

FG-materiaalien valmistus isostaattisella kuumapuristuksella ja SHS-menetelmällä

Jaakko Salmi, Jari Keskinen, Hannu Sillanpää &
Pekka Ruuskanen

VTT Valmistustekniikka



ISBN 951-38-4965-1
ISSN 1235-0605
Copyright © Valtion teknillinen tutkimuskeskus (VTT) 1996

JULKAISIJA – UTGIVARE – PUBLISHER

Valtion teknillinen tutkimuskeskus (VTT), Vuorimiehentie 5, PL 2000, 02044 VTT
puh. vaihde (09) 4561, faksi (09) 456 4374

Statens tekniska forskningscentral (VTT), Bergsmansvägen 5, PB 2000, 02044 VTT
tel. växel (09) 4561, fax (09) 456 4374

Technical Research Centre of Finland (VTT), Vuorimiehentie 5, P.O.Box 2000, FIN-02044 VTT,
Finland
phone internat. + 358 9 4561, fax + 358 9 456 4374

VTT Valmistustekniikka, Materiaalien valmistustekniikka, Metallimiehenkuja 2-4, PL 1703, 02044 VTT
puh. vaihde (09) 4561, faksi (09) 463 118

VTT Tillverknings teknik, Materialteknik, Metallmansgränden 2-4, PB 1703, 02044 VTT
tel. växel (09) 4561, fax (09) 463 118

VTT Manufacturing Technology, Materials Technology, Metallimiehenkuja 2-4, P.O.Box 1703,
FIN-02044 VTT, Finland
phone internat. + 358 9 4561, fax + 358 9 463 118

Tekninen toimitus Kerttu Tirronen

VTT OFFSETPAINO, ESPOO 1996

Salmi, Jaakko, Keskinen Jari, Sillanpää Hannu & Ruuskanen, Pekka. FG-materiaalien valmistus isostaattisella kuumapuristuksella ja SHS-menetelmällä [Manufacturing of FG materials by hot isostatic pressing and SHS]. Espoo 1996, Valtion teknillinen tutkimuskeskus, VTT Tiedotteita - Meddelanden - Research Notes 1770. 36 s.

UDK 620.2-4.002:621.785.1

Avainsanat composite materials, temperature, manufacturing, methods, isothermal treatment, compacting, centrifugal force, reviews, iron oxides, aluminium oxide, titanium boride, copper, durability

TIIVISTELMÄ

Raportissa esitellään FG-materiaalien valmistusta. FG-materiaalilla tarkoitetaan komposiittimateriaalia, jossa aine muuttuu toiseksi ilman terävää rajapintaa.

FG-materiaaleja on tehty VTT Valmistustekniikassa isostaattisella kuumapuristuksella (HIP) sekä SHS-menetelmällä. Kirjallisuuskatsauksessa tarkastellaan, miten näitä tekniikoita on sovellettu erityisesti FG-materiaalien valmistukseen. Isostaattinen kuumapuristus ja SHS esitellään.

Tässä tutkimuksessa on keskitytty valmistamaan rauta-alumiinioksidi- ja titaanidiboridi-kuparikomposiitteja. Rauta-alumiinioksidi-FG-materiaalia voidaan käyttää erityisesti kulumiskestävyyttä vaativissa sovelluksissa, kun rauta korvataan kohteeseen soveltuvalla teräslaadulla. Sen avulla teräksestä valmistettuun komponenttiin saadaan paikallisesti kulumista kestävä osa. Titaanidiboridi-kuparikomposiittien sovelluskohteina ovat lähinnä sähkötekniikan kontaktipinnat, joista tulee hyvin kestäviä titaanidiboridin kovuuden ansiosta.

Salmi, Jaakko, Keskinen Jari, Sillanpää Hannu & Ruuskanen, Pekka. FG-materiaalien valmistus isostaattisella kuumapuristuksella ja SHS-menetelmällä [Manufacturing of FG materials by hot isostatic pressing and SHS]. Espoo 1996, Valtion teknillinen tutkimuskeskus, VTT Tiedotteita - Meddelanden - Research Notes 1770. 36 s.

UDK 620.2-4.002:621.785.1

Avainsanat composite materials, temperature, manufacturing, methods, isothermal treatment, compacting, centrifugal force, reviews, iron oxides, aluminium oxide, titanium boride, copper, durability

ABSTRACT

The manufacturing of functionally graded (FG) materials is presented. FG material is a composite material where the material changes gradually.

FG materials have been manufactured at VTT Manufacturing Technology by hot isostatic pressing (HIP), using centrifugal forges, and by SHS techniques. In the literary research these techniques are presented from the FG material point of view. HIP and SHS techniques are presented.

This research has concentrated on making steel-alumina and titaniumdiboride-copper composites. Steel-alumina FG composites can be applied when good wear resistance is demanded. They can be inserted to steel components to improve properties locally. Titaniumdiboride-copper FG materials can be used as contact surfaces in electric switches.

ALKUSANAT

Tämä tutkimus on tehty VTT Valmistustekniikassa. Sen tavoitteena on ollut luoda valmiudet FG-materiaalien valmistukselle Suomessa. Työ on pohjautunut jo aiemmin HIP- ja SHS-tekniikassa luotuihin valmiuksiin.

Dipl. ins. Jaakko Salmi on laatinut tämän raportin kirjallisuustutkimuksen ja teräs-alumiinioksidikomposiitteja koskevan kokeellisen työn. Tekn. lis. Jari Keskinen ja tekn. tri Pekka Ruuskanen ovat tehneet titaanidiboridi-kuparikomposiitit. Jari Keskinen on koonnut raportin.

Kokeellinen työ FG-materiaalien parissa jatkuu teollisuuden, TEKESin ja VTT:n rahoittamana tavoitetutkimusprojektina.

SISÄLLYSLUETTELO

| | |
|--|----|
| TIIVISTELMÄ | 3 |
| ABSTRACT | 4 |
| ALKUSANAT | 5 |
| LYHENNELUETTELO | 7 |
| 1 JOHDANTO | 8 |
| 2 KIRJALLISUUSKATSAUS | 9 |
| 2.1 Isostaattinen kuumpuristus ja sen käyttö FG-materiaalien valmistukseen | 9 |
| 2.2 Keskipakovoiman käyttö FG-materiaalien valmistuksessa | 11 |
| 2.3 SHS:n käyttö FG-materiaalien valmistukseen | 12 |
| 2.4 Rauta-alumiinioksidikomposiitit | 13 |
| 2.5 Titaanidiboridi-kuparikomposiitit | 14 |
| 2.6 Jauheen pakkautuminen ja lajittuminen | 15 |
| 3 KOEMENETELMÄT | 19 |
| 3.1 Rauta-alumiinioksidi | 19 |
| 3.2 Titaanidiboridi-kupari | 21 |
| 4 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU | 21 |
| 4.1 Rauta-alumiinioksidi | 21 |
| 4.2 Titaanidiboridi-kupari | 30 |
| 5 YHTEENVETO | 32 |
| KIRJALLISUUS | 34 |

LYHENNELUETTELO

| | |
|--------------------|--|
| CIP | ”Cold isostatic pressing”, isostaattinen kylmäpuristus; puristusmenetelmä, jossa paine kohdistetaan kappaleeseen tasaisesti joka suunnasta. |
| EDS | ”Energy dispersive spectroscopy”, elektronimikroskopiassa käytettävä materiaalissa syntyvään röntgensäteilyyn perustuva menetelmä, jolla voidaan tunnistaa alkuaineet ja määrittää niiden pitoisuudet. |
| FGM; FG-materiaali | ”Functionally gradient material” tai ”Functionally graded material”, kahden tai useamman materiaalin yhdistelmä, jossa materiaali vaihtuu toiseksi tasaisesti tai portaittain välikerrosten kautta. |
| HIP | ”Hot isostatic pressing”, isostaattinen kuumapuristus; puristusmenetelmä, jossa paine kohdistetaan kappaleeseen tasaisesti joka suunnasta samalla, kun kappale on korkeassa lämpötilassa. |
| SEM | ”Scanning electron microscopy”, elektronimikroskopia. |
| SHS | ”Self-propagating high-temperature synthesis”, materiaalin valmistusmenetelmä, joka perustuu jauhemaisten lähtöaineitten välillä tapahtuviin voimakkaasti lämpöä tuottaviin (eksotermisiin) reaktioihin. |

1 JOHDANTO

FG-materiaali on komposiittimateriaali, jossa aine muuttuu toiseksi, esimerkiksi metalli keraamiksi vähitellen, ilman selvää materiaalien välistä rajapintaa. Koostumuksen muuttuessa myös materiaalin ominaisuudet muuttuvat. FG-materiaalikappaleen eri osien ominaisuudet ovat erilaiset, tarvittavat ominaisuudet voivat olla vain kappaleen kriittisessä osassa, kun massiivinen osa on tavanomaisempaa materiaalia. Saavutettavia etuja voivat olla esim. lämpöshokinkestävyyden, iskunkestävyyden tai kulumiskestävyyden paraneminen. FG-materiaalikappale voi olla erillinen kappale tai FG-materiaalikerroksilla voidaan edistää pinnoitteiden ja liitosten kiinnipysyvyyttä.

FG-materiaaleja on valmistettu ainakin kokeilutarkoituksiin monilla menetelmillä, jotka voidaan luokitella neljään ryhmään: pinnoitusmenetelmät, jauhemetallurgiset menetelmät, SHS- (Self-propagating High-temperature Synthesis) ja muut menetelmät. Etenkin jauhemetallurgisiin menetelmiin sisältyy yleensä useita eri muodonanto-, puristus- ja sintrausvaiheita, samoin SHS:ään pohjautuvaan valmistusprosessiin voidaan yhdistää muita menetelmiä /Salmi ym. 1994/. Usein viimeisenä valmistusvaiheena on isostaattinen kuumapuristus, HIP, jolla voidaan valmistaa täysin tiivistä tuotetta.

Valmistettaessa FG-materiaalia jauheista on tasaisen koostumusmuutoksen aikaansaaminen vaikeaa. Yleensä jauhemetallurgisilla menetelmillä valmistettu FG-materiaali kootaan pakkaamalla päällekkäin erilaisia jauheseoksia, jolloin koostumuksen muutos metallista keraamiin tapahtuu portaittain.

Tässä tutkimuksessa on tarkasteltu FG-materiaalien valmistusta isostaattisesti kuumapuristamalla ja SHS-menetelmällä. Kokeita varten valittiin varhaisessa vaiheessa kaksi täyttömenetelmää, jauheen pakkaaminen kerroksittain käsin ja pakkaaminen keskipakovoimaa hyväksi käyttäen. Valmistettaviksi FG-materiaaleiksi valittiin alumiinioksiditeräs ja titaanidiboridi-kupari. Kirjallisuudessa esiintyvät tiedot isostaattisen kuumapuristuksen, keskipakovoiman ja SHS-menetelmän käytöstä FG-materiaalien valmistukseen on kerätty sekä tarkasteltu materiaalien valintaa ja eri raekoon ja tiheyden omaavien jauheitten pakkaamiseen ja lajittu-

miseen liittyviä ongelmia. Kokeitten tavoitteena oli valmiitten FG-materiaalista koostuvien näytekkappaleitten valmistus.

2 KIRJALLISUUSKATSAUS

2.1 ISOSTAATTINEN KUUMAPURISTUS JA SEN KÄYTTÖ FG-MATERIAALIEN VALMISTUKSEEN

Isostaattinen kuumapuristus eli HIP on menetelmä, jossa kappale tiivistetään korkeassa kaasupaineessa ja lämpötilassa. Jotta kappale tiivistyisi, on ainakin sen pinnan oltava tiivis. Tiiviin pinnan aikaansaamiseksi tunnetaan kolme menetelmää. Kappale voidaan pakata tiiviiseen metallimuottiin, se voidaan pakata lasimuottiin (tai sulattaa pintaan lasikerros) tai kappaleen on itse oltava jo ennen kiinteyttämistä niin tiivis, että ainakaan pintakerros ei sisällä avointa huokoisuutta. HIP-käsittelyllä voidaan metalli- tai keraamijauheesta tai niitten seoksesta saada täysin tiivistä materiaalia ja myös muitten valmistusmenetelmien, esimerkiksi valujen, virheitä pystytään korjaamaan.

Kirjallisuudessa isostaattinen kuumapuristus esiintyy FG-materiaalien valmistusmenetelmänä muitten jauhemetallurgisten menetelmien yhteydessä. Yhdistelmiä, joissa HIP esiintyy, ovat mm.

- jauhekerroksista kokoaminen, aksiaalipuristus, isostaattinen kylmäpuristus ja isostaattinen kuumapuristus lasikapselissa /Kawasaki ym. 1992; Rabin & Heaps 1992/,
- SHS ja saadun materiaalin tiivistäminen HIPillä /Radhakrisnan ym. 1992/,
- monivaiheinen isostaattiseen kylmäpuristukseen (CIP) pohjautuva menetelmä, jossa aluksi valmistetaan teräsjauheesta tanko. Tanko kastetaan teräsjauhe-ZrO₂-lietteeseen ja kylmäpuristetaan isostaattisesti. Kasto ja isostaattinen kylmäpuristus toistetaan useita kertoja ja lopuksi kappale suljetaan lasimuottiin ja hipataan /Yamaoka ym. 1992/,
- kovametalli-FG-materiaalin tiivistäminen isostaattisesti kuumapuristamalla sintrauksen jälkeen /Colin ym. 1994/.

Ni-Al₂O₃-FG-materiaaleja valmistettaessa yhdistelmillä jauhekerroksista kokoaminen - aksiaalipuristus - isostaattinen kylmäpuristus - sintraus, kuumapuristus tai HIP on vertailtu eri sintrausmenetelmiä. Vaikka puhtaitten mate-

riaalien kutistumaero onkin pieni, on esimerkiksi puhtaan nikkelin ja 80 % nikkeliä sisältävän seoksen välillä niin suuri ero, että kappaleen sintraaminen ilman säröilyä on vaikeaa. Kuumapuristamalla saadaan ehjiä kappaleita, joskin ongelmia aiheutuu nikkelin ja kuumapuristustyökalun grafiitin välisistä reaktioista (maksimilämpötila 1300 °C, tai grafiitti on pinnoitettava boorinitridillä); lisäksi kuumapuristettujen kappaleitten tiheys ei ole olennaisesti parempi kuin sintrattujen. Hippaamalla saadaan aikaan huomattavasti tiheämpiä kappaleita, joitten huokoisuus on korkeintaan 5 - 10 %; suurimmat huokoisuudet on havaittu kerroksissa, joissa nikkeliä oli 40 - 60 % /Rabin & Heaps 1992/.

Kovametalli-FG-materiaali voidaan sintrata joko kiinteä- tai nestefaasisintrauksena. Runsaasti volframikarbidia sisältävä osa jää usein huokoiseksi paineetomassa sintrauksessa. Jos sintrausaikaa pidennetään, liukenee sideaineeseen liikaa volframia. Nestefaasisintrauksessa taas saadaan tiheitä materiaaleja, mutta gradienttirakenne homogenisoituu nopeasti. Eräs mahdollinen käsittely on nopea sintraus ja huokoisuuden poisto hippaamalla /Colin ym. 1994/.

Taulukko 1. FG-materiaaleja ja niiden valmistusmenetelmiä. Jokaiseen liittyy isostaattinen kuumapuristus yhtenä työvaiheena.

| FG-materiaali | Valmistusvaiheet | Viite |
|-----------------------------------|---|-----------------------|
| TiC-Ni | CIP, lasikapselointi, SHS HIP-laitteessa | Miyamoto ym. 1992 |
| SiC-AlN/Mo | Aksiaalipuristus, CIP, lasikapselointi, HIP | Kawasaki ym. 1992 |
| Ni-Al ₂ O ₃ | Aksiaalipuristus, CIP, HIP | Rabin & Heaps 1992 |
| TiB ₂ -Cu | SHS, HIP | Radhakrisnan ym. 1992 |
| ZrO ₂ /SUS (AISI 304) | CIP, n x (kastelu lietteeseen + CIP), HIP | Yamaoka ym. 1992 |
| WC-Co, jossa Co-% 10:stä 30:een | kas-vaa Aksiaalipuristus, sintraus, HIP | Colin ym. 1994 |

SHS-menetelmän ja HIPin samanaikainen käyttö tapahtuu HIP-laitteen sisällä grafiittiupokkaassa. SHS-raaka-aineseos pakataan lasimuottiin, johon on vedetty alipaine ja puristettu kiinni 820 °C:n lämpötilassa. Suojakerroksena puristeen ja lasin välillä on esim. boorinitridijauhetta. Lasimuotti on grafiittiupokkaassa

toisesta eksotermisestä jauheesta, sytytysjauheesta, muodostetun patjan sisässä. Sytytysjauheena voi olla titaanin ja hiilen seos tai pii, joka reagoi kaasuna käytettävän typen kanssa piinitridiksi. Hippaus tapahtuu siten, että ensin nostetaan lämpötila 700 - 800 °C:seen, jolloin lasi pehmenee, sitten nostetaan Ar-paine 100 MPa:iin. Reaktio käynnistetään sähkövirralla /Miyamoto ym. 1992/.

2.2. KESKIPAKOVOIMAN KÄYTTÖ FG-MATERIAALIEN VALMISTUKSESSA

Useimmilla FG-materiaalien valmistusmenetelmillä syntyy levymäisiä kappaleita tai "nappeja". Keskipakovoimalla saadaan aikaan pyörähdyskappaleita, joiden koostumus muuttuu säteen suunnassa. Keskipakovoimaa on käytetty hyväksi valmistettaessa FG-materiaaleja keskipakovalulla, sentrifugilla sekä myös jauhemetallurgisesti.

Valmistettaessa FG-materiaalia keskipakovalulla käytetään hyväksi metallisulan ja lujitteen välistä tiheyseroa. Tiettävästi keskipakovalulla on valmistettu alumiini-piikarbidi- ja alumiini-alumiinioksidikappaleita. Molemmat mainitut lujitteet ovat alumiinia raskaampia (Al 2,7 kg/dm³, SiC 3,2 kg/dm³ ja Al_2O_3 3,94 kg/dm³) ja päätyvät valettaessa kappaleen ulkopinnalle, kun taas ilmakuplat kerääntyvät akselille. Lujitteesta vapaa keskiosa on helppo työstää. Menetelmällä on valmistettu mm. hammaspyöriä ja laivan vinssejä /Kolsgaard 1993/.

Sentrifugilla aikaansaatavaa suurta gravitaatiovoimaa on käytetty valmistettaessa FG-materiaalia sooli-geelimuodossa olevasta vesi-etanolilietteestä. Tällaisella menetelmällä on eroteltu n. 1 - 10 µm:n piijauheista tehtyjä seoksia sekä pienemmistä, 10 - 100 Å:n jauheista koostuvia 30 - 1000 nm:n agglomeraatteja. FG-materiaaleja syntyi, kun seoksia pidettiin 5 tuntia sentrifugissa nopeuden ollessa 1250 rpm. Sentrifugilla sooli-geelimuodossa olevista jauheista valmistetuilla FG-materiaaleilla odotetaan olevan käyttöä optisissa ja elektronisissa sovelluksissa /Duval ym. 1993/.

Valmistettaessa FG-materiaalia jauheista keskipakovoimaa hyväksi käyttäen seokset syötetään sentrifugin keskelle, josta ne kulkeutuvat reunalle tiiviiksi kerroksiksi keskipakovoiman vaikutuksesta. Kerrokset pysyvät paikoillaan sekoittumatta silloinkin, kun jauheitten tiheydet ovat aivan erilaiset. Kirjallisuudessa esitettyssä menetelmässä esivalmistetta kuumennettiin sentrifugointi-

vaiheen lopussa ja siihen injektoitiin kuumaa vahaa. Tässä vaiheessa kappaletta voidaan työstää ja esim. leikata. Seuraavina vaiheina olivat sideaineen poisto ja sintraus /Ilschner 1991/.

2.3. SHS:N KÄYTTÖ FG-MATERIAALIEN VALMISTUKSESSA

SHS (Self propagating High-temperature Synthesis) on materiaalien valmistusmenetelmä, jossa lähtöaineiden välillä tapahtuu eksotermisen eli lämpöä vapauttava reaktio. Tuloksena syntyy uutta yhdistettä tai uusia yhdisteitä. Reaktiota edeltää tavallisesti jauhemaisten lähtöaineiden kuumentaminen joko paikallisesti tai koko tilavuudeltaan ns. syttymislämpötilaan, jossa reaktio käynnistyy. Paikallisesti sytytetty reaktio jatkuu käynnistyttyään suotuisissa olosuhteissa koko materiaalilavuuden läpi /Lintula ym. 1994/. Menetelmällä voidaan valmistaa erimuotoisia kappaleita tai paksuudeltaan useita millimetrejä olevia pinnoitteita.

SHS-menetelmää voidaan käyttää erilaisten keraamien, metallienvälisten yhdisteiden ja komposiittien valmistamisessa. Esimerkiksi titaanikarbidia nikkeli-matriisissa voidaan valmistaa toisiinsa sekoitetuista titaani-, hiili-, ja nikkeli-jauheista. Titaani ja hiili reagoivat keskenään muodostaen titaanikarbidia. Reaktiossa vapautunut lämpö sulattaa nikkelin, joka jää titaanikarbidin matriisimateriaaliksi. Kappale tiivistetään puristamalla välittömästi reaktion tapahduttua.

Kun SHS:llä valmistetaan FG-materiaaleja, prosessi aloitetaan sekoittamalla erilaisia jauheseoksia, joista jokainen sisältää hieman toisistaan poikkeavan määrän lähtöaineita. Seokset kerrostetaan muottiin tai alustalle ja esikompaktoidaan. Tämän jälkeen prosessia jatketaan samalla tavalla kuin normaaleja SHS-materiaaleja valmistettaessa.

Samoin kuin isostaattisella kuumapuristuksella SHS:lläkin on valmistettu erilaisia materiaaliyhdistelmiä. Taulukossa 2 on esitetty eräitä valmistettuja materiaali-pareja.

FG-materiaalin valmistuksessa voidaan myös yhdistää SHS:n ja keskipakovoiman käyttö. Tällä tavalla saadaan esimerkiksi rautaoksidin ja alumiinin reaktiossa syntyneet rauta- ja alumiinioksidikerrokset sijoittumaan siten, että putken tai

lieriön sisäpinnalla on runsaasti alumiinioksidia ja ulkopintaa kohti mentäessä rautapitoisuus kasvaa.

Taulukko 2. SHS:llä valmistettuja FG-materiaaleja. /Stangle 1995/

| FG-materiaali | Kompaktointimenetelmä |
|---|------------------------|
| TiC/Ni | Isostaattinen puristus |
| TiC/Ni ₃ Al | Kuumapuristus |
| Cr ₃ C ₂ /Ni | Isostaattinen puristus |
| TiB ₂ /Ni | Isostaattinen puristus |
| TiB ₂ /Cu | Isostaattinen puristus |
| (Ti-Si-O)/Ti | Isostaattinen puristus |
| (TiB ₂ -ZrO ₂)/Cu | Kuumapuristus |
| (MoSi ₂ -SiC)/TiAl | Isostaattinen puristus |
| (Al ₂ O ₃ -SiC)(Al ₂ O ₃ -TiC)/Al | Isostaattinen puristus |

2.4 RAUTA-ALUMIINIOKSIDIKOMPOSIITIT

Teräskomposiitteja valmistetaan kaupallisestikin yleisesti tunnetuin jauhemetallurgisin menetelmin. Valmistusprosessiin sisältyy isostaattinen kuumapuristus, jolla tiedetään saatavan aikaan hyvät materiaaliominaisuudet ja joka mahdollistaa vapaamman lujitepitoisuuden valinnan. Teräskomposiittien ominaisuudet muistuttavat kovametallien ominaisuuksia, lisäetuna ovat terästen lämpökäsiteltävyysominaisuudet, terästen luokkaa olevat lämpölaajenemiskertoimet ja hitsattavuus teräksiin. Eri matriisiteräksillä saadaan aikaan kulumiskestäviä materiaaleja hyvin erilaisiin olosuhteisiin. Kulumiskestävälle materiaalille voidaan saada mm. erinomainen iskunkestävyys, sitkeys, lämpöshokinkestävyys tai korroosionkestävyys /Salmi 1992/.

Kovien keraamisten partikkelien lisäämisellä teräksen sekaan pyritään parantamaan terästen kulumiskestävyttä. Kaupallisesti saatavien teräs-komposiittien lujitteena on käytetty melkein pelkästään titaanikarbidia. Muitten mahdollisten lujitteitten ongelmat liittyvät yleensä teräksen ja lujitteen väliseen rajapintaan. Teräksen ja lujitteen väliset reaktiot valmistusvaiheessa aiheuttavat matriisin haurastumisen tai heikentävät lujitetta. Myös metallisulan ja lujitteen välinen kostutus on tärkeä, koska myös sintrauksessa esiintyy yleensä sulaa faasia /Salmi

1992; Terry & Jones 1990, s. 31 - 33/. Jauhemetallurgisia valmistusmenetelmiä käytettäessä jauheitten raekoko- ja tiheyserot vaikeuttavat valmistusta.

Alumiinioksidin tiheys on $3,95 \text{ kg/dm}^3$, raudan $7,9 \text{ kg/dm}^3$. Alumiinioksidi on lähes täysin inerttiä rautasulassa eikä muodosta raudan kanssa yhdisteitä. Fe-sulan kostutuskulma alumiinioksidin pinnalla on suuri, esimerkiksi eutektisen Fe-P-C-sulan 92° /Thümmeler & Gutfeld 1991/, mikä vaikeuttaa alumiinioksidi-teräskomposiittien valmistusta sintraamalla. Lupaavimpia valmistusmenetelmiä ovat sularuiskutus ja jauhemetallurginen valmistus mekaanisella seostuksella aikaansaadusta jauheseoksesta.

Sularuiskutuksessa keraamipartikkelit lisätään kaasuatomisoidun metallisulasuihkun sekaan ja suihku ohjataan levyn, putken tai tangon pintaan, jossa jäähtyminen tapahtuu hyvin nopeasti. Menetelmä on halpa esimerkiksi isostaattiseen kuumapuristukseen verrattuna. Sillä pystytään valmistamaan ja pinnoittamaan myös suuria kappaleita ja lujitevalikoima on suurempi, koska keraami ja metallisula ovat kosketuksissa vain erittäin lyhyen ajan eivätkä ne ehdi reagoida keskenään. Menetelmällä on valmistettu kokeilutarkoituksiin teräskomposiitilevyjä, joitten alumiinioksidipitoisuus on ollut 3 - 12 % /Chesney 1990/.

Rautapohjaisia komposiitteja, jotka sisältävät 10 - 30 tilavuusprosenttia niobi- tai titaanikarbidia, titaaninitridiä tai alumiinioksidia, on valmistettu mekaanisesti seostamalla ja sintraamalla vetyatmosfäärissä $1280 \text{ }^\circ\text{C}$:ssa. Matriisi sisälsi lisäksi fosforia 0,6 % ja hiiltä 0,3 - 0,9 % . Lähtöaineina olivat 1 - 4 μm :n keraamijauheet ja 5 ja 98 μm :n rautajauheet. NbC(10 %)-teräskomposiittien mekaaniset ominaisuudet ja kulumiskestävyysominaisuudet olivat parhaat, osittain paremmat kuin perinteisten kulumista kestävien jauhemetallurgisten materiaalien, mutta myös alumiinioksidilujitteisen komposiitin tuloksia pidettiin lupaavina /Thümmeler & Gutfeld 1991/.

2.5. TITAANIDIBORIDI-KUPARIKOMPOSIITIT

Titaanidiboridi-kuparikomposiitteja ($\text{TiB}_2\text{-Cu}$) kehitetään ensisijaisesti sähkötekniikan sovelluksiin. Titaanidiboridi johtaa sähköä hyvin ja sen kulumiskestävyys on erittäin hyvä. Siten se sopii hyvin esimerkiksi pintamateriaaliksi kontaktipintoihin, jotka joutuvat hankaukselle alttiiksi. Kuparin ja titaanidiboridin

liitoksen ongelmat voidaan välttää tekemällä näistä FG-materiaalipari. Sekä terminen että mekaaninen kestävyys paranevat verrattuna jyrkkään liitokseen.

TiB₂-Cu-FG voidaan valmistaa seuraavasti. Ensin sekoitetaan titaania ja booria keskenään TiB₂:a vastaavassa moolisuhteessa. Titaanin ja boorin seokseen lisätään kuparia eri määriä sopivien TiB₂-Cu-suhteiden saamiseksi. Jauheet pakataan muottiin ja SHS-reaktio sytytetään lämmittämällä paikallisesti. Titaani ja boori reagoivat keskenään ja muodostunut lämpö sulattaa kuparin. Prosessin hallittavuuden parantamiseksi osa titaanista ja boorista voidaan korvata titaanidi-boridijauheella, jolloin eksotermisen reaktion tuottamaa lämpö määrää voidaan pienentää /Yanagisawa ym. 1990/. Lisäksi voidaan hyödyntää kuparin ja titaanidi-boridin välistä tiheys eroa, mikä auttaa kuparin laskeutumista alempia kerroksia kohti. Materiaalin ollessa vielä kuumaa eksotermisen reaktion jälkeen se puristetaan kiinteäksi kappaleeksi.

2.6. JAUHEEN PAKKAUTUMINEN JA LAJITTUMINEN

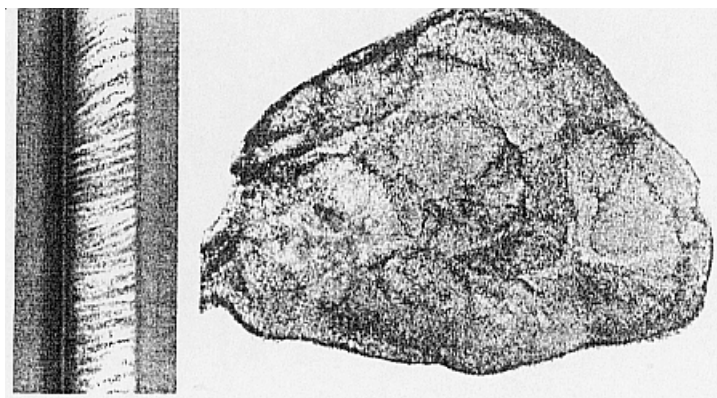
Rakeisen materiaalin pakkautumistiheyteen vaikuttavia tekijöitä ovat mm. rakeen koko, raemuoto, raekokojakauma, pinnan laatu, agglomeroituminen, astian koko, lajittuminen ja erilaiset jauhepartikkelien väliset voimat. Materiaalin tiheys ei juuri vaikuta, ts. jauheet, joitten raekoko-ominaisuudet ovat samat, pakkautuvat samalla tavoin, vaikka niiden tiheydet olisivat erilaiset /German 1989, s. 53 - 54/.

Jos jauheen raekoko on suuri, ei se juuri vaikuta pakkautumistiheyteen /German 1989, s. 56/. Mitä pienempiä rakeet ovat, sitä enemmän niiden väliset sähköiset, kosteudesta aiheutuvat voimat, adsorptio- ja kitkavoimat vaikeuttavat pakkautumista. Ääritapauksessa pienet, alle 1 µm:n luokkaa olevat jauhehiukkaset voivat kosteuden vaikutuksesta liittyä yhteen agglomeraateiksi, jotka vaikeuttavat tiivistymistä ja joita on vaikea esim. sekoittamalla saada hajalleen.

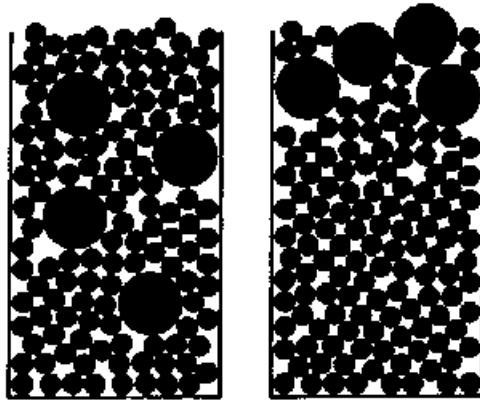
Ihanteellinen, helpoimmin käsiteltävä ja eniten tutkittu raemuoto on pyöreä, pallon muotoinen. Tiivein samankokoisista palloista koottavissa oleva rakenne on kuutiollinen rakenne, jonka pakkautumistiheys on 0,7405. Käytännössä suurimmat tiheydet ovat 0,6 - 0,64. Tiheä satunnainen pakkaus, jolle on laskettu teoreettinen arvo 0,637, saadaan aikaan erilaisilla tärytyslaitteilla. Satunnainen irtonainen pakkautuminen on epämääräisempää, mutta jonkinlaisena ylärajana voidaan pitää

0,60:tä /German 1989, s. 110 - 111/. Jos seoksessa on kahta eri kokoa olevia palloja, voivat pakkaustiheydet olla suurempia pienten pallojen täyttäessä suurten väliin jäävät onkalot. Niinpä tiheän satunnaisen pakkauksen, joka koostuu 73 %:sta isoja ja 27 %:sta pieniä, säteeltään alle 1/20 edellisistä olevia palloja, pakkaustiheys on noin 0,86, kolmesta pallokoosta saadaan pakkaustiheydeksi jo 0,95. Jos raekokojakauma on jatkuva, on maksimitiheydeksi laskettu 0,96. Lähimmäksi sitä päästään käytännössä, kun raekokojakauma on laaja, suuria raekokoja runsaasti, välikokoja vähän, ja kun jauherakeitten muoto on mahdollisimman pyöreä /German 1989, s. 210 - 212/.

Sekoitetujen jauheitten lajittumiseen on kolme syytä: jauherakeitten koko-, tiheys- ja muotoerot. Tärkein on koon vaikutus /German 1989, s. 73 - 77/. Esimerkkinä on kuvan 1 karkean rautajauheen ja hienon alumiinioksidijauheen seos, jossa on näkyvissä selviä juovia lajittumisen tuloksena. Tuloksena on, että koko seoksen pakkautumistiheys pienenee jonkin verran ja seoksessa on paikallisia tiheyseroja /German 1989, s. 74/. Jos isoja ja pieniä rakeita sisältävää jauheseosta ravistellaan, syntyy liikkuvassa seoksessa rakeitten välisiä rakoja, joihin pienet rakeet mahtuvat putoamaan keskimäärin paljon useammin kuin isot. Lopputuloksena on kuvan 2 esittämä isojen rakeitten nousu pintaa kohti /German 1989, s. 73 - 76/.



Kuva 1. Mustan, karkean rautajauheen ja valkean, hienon alumiinioksidijauheen seosten valokuvia. Vasemmalla seos on läpinäkyvässä astiassa, oikealla kaadettuna kasaan. Molemmissa on havaittavissa vaaleita ja tummia alueita jauheitten lajittumisen seurauksena. /German 1989, s. 74/



Kuva 2. Jauherakeitten kokoeron aiheuttama lajittuminen. Tärytettäessä pienet rakeet pyrkivät painovoiman mukana alaspäin. Lopputuloksena on isojen rakeitten nousu pintaa kohti. /German 1989, s. 75/

Jauherakeitten muodon ja tiheyden vaikutus lajittumiseen on vähäinen raekoon vaikutukseen verrattuna /German 1989, s. 73 - 77/. Epäsäännöllinen raemuoto estää lajittumista, koska jauhepartikkelien välinen kitka kasvaa. Tiheuserot vaikuttavat pakkauksen homogeenisuuteen sekoitettaessa ja pakattaessa. Useimmissa sekoitusmenetelmissä sekoitustapahtumaan sisältyy vapaata putoamista jossakin väliaineessa. Jauherae putoaa tällöin Stokesin lain mukaisesti nopeudella

$$v = \frac{1}{18\eta} g(\rho_k - \rho_{fl})d^2 \quad (1)$$

missä η on väliaineen viskositeetti, g painovoiman kiihtyvyys, ρ_k rakeen tiheys, ρ_{fl} fluidin tiheys, d jauhepartikkelin halkaisija. Jotta lajittumisilmiöt putoamisvaiheessa olisivat mahdollisimman vähäiset, on jauheen 2 rakeen halkaisijan siis oltava (väliaine sama, g vakio)

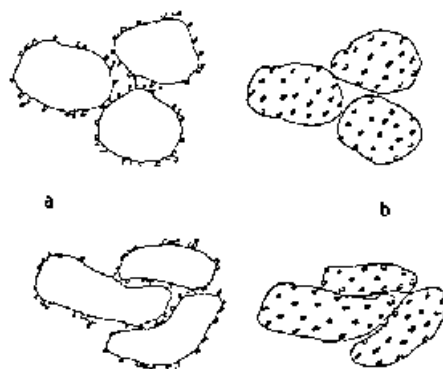
$$d_2 = \sqrt{\frac{\rho_{k1}}{\rho_{k2}}} d_1 \quad (2)$$

missä ρ_{k1} ja ρ_{k2} ovat materiaalien tiheydet, d_1 ja d_2 halkaisijat.

Siten esimerkiksi raudan ja alumiinioksidin seoksessa paras raekokosuhde on 1,4 eli alumiinioksidirakeitten raekoon pitäisi siis olla noin 1,4-kertainen rautaan

verrattuna. Kenties enemmän tiheys vaikuttaa sillä hetkellä, kun partikkeli iskeytyy olemassa olevaan jauhepatjaan. Tällöin raskaampi rae tunkeutuu syvemmälle patjan sisään suuremman liikemääränsä vuoksi /Fürl 1992/.

Kahden raekooltaan ja tiheydeltään toisistaan poikkeavan jauheen sekoittumiseen ja lajittumiseen liittyviä ongelmia voidaan olennaisesti vähentää käyttämällä jauheseoksen valmistukseen mekaanista seostusta. Kun metalli- ja keraamijauheita sekoitetaan pitkähkö aika tehokkaalla jauhinlaitteella, esim. atriitorimyllyllä, kovat keraamirakeet työntyvät vähitellen pehmeämpien metallipartikkelien sisään. Samalla tapahtuu voimakasta metallipartikkelien muodon muuttumista, yhteenhitsautumista, raekoon kasvua ja myöhemmin raekoon pienene mistä. Lopputuloksena on jauhe, jossa keraamipartikkelit ovat osittain tunkeutuneina suurempien metallipartikkelien sisään ja samalla mahdolliset agglomeraatit ovat hajonneet /Thümmeler & Gutsfeld 1991/. Kuvassa 3 on esitetty tavallisella sekoituksella ja mekaanisella seostuksella valmistettujen keraamisen jauheen ja rautajauheen seosten ero.



Kuva 3. Mekaanisen seostuksen vaikutus. Kovat partikkelit ovat jakautuneet mekaanisesti seostettuun seokseen b tasaisesti jauherakeitten sisäänkin. Tavallisin sekoitusmenetelmin valmistetussa tuotteessa a keraamirakeet jäävät rautapartikkelien pintaan, mikä näkyy myös tiivistetyn tuotteen rakenteessa paikallisena epähomogeenisuutena. /Thümmeler & Gutsfeld 1991/

3 KOEMENETELMÄT

Kokeiltavaksi valittiin kaksi valmistusmenetelmää rauta-alumiinioksidi-FG-materiaaleille. "Nappi", jonka koostumus muuttuu paksuussuunnassa, saadaan aikaan pakkaamalla jauheita kerroksittain muottiin. Jos jauheita lisätään kerroksittain nopeasti pyörivään muottiin, jossa keskipakovoima pakkaa jauheen reunoille, saadaan levy, jossa koostumus muuttuu säteen suunnassa. Titaanidiboridi-kupari-kappaleet valmistettiin pakkaamalla jauheita kerroksittain muottiin.

3.1. RAUTA-ALUMIINIOKSIDI

Rauta-alumiinioksidi-FG-materiaalien valmistukseen käytetyt jauheet olivat BASF OM-karbonyylirautajauhe, keskimääräiseltä raekooltaan on 3 - 4 μm , ja Goodfellowin alumiinioksidijauhe AL676010, jonka ilmoitettu raekoko on 45 μm . Puhtaana alumiinioksidina oli Alcoa CT 2000. Jauheista valmistettiin mekaanisesti seostamalla atriittorimyllyssä seokset, joitten alumiinioksidi-pitoisuudet olivat 80, 60, 40, 30, 20 ja 10 tilavuusprosenttia. Sekoitusaika oli 20 tuntia. Valmistetuista jauheseoksista on jatkossa käytetty lyhennemerkintöjä, jotka käyvät ilmi taulukosta 3.

Muotit valmistettiin VTT Automaation hienomekaanisella konepajalla. Nappimuotin halkaisija oli 22 mm, korkeus 10 mm. Jauheet ripoteltiin muottiin lusikalla ja jokaisen jauhekerroksen ripottelun jälkeen muottia koputeltiin käsin 40 - 50 kertaa. Kunkin jauhekerroksen paksuudeksi mitoitettiin n. 2 mm lukuun ottamatta nappia C, jonka kerrokset olivat n. 1,5 mm paksuja. Muotin kansiosa hitsattiin kiinni täyttämisen jälkeen. Kappaleen A jauheitten järjestys oli Fe40A - Fe30A Fe20A - Fe10A - Fe. Tämän samoin kuin toisen vaiheen kappaleitten B ja C rakenne on esitetty taulukossa 3.

Keskipakovoiman avulla täytettävän levymuotin pohja valmistettiin sorvaamalla teräsaihiosta siten, että pohjan keskellä oli 12 mm paksu tappi porakoneeseen kiinnittämistä varten. Pohjan paksuus oli 2 mm. Pohjaan hitsattiin kiinni 2 mm paksusta teräksestä valmistettu kansiosa, jonka keskellä oli täyttöputki. Muotinkalon halkaisija oli 100 mm, paksuus 10 mm. Toisen vaiheen muotti tehtiin

sorvaamalla molemmat muotin puoliskot ruostumattomasta teräksestä (AISI 304). Muotin paksuus oli 1,5 mm, muottionkalon halkaisija 100 mm ja paksuus 12 mm.

Taulukko 3. Valmistettujen koekappaleitten jauhekerrokset. Napeissa jauheet ovat järjestyksessä napin paksuussuunnassa, levymuotissa alumiinioksidipitoisimmat tuotteet ovat levyn ulkoreunalla. Lisäksi taulukossa on esitetty lyhenteet, joita tekstin yhteydessä on eri koostumuksista käytetty.

| Koostumus | Lyhenne | Nappi | | | Levy | Levyt |
|---------------------------------------|---------|-------|---|---|------|--------|
| | | A | B | C | D | E ja F |
| 100% Al ₂ O ₃ | A | | | | X | |
| Fe-80% Al ₂ O ₃ | Fe80A | | X | X | X | |
| Fe-60% Al ₂ O ₃ | Fe60A | | X | X | X | |
| Fe-40% Al ₂ O ₃ | Fe40A | X | X | X | X | X |
| Fe-30% Al ₂ O ₃ | Fe30A | X | | X | | X |
| Fe-20% Al ₂ O ₃ | Fe20A | X | X | X | X | X |
| Fe-10% Al ₂ O ₃ | Fe10A | X | | X | | X |
| Fe | Fe | X | X | X | X | X |

Levytuotit täytettiin täyttöputken kautta samalla, kun sitä pyöritettiin porakoneella. Kappale D valmistettiin syöttämällä materiaalit järjestyksessä A - Fe80A - Fe60A - Fe40A - Fe20A - Fe, kappale E samassa järjestyksessä kuin kappale A (taulukko 3). Kerrospaksuuksiksi mitoitettiin 3 mm. Tavoitteena oli siis saada aikaan FG-materiaalilevy, jonka kehä on alumiinioksidia, välikerrokset alumiinioksidi-rautakomposiitteja siten, että alumiinioksidipitoisuus pienenee asteittain ja keskiosa on puhdasta rautaa, sekä levy, jonka alumiinioksidipitoisuus pienenee kehän 40 %:sta sisäosan 0 %:iin. Toisessa vaiheessa valmistetun kappaleen F jauheitten järjestys oli sama kuin kappaleen E.

Muotteihin vedettiin alipaine, muotit suljettiin ja kuumapuristettiin isostaattisesti 1250 °C:n lämpötilassa ja 100 MPa:n paineessa. Toisen vaiheen kappaleet puristettiin 1180 °C:n lämpötilassa ja 100 MPa:n paineessa. Molemmilla kerroilla lämpötila nostettiin ensin, sitten vasta paine.

Mekaanisesti seostettuja jauheita tarkasteltiin elektronimikroskoopilla (SEM). Puristetuista kappaleista tehtiin visuaalisia havaintoja ja niiden mikrorakennetta tarkasteltiin mikroskoopilla.

3.2 TITANIDIBORIDI-KUPARI

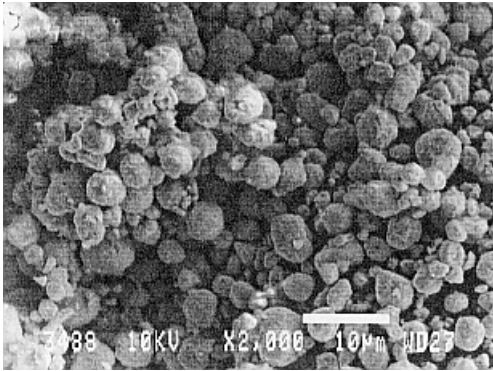
Titaanidiboridi-kupari-FG-materiaalien valmistuksessa käytettiin Micron Metalsin titaania, jonka partikkelikoko oli alle 50 μm . Kokeissa käytettiin kahta erilaista boorijauhetta. Toinen oli Johnson Mattheyn valmistamaa ja toinen ESPIn. Partikkelikoot olivat alle 250 μm ja alle 50 μm . Kupari oli Goodfellow'n toimittamaa, partikkelikoko alle 50 μm .

Jauheet sekoitettiin ravistavassa myllyssä. Erän suuruus oli 20 grammaa. Puhtaan titaanidiboridin lisäksi sekoitettiin erät, joissa titaanidiboridin lisäksi oli 20, 40, 60 ja 80 tilavuusprosenttia kuparia. Sekoitettut jauheet pakattiin eri kokeissa halkaisijaltaan 28:n tai 40 mm:n kuppiin siten, että pohjalla oli kuparia ja päällä puhdasta titaanin ja boorin seosta. Kunkin kerroksen paksuustavoitteeksi määriteltiin 2 mm. Kuppi suunniteltiin siten, että se ei johtanut reaktion etenemiseksi tarvittavaa lämpöä liiaksi pois jauheesta. Pintakerroksena ollutta Ti-B-seosta lämmitettiin. Kun eksoterminen reaktio oli syttynyt, odotettiin sen etenevän kupariin asti. Tätä tarkkailtiin kuparikerroksessa olevalla termoelementillä. Heti reaktion jälkeen kappale tiivistettiin puristamalla.

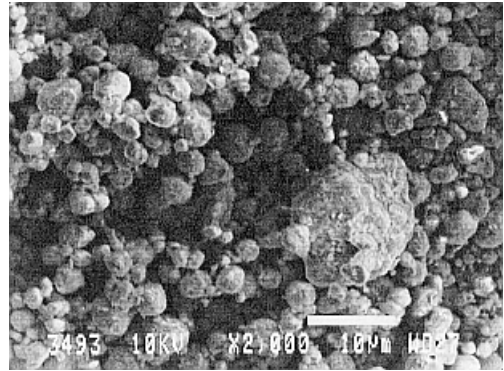
4 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU

4.1 RAUTA-ALUMIINIOKSIDI

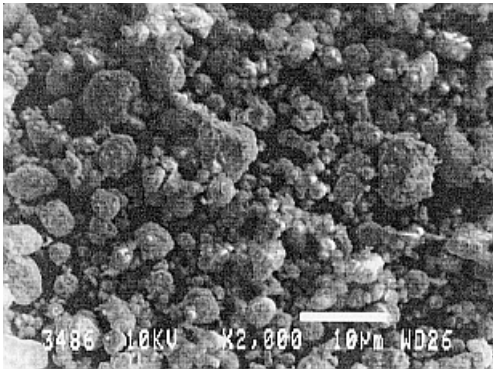
Mekaanisesti seostetun jauheen SEM-kuvia on kuvissa 4 - 9. Kaikkien tarkasteltujen jauheseosten rakeet ovat pääasiassa n. 3 - 5 μm :n suuruusluokkaa, jotakuinkin pyöreitä, mutta pinnaltaan epätasaisia. Runsaasti, 60 - 80 %, alumiinioksidia sisältävien jauheitten keskimääräinen raekoko on pienempi, n. 1 μm :n suuruusluokkaa, mutta seassa on runsaasti myös 5 - 10 μm :n rakeita. Lähtöaineena käytetyn alumiinioksidijauheen raekoko oli n. 45 μm (kuva 10).



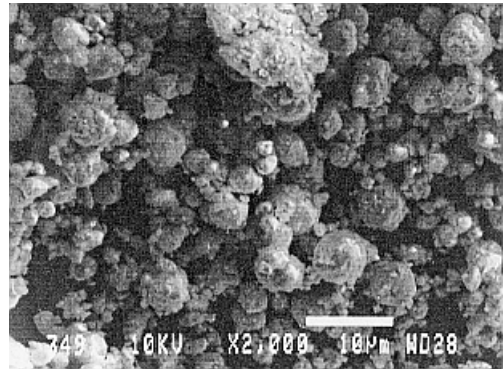
Kuva 4. SEM-kuva mekaanisesti seostetusta jauheesta, joka sisältää puhdasta rautaa 90 % ja alumiinioksidia 10 %.



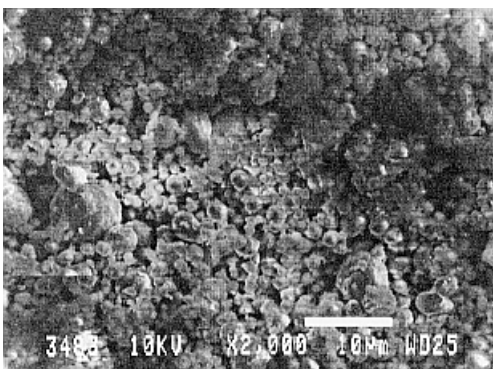
Kuva 5. SEM-kuva mekaanisesti seostetusta jauheesta, joka sisältää puhdasta rautaa 80 % ja alumiinioksidia 20 %.



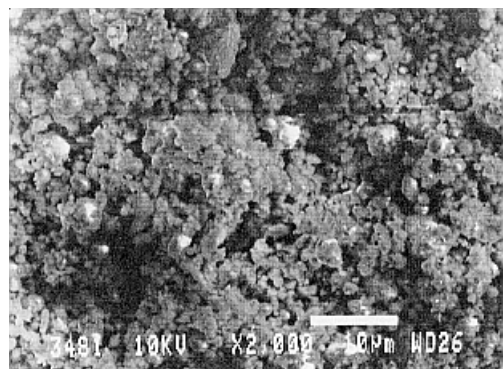
Kuva 6. SEM-kuva mekaanisesti seostetusta jauheesta, joka sisältää puhdasta rautaa 70 % ja alumiinioksidia 30 %.



Kuva 7. SEM-kuva mekaanisesti seostetusta jauheesta, joka sisältää puhdasta rautaa 60 % ja alumiinioksidia 40 %.

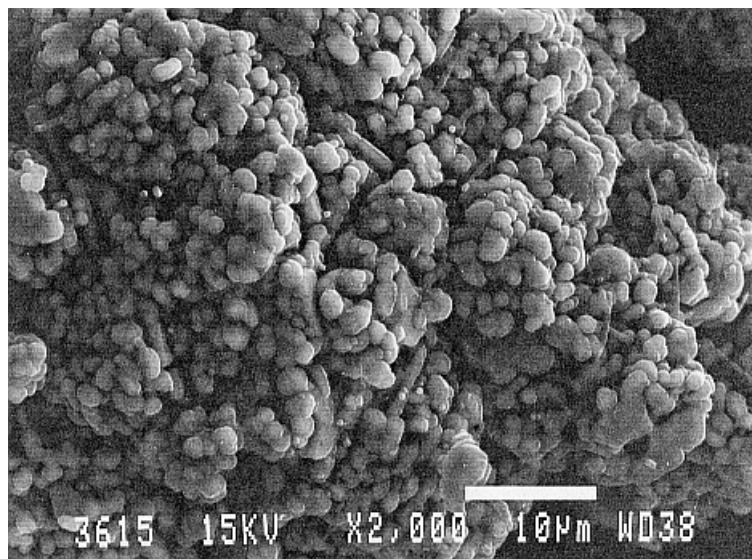


Kuva 8. SEM-kuva mekaanisesti seostetusta jauheesta, joka sisältää puhdasta rautaa 40 % ja alumiinioksidia 60 %.

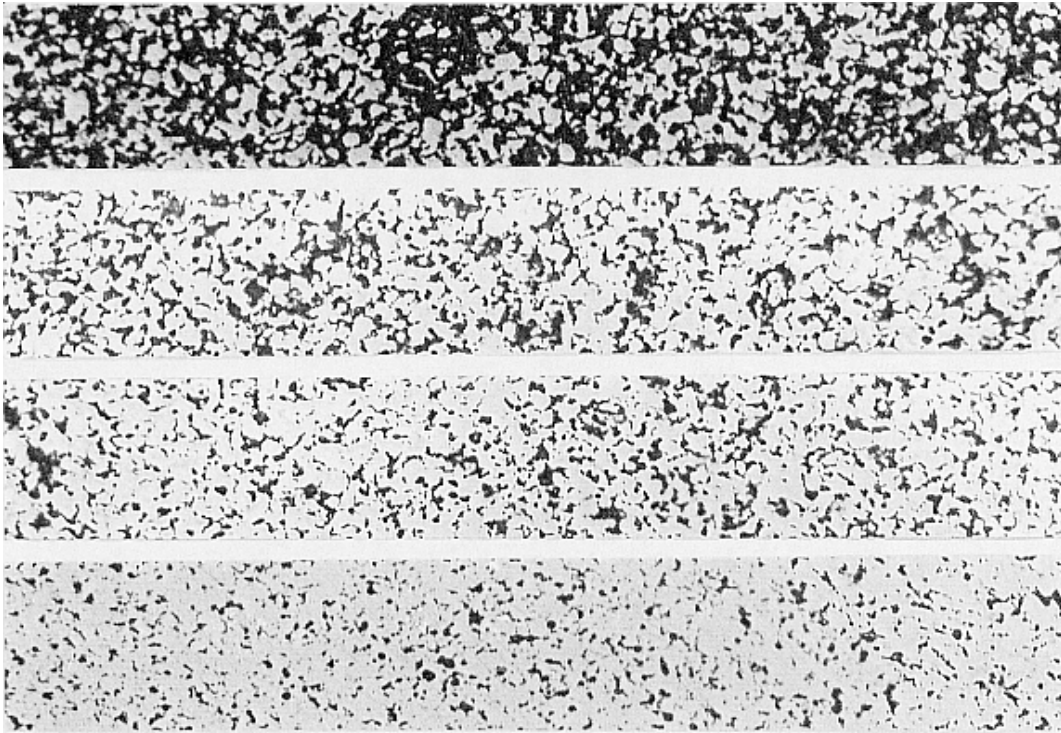


Kuva 9. SEM-kuva mekaanisesti seostetusta jauheesta, joka sisältää puhdasta rautaa 80 % ja alumiinioksidia 20 %.

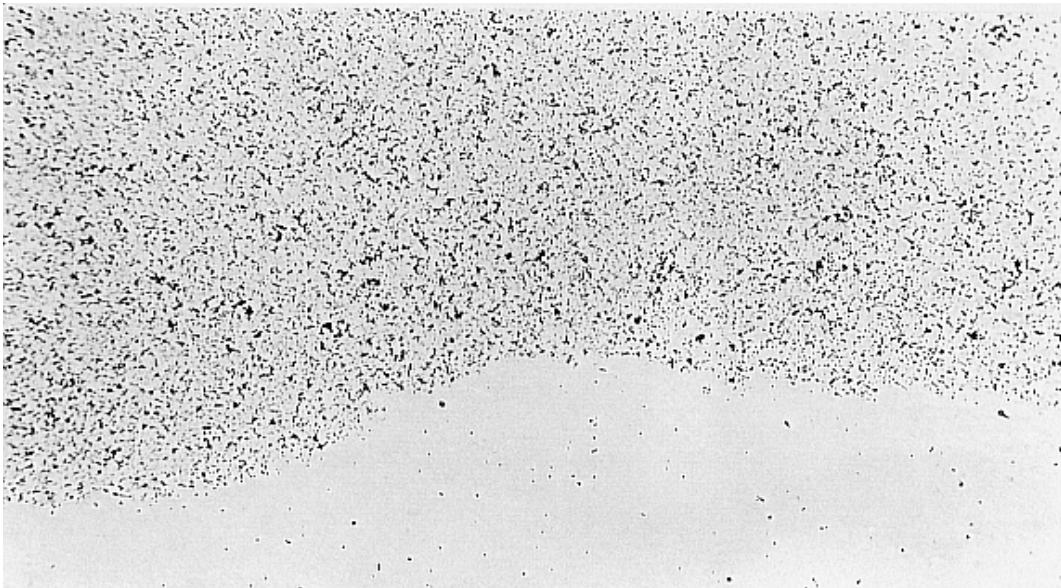
Nappien valmistuksen suurin ongelma oli hitsausliitosten pitävyys: ensimmäisellä yrityksellä kaksi kolmesta muotista vuosi hippauksen aikana. Hipatun kappaleen A kerrosten mikrorakenne näkyy kuvasta 11, korkeimman alumiinioksidipitoisuuden (40 %) omaavasta kerroksesta Fe40A kerrokseen Fe10A. Kuvassa 12 on Fe10A- ja Fe-kerrosten rajapinta, kuvassa 13 Fe20A- ja Fe10A-kerrosten rajapinta. Hiotussa pinnassa eriväriset kerrokset olivat myös silmin nähtävissä. Toisen vaiheen kappaleitten rakenne näkyy kuvasta 14. 80 prosenttia alumiinioksidia sisältävä kerros vaikutti melko hauraalta ja muottia irrotettaessa murtuminen tapahtui selvästi Fe80A-kerrosta pitkin.



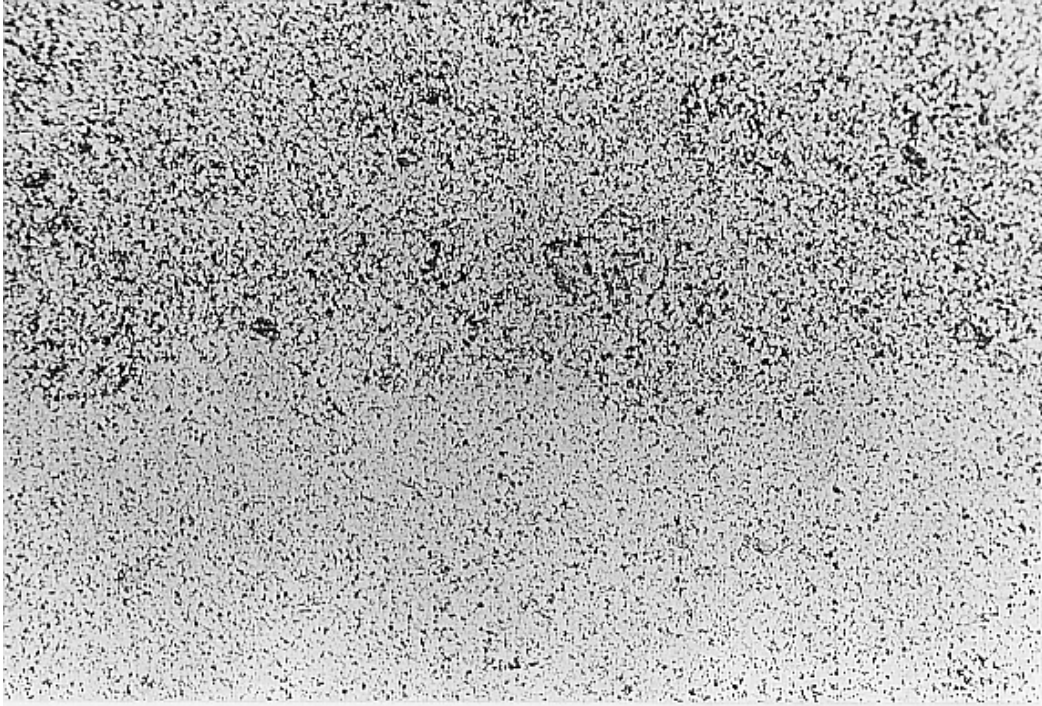
Kuva 10. Seosten valmistukseen käytettyä alumiinioksidijauhetta. Jauheen raekoko on olennaisesti suurempi kuin kuvien 4 - 9 jauheitten, joten alumiinioksidi on mekaanisen seostuksen aikana jauhautunut hienoksi ja jakautunut tasaisesti raudan sekaan. SEM-kuva, 2000-kertainen suurennos.



Kuva 11. Hippaamalla valmistetun napin A eri kerrosten rakennetta. Valkean rautamatriisin seassa on tummia alumiinioksidirakeita. Ylhäältä lukien kerrokset sisältävät alumiinioksidia 40, 30, 20 ja 10 prosenttia. Mikroskooppikuvia, 500-kertainen suurennos.

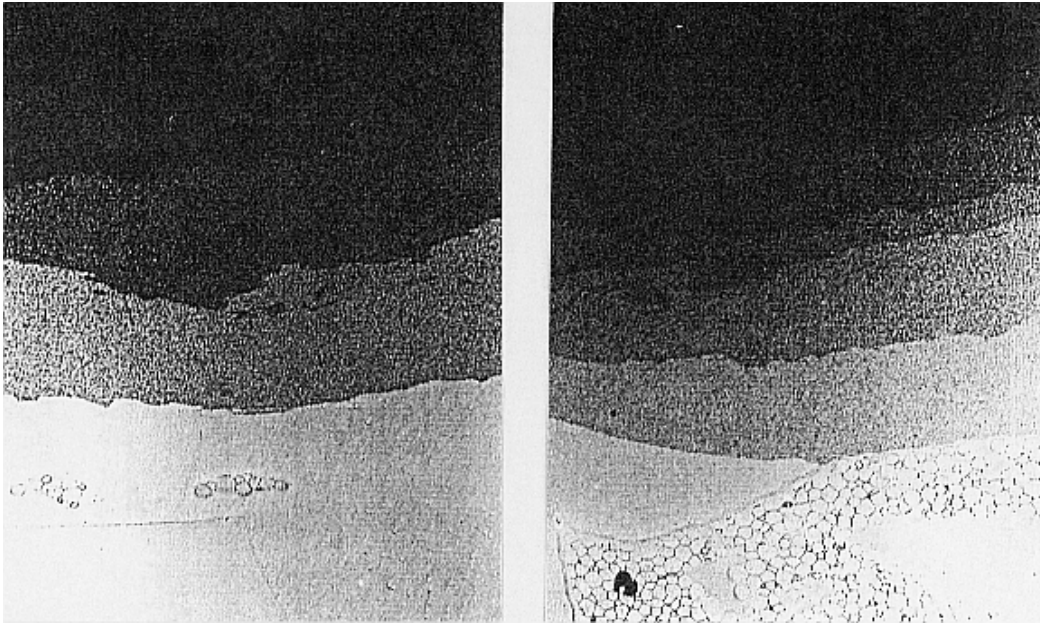


Kuva 12. Hippaamalla valmistetun napin A rakennetta. Raudan (alapuolella) ja Fe10A-kerroksen välinen rajapinta. Vaaleassa rautakerroksessa on vain joitakin alumiinioksidirakeita tai huokosia, Fe10A-kerros sisältää raudan seassa 10 % alumiinioksidia. Mikroskooppikuva, 200-kertainen suurennos.

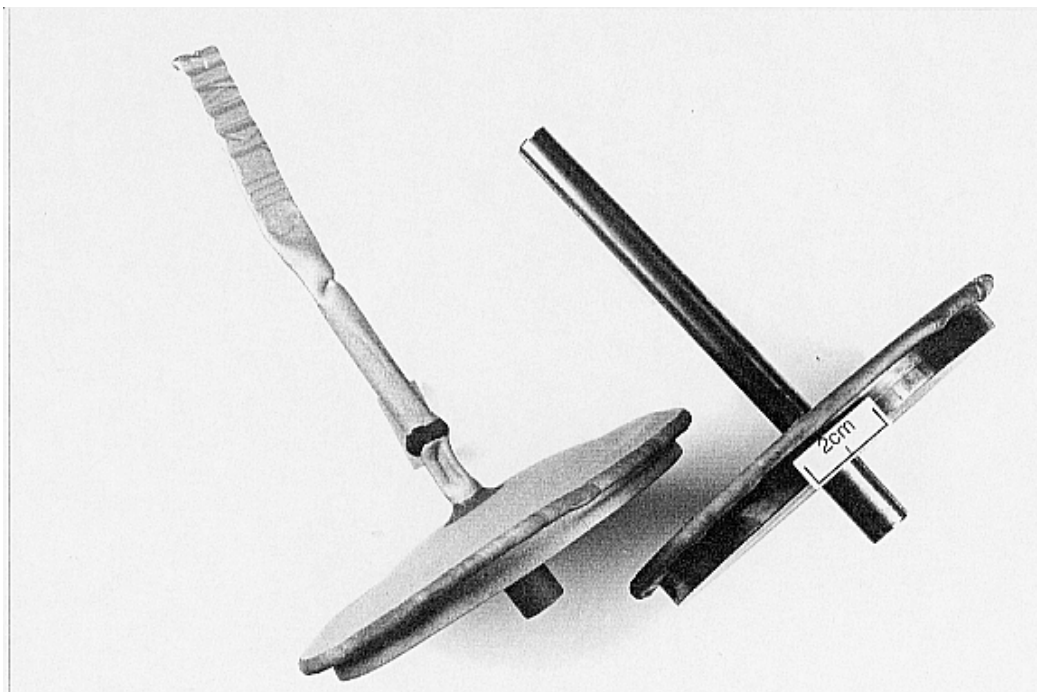


Kuva 13. Hippaamalla valmistetun napin rakennetta. Kahden kerroksen rajapinta. Tummempi sisältää rautamatriisissa 20 % alumiinioksidia, vaaleampi 10 %. Mikroskooppikuva, 200-kertainen suurennos.

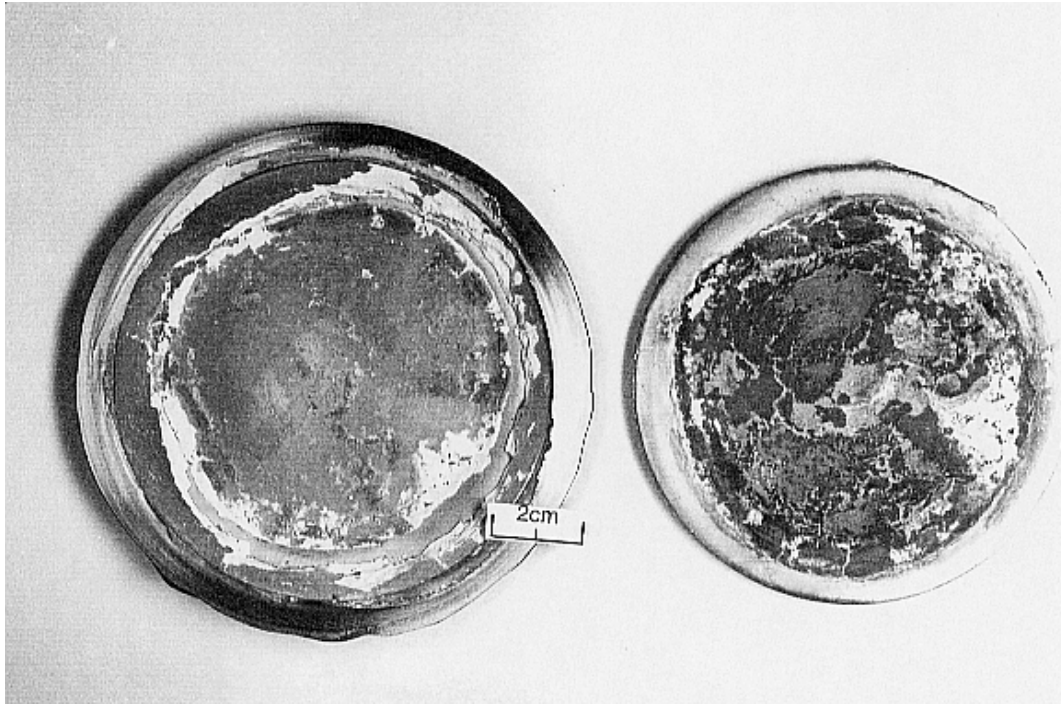
Levytuottia täytettäessä keskipakovoimaa hyväksi käyttäen oli ensimmäisessä vaiheessa vaikeutena jauheen magneettisuus, jonka takia täyttöputki pyrki tukkeutumaan. Hippattaessa kappaleet vääntyivät "lautasiksi". Kuvassa 15 on ensimmäisen vaiheen muotti sekä hipattu kappale ennen muotin avaamista. Kun kappale C sorvattiin esiin muotista, havaittiin, että alumiinioksidijauheesta ei käytetyissä hippausolosuhteissa syntynyt tiivistä materiaalia, vaan alumiinioksidikerros mureni muottia avattaessa (kuva 16). Kuvassa 17 on kappaleen C rakennetta. Kappaleen D mikrorakenne näkyy kuvasta 18.



Kuva 14. Kappaleitten B ja C mikrorakennetta. Vasemmalla kappale B, jonka kerrokset ylhäältä lukien sisältävät alumiinioksidia 80, 60, 40, 20 ja 0 prosenttia. Oikeanpuoleisessa kappaleessa on lisäksi kerrokset, jotka sisältävät alumiinioksidia 30 ja 10 prosenttia. Alaosassa on raudan seassa erillisenä faasina erikoisterästä, joka oli mukana täyttöputken täyteaineena.



Kuva 15. Levymuotin valokuvia. Oikealla muotti valmistuksen jäljiltä, vasemmalla hipattuna. Hipattaessa kappale on vääntynyt "lautaseksi".



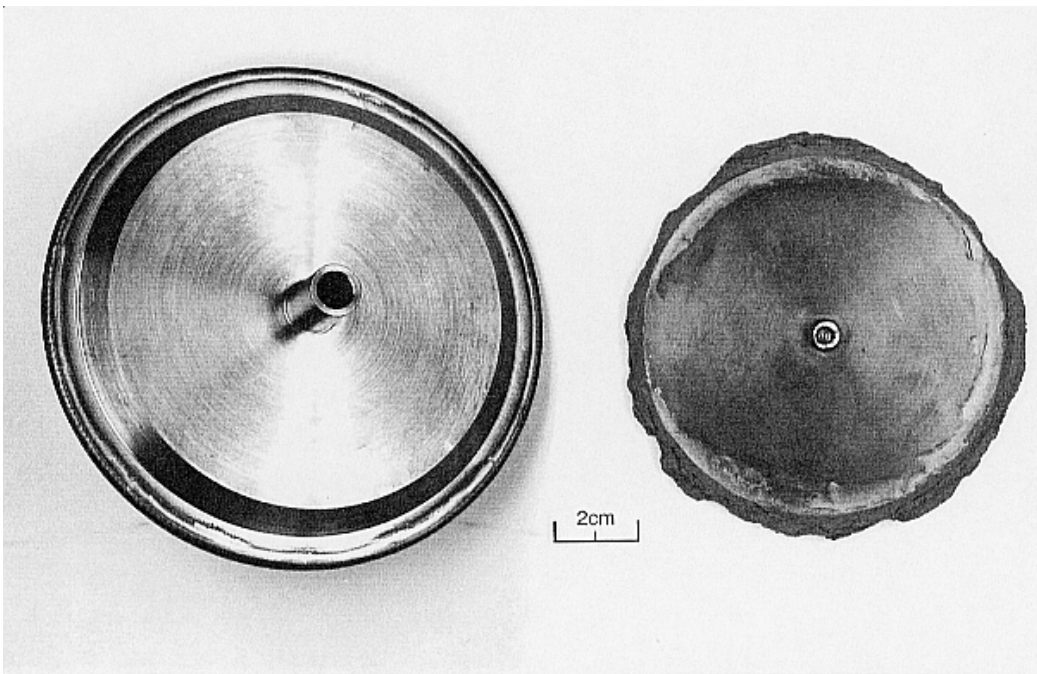
Kuva 16. Levymuotilla valmistetun kappaleen D valokuva. Muotti avattuna vasemmalla, kappale oikealla. Uloimpana ollut alumiinioksidi ei ole tiivistynyt 1250 °C:n lämpötilassa ja 100 MPa:n paineessa.



Kuva 17. Kappaleen D mikrorakennetta. Tumma on alumiinioksidia, vaalea rautaa. Rakenne on selvästi kerroksellinen. Mahdollisia reikiä tai huokosia alumiinioksidipitoisista kerroksista ei kuvasta erota. 100-kertainen suurennos.



Kuva 18. Kappaleen D mikrorakennetta. Kuvasta erottuvat mustina halkeamat. Tummin alue sisältää 40 % alumiinioksidia, vaaleimmat 30 % ja 20 %. Rakenne on selvästi kerroksellinen. Kerrosten rajat ovat selviä, mutta kuitenkin rikkonaisempia kuin esimerkiksi kuvien 12 ja 13 kappaleilla. 20-kertainen suurennos.



Kuva 19. Korjatun levykuotin valokuva ennen isostaattista kuumapuristusta (vasemmalla) ja kappaleen kuva puristuksen ja muotista irrotuksen jälkeen.

Toisen vaiheen levymuotti sekä hipattu kappale on esitetty kuvassa 19. Tässäkään vaiheessa valmistettu levy ei ollut vielä täysin suora, mutta kuitenkin jo huomattavasti parempi kuin ensimmäisen vaiheen levyt.

Käytännön sovelluksissa tavoitteita palvelisi alumiinioksidi-rauta-FG-materiaaleissa paremmin jokin muu jauhe kuin puhdas rauta. Mekaanisia ominaisuuksia ja kulumiskestävyyttä ajatellen saattaa alumiinioksidipitoisuuden optimi olla pienempi kuin 40 % /Thümmler & Gutsfeld 1991/. Kokemukset ovat luonnollisesti sovellettavissa muillekin metalli- ja keraamijauheitten yhdistelmille, joista halutaan valmistaa kappaleita, joitten ominaisuudet muuttuvat joko paksuussuunnassa tai pyörähdyskappaleen kehän suunnassa.

Mekaaninen seostus onnistui mikroskooppikuvien perusteella odotetusti. Valmistettujen jauheitten raekoko oli sellainen, että jauheitten käsittely oli helppoa ja mikrorakennekuvien perusteella alumiinioksidi oli jauhautunut ja sekoittunut tasaisesti raudan sekaan. Mikroskooppikuvista mitattu seosten alumiinioksidin raekoko on n. 2 μm , kun komposiitti sisältää alumiinioksidia 10 - 20 prosenttia. Kun alumiinioksidipitoisuus on suurempi, rakeet ovat isompia.

Isostaattisesti kuumapuristettujen kappaleitten rautapitoisimmissa kerroksissa ei ollut havaittavissa huokosia, ts. kerrokset olivat täysin tiiviitä. 60 - 80 % alumiinioksidia sisältävien kerrosten kuvista on vaikea erottaa mahdollisia mustia huokosia tummalta pohjalta (kuva 14). Alumiinioksidin hauraus aiheutti myös käsittelyongelmia, jotka näkyivät säröinä muotista irrotettaessa. Jo Fe_{40A}-kerros oli selvästi hauraampi kuin rautapitoisemmat kerrokset.

Valmistettujen kappaleitten rakenne oli selvästi kerroksellinen. Nappien kerrosrajat olivat terävät, joten kerrokset eivät sekoittuneet täytön yhteydessä tapahtuneen vähäisen koputtelun tuloksena. Keskipakovoiman avulla täytettyjen levyjen rakenne oli myös selvästi kerroksellinen säteen suunnassa, mutta rajat olivat rikkonaisemmat kuin napeissa. Missään kappaleessa ei muottia poistettaessa havaittu taipumusta murtumiseen tai säröilyyn kerrosten rajoja pitkin.

Keskipakovoiman avulla tapahtuvan täytön ongelmia saatiin olennaisesti vähennettyä muottiin tehtyjen parannusten vuoksi. Toisen vaiheen muotti oli paremmin keskitettynä ja vähemmän magneettisena helpompi täyttää ja koska muotti oli

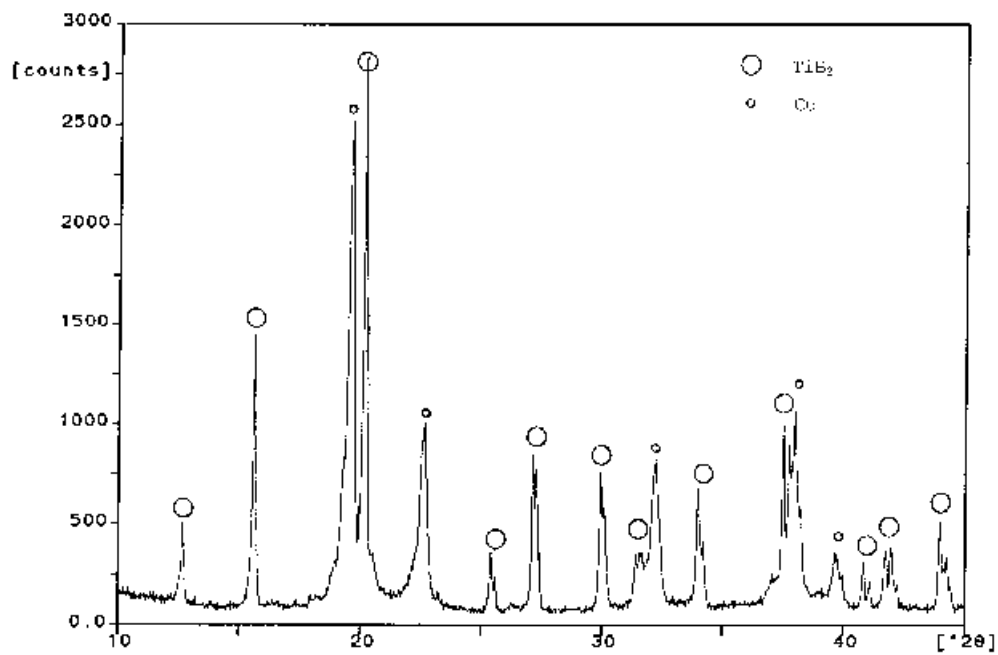
symmetrisempi, ei kappale vääntynyt puristettaessa samaan tapaan kuin ensimmäisen vaiheen kappale.

Helposti onnistuvat kappaleet, joissa materiaali vaihtuu raudasta komposiittimateriaaliksi, joka sisältää alumiinioksidia joitakin kymmeniä prosentteja. Jos materiaali halutaan vaihtaa kerroksittain kokonaan raudasta alumiinioksidiksi, on puristusolosuhteita muutettava paremmin alumiinioksidin hippaamiseen sopiviksi. Jos esimerkiksi alumiinioksidin ja teräksen välille valmistetaan FG-materiaalista liitoskappale isostaattisesti kuumpuristamalla, lienee paras ratkaisu valmistaa kappale kahdesta osasta, joista rautapitoisempi hipataan teräksen hippausolosuhteissa, alumiinioksidipitoinen korkeammissa lämpötiloissa.

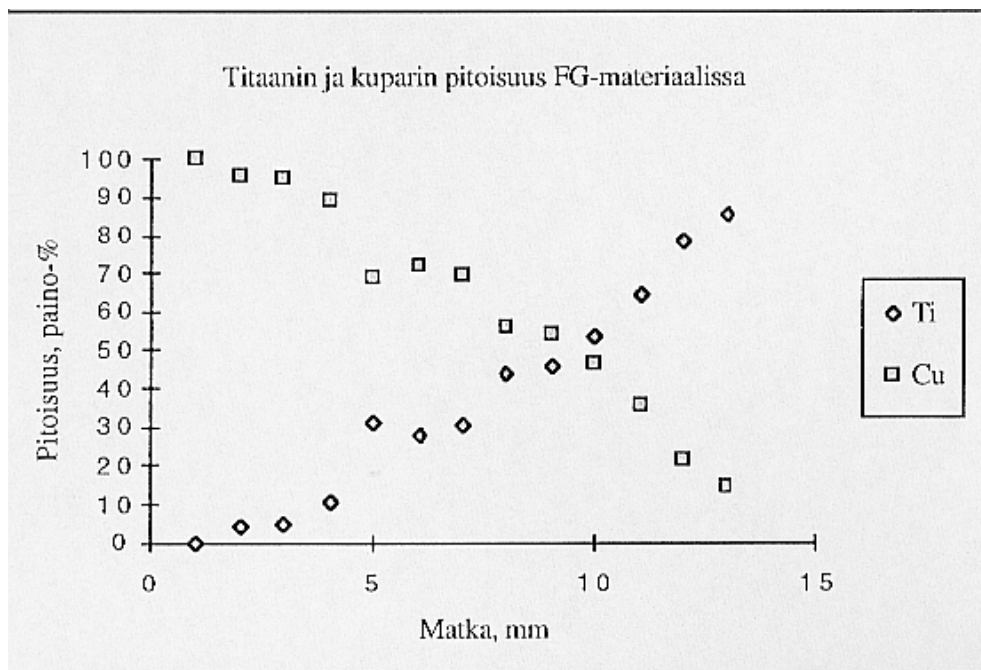
4.2. TITANIDIBORIDI-KUPARI

Titaanidiboridi-kuparikappaleista mitattiin röntgendiffraktio. Kuvassa 20 on esitetty röntgendiffraktiospektri. Mittauksessa on käytetty molybdeenin $K\alpha$ -säteilyä. Mittaus tehtiin FG-kappaleen poikkileikkauksesta, joten se on eräänlainen keskiarvo koko kappaleesta kuparista titaanidiboridiin. Käyrä koostuu lähes pelkästään titaanidiboridille ja kuparille tunnusomaisista piikeistä. Lisäksi on hieman merkkejä kuparin ja titaanin muodostamista metallien välisistä yhdisteistä. Kohdissa $18 - 19^\circ$, $20,5^\circ$, $26,2^\circ$ ja 34° sijaitsevat matalat piikit osuvat Cu_3Ti :lle ominaisiin kohtiin.

TiB_2 -Cu-FG-kappaleen alkuainejakaumat mitattiin EDS:llä, kuva 21. Titaani- ja kuparipitoisuus määritettiin siten, että millimetrin välein tarkasteltiin neliömäistä aluetta, jonka sivun pituus oli 0,5 mm. EDS:llä on hankalaa määrittää keveiden alkuaineiden pitoisuuksia, minkä vuoksi booripitoisuutta ei mitattu. Pitoisuudet on skaalattu siten, että titaanin ja kuparin yhteismääräksi on saatu 100 %. Kuparin pitoisuus TiB_2 -päädyssä lienee todellista suurempi, koska TiB_2 -kerros jäi huokoiseksi ja hieen tekeminen aiheutti kuparin kertymistä kyseisiin huokosiin.

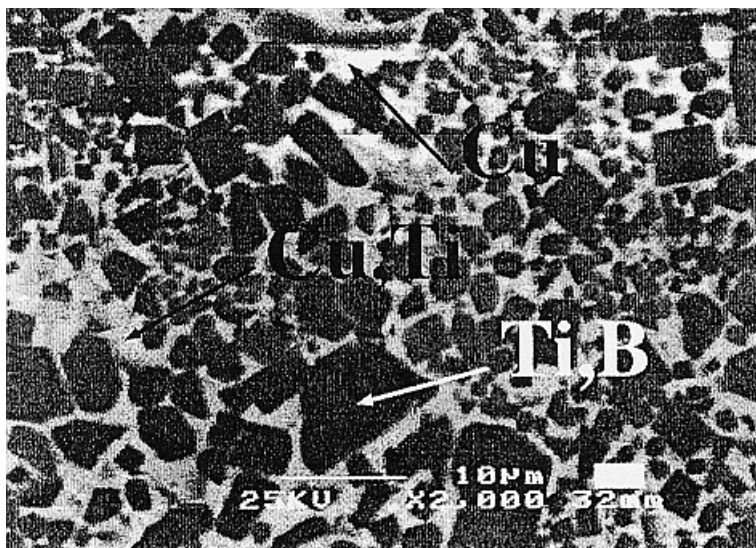


Kuva 20. Röntgendiffraktiomittaus $\text{TiB}_2\text{-Cu-FG}$ -materiaalista.



Kuva 21. Titaanin ja kuparin pitoisuudet FG-kappaleessa EDS:llä mitattuna.- Menetelmässä boori ei näy. Pitoisuudet on skaalattu siten, että titaanin ja kuparin summaksi on saatu 100 %.

Titaanidiboridi-kupari-FG-kappaleet olivat tiiviitä. Kuvassa 22 on elektronimikroskooppikuva, jossa titaanidiboridi erottuu tummempana kuparimatriisista. Osassa näytteitä pelkkää titaania ja booria sisältänyt osa jäi huokoiseksi. Pienempi boorin partikkelikoko auttoi tiiviimmän materiaalin muodostumisessa. Tällöin se reagoi kiivaammin titaanin kanssa, joten TiB_2 oli reaktion jäljiltä kuumempaa.



Kuva 22. Titaanidiboridi-kupari-FG-materiaali.

Joissakin TiB_2 -Cu-kappaleissa oli näkyvässä myös reagoimatonta booria. Se tunnistettiin EDS:llä epäsuorasti: boorille saatiin heikko piikki, mutta muiden aineiden piikkejä kyseisistä kohdista ei löytynyt. Reagoimatonta booria ei ollut havaittavissa partikkelikooltaan pienempää booria käytettäessä.

5 YHTEENVETO

Työn tavoitteena oli valmistaa määritelmän mukaisia FG-materiaalikappaleita valituilla menetelmillä. Rakenteita ja koostumusta ei optimoitu todellista käyttötarkoitusta varten. Kaikilla kokeiluilla ratkaisuille saatiin aikaan kappaleita, jotka voidaan lukea FG-materiaalin määritelmän piiriin kuuluviksi, joskaan ei "täydellisiksi", ts. sellaisiksi, joissa materiaali vaihtuu toiseksi ilman rajapintaa. Täydellisiä FG-materiaaleja on jauhemetallurgisin menetelmin vaikea valmistaa, mutta kerrosten määrää voi tietenkin lisätä ja kerrosten paksuutta optimoida.

Työssä valmistettiin FG-materiaaleja isostaattista kuumapuristusta ja SHS-reaktioita hyväksi käyttäen. Isostaattisella kuumapuristuksella valmistettiin alumiinioksidirautakomposiitteja ja SHS-menetelmällä titaanidibodiri-kuparikomposiitteja.

Isostaattisessa kuumapuristuksessa kokeilun kohteeksi valittiin kaksi muotin täyttötapaa. Pieniä "nappeja" valmistettiin ripottelemalla muottiin mekaanisesti seostamalla valmistettuja seoksia kerroksittain ja naputtelemalla muottia sormin kerrosten tiivistämiseksi. Muotti hitsattiin kiinni täytön jälkeen. Keskipakovoimaa hyväksi käyttäen valmistettiin "levyjä", joitten koostumus muuttui säteen suunnassa siten, että kehän keraamipitoisuus oli korkein.

SHS-menetelmällä valmistettiin kiekkoja, joissa materiaali vaihtui toiseksi kiekon akselin suunnassa. Keskenään sekoitetut materiaalit pakattiin muottiin siten, että pohjalla olevan kuparin päälle pistettiin kerroksia, joissa oli kasvava titaanin ja boorin konsentraatio ja ylimmäisessä kerroksessa oli pelkkää titaania ja booria.

Molemmilla kehitetyillä FG-materiaalityypeillä saavutettiin määritelmän mukaisia komponentteja. Kappaleet olivat tiiviitä ja eri materiaalien pitoisuudet muuttuivat halutulla tavalla.

KIRJALLISUUS

Chesney, P. 1990. Steel/ceramic MMCs for wear applications. *Metals and materials* 6, 6, s. 373 - 376.

Colin, C., Durant, L., Favrot, N., Besson, J., Barbier, G. & Delannay, F. 1994. Processing of functional-gradient WC-Co cermets by powder metallurgy. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 12, s. 142 - 152.

Duval, D.J., Risbud, S.H., Munir, Z.A. & McCoy 1993. Centrifugally-assisted size classification and immobilization of silicon crystallites in gels. *Proceedings of the Symposium on Silicon-Based Optoelectronic Materials, San Francisco, CA, USA, 1993 Apr 12 - 1993 Apr 14. Pittsburgh, Pa, USA: Materials Research Society. S. 109 - 116.*

Fürll, Ch. 1992. Entmischung in Schüttgutsilos. *Aufbereitungstechnik* 33, 7, s. 394 - 401.

German, R.M. 1989. Particle packing characteristics. Princeton: Metal Powder Industries Federation. 443 s.

Ilchner, B. 1991. Zukunfftige Aussichten und Erwartungen aus Schweitzer Sicht. *Technische Rundschau* 83, 19, s. 80 - 81.

Kawasaki, A., Tanaka, M. & Watanabe, R. 1992. Powder metallurgical fabrication of SiC-AlN/Mo functionally gradient material. Teoksessa: Holt, J.B., Koizumi, M., Hirai, T. & Munir, Z.A. (ed.) *Ceramic Transactions, Volume 34. Functionally gradient materials (Proceedings of the Second International Symposium on Functionally Gradient Materials at Third International Ceramic Science and Technology Congress, San Francisco, November 1 - 4, 1992.)*. Westerville, Ohio: The American Ceramic Society. S. 189 - 196. ISBN 0-944904-64-5.

Kolsgaard, A. 1993. Casting characteristics of SiC particulate reinforced AlSi7Mg aluminium matrix composites. Trondheim: NTH, Institut for Maskinkonstruksjon og Materialteknikk. Väitöskirja. 178 s.

Lintula, P. & Ruuskanen, P. 1994. Eksotermisten reaktioiden käyttö materiaalien ja tuotteiden valmistuksessa. Espoo: Valtion teknillinen tutkimuskeskus. 56 s. (VTT Tiedotteita - Meddelanden - Research Notes). ISBN 951-38-4721-7.

Miyamoto, Y., Tanihata, K., Matuzaki, Y. & Ma, X. 1992. Processing study of functionally gradient materials by gas-pressure combustion synthesis. Memoirs - Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, 49, s. 57 -66.

Rabin, B.H. & Heaps, R.J. 1992. Powder processing of Ni-Al₂O₃ FGM. Teoksessa: Ceramic Transactions, Volume 34. Functionally gradient materials (Proceedings of the Second International Symposium on Functionally Gradient Materials at Third International Ceramic Science and Technology Congress, San Francisco, November 1 - 4, 1992.). Westerville, Ohio: The American Ceramic Society. S. 173 - 180. ISBN0-944904-64-5.

Radhakrisnan, R., Bhaduri, S.B. & Wojcicki, S. 1992. Processing of dense FGMs in the TiB₂-Cu system. Teoksessa: Holt, J.B., Koizumi, M., Hirai, T. & Munir, Z.A. (ed.) Ceramic Transactions, Volume 34. Functionally gradient materials (Proceedings of the Second International Symposium on Functionally Gradient Materials at Third International Ceramic Science and Technology Congress, San Francisco, November 1 - 4, 1992.). Westerville, Ohio: The American Ceramic Society. S. 117 - 123. ISBN0-944904-64-5.

Salmi, J. 1992. Teräskomposiitit ja niiden valmistus. Espoo: VTT, metallurgian laboratorio. VTT-MRG B-9208. 25 s.

Salmi, J., Keskinen, J. & Lintula, P. 1994. FG-materiaalien valmistus ja käyttö. Kirjallisuuskatsaus. Espoo: Valtion teknillinen tutkimuskeskus. 46 s. (VTT Tiedotteita - Meddelanden - Research Notes / 1594). ISBN 951-38-4709-8.

Stangle, G.C. & Miyamoto Y. 1995. FGM Fabrication by combustion synthesis. MRS Bulletin 1/1995, s. 52-53.

Terry, B. & Jones, G. 1990. Metal matrix composites. Oxford: Elsevier Advanced Technology. 154 s.

Thümmeler, F. & Gutfeld, Ch. 1991. Sintered steels with high content of hard phases: a new class of wear resistant materials. *Powder Metallurgy International* 23, 5, s. 285 - 290.

Yamaoka, H., Yuki, M., Tahara, K., Irisawa, T., Watanabe, R. & Kawasaki, A. 1992. Fabrication of functionally gradient material by slurry stacking and sintering process. Teoksessa: Holt, J.B., Koizumi, M., Hirai, T. & Munir, Z.A. (ed.) *Ceramic Transactions, Volume 34. Functionally gradient materials (Proceedings of the Second International Symposium on Functionally Gradient Materials at Third International Ceramic Science and Technology Congress, San Francisco, November 1 - 4, 1992.)*. Westerville, Ohio: The American Ceramic Society. s. 165 - 172. ISBN0-944904-64-5.

Yanagisawa, N., Sata N. & Sanada N. 1990. Fabrication of TiB₂-Cu Functionally Gradient Material by SHS Process, *Proceedings of The First International Symposium on Functionally Gradient Materials FGM '90, Sendai, Japani, 8.-9.10.1990*, s. 179-184.