

JANUSZ MIKUŁA, MICHAŁ ŁACH\*

## KOMPOZYT MIEDŹ-TUF WULKANICZNY. WYTWARZANIE, WŁASNOŚCI I ZASTOSOWANIA

### COPPER-VOLCANIC TUFF COMPOSITE. FORMATION, PROPERTIES AND APPLICATIONS

#### Streszczenie

W artykule przedstawiono sposób wytwarzania, własności i możliwości zastosowania kompozytu o osnowie miedzi wzmocnianego cząstkami wulkanicznego tufu. Kompozyt wytworzono technologią metalurgii proszków. Oceniono wpływ zawartości cząstek tufu na własności kompozytu miedź-tuf, takie jak twardość, porowatość, przewodność elektryczna. Wulkaniczny tuf wprowadzono do miedzianej osnowy w ilości 2, 5 i 10% wagowych.

*Słowa kluczowe: kompozyty metalowe, cząstki ceramiczne, tuf wulkaniczny, elektrody zgrzewalnicze*

#### Abstract

The paper presents formation, properties and potential applications of copper matrix composite reinforced with particles of volcanic tuff. Produced composite powder metallurgy technology. The effects of particulate composite tuff on the properties of copper-tuff, such as hardness, porosity, electrical conductivity. Volcanic tuff introduced into a copper matrix in an amount of 2, 5 and 10 wt%.

*Keywords: metal composite, ceramic particles, volcanic tuff, resistance welding electrodes*

\* Dr hab. inż. Janusz Mikuła, prof. PK, mgr inż. Michał Łach, Instytut Inżynierii Materiałowej, Wydział Mechaniczny, Politechnika Krakowska.

## 1. Wstęp

W ostatnich latach obserwuje się bardzo intensywny rozwój kompozytów na osnowie metalowej umacnianych cząstkami ceramicznymi. Ciągłe poszukiwanie się nowych materiałów o wysokiej przewodności i dużej twardości. Zainteresowanie budzą tutaj stopy miedzi umacniane cząstkami ceramicznymi ze względu na możliwość zachowania wysokiej przewodności elektrycznej i cieplnej oraz zwiększonej w odniesieniu do czystego metalu wytrzymałości mechanicznej. Jako cząstki umacniające najczęściej stosuje się tlenek aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), a także  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  oraz węgliki, borki i azotki [1, 3]. Prowadzono także w ostatnich latach badania nad możliwościami zastosowania cząstek innych tlenków, takich jak:  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  oraz  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . Prowadzone są także badania nad wytwarzaniem kompozytów z miedzi zawierających fazy międzymetaliczne aluminowo-żelazowe oraz miedziowo-aluminowo-żelazowe, które to kompozyty mogą mieć podobne zastosowania jak kompozyty miedzi umacniane cząstkami ceramicznymi. Wprowadzenie do osnowy cząstek ceramicznych powoduje podwyższenie wytrzymałości na ściskanie oraz odporności na zużycie w temperaturze pokojowej, jak i podwyższonej [1, 2].

Materiały kompozytowe o osnowie metalowej zawierające ceramiczne cząstki łączą w sobie własności metalicznej osnowy (dużą plastyczność i wytrzymałość) z własnościami umacniającej ceramiki (wysoką wytrzymałość i moduły oraz odporność na wysokie temperatury) co prowadzi do polepszenia własności mechanicznych i zwiększenia temperatury pracy [6, 7, 8].

Duże znaczenie ma tutaj wielkość cząstek, gdyż współczynnik umocnienia  $K_u$  dla materiałów kompozytowych w znacznym stopniu zależy od średnicy cząstek umacniających. Najlepsze własności uzyskuje się dla kompozytów umacnianych dyspersyjnie, gdyż średnice cząstek nie przekraczają  $1\ \mu\text{m}$ . Materiały kompozytowe umacniane większymi cząstkami charakteryzują się tym, że obciążenia przenoszone są przez osnowę i cząstki. Umocnienie w takich materiałach wynika między innymi z: oddziaływania sprężystego cząstek z osnową, ograniczenia ruchu dyslokacji, a także utworzenia ciągłego szkieletu cząstek fazy umacniającej.

Kompozyty miedzi umacnianej cząstkami znajdują zastosowanie, głównie na przełączniki w urządzeniach niskonapięciowych, jako materiały na końcówki elektrod do zgrzewania oporowego, części maszyn elektrycznych, pracujących w podwyższonej temperaturze oraz na elementy konstrukcyjne w technice reaktorowej [1, 3].

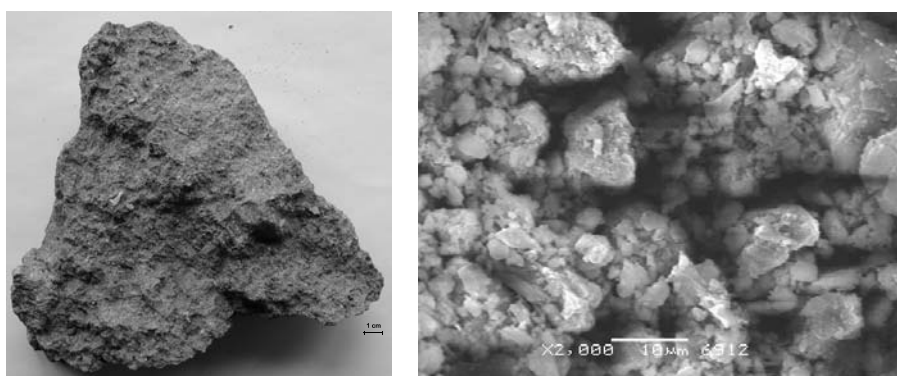
Materiałem, który może posłużyć jako ceramiczne cząstki umacniające dla kompozytów na osnowie miedzi jest tuf wulkaniczny. Jest to materiał o dużej twardości, dużej odporności na ścieranie oraz wysokiej temperaturze topnienia. Interesujący szereg właściwości fizycznych i chemicznych cząstek tufu sprawia, iż mogą one stanowić niezwykle atrakcyjną fazę zbrojącą w metalowych materiałach kompozytowych, zwłaszcza w kompozytach na osnowie miedzi [5].

Celem niniejszego artykułu było wykonanie technologii metalurgii proszków kompozytów na osnowie miedzi umacnianych cząstkami wulkanicznego tufu, zbadanie ich własności oraz możliwości aplikacyjnych. Zasadniczą kwestią było określenie, jak cząstki tufu wpłyną na przewodność elektryczną kompozytów.

## 2. Materiał i metodyka badań

Do badań wykorzystano elektrolityczny proszek miedzi ( $< 40 \mu\text{m}$ , Cu – min. 99,5%) oraz zmielony tuf wulkaniczny pochodzący z rejonu Krzeszowic.

Tuf wulkaniczny jest to zwięzła, porowata skała osadowa (rys. 1), należąca do skał okruchowych, składająca się z materiału piroklastycznego, często z domieszką innego materiału okruchowego, scementowanego np. spoiwem krzemionkowym lub ilastym. Ich cechą charakterystyczną jest duża porowatość oraz związany z nią niewielki ciężar właściwy.



Rys. 1. Tuf wulkaniczny w postaci skały oraz mikrostruktura proszku tufu

Fig. 1. Volcanic tuff in the form of rock and powder microstructure

Wulkaniczny tuf jest materiałem szeroko rozpowszechnionym. W Polsce tufy znaleźć można na obszarach gdzie dawniej występowały wulkany m.in. w Sudetach oraz w południowej części Wyżyny Krakowsko-Częstochowskiej (m.in. w Filipowicach). Ze względu na skład litologiczny tufy dzielimy na: tuf andezytowy, bazaltowy, ryolitowy, triachitowy, riadacydowy i inne. Tuf filipowicki jest skałą o różowej barwie z jasnymi plamami (w odróżnieniu od np. tufu bazaltowego o ciemnym zabarwieniu). Zawartość głównych pierwiastków występujących w tufie filipowickim przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Zawartość pierwiastków w tufie

O	Al	Si	K	Ca
36–40%	8–14%	38–45%	8–10%	1–2,5%

Tufy są pewnego rodzaju nośnikami zeolitów, czyli minerałów glinokrzemianowych o specyficznych właściwościach i bardzo szerokim zastosowaniu. W ich strukturze występują puste kanalikowate przestrzenie, których prześwit ma rozmiary kilku Å. W czasie ogrzewania oddają zwartą w nich wodę bez naruszania struktury kryształów, a co ważne proces ten jest odwracalny. Mają one właściwości jonowymienne. Zeolity znalazły szereg zastosowań m.in. jako: sita molekularne, substancje do oczyszczania gazów i ścieków (doskonale wychwytyują jony metali ciężkich), surowiec do wyrobu cementu, a także jako sub-

stancje w przemyśle spożywczym, petrochemii i wiele innych. Ze względu na właściwości zeolitów należy przypuszczać, iż tuf wulkaniczny będzie również atrakcyjnym materiałem umacniającym w kompozytach metalowych [5].

Tuf wulkaniczny w postaci skały został rozdrobniony a następnie zmielony w młynku laboratoryjnym ultra-odśrodkowym RETSCH ZM1 do mielenia tworzyw i materiałów ceramicznych. Po zmieleniu został on wyprażony w temp. 850°C przez 4h, po czym chłodzony był wraz z piecem. Po przeprowadzeniu analizy sitowej do badań wybrano cząstki tufu o wielkości poniżej 40 µm. Dodatek tufu w próbkach wynosił 2, 5, 10% wagowych.

Odpowiednie ilości sproszkowanego tufu zmieszano z proszkiem miedzi, następnie z powstałych mieszanek wykonano próbki walcowe 20 × 5 [mm] przeznaczone do dalszych badań, a także próbki walcowe 20 × 25 [mm] przeznaczone na elektrody nasadkowe. Proces prasowania zrealizowano metodą jednostronnego prasowania przy ciśnieniu 600 MPa. Spiekanie przeprowadzono w rurowym piecu sylitowym: w temperaturze 900°C (szybkość nagrzewania 10 K/min) i atmosferze azotu. Czas spiekania wynosił 60 min. Po procesie spiekania próbki chłodzono razem z piecem. Po procesie spiekania przeprowadzano także proces dogęszczania przy ciśnieniu 1200 MPa.

Oznaczenie gęstości przeprowadzono metodą ważenia w powietrzu i w wodzie, zgodnie z normą PN-EN ISO 2738:2001. Badania strukturalne spieków zostały wykonane na skaningowym mikroskopie elektronowym JSM-5510LV (firmy Jeol). Do badań przygotowane zostały zglądy poprzeczne, wykonane w płaszczyźnie przechodzącej przez środek próbki i równoległej do kierunku działania siły w czasie prasowania. Badania struktury przeprowadzono w stanie nie trawionym.

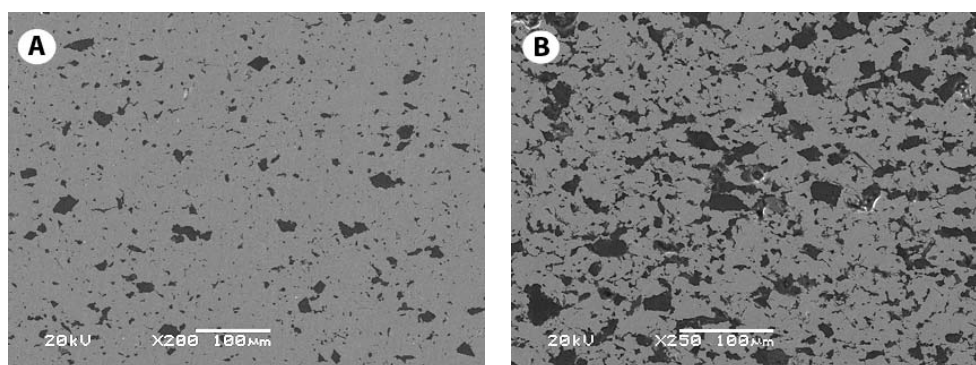
Badania przewodności elektrycznej kompozytów wykonano przy pomocy urządzenia SIGMATEST w Instytucie Spawalnictwa w Gliwicach. Badania twardości wykonano metodą Rockwella (skala B) zgodnie z normą PN-EN ISO 6508-1:2007/Apl:2009.

Próbne zgrzeiny oraz serię kilkuset zgrzein wykonano na typowej zgrzewarce punktowej o mocy 12 kVA. Badania strukturalne zgrzein próbnych wykonano na mikroskopie optycznym firmy Nikon Eclipse ME 600P z cyfrowym zapisem obrazu.

### 3. Wyniki badań

Przykładowe mikrostruktury badanych spieków miedzi w stanie nie trawionym przedstawiono na rysunku 2. Przedstawiono mikrostrukturę spieku z 2% (A) i 10% (B) dodatkiem tufu. Wprowadzenie sproszkowanego tufu powoduje wyraźną zmianę struktury spieków. Bardzo wyraźnie widoczne są cząstki tufu o zróżnicowanej wielkości. Różnice w rozmiarach cząstek wynikają z zakresu wielkości wprowadzonego tufu: < 40 µm.

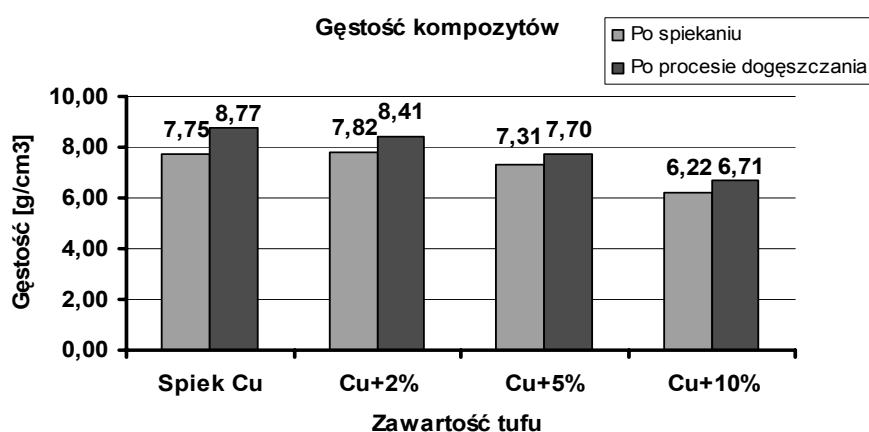
Zmieszanie proszku miedzi z proszkiem tufu doprowadziło do równomiernego rozmieszczenia cząstek w osnowie. W przypadku kompozytu z 10% dodatkiem tufu charakterystyczne jest łączenie się w pewnych obszarach wprowadzonych cząstek w wyniku czego powstają podłużne „łańcuchy” cząstek. Nie zaobserwowano tworzenia się dużych skupisk cząstek. Wprowadzone cząstki nie uległy rozpuszczeniu w osnowie w procesie spiekania, co wiąże się z wysoką odpornością termiczną wulkanicznego tufu.



Rys. 2. Mikrostruktura spieku miedzi z a) 2% dodatkiem tufu, b) 10% dodatkiem tufu. Nietrawione. SEM

Fig. 2. Copper sinter microstructure with a) 2% tuff addition, b) 10% tuff addition. Non-pickled. SEM

Zależność gęstości kompozytów od zawartości cząstek tufu przedstawiono na rysunku 3. W przypadku kompozytów po procesie spiekania (nie dogęszczanych) widzimy wzrost gęstości w przypadku kompozytu zawierającego 2% tufu. Jest to spowodowane zmniejszeniem się porowatości spieku, gdyż cząstki tufu wypełniają pory. Proces dogęszczania znacznie podnosi gęstość kompozytów. Zmniejszanie się gęstości w miarę zwiększania zawartości tufu wiąże się z niewielką gęstością samego tufu wynoszącą około  $2,65 \text{ g/cm}^3$ .



Rys. 3. Gęstość kompozytów po procesie w zależności od zawartości tufu

Fig. 3. The density of the composites after the sintering process depending on the content of tuff

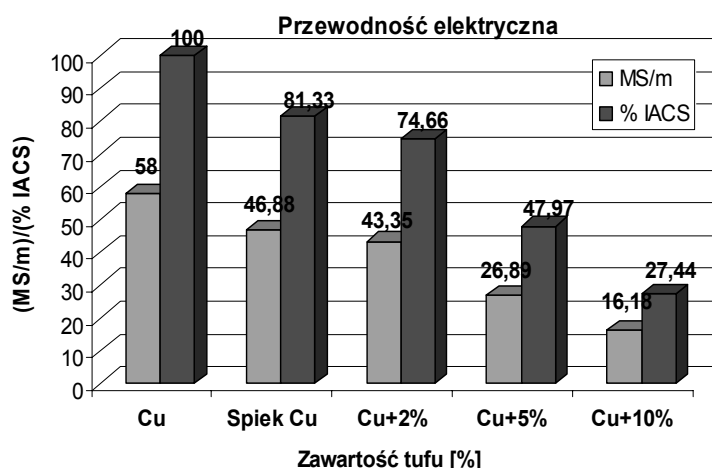
Przeprowadzone badania twardości kompozytów wykazały, iż wraz ze wzrostem zawartości tufu zwiększa się twardość. Zmiany te są jednak niewielkie. Uśrednione wyniki badań przedstawiono w tabeli 2. Wprowadzenie 10% wagowych cząstek wulkanicznego tufu powoduje 20% wzrost twardości kompozytów.

Twardości HRB kompozytów miedzi w zależności od zawartości tufu (wartości średnie)

Kompozyt	Cu	Cu + 2%	Cu + 5%	Cu + 10%
Twardość HRB	58	62	66	68

Badania przewodności elektrycznej kompozytów wykonano przy pomocy urządzenia SIGMATEST w Instytucie Spawalnictwa w Gliwicach. Urządzenie to opiera się na działaniu prądów wirowych, mierzy przewodność elektryczną metali nieżelaznych na podstawie impedancji zespolonej sondy pomiarowej. Zakres pomiarowy przyrządu jest ustalony przez kalibrację. Przy pomiarze nieznanymi elementami przyrząd przekształca wartość impedancji zespolonej w wartość przewodności elektrycznej.

Wyniki przeprowadzonych badań przedstawiono na rysunku 4. Badania przeprowadzono na próbkach nie dogęszczanych. Czysty spiek miedzi posiada przewodność elektryczną około 20% mniejszą niż miedź lita ze względu na występowanie porów. 2% dodatek tufu powoduje niewielkie zmniejszenie przewodności w porównaniu do spieku czystej miedzi i odpowiada wymaganiom normy ISO 5182 (materiały na elektrody do zgrzewania oporowego).



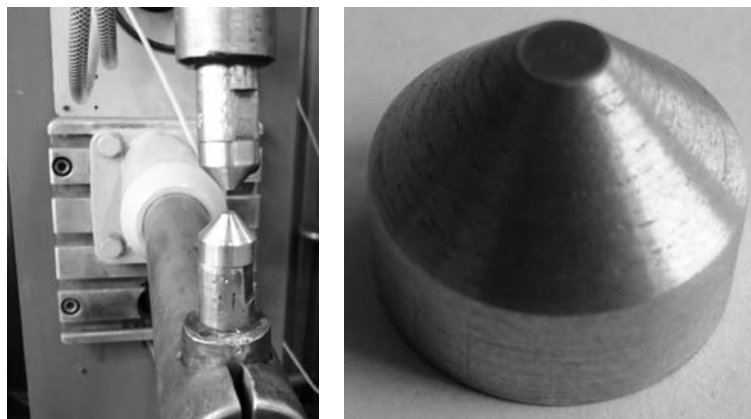
Rys. 4. Wartości przewodności elektrycznej kompozytów w zależności od zawartości tufu

Fig. 4. Effect of tuff addition on conductivity

Do próbnych badań oceny trwałości elektrod wykonano z kompozytu miedź-2% tufu nasadkowe elektrody przedstawione na rysunku 5. Są to elektrody o płaskiej powierzchni roboczej stożka i średnicy 5 [mm]. Elektrody wykonano z kompozytu po procesie dogęszczania.

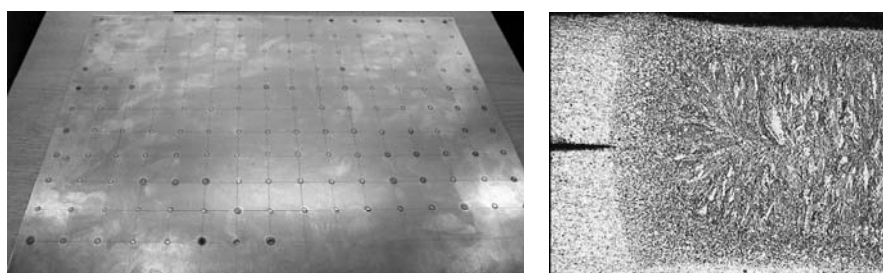
Wykonanie próbnych złączy zgrzewanych umożliwiło przeprowadzenie badań metalograficznych struktury złączy punktowych. Jedną z płyt na których badano wstępną ocenę trwałości elektrod oraz przykładową strukturę zgrzeiny wykonanej zakładkowo na blachach ze stali St3 i grubości 1 mm przedstawiono na rysunku 6. Ocenę trwałości elektrod wyko-





Rys. 5. Nasadkowe końcówki elektrod wykonane z kompozytu z tufem

Fig. 5. Tip electrodes made of composite with tuff



Rys. 6. Płyta na której wykonano 200 zgrzein elektrodami wykonanymi z kompozytu z tufem oraz przykładowa struktura zgrzeiny (St3)

Fig. 6. Plate on which the 200 welds done with the composite electrodes made from tuff and structure of the weld sample (St3)

nanych z kompozytu z tufem wykonano w oparciu o normę PN-EN ISO 8166. Przeprowadzone wstępne badania nie wykazały zużycia elektrod kompozytowych odbiegającego od zużycia powszechnie stosowanych elektrod Cu–Cr–Zr. Wykonanie kilkuset zgrzein spowodowało nieznaczne odkształcenie się powierzchni roboczej elektrod co nie ma wpływu na jakość wykonywanych połączeń. Wyniki te pozwalają przypuszczać, iż kompozyt miedzi zawierający tuf doskonale sprawdzi się w zastosowaniach na elektrody zgrzewalnicze.

#### 4. Wnioski

Na podstawie przeanalizowanej literatury oraz przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski:

1. Dodatek tufu wulkanicznego wpływa na zmniejszenie porowatości kompozytów z miedzią.
2. Proces dogęszczania przy ciśnieniu 1200 MPa powoduje znaczne zwiększenie gęstości kompozytów Cu-tuf oraz zwiększenie twardości.
3. Dodatek tufu do miedzi wpływa na zmniejszenie przewodności elektrycznej, jednak wprowadzenie do miedzi tufu w ilości 2% pozwala na zachowanie wysokiej przewodności porównywalnej z przewodnością powszechnie stosowanych elektrod zgrzewalniczych.
4. Przy wykorzystaniu elektrod wykonanych z kompozytu miedź-tuf uzyskuje się dobrej jakości połączenia w procesie punktowego zgrzewania blach.
5. Po serii kilkuset próbnych zgrzein elektrodami z kompozytu miedź-tuf nie stwierdzono zużycia elektrod odbiegającego od zużycia powszechnie stosowanych elektrod Cu-Cr-Zr.

#### Literatura

- [1] Juszczyk B., Ciura L., Malec W., Czepelak M., *Kształtowanie struktury i właściwości spiekanych materiałów kompozytowych na podstawie miedzi umacnianych dyspersyjnie*, Kompozyty 8, 2, 2008, 141-146.
- [2] Konieczny M., Mola R., *Spiekane kompozyty na podstawie miedzi zawierające fazy międzymetaliczne aluminiowo żelazowe*, Kompozyty 7:2, 2007, 109-113.
- [3] Cyunczyk A., *Wytwarzanie proszku kompozytu Cu-Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Kompozyty 1, 2, 2001, 151-154.
- [4] Żmudka S., Budniak I., Kuciel S., Mikuła J., *Ocena możliwości zastosowań wulkanicznego tufu jako wypełniacza polimerów termoplastycznych*, Czasopismo Techniczne, z. 1-M, 3, 2009, 421-428.
- [5] Łach M., *Struktura materiałów kompozytowych o podstawie metalowej z dodatkiem tufu*, zgłoszone do druku, 2010.
- [6] Afshar A., Simchi A., *Flow stress dependence on the grain size in alumina dispersion-strengthened copper with a bimodal grain size distribution*, Materials Science and Engineering A 518, 2009, 41-46.
- [7] Shen K., Wang M.P., Li S.M., *Study on the properties and microstructure of dispersion strengthened copper alloy deformed at high temperatures*, Journal of Alloys and Compounds 479, 2009, 401-408.
- [8] Zhang J., He L., Zhou Y., *Highly conductive and strengthened copper matrix composite reinforced by Zr<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>C<sub>4</sub> particulates*, Scripta Materialia 60, 2009, 976-979.