https://doi.org/10.62753/ctp.2001.08.2.2

Aleksander Cyunczyk[1]
Politechnika Rzeszowska, Zakład Inżynierii Materiałowej, ul. Pola 2, 35-959 Rzeszów

WYTWARZANIE PROSZKU KOMPOZYTU Cu-Fe-Al_2O_3

Przedstawiono dwa warianty dwuetapowego sposobu wytwarzania proszku kompozytu Cu-Fe-Al_2O_3. W obu przypadkach pierwszy etap prowadził do uzyskania kompozytu Cu-Al_2O_3 w wyniku reakcji proszku aluminium z utlenionym powierzchniowo proszkiem miedzi. Drugi etap uzupełniającej obróbki, oparty na technice mechanicznego stopowania, był realizowany albo przez wielokrotne powtarzanie na przemian operacji prasowania proszku i zdzierania pilnikiem proszku z wyprasek, albo w wyniku obróbki proszków w młynie wibracyjnym. Porównano skuteczność uzyskanej w obu wariantach fazy dyspersyjnej pod względem stabilizacji drobnoziarnistej struktury metalu w wysokiej temperaturze.

PREPARATION OF Cu-Fe-Al_2O_3 COMPOSITE POWDER

This work is a part of an effort to select the best composite powder and processing method for the production of a contact point of a spot welder. Cu-Fe-Al_2O_3 composite was the object of an experiment. Elemental powders of copper, iron and aluminum were used as starting materials (Fig. 1). A two-stage manufacturing process was proposed and examined.

The first step leads to Cu-Al_2O_3 composite. For this purpose a surface-oxidized electrolytic copper powder (weight loss in hydrogen 1.4%) and a flaky aluminum powder were pre-mixed and then cold pressed in the tool-steel die into cylindrical compacts 40 mm in diameter and 25 mm in height at the pressure of 200 MPa. Subsequent heat treatment in order to obtain the Cu-Al_2O_3 was carried out at 700°C in hydrogen for the period of 30 minutes. A lightly sintered material containing 3 vol.% Al_2O_3 was again powdering.

The second step consists in mechanical alloying process in order to disperse ceramic particles in a metallic matrix and to add 1 mass % of Fe. Powders Cu-Al_2O_3 and Fe were pre-mixed by a mortar. Two techniques for mechanical alloying of mixture Cu-Al_2O_3-Fe were tested.

A nontraditional variant of mechanical alloying utilizes repetition of powder pressing and compact filing. A schematic drawing of this procedure is shown in Fig. 2. Mixed powders were cold pressed into compacts 40 mm in diameter and 20 mm in height at the pressure of 400 MPa. Compacts were then powdered in a filing machine. Frequency of the reciprocating motion of a file was one stroke per second. The cycle pressing-filing was repeated fifteen times.

A second variant of mechanical alloying was performed in a prototype vibration ball-mill. Scheme of this mill is shown in Fig. 3. Mechanical alloying was carried out using steel vial and balls, at a frequency of approximately of 50 Hz with the 3 mm amplitude. The material was milled for period of 6 hours.

The MA-ed powders were cold pressed with a pressure of 400 MPa and then sintered at 1000°C in hydrogen for 3 hours. The powders and sintered samples have been then observed using scanning electron microscopy (Fig. 4) and optical microscopy (Fig. 5).

It is shown that both the variants of mechanical alloying process under the given conditions provide for analogous fine-grain structures of the composite Cu-Fe-Al_2O_3, which are stable against the thermal influence. The repeated pressing-filing technique has appeared as an effective way of mechanical alloying.

WPROWADZENIE

Kompozyty na osnowie miedzi umocnione dyspersyjnie są przedmiotem zainteresowania przede wszystkim ze względu na możliwość zachowania w tych materiałach znamiennej dla miedzi dużej przewodności elektrycznej i cieplnej, a jednocześnie uzyskania wybitnie zwiększonej, w porównaniu z czystym metalem, wytrzymałości mechanicznej.

W minionym 40-leciu wypróbowano przydatność różnych faz ceramicznych do dyspersyjnego umocnienia miedzi. Najczęściej stosowano tlenki (Al_2O_3, SiO_2, ZrO_2, MgO, BeO, Cr_2O_3), a rzadziej węgliki (SiC, TiC, Cr_7C_3, Cr_3C_2) oraz borki i azotki (TiB_2, ZrB_2, CrB_2, BN). Początkowo korzystano wyłącznie z technik metalurgii proszków, które dominują do dziś, a dopiero pod koniec lat 70. poczyniono pierwsze próby odlewania dyspersyjnie umocnionych kompozytów miedzi.

Dyspersyjnie umocniona miedź znalazła zastosowanie głównie na elektrody kłowe i krążkowe zgrzewarek, rurowe wymienniki ciepła, części maszyn elektrycznych, pracujących w podwyższonej temperaturze, elektrody do obróbki elektroerozyjnej, a także na elementy konstrukcyjne w technice reaktorowej.

Prowadzone w Politechnice Rzeszowskiej badania nad kompozytami na bazie miedzi zmierzają do opracowania technologii porowatych elektrod do zgrzewania punktowego, w których można zastosować transpiracyjne chłodzenie. W tym przypadku są przydatne tylko techniki metalurgii proszków, w których etapem wyj-

[1] doc. dr inż.

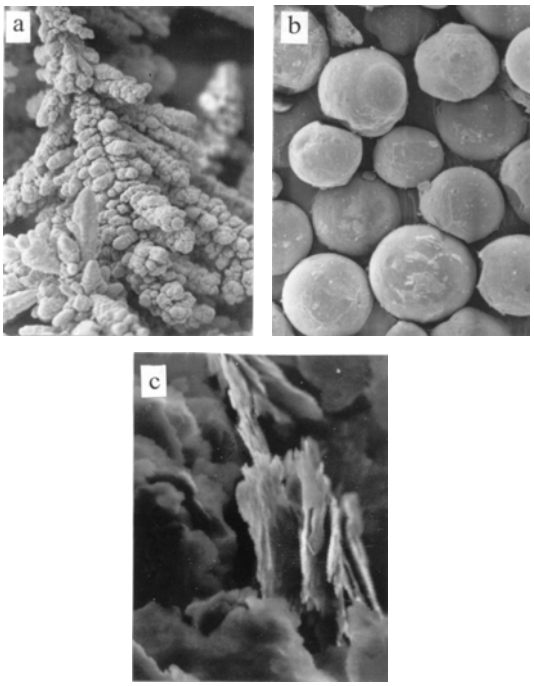
ściowym jest dobór optymalnej metody preparatyki proszków. W opisanych poniżej badaniach porównano dwa sposoby wytwarzania kompozytowych proszków Cu-Fe-Al_2O_3 z wykorzystaniem prototypowych urządzeń, umożliwiających tzw. mechaniczne stopowanie, nazywane w dalszym tekście w skrócie procesem MA (ang. mechanical alloying).

W projektowanym kompozycie Cu-Fe-Al_2O_3 główną fazą umacniającą jest tlenek glinu. Wprawdzie zmienna rozpuszczalność żelaza w miedzi, malejąca od około 3% masowych w temperaturze 1000°C do wartości znikomej w temperaturze pokojowej, pozwala na przeprowadzenie dyspersyjnego utwardzania (przesycanie + + starzenie), ale skutek tego zabiegu nie dorównuje efektowi dyspersyjnego umocnienia fazą ceramiczną, zwłaszcza w spiekach porowatych [1, 2]. Dodatek żelaza zastosowano w innym celu. Na podstawie rozpoznawczych badań stwierdzono bowiem, że dodatek żelaza w ilości nieprzekraczającej 1%, pod warunkiem dokładnego zdyspergowania w miedzi, skutecznie zapo-biega przyklejaniu się elektrod do zgrzewanych blach.

BADANIA WŁASNE

Materiałami wyjściowymi były elementarne proszki trzech metali, zdecydowanie różniące się między sobą kształtem cząstek (rys. 1). Stosowano mianowicie:

- elektrolityczny proszek miedzi o cząstkach dendrytycznych, który w wyniku składowania uległ naturalnemu utlenieniu powierzchniowemu w stopniu odpowiadającym tzw. stracie wodorowej wynoszącej 1,4%,



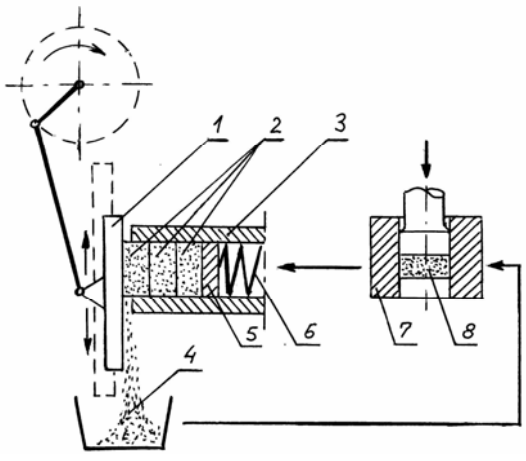
Rys. 1. Budowa cząstek stosowanych proszków: a) miedzi, b) żelaza, c) aluminium, SEM

Fig. 1. SEM micrographs of the used powders: a) copper, b) iron, c) aluminum

- proszek żelaza o cząstkach sferoidalnych, otrzymany przez rozpylanie metodą REP (rotating electrode process) w prototypowym urządzeniu opisanym w pracy [3],
- płatkowy proszek aluminium uzyskany w wyniku przepłukania w benzenie pasty aluminiowej.

Zastosowano dwuetapową technikę wytwarzania proszku kompozytowego Cu-Fe-Al_2O_3. Pierwszy etap prowadził do uzyskania materiału Cu-Al_2O_3. W tym celu wykorzystano wcześniej opracowany sposób wytwarzania metali dyspersyjnie umocnionych [4]. Istota tego sposobu polega na tym, że utleniony powierzchniowo proszek metalu osnowy (w tym przypadku proszek miedzi) miesza się z proszkiem aluminium, prasuje, a następnie wyżarza w atmosferze wodoru, w zakresie temperatur powyżej punktu topnienia aluminium, lecz poniżej temperatury topnienia metalu osnowy. Przechodzące w stan ciekły aluminium gwałtownie reaguje z tlenem zawartym na powierzchni cząstek metalu osnowy i tworzy się tlenek glinu rozproszony w miedzi.

Do przygotowania mieszanki stosowano 7 g proszku aluminium na 1000 g proszku miedzi, co przy założeniu całkowitego utlenienia aluminium w procesie dalszej obróbki odpowiada 3% objętościowym tlenku glinu w osnowie metalowej. Proszki mieszano przez 2 godziny w mieszalniku bębnowym z kulami porcelanowymi. Z mieszanki prasowano matrycowo kształtki o średnicy 40 mm i wysokości około 25 mm, stosując ciśnienie prasowania 200 MPa. Wypraski wyżarzano w temperaturze 700°C przez 0,5 godziny w atmosferze wodoru. Lekko spieczony materiał ponownie przerabiano na proszek. W tym celu wykorzystano urządzenie podobne w działaniu do pilnikarki (rys. 2).

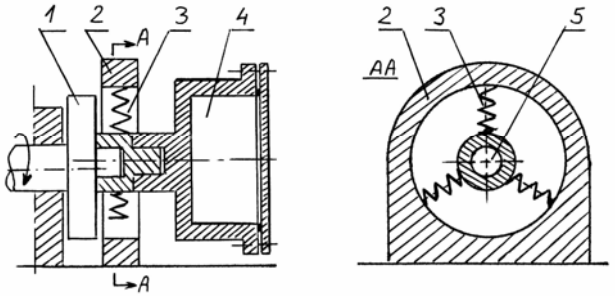


Rys. 2. Schemat zestawu urządzeń do przeprowadzenia procesu MA z wykorzystaniem pilnikarki: 1 - pilnik zdzierak, 2 - wypraski, 3 - tuleja, 4 - proszek, 5 - przekładka, 6 - sprężyna, 7 - matryca, 8 - wypraska

Fig. 2. Schematic drawing of a set of devices for MA-process with the use of a filing machine: 1 - coarse file, 2 - compacts, 3 - cylinder sleeve, 4 - powder, 5 - plate, 6 - spring, 7 - die, 8 - compact

Urządzenie to zastosowano również w drugim etapie obróbki proszków do zrealizowania pierwszego wariantu procesu mechanicznego stopowania. Zastosowanie techniki MA miało na celu rozdrobnienie i lepsze zdyspergowanie cząstek tlenku glinu w osnowie miedzi oraz wprowadzenie do osnowy dodatku żelaza. Proszki Cu-Al_2O_3 i Fe mieszano w moździerzu. Ilość dodanego na tym etapie proszku żelaza wynosiła 1% ciężarowo. Proces MA polegał na 15-krotnym powtórzeniu na przemian dwóch operacji: prasowania proszków w matrycy i zdzierania pilnikiem uzyskanej wypraski na proszek. Pilnik wykonywał jeden posuw na sekundę, a ciśnienie prasowania kształtek o średnicy 40 mm wynosiło 400 MPa.

Drugi wariant mechanicznego stopowania mieszanki proszku Cu-Al_2O_3 z proszkiem Fe przebiegał w prototypowym młynie wibracyjnym, którego schemat pokazano na rysunku 3.



Rys. 3. Schemat młyna wibracyjnego: 1 - tarcza mimośrodu z przesuwnym trzpieniem, 2 - obejma mocująca sprężyny, 3 - sprężyna, 4 - komora młyna, 5 - trzpień przesuwny

Fig. 3. Scheme of the vibratory ball mill: 1 - disk with an eccentric mechanism, 2 - clamping ring, 3 - spring, 4 - milling vial, 5 - slidable mandrel

Poziomo usytuowana komora młyna o średnicy 100 mm jest łożyskowana na przesuwnym trzpieniu, który można ustawiać mimośrodowo na wirującej tarczy. Oś komory przemieszcza się więc po obrysie kołowym o średnicy regulowanej od 0 do 5 mm. Komora wykonuje tylko ruch drgający, gdyż jest zabezpieczona przed ruchem obrotowym za pomocą trzech sprężyn mocowanych do nieruchomej obejmy związanej z podstawą młyna. W przeprowadzonych badaniach częstotliwość drgań wynosiła 50 Hz, a amplituda drgań komory była równa 3 mm. Mielnikami były kulki ze stali ŁH15 o średnicy 10 mm. Stosunek masy kulek do masy proszku wynosił 5:1, a stopień wypełnienia komory młyna równał się 90%. Obróbka proszków w młynie trwała do 6 godzin. Dalsze wydłużanie czasu mielenia było niecelowe, gdyż proszki ulegały takiemu utwardzeniu, że nie udało się z nich uzyskać wyprasek bez pęknięć i wykruszeń.

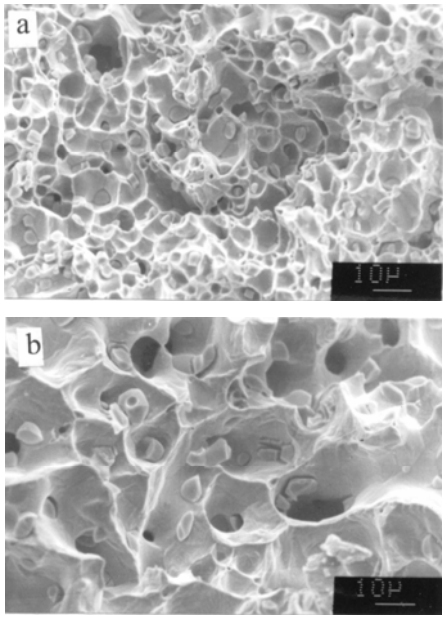
Uzyskane oboma sposobami MA proszki Cu-Fe-Al_2O_3 były prasowane matrycowo pod ciśnieniem 400 MPa, a następnie spiekane w temperaturze 1000°C, w atmosferze wodorowej, przez 3 godziny.

Do badań proszków i spieków wykorzystano skaningową mikroskopię elektronową i mikroskopię optyczną.

Proszki zarówno mielone w młynie wibracyjnym, jak i obrabiane techniką prasowania-pilnikowania, miały cząstki o zwartej budowie, o kształcie zbliżonym do globularnego, lecz z nieregularną powierzchnią. Na powierzchni cząstek prasowanych-pilnikowanych były widoczne charakterystyczne ślady poślizgów, wskazujących na intensywne odkształcenie przez ścinanie.

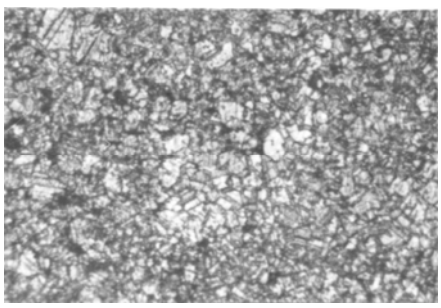
Porównanie struktur spieków wytwarzanych z proszków Cu-Fe-Al_2O_3, pobieranych po różnym stopniu zaawansowania obróbki w obu wariantach techniki MA, pozwala na stwierdzenie, że analogiczne wyniki uzyskuje się, stosując proszki kompozytowe po 6 godzinach mielenia lub po 15-krotnym powtórzeniu cyklu prasowanie-pilnikowanie. W obu przypadkach uzyskuje się jednorodną, drobnoziarnistą (średni rozmiar ziarna 5÷10 μm) strukturę spieku, stabilną po 3-godzinnym wyżarzaniu w temperaturze 1000°C.

Na rysunku 4 porównano morfologię przełomów spieków z proszku kompozytowego i z wyjściowego proszku czystej miedzi, natomiast na rysunku 5 pokazano mikrostrukturę typową dla spieku Cu-Fe-Al_2O_3.



Rys. 4. Przełomy spieków z proszku Cu-Fe-Al_2O_3 (a) i z proszku czystej miedzi (b), SEM

Fig. 4. SEM of the fracture morphology of sintered samples from: a) Cu-Fe-Al_2O_3, b) Cu



Rys. 5. Obraz mikrostruktury spieku z proszku Cu-Fe-Al_2O_3 po 3 godzinach spiekania w temperaturze 1000°C; x750

Fig. 5. Optical micrograph of a sample from Cu-Fe-Al_2O_3 powder after sintering at 1000°C for 3 hours; x750

PODSUMOWANIE

Dwa przebadane warianty dwuetapowego sposobu wytwarzania proszku Cu-Fe-Al_2O_3, różniące się zastosowaną w drugim etapie techniką MA, dają porównywalne wyniki. Trwająca 6 godzin obróbka proszków w młynie wibracyjnym może być z powodzeniem zastąpiona 15-krotnie powtórzonym cyklem prasowania-pilnikowania. Z otrzymanego w ten sposób proszku uzyskuje się spieki o jednorodnej, drobnoziarnistej strukturze stabilnej w temperaturze 1000°C.

LITERATURA

[1] Cyunczyk A., Spiekane stopy Cu-Fe-Al_2O_3, Rudy i Metale Nieżelazne 1970, 15, 9, 462-467.

[2] Cyunczyk A., Dyspersyjnie umocnione i utwardzalne stopy Cu-Fe-Al_2O_3, Rudy i Metale Nieżelazne 1970, 15, 10, 517-523.

[3] Cyunczyk A., Ostrowski J., The Properties of Steel Powders Prepared by Atomization in Electric Arc, Powder Metall. Inter. 1976, 8, 1, 22-24.

[4] Cyunczyk A., Rutkowski W., Żółkowski W., Sposób wytwarzania metali i stopów dyspersyjnie umocnionych, Patent PRL nr 65 379.

Recenzent
Katarzyna Pietrzak