

**ISPITIVANJE STRUKTURNIH TRANSFORMACIJA SISTEMA
 $\text{Cu}_{(1-x)}\text{-Al}_2\text{O}_3(x)$ TOKOM PROCESA SINTEROVANJA**

**THE INVESTIGATION ON THE STRUCTURAL
TRANSFORMATIONS OF THE $\text{Cu}_{(1-x)}\text{-Al}_2\text{O}_3(x)$ SYSTEMS
DURING SINTERING PROCESS**

ZORAN ANĐIĆ¹, MILOŠ TASIĆ¹, ALEKSANDAR VUJOVIĆ¹,
ALEKSA MARIČIĆ², BRANKA JORDOVIĆ²

¹ *Naučnoistraživački centar, Užice*

² *Tehnički fakultet, Čačak*

Primljeno: 11. 10. 2004.

IZVOD

U cilju proučavanja strukturnih transformacija, kao i mehanizma i kinetike termički aktiviranih procesa stabilizacije neravnotežne strukture kod hladno sinterovanih uzoraka sistema $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ sa 5, 10 i 15% disperzoida, izvršeno je ispitivanje izotemske zavisnosti specifičnog električnog otpora od vremena. Merenjem specifičnog električnog otpora u izotermkim uslovima na temperaturama nešto nižim od temperature oporavljanja (450-650K), određeni su kinetički parametri i energija aktivacije procesa oporavljanja uzoraka presovanih pod pritiskom od 100MPa. Pri tome se došlo do zaključka da se proces oporavljanja odvija u dva stadijuma. Pored ovoga, eksperimentalni rezultati pokazuju da sa porastom sadržaja Al_2O_3 konstanta brzine odgovorna za promenu specifičnog električnog otpora, za oba stadijuma opada, a energija aktivacije odgovarajućih procesa raste. Analiza mikrostrukture sinterovanih uzoraka pokazuje da efekat poroznosti ima značajan uticaj na vrednosti specifičnog električnog otpora, kao mere strukturne stabilizacije sistema. Takođe, analiza mikrostrukture ukazuje na korelaciju promene specifičnog električnog otpora i rasta zrna. Tačnije, rast zrna, usled smanjenja ukupne površine granica, pokazuje smanjenje specifičnog električnog otpora sinterovanih uzoraka.

ABSTRACT

With the aim of studying structural transformations as well as mechanism and kinetics of thermally activated processes of the stabilised non-balanced structure in the cold sintered samples of the $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ systems with 5, 10 and 15% dispersoids, the investigation on the isothermal dependence of specific electric resistance on the time was carried out. By measuring the specific electric resistance in isothermal conditions at

the temperatures somewhat lower than the recovering temperature (450-650K), the kinetics parameters and activation energies of the recovering process of the samples pressed under 100MPa pressure are determined. Thereupon, we have come to the conclusion that the recovering process is developed in two stages. In addition, the experimental results show that with Al_2O_3 contents increase, the constant of the process rate, responsible for the specific electric resistance change, for both the stages, decreases, and the activation energies of the corresponding processes increase. Analysis of microstructure of the sintered samples show that the porosity effect has a significant influence on the values of the specific electric resistance, as a measure of structural stability of the system. Also, analysis of microstructure, indicates the correlation of the specific electric resistance change and grain growth. More precisely, grain growth, due to decrease of overall surface of boundaries shows decrease of the specific electric resistance of the sintered samples.

UVOD

Disperzno ojačana matrica bakra odlikuje se svojstvima koja je čine superiornom u odnosu na druge materijale, pri čemu se pre svega misli na znatno povećanje mehaničkih svojstava uz zadržavanje dobre toplotne i električne provodljivosti, odnosno postizanje dobre kombinacije mehanička svojstva-električna svojstva [1-3].

Svi disperzni sistemi dobijaju se u kompaktnom stanju različitim metodama, pri čemu se, uz prognozu fizičko-hemijskih svojstava, može vrlo uspešno izvršiti sinteza novih poboljšanih vrsta materijala sa unapred zadatim svojstvima [4-6]. Međutim, svi oni imaju neravnotežnu strukturu, koja relaksira pri povišenoj temperaturi. U većem broju radova [7-9] već su razmatrani mehanizmi termički aktiviranih relaksacija neravnotežnih struktura u sitnozrnim metalnim materijalima. Pokazano je da smanjenje veličine zrna dovodi do rasta uticaja pokretnih defekata na relaksaciju unutrašnjih naprezanja.

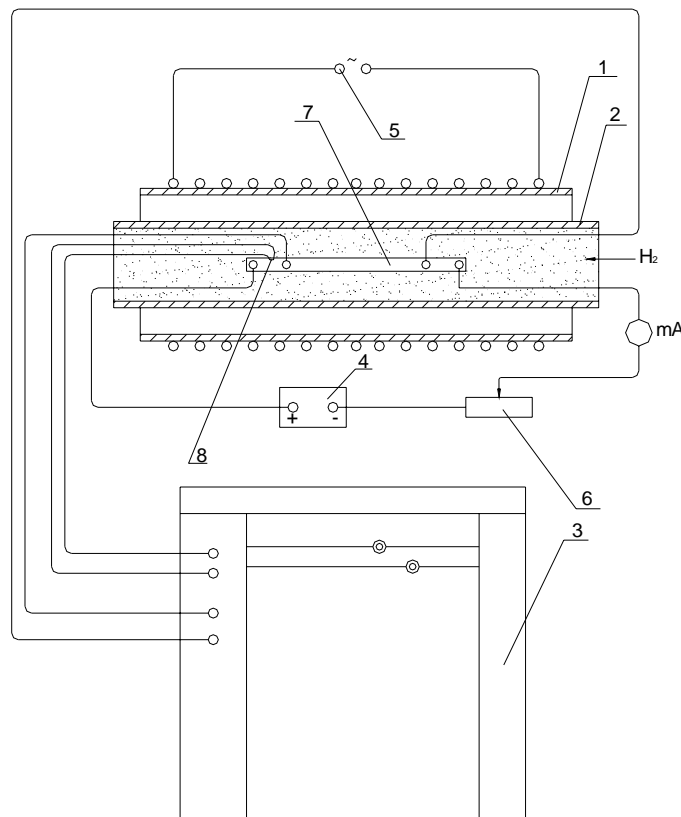
U našem slučaju, polazna neravnotežna struktura hladno sinterovanih uzoraka praha sistema $\text{Cu}_{(1-x)}\text{-Al}_2\text{O}_{3(x)}$, predstavlja jako neuređen sistem u kome odsustvuje korelacija u uzajamnom rasporedu atoma raznih vrsta.

U ovom radu detaljno je analizirana kinetika i mehanizam termički aktiviranih procesa stabilizacije neravnotežne strukture u cilju ispitivanja strukturnih transformacija sistema $\text{Cu}_{(1-x)}\text{-Al}_2\text{O}_{3(x)}$ tokom procesa sinterovanja.

EKSPERIMENTALNI DEO

U toku eksperimenalnog rada korišćeni su komercijalni prahovi elektrolitičkog bakra i Al_2O_3 . Nakon karakterizacije polaznih prahova, vršena je homogenizacija sistema $\text{Cu}_{(1-x)}\text{-Al}_2\text{O}_{3(x)}$ u opsegu 85-95%Cu i 15-5% Al_2O_3 . Pripremljena smeša polaznih prahova presovana je delovanjem sile pritiska sa obe strane u alatu dimenzija 8x32mm na visinu $h=2\text{mm}$, pritiskom presovanja od 100MPa. Sinterovanje dobijenih uzoraka vršeno je u atmosferi vodonika u izotermnim uslovima na temperaturama 1073, 1173 i 1273K u trajanju od 15,

30, 60 i 120min. U cilju proučavanja strukturnih transformacija hladno sinterovanog praha sistema $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$, metodom merenja električnog otpora vršeno je ispitivanje izotemske zavisnosti specifičnog električnog otpora od vremena. Principijelna šema uređaja za ispitivanje strukturnih transformacija metodom merenja električnog otpora prikazana je na sl. 1. Mikrostrukturalna analiza sinterovanih uzoraka vršena je pomoću automatskog uređaja za kvantitativnu analizu slike LEICA Q500MC.



Slika 1 - Šematski prikaz aparature za ispitivanje strukturnih transformacija metodom merenja električnog otpora (1 - staklena cev sa grejačem, 2 - staklena cev za smeštaj uzoraka, 3 - dvokanalni pisač, 4 - akumulator, 5 - priključak za autotransformator, 6 - promenljivi otpornik, 7 - uzorak, 8 - termopar)

REZULTATI I DISKUSIJA

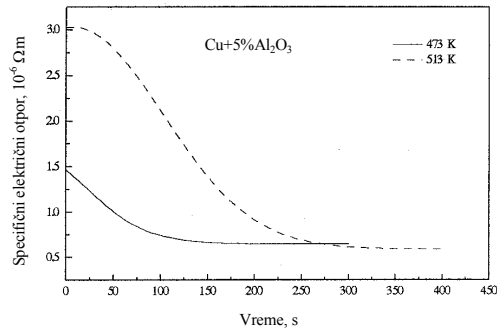
Zavisnost specifičnog električnog otpora od vremena na odgovarajućim temperaturama snimanja izoterme, dobijena eksperimentalnim putem, za sistem $\text{Cu}+\text{Al}_2\text{O}_3$ sa 5, 10 i 15% disperzoida (slika 2.) ima oblik eksponencijalne krive, koju karakteriše sledeća jednačina:

$$\rho(\tau) = \rho_0 e^{-k\tau} \quad (1)$$

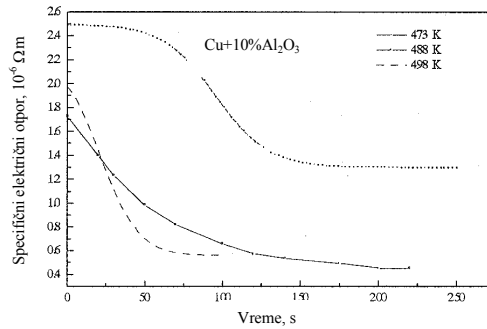
gde je:

ρ_0 - specifični električni otpor u trenutku $\tau=0$ s na temperaturi snimanja izoterme,

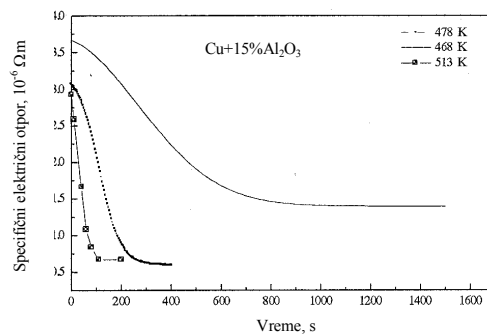
k - konstanta brzine procesa odgovorna za promenu specifičnog električnog otpora.



a)



b)

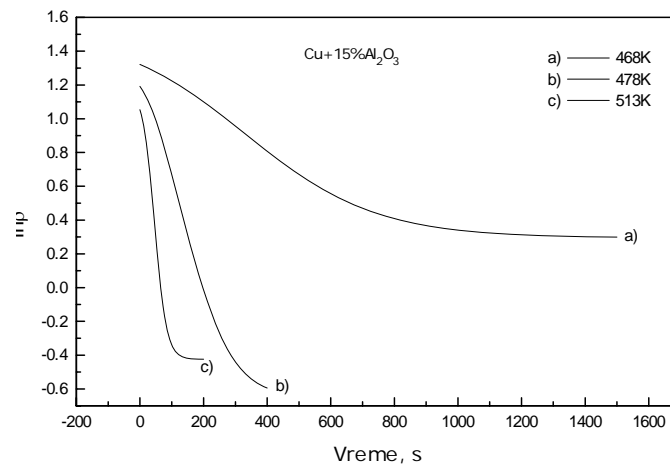


c)

Slika 2 - Dijagram zavisnosti specifični električni otpor - vreme na odgovarajućim temperaturama snimanja izoterme za sistem:

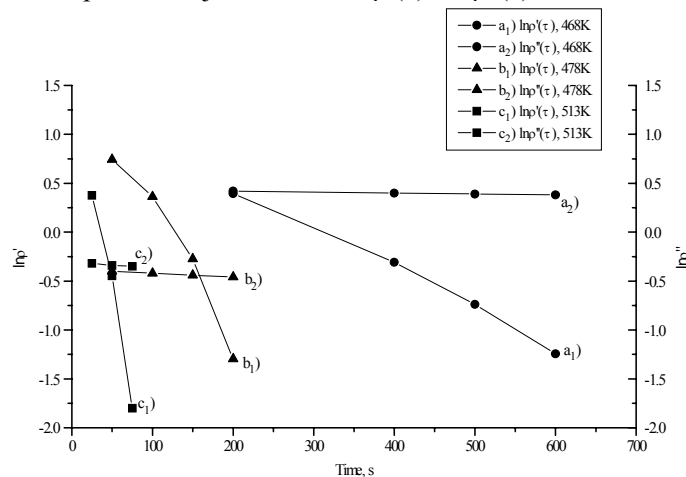
a) Cu+5%Al₂O₃, b) Cu+10%Al₂O₃, c) Cu+15%Al₂O₃

Kinetički parametri procesa oporavljanja sistema $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ sa 15% disperzoida određeni su merenjem električne otpornosti tokom vremena u izotermnim uslovima na temperaturama od 468, 478 i 513K. Dobijena izotemska zavisnost $\ln\rho(\tau)$ prikazana je na slici 3.



Slika 3 - Izotemska zavisnost $\ln\rho(\tau)$ za sistem $\text{Cu}+15\%\text{Al}_2\text{O}_3$: a) $T=468\text{K}$, b) $T=478\text{K}$, c) $T=513\text{K}$

Kako logaritamska zavisnost specifičnog električnog otpora od vremena na temperaturama snimanja izoterme za navedeni sistem nije linearna, to zavisnost $\ln\rho(\tau)$ razložimo na dve komponente, $\ln\rho'(\tau)$ i $\ln\rho''(\tau)$, čije su vremenske zavisnosti linearne. Ovo nas navodi na zaključak da zavisnost $\ln\rho(\tau)$ predstavlja dva procesa, odnosno da se proces oporavljanja kod sistema $\text{Cu}+\text{Al}_2\text{O}_3$ sa 5, 10 i 15% disperzoida odvija u dva stadijuma u temperaturnom intervalu 450 do 650K. Na slici 4. prikazana je zavisnost $\ln\rho'(\tau)$ i $\ln\rho''(\tau)$ sistema $\text{Cu}+15\%\text{Al}_2\text{O}_3$.



Slika 4 - Zavisnost $\ln\rho'(\tau)$ i $\ln\rho''(\tau)$ za sistem $\text{Cu}+15\%\text{Al}_2\text{O}_3$: a_1, a_2) $T=468\text{K}$; b_1, b_2) $T=478\text{K}$; c_1, c_2) $T=513\text{K}$

Iz nagiba $\Delta \ln \rho / \Delta \tau$ izračunavaju se konstante brzina procesa odgovornih za promenu električnog otpora. Tako imamo:

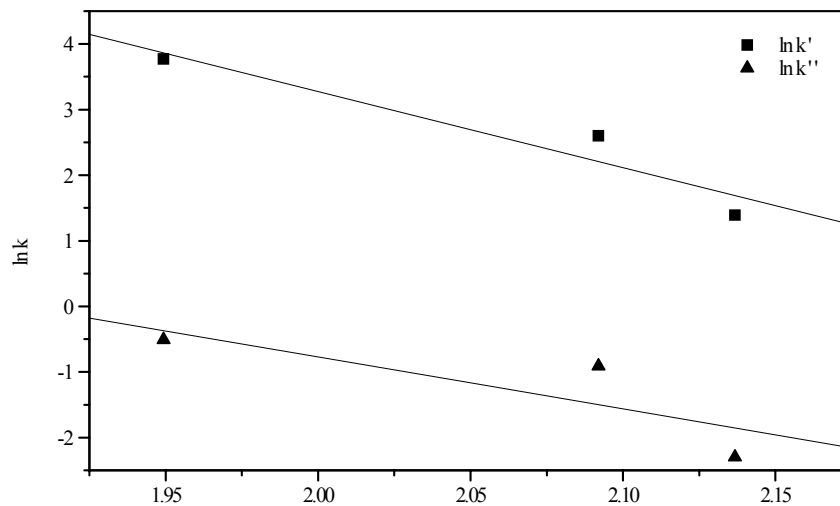
$$k' = \frac{\Delta \ln \rho'}{\Delta \tau} \quad i \quad k'' = \frac{\Delta \ln \rho''}{\Delta \tau} \quad (2)$$

gde su:

k' - konstanta brzine prvog procesa,

k'' - konstanta brzine drugog procesa.

Za oba stupnja procesa oporavljanja egzistira linearna zavisnost $\ln k$ od T^{-1} (slika 5).



Slika 5 - Zavisnost $\ln k' = f(1000/T)$ i $\ln k'' = f(1000/T)$ za ispitivane izoterme sistema $\text{Cu} + 15\% \text{Al}_2\text{O}_3$

Na osnovu ovako izračunatih konstanti brzina procesa odgovornih za promenu specifičnog električnog otpora, energije aktivacije odgovarajućih procesa se određuju iz nagiba $\Delta k / \Delta(1000/T)$, pa imamo:

$$E'_a = R \frac{\Delta \ln k'}{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)} \quad (3)$$

$$E''_a = R \frac{\Delta \ln k''}{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)}$$

gde je R - gasna konstanta.

Za uzorke sa 10 i 5% Al_2O_3 dobijene su iste zavisnosti, kao i za uzorke sa 15% disperzoida, pa su istim postupkom određene konstante brzine i energije aktivacije procesa oporavljanja ovih uzoraka na temperaturama $T_1 = 473\text{K}$ i

$T_2=513\text{K}$ za uzorak sa 5%, odnosno $T_1=473\text{K}$, $T_2=488\text{K}$ i $T_3=498\text{K}$ za uzorak sa 10% Al_2O_3 .

U sledećoj tabeli prikazane su dobijene vrednosti kinetičkih parametara procesa oporavljanja sistema $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ sa 5, 10 i 15% disperzoida, izračunate prema prethodno opisanom postupku, a na osnovu odgovarajućih dijagrama zavisnosti specifični električni otpor-vreme, prikazanim na slici 2.

Tabela 1 - Kinetički parametri procesa oporavljanja presovanih uzoraka sistema $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ sa 5, 10 i 15% disperzoida

T, K	k' , 10^{-3}s^{-1}	k'' , 10^{-3}s^{-1}	E'a, kJ/mol	E''a, kJ/mol
Cu+5%Al_2O_3				
473	17,54	0,2	24,267	34,9026
513	28,4	0,4		
Cu+10%Al_2O_3				
473	15,84	0.14	53,765	59,148
488	23,36	0.72		
498	31,62	0.63		
Cu+15%Al_2O_3				
468	4,05	0,1	96,285	65,900
478	13,52	0,4		
513	43,52	0,6		

Eksperimentalni rezultati, prikazani u tabeli 1., pokazuju da sa porastom sadržaja Al_2O_3 konstanta brzine procesa odgovorna za promenu specifičnog električnog otpora, za oba stadijuma opada, a energije aktivacije odgovarajućih procesa rastu.

Takođe, dobijeni rezultati pokazuju da se proces strukturne relaksacije presovanih uzoraka odvija u dva stadijuma u temperaturnom intervalu od 450 do 650K, koji prate oslobađanje unutrašnje energije, tj. promene u rasporedu i koncentraciji defekata. Prvi stadijum relaksacionih procesa počinje relaksacijom unutrašnjih naprežanja, unetih tokom procesa presovanja praha i pokretanja tačkastih defekata u materijalu. Drugi stadijum strukturne relaksacije je posledica kretanja linijskih defekata. Treba naglasiti da je prvi stadijum relaksacionih procesa znatno intenzivniji zbog činjenice da tačkasti defekti mnogo efikasnije rasipaju elektrone od linijskih defekata.

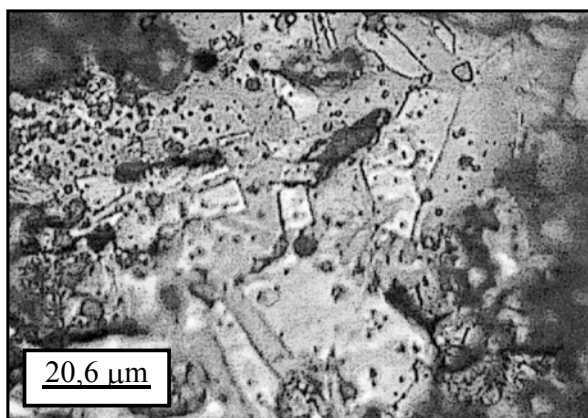
Rezultati izvršenih mikrostrukturnih ispitivanja (tabela 2.) pokazuju da sa porastom temperature sinterovanja, u toku određenog vremena, zapreminski

udeo poroznosti opada, kao i da sa porastom sadržaja Al_2O_3 poroznost raste. Može se zaključiti da efekat poroznosti ima značajan uticaj na vrednosti specifičnog električnog otpora nakon sinterovanja, kao mere strukturne stabilizacije sistema.

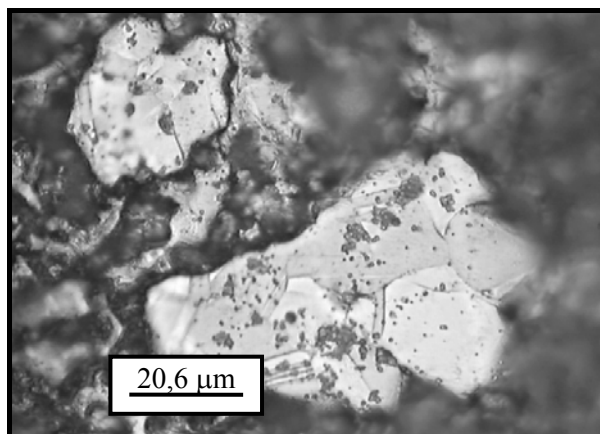
Tabela 2 - Statistički podaci merenja poroznosti

Parametri sinterovanja	Min, μm	Max, μm	Mean, μm	Relativna greška merenja, %	Zapreminski udeo V, %
Cu+5%Al₂O₃					
1073K, 120min	0,19	9,08	1,14271	3,23202	17,2
1173K, 120min	0,17	10,07	1,31927	3,24081	13,9
1273K, 120min	0,12	4,8	0,86511	2,48973	10,115
Cu+15%Al₂O₃					
1073K, 120min	0,2	20,3	2,23306	3,76813	29,9
1173K, 120min	0,18	19,97	2,17131	3,65405	28,89
1273K, 120min	0,16	14,03	1,93522	3,62367	26,136

Analiza mikrostrukture sistema Cu-Al₂O₃ sa 15% disperzoida, sinterovanog na 1073 i 1173K u toku 120min ukazuje na izrazitu korelaciju promene specifičnog električnog otpora nakon sinterovanja i rasta zrna. Naime, kod sistema sa 15% Al₂O₃ sinterovanog na 1173K u toku 120 min, primetno je neujednačeno zrno, kao posledica abnormalnog rasta, tj. sekundarne rekristalizacije (slika 6.), što je prouzrokovalo smanjenje specifičnog električnog otpora u odnosu na sistem sa 15% Al₂O₃ sinterovan na 1073K u toku 120 min, kod koga su analizom mikrostrukture jasno uočljiva rekristalisana zrna poligonalnog oblika (slika 7.). Konačno, rast zrna, usled smanjenja ukupne površine granica, prouzrokuje smanjenje specifičnog električnog otpora uzoraka nakon sinterovanja.



Slika 6 - Prikaz mikrostrukture sistema $\text{Cu}+15\%\text{Al}_2\text{O}_3$ sinterovanog na 1173K u toku 120min



Sl. 7 - Prikaz mikrostrukture sistema $\text{Cu}+15\%\text{Al}_2\text{O}_3$ sinterovanog na 1073K u toku 120min

ZAKLJUČAK

U cilju proučavanja strukturnih transformacija hladno sinterovanih uzoraka sistema $\text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3$, veoma uspešno je korišćena metoda merenja električnog otpora u izotermnim uslovima, pri čemu se došlo do zaključka da se proces strukturne relaksacije odvija u dva stadijuma u temperaturnom intervalu od 450 do 650K.

Prvi stadijum relaksacionih procesa počinje relaksacijom unutrašnjih napreznja, unetih tokom procesa presovanja praha i pokretanja tačkastih defekata u materijalu. Drugi stadijum strukturne relaksacije je posledica kretanja linijskih defekata. Veći intenzitet relaksacionih procesa u prvom stadijumu posledica je činjenice da tačkasti defekti mnogo efikasnije rasipaju elektrone od linijskih defekata.

Sa porastom sadržaja Al_2O_3 konstanta brzine, odgovorna za promenu električnog otpora, za oba stadijuma opada, a energija aktivacije odgovarajućih procesa se povećava.

Rezultati izvršenih mikrostrukturnih ispitivanja pokazuju da sa porastom sadržaja Al_2O_3 poroznost raste, kao i da sa porastom temperature sinterovanja, u toku određenog vremena, zapreminski udeo poroznosti opada, što nas navodi na zaključak da efekat poroznosti ima značajan uticaj na vrednosti specifičnog električnog otpora nakon sinterovanja, kao mere strukturne stabilizacije sistema.

Analiza mikrostrukture ukazuje na korelaciju promene specifičnog električnog otpora i rasta zrna. Tačnije, rast zrna, usled smanjenja ukupne površine granica, prouzrokuje smanjenje specifičnog električnog otpora.

LITERATURA

- [1] P. K. Jena, E. A. Brocchi, M. S. Motta, Mater. Sci. Eng. A313 (2001) 180-186.
- [2] D. W. Lee, G. H. Ha, B. K. Kim, Scripta mater. 44 (2001) 2137-2140.
- [3] P. K. Jena, E. A. Brocchi, I. G. Solórzano, M. S. Motta, Mater. Sci. Eng. A371 (2004) 72-78.
- [4] M. M. Ristić, Principi nauke o materijalima, SANU, Beograd, (1993).
- [5] Nanophase Materials; Synthesis - Properties - Applications - Eds. G. S. Hadjipanayis, R. W. Sregel - Dordrecht: Kluwer, 1994.
- [6] L. N. Larikov - Metallofizika i novešie tehnologii - 1995. - 17, N^o9. - s. 56.
- [7] J. Rupp, R. Birringer - Phys. Rev. B. - 1987. - 36 - p. 7888.
- [8] L. N. Larikov - Metallofizika i novešie tehnologii - 1995. - 17, N^o1. - s. 3.
- [9] J. S. C. Jang, C. C. Koch - I. Mater. Res. - 1990. - 5. - p. 498.