się licznymi pęknięciami zapoczątkowanymi na powierzchni i propagującymi do osi próbek pod kątem ok. 45°, tworząc w niektórych obszarach kształt "choinki" (rys. 10). Często otrzymywano produkt w postaci kawałków o długości ok. 1 cm.



Rys. 10. Makrofotografia kompozytu Cu+10%obj.Al₂O₃ po obróbce plastycznej

Efekty te obserwowano także sporadycznie w przypadku kompozytów o mniejszym udziale objętościowym cząstek, natomiast nigdy w przypadku czystych proszków miedzi. Prawdopodobną przyczyną takiego zacho-wania materiału jest jego adhezyjne przywieranie do powierzchni matrycy w trakcie odkształcenia plastycznego. Należy wspomnieć, że twarde trudno odkształcalne cząstki Al₂O₃ zmieniają w pewnym stopniu mechanizm odkształcenia plastycznego osnowy. Udział cząstek w objętości generuje dodatkowe naprężenia oraz zwiększa tarcie wewnętrzne i zewnętrzne, może mieć więc decydujący wpływ na możliwość uzyskania kompozytu metodą KOBO.

Kompozyty Cu+x%obj.Al₂O₃ (x = 0, 2, 5) po obróbce plastycznej posiadają gęstość względną \ge 90% oraz wysoką twardość (rys. 11).



Rys. 11. Gęstość względna i twardość spieków Cu i kompozytów Cu/Al₂O₃ po procesie obróbki plastycznej (Cu 1 - stan wyjściowy, 1 - zagęszczone izostatycznie, Cu 2 - stan wyjściowy, 2 - zagęszczone izostatycznie, a następnie spieczone)

Fig. 11. Relative density (dw) and hardnes HV_{0.5} of final product, depending on the vol.% of the Al₂O₃ particles in the Cu matrix (initial state: Cu 1 - isostatically pressed, Cu 2 - sintered)

Fig. 10. Macrophotography of final product; Cu+10vol.%Al₂O₃ compo-site

Najwyższą gęstość względną po obróbce plastycznej osiągnął materiał wcześniej spieczony (98% dla Cu 2 oraz 91% dla Cu+2%obj.Al₂O₃). Kompozyty niepoddane obróbce cieplnej charakteryzują się nieznacznie mniejszym stopniem zagęszczenia po obróbce plastycznej (rys. 11).

Mikrostruktura po obróbce plastycznej w stosunku do materiałów wyjściowych (rys. 8) wykazuje znaczne rozdrobnienie. Obserwuje się tlenki miedzi (rys. 12a, ciemne obszary) oraz homogeniczny rozkład cząstek Al₂O₃ (rys. 12b - dyspersyjne jasne obszary, rys. 13b obszary ciemne, obraz BSE). W materiale kompozytowym, niezależnie od stanu wyjściowego, tlenki miedzi wykazują jeszcze większą dyspersję, zbliżoną do Al₂O₃. W proszku Cu bez udziału Al₂O₃ jeszcze podczas spiekania dochodzi do koagulacji CuO (rys. 8a).



Rys. 12. Mikrostruktura Cu i kompozytów Cu/Al₂O₃ po spiekaniu i obróbce plastycznej: a) Cu, b) Cu+2%obj.Al₂O₃

Fig. 12. Microstructure of Cu/Al_2O_3 composites after sintering and plastic deformation: a) Cu+0vol.%Al_2O_3, b) Cu+2vol.%Al_2O_3

Większa dyspersja tlenków Cu w materiale osnowy (rys. 13a) niepoddanym obróbce cieplnej może być odpowiedzialna za jego niższą gęstość po procesie ekstruzji, wpływa jednak na zwiększenie twardości (rys. 11).

W próbkach kompozytowych zanotowano znaczny wzrost twardości o ok. 30% z 61 HV_{0,5} dla Cu 1 do 83 HV_{0,5} dla Cu+5%obj.Al₂O₃, co jest wynikiem obecności twardych cząstek zbrojenia (Al₂O₃+CuO). Nie

Nożna jednoznacznie stwierdzić, że proces wcześniejszego spiekania kompozytów, przed odkształceniem plastycznym, ma istotny wpływ na jego właściwości.



Rys. 13. Mikrostruktura Cu i kompozytów Cu/Al₂O₃ po zagęszczaniu izostatycznym i obróbce plastycznej: a) Cu - zgład trawiony odczynnikiem MI17, b) Cu+5%obj.Al₂O₃

Fig. 13. Microstructure of Cu/Al₂O₃ composites after isostatic pressing and plastic deformation: a) Cu+0vol.%Al₂O₃, b) Cu+5vol.% Al₂O₃

Procesy dyfuzyjne podczas spiekania bez udziału fazy ciekłej, w obecności cząstek Al₂O₃ napotykają na znaczny opór. Świadczy o tym mikrostruktura kompozytu Cu+2%obj.Al₂O₃ (rys. 12b). Zakłada się więc, że największy udział w zagęszczaniu materiału kompozytowego przypada na proces odkształcenia plastycznego.

PODSUMOWANIE

- Badania jednoznacznie udowodniły, że możliwe jest wytworzenie kompozytów Cu/Al₂O₃ metodą współbieżnego wyciskania KOBO z mieszaniny zagęszczonych proszków (Cu+Al₂O₃). W trakcie optymalizacji parametrów procesu syntezy stwierdzono, że kompozyty z udziałem objętościowym 10% Al₂O₃ i większym, wytwarzane metodą KOBO, nie posiadają cech materiału skonsolidowanego (litego), dlatego zarzucono ich dalsze badania.
- Zagęszczanie izostatyczne mieszanin proszków Cu/Al₂O₃ pozwala na otrzymanie wyprasek o wysokiej homogeniczności, które mogą być poddane procesowi ekstruzji.

- Otrzymane kompozyty po obróbce plastycznej charakteryzują się gęstością względną ≥ 90% oraz twardością na poziomie 83 HV_{0,5} dla Cu+5%obj.Al₂O₃.
- Wstępne spiekanie kompozytów ma na celu poprawę spójności mieszaniny, ograniczenie możliwości infiltracji pary wodnej oraz mediów chłodzących w procesie ekstruzji. Proszki miedzi, które zostały poddane procesowi spiekania, po odkształceniu plastycznym charakteryzują się większą gęstością względną.

LITERATURA

 Kaczmar J.W., Pietrzak K., Włosiński W., Journal of Materials Processing Technology 2000, 106, 58-67.

- [2] Naser J., Riehemann W., Ferkel H., Materials Science and Engineering 1997, A234-236, 467-469.
- [3] Trojanowá Z., Ferkel H., Lukáč P., Naser J., Rieheman W., Scripta Materialia 1999, 40, 9, 1063-1069.
- [4] Mustafa S.F., Abdel-Hamid Z., Abd-Elhay A.M., Material Letters 2002, 53, 244-249.
- [5] Korbel A., Bochniak W., Method of Plastic Forming of Materials, U.S. Patent no 5, 737, 959 (1997).
- [6] Bochniak W., Proceedings 1998, 1, 106-111.
- [7] Galanty M., Kazanowski P., Kansuwan P., Misiołek W.Z., Journal of Materials Processing Technology 2002, 125-126, 491-496.

Recenzent Wojciech Przetakiewicz