I

Maria Trzaska¹, Wojciech Lisowski²

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

WARSTWY KOMPOZYTOWE Cu+W WYTWARZANE ELEKTROCHEMICZNIE

Praca dotyczy warstw kompozytowych Cu+W wytwarzanych metodą elektrochemiczną na podłożu miedzianym. Zrealizowane badania obejmują ustalenie optymalnych parametrów procesu wytwarzania warstw oraz charakterystykę struktury materialu wytworzonych warstw kompozytowych.

W pracy przedstawiono wyniki badań otrzymane metodą elektronowej mikroskopii skaningowej odniesione do topografii powierzchni, morfologii (rys. rys. 1 i 2) oraz do struktury materiału wytworzonych warstw (rys. rys. 3 i 4). Dokonano oceny budowy wewnętrznej warstw, ich grubości (rys. rys. 3 i 4) oraz rozmieszczenia cząstek wolframu w objętości materiału kompozytowego (rys. 6). Badania te wykazały, że proszek wolframowy w całej objętości warstwy jest rozmieszczony równomiernie, a jego wbudowanie powoduje znaczną zmianę topografii warstwy w porównaniu z warstwą <u>samej miedzi.</u>

Metodą metalografii ilościowej oraz komputerowej analizy obrazu wyznaczono zawartość dyspersyjnej fazy wolframu w materiale kompozytowym (rys. 5). Analiza skladu chemicznego ujawnila 32% udział atomowy wolframu w warstwie kompozytowej. Analiza komputerowa wykazała udział objętościowy wolframu w warstwie V_V równy 15% oraz udział powierzchniowy S_V równy 0,23 l/µm. Określono również - metodą Vickersa - mikrotwardość wytworzonych warstw miedzianych i kompozytowych (tab. 1). Dodatek proszku wolframowego spowodował wzrost mikrotwardości i wyniósł 125 HV0,05 w porównaniu z warstwą miedzianą - 80 HV i podłożem - 85 HV.

Słowa kluczowe: metoda elektrochemiczna, warstwy kompozytowe Cu+W, struktura warstw

COMPOSITES LAYERS Cu+W PRODUCED ELECTROCHEMICALLY

This paper is focused on studies of composites layers produced by electrochemical method on a copper substrate. The realized investigations comprise the settlement of optimal parameters of production process of the layers, and characteristics of the structure of material of the produced composite layers. The results of investigations of surface and morphology topography (Figs 1, 2) as well as of the structure of produced layers (Figs 3, 4), received with the method of electron scanning microscopy are presented and documented.

An estimation of internal structure of layers, their thickness (Figs 3, 4) and distribution of tungsten particles in the whole volume of composite material (Fig. 6) are reported. These investigations show that tungsten powder in the whole volume of the composite layer is disposed uniformly and its introduction into the layer material causes considerable change of topography in comparison to layer made from copper exclusively.

The method of quantitative metallography and computer analysis of images were applied to determine the content of the dispersed phase of tungsten in the composite material (Fig. 5). The analysis of chemical constitution shows 30% atomic part of tungsten in the whole composite layer. Computer analysis shows the volumetric part V_V of tungsten in the layer material equal 15%, as well as shares superficial rate S_V in order of 0.23 1/mm.

The microhardness of produced copper and composite layers obtained by the Vickers method (Tab. 1) was also measured. The addition of tungsten powder caused an important growth of the microhardness of the composite material and carried out 125 HV0.05 in comparison to copper layer - <u>80 HV and subs</u>trate - <u>85 HV</u>, respectively.

Key words: electrochemical method, composite Cu+W layers, structure of layers

WPROWADZENIE

Współczesne materiały stosowane na szeroką skalę w przemyśle energetycznym, poza dobrymi parametrami wytrzymałościowymi, muszą wykazywać się dobrą możliwością odprowadzania ciepła. Odbiorniki ciepła wykonywane są z reguły z miedzi, która charakteryzuje się bardzo dobrym przewodnictwem cieplnym, ale jednocześnie wykazuje duży współczynnik rozszerzalności cieplnej [1-3]. W konsekwencji prowadzi to do generowania niekorzystnych cieplnych naprężeń własnych w tego typu odbiornikach. W celu ograniczenia tych

niekorzystnych zjawisk są prowadzone prace nad pokrywaniem odbiorników warstwami kompozytowymi, których materiał charakteryzowałby się równie dobrą przewodnością cieplną, ale znacznie mniejszym współczynnikiem rozszerzalności w porównaniu do czystej miedzi. W tej grupie materiałów znajduje się m.in. kompozyt miedź-wolfram (Cu+W). Współczynnik rozszerzalności liniowej dla miedzi wynosi $1,65 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, natomiast dla wolframu $0,43 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Aktualnie kompozyty miedzi i wolframu cieszą się dużym zaintereso-

¹ prof. dr hab. inż., ² mgr inż.

waniem praktyków, ponieważ znajdują zastosowanie nie tylko w ciepłownictwie, ale też w przemyśle elektrycznym (materiały kontaktowe), jak i w technologiach wykorzystujących cięcie elektroiskrowe oraz spawanie łukowe, gdzie używa się ich na końcówki różnych elementów [2, 4, 5]. Zastosowanie metod elektrochemicznych do wytwarzania warstw kompozytowych Cu+W zapewnia, poza stosunkowo łatwym sposobem ich nanoszenia, jak i relatywnie małymi kosztami procesu, dobrą ich adhezję do podłoża. Dzięki temu powstaje możliwość stosowania tego typu warstw jako materiałów "przejściowych". Materiał pokryty warstwą kompozytową Cu+W charakteryzuje się specyficznymi właściwościami i taka warstwa może spełniać dodatkowe zadania stawiane danemu elementowi czy też gotowemu wyrobowi, np. wykazuje większą odporność na działanie wysokiej temperatury.

W artykule przedstawiono wyniki badań warstw kompozytowych Cu+W wytwarzanych metodą elektrochemiczną. Celem tych badań było wytworzenie warstw kompozytowych Cu+W, ustalenie charakterystyki strukturalnej materiału wytworzonych warstw oraz ocena <u>przydatnoś</u>ci takich warstw jako powłok w odbiornikach ciepła.

METODYKA I ZAKRES BADAŃ

W ramach zrealizowanych badań warstwy miedziane i kompozytowe wytwarzano metodą elektrochemiczną w kąpieli, której podstawowymi składnikami chemicznymi były: CuSO₄, H₂SO₄ i HCl.

Proces osadzania warstw prowadzono przy zasilaniu pradem stałym o gęstości katodowej 1 A/dm², w temperaturze otoczenia, na powierzchni próbek z miedzi technicznej. Warstwy kompozytowe osadzano w kapieli zawierającej proszek wolframowy w ilości 50 g/dm3, mieszanej mieszadłem mechanicznym z prędkością 300 obr/min. Topografię powierzchni wytworzonych warstw Cu i Cu+W oraz zróżnicowanie ich morfologii badano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego HITACHI S-3500N. Ocenę budowy wewnętrznej materiału warstw oraz ich grubość określono metodami metalograficznymi za pomocą mikroskopu optycznego EPIPHOT-200 firmy Carl-Zeiss-Jena oraz elektronowej mikroskopii skaningowej. Także skład chemiczny materiału wytworzonych warstw określono za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego HITACHI S-3500N, wyposażonego w spektrometr EDS. Za pomocą komputerowej analizy obrazu oraz mikroskopii skaningowej (mapping) badano rozmieszczenia cząstek wolframu w objętości materiału kompozytowego oraz jego zawartość w materiale kompozytowym. Mikrotwardość materiału podłoża oraz wytworzonych warstw wyznaczono metoda Vickersa przy obciążeniu 50 G (HV0,05).

WYNIKI BADAŃ

Powierzchnie wytworzonych elektrochemicznie warstw Cu i Cu+W różnią się znacznie zarówno <u>ukształ- towaniem, jak i</u> wieloma innymi elementami struktury (rys. rys. 1 i 2).



Rys. 1. Morfologia powierzchni warstwy miedzianej Fig. 1. Morphology of copper surface layer



Rys. 2. Morfologia powierzchni warstwy kompozytowej Cu+W Fig. 2. Morphology of composite surface layer Cu+W

Warstwy miedziane (rys. 1) charakteryzują się zwartą i jednorodną strukturą. Natomiast powierzchnia warstw kompozytowych (rys. 2) wykazuje duży stopień rozwinięcia i duże zróżnicowanie elementów struktury. Na powierzchni warstwy kompozytowej Cu+W widoczne są aglomeraty proszku wolframowego, które zostały częściowo zabudowane materiałem osnowy. Zarówno warstwa miedziana, jak i kompozytowa charakteryzują się jednakową grubością na całej pokrywanej powierzchni (rys. rys. 3 i 4).

Mikrostruktura warstwy miedzianej (rys. 3) zasadniczo różni się od mikrostruktury podłoża, na której była osadzana. Materiał warstwy Cu charakteryzuje się słupkową strukturą. Wydłużone ziarna miedzi ułożone są prostopadle do powierzchni podłoża. <u>Natomiast</u> w przypadku warstwy kompozytowej Cu+W (rys. 4) widać bardzo dobre połączenie warstwy z podłożem oraz w miarę równomierne rozmieszczenie cząstek wolframu w objętości warstwy.





Rys. 3. Mikrostruktura warstwy miedzianej Fig. 3. Microstructure of copper layer

Rys. 4. Mikrostruktura warstwy kompozytowej Cu+W Fig. 4. Microstructure of composite layer Cu+W



Rys. 5. Analiza składu chemicznego warstwy kompozytowej Cu+W

Fig. 5. Microanalysis of chemical composition of Cu+W layer



Rys. 6. Rozkład cząstek wolframu na powierzchni warstwy Cu+W Fig. 6. Distribution of particles of tungsten on surface layer Cu+W $\!$

Warstwa kompozytowa Cu+W jest materiałem dwufazowym składającym się z fazy ciągłej, <u>czyli osnowy,</u> <u>którą jest miedź osadzona w wyniku elektrokrystalizacji,</u> <u>i z wbudowanych w nią cząstek wolframu, stanowiących</u> fazę rozproszoną, <u>zwaną dyspersyjną.</u> Analiza składu chemicznego <u>materiału kompozytowego warstwy</u> (rys. 5) wykazała zawartość <u>miedzi rzędu 60% at., wolframu</u> <u>32% at. i resztę materiału stanowią zanieczyszczenia.</u> Zarówno miedź, jak i wolfram rozmieszczone są równomiernie w objętości materiału kompozytowego (rys. 6). Metodą komputerowej analizy obrazu został określony udział powierzchniowy i objętościowy cząstek wolframu w wytworzonych warstwach kompozytowych Cu+W (rys. 7). Udział objętościowy dyspersyjnej fazy wolframowej V_V w materiale kompozytowym warstwy stanowi <u>15%</u>, a pozostałą część warstwy stanowi osno-

83

wa miedziana. Rozkład wielkości cząstek proszku wolframu wbudowanego w materiał kompozytowy wytworzonych warstw Cu+W pokazuje histogram przedstawiony na rysunku 8. Prawie 50% wszystkich cząstek wbudowanych w materiał warstwy stanowią cząstki o średnicy rzędu 2 μ m. Wymiary pozostałych cząstek wbudowanego proszku są większe i mieszczą się w granicach od 2,5 do 9,5 μ m. Względna powierzchnia cząstek S_V wynosi 0,23 1/ μ m.



<u>Rys. 7.</u> Mikrostruktura warstwy kompozytowej Cu+W <u>poddana</u> komputerowej analizie obrazu

Fig. 7. Microstructure of composite layer Cu+W used in computer analysis of images



Fig. 8. Distribution of grain size of tungsten in the composite laver

Wyniki pomiaru mikrotwardości pokazują, że twardość miedzi technicznej stanowiącej podłoże dla wytwarzanych warstw jest prawie taka sama jak czystej miedzi osadzanej elektrochemicznie (tab. 1), aatomiast wbudowanie cząstek wolframu w warstwę miedzi powoduje ponad 50% wzrost twardości materiału warstwy.

TABELA 1. Wyniki pomiaru mikrotwardości TABLE 1. Results of measurement of microhardness

Materiał	HV0,05
Podłoże	85
Warstwa Cu	80
Warstwa Cu+W	125

PODSUMOWANIE

W wyniku przeprowadzonych badań ustalono parametry procesu elektrochemicznego, umożliwiające współosadzanie miedzi i cząstek proszku wolframu. Wytworzone warstwy kompozytowe Cu+W charakteryzują się zwartą budową, jednorodnym rozmieszczeniem cząstek dyspersyjnej fazy wolframowej w objętości materiału kompozytowego oraz dobrą adhezją warstwy do podłoża. Cząstki proszku wolframowego wbudowane w warstwę miedzi zwiększają twardość materiału warstwy o ponad 50%.

Dalsze badania odnoszące się do warstw kompozytowych Cu+W będą koncentrować się na określeniu współzależności między strukturą i właściwościami materiału kompozytowego a zespołem parametrów determinujących efektywność procesu jego wytwarzania.

LITERATURA

- Joensson M., Kieback B., W-Cu Gradient Materials Processing, Properties and Application Possibilities, 15th International Seminar, Plansee Holding AG, Reutte 2001, Vol. 1.
- [2] Jedamzik R., Neubrand A., Rodel J., Electrochemical Processing and Characterisation of Graded Tungsten/Copper Composites, Proceedings of the 14th International Plansee Seminar, Plansee AG, Reutte 1997, Vol. 1, 1-11.
- [3] Moon I., Sung-Soo R., Kim J., Sintering behaviour of mechanical alloyed W-Cu composite powder, Proceedings of the 14th International Plansee Seminar, Plansee <u>AG</u> Reutte 1997, Vol. 1.
- [4] Kang H., Tungsten/copper composite plates prepared by a modified powder - in - tube method, Scripta Materialia 2004, 51, 473-477.
- [5] Alves da Costa F., Silva A., Gomes U., The influence technique on the characteristics of the W-Cu powder and on the sintering behavior, Powder Technology 2003, 134, 123-132.

Recenzent Eugeniusz Łągiewka Usunięto: