

Aleksander Cyunczyk<sup>1</sup>

Politechnika Rzeszowska, Katedra Materiałoznawstwa, ul. Pola 2, 35-959 Rzeszów

Paweł Sosnowy<sup>2</sup>

Wytwórnia Sprzętu Komunikacyjnego „PZL-Rzeszów” S.A., ul. Hetmańska 120, 35-952 Rzeszów

## KOMPOZYTY Z WŁÓKIEN MIEDZI INFILTROWANE OŁOWIEM

Wytworzono kompozyty Cu-Pb metodą infiltrowania ciekłym ołowiem szkieletów z włókien miedzi. Celem pracy było dokonanie oceny przydatności nieregularnych, nitkowych kryształów miedzi uzyskanych w sposób podobny do metody hodowania wiskerów metalowych. Wykorzystano w tym celu zmodyfikowaną metodę Brennera. Dla porównania wykorzystano również włókna otrzymane z ciągniętego drutu miedzi. Zbadano wybrane właściwości mechaniczne kompozytów zawierających 30 i 40% ołowiu.

### COMPOSITES OF LEAD INFILTRATED COPPER FIBRES

The investigations for producing a pseudoalloy Cu-Pb have been made. The Cu-Pb composites containing 60 and 70 volume per cent copper fibrous skeleton were fabricated by infiltration technique. Two kinds of copper fibres were applied: (1) the filamentary vapour-grown crystals of copper and (2) a cold-drawn copper wire. The Brenner technique for metallic whiskers growing from halides salts was used as a method of production of filamentary crystals, but modified experimental conditions were applied (Figs 1 and 2). The filamentary crystals unexpected in shape were obtained instead of the perfect whiskers (Fig. 4). The cold-drawn 0.1 mm diameter copper wire was cut into 4÷6 mm length and etched in nitric acid. For the slurry felting method both kinds of copper fibres were beaten in to a slurry with a glycerine (Fig. 3). The product of felting was pressed and sintered and samples with porosity of 30 and 40% were obtained. During infiltration by gravity method all the pores were filled with lead. The mechanical properties of obtained composites are given in Table 1. The presented paper indicates that mechanical properties of Cu-Pb composites could be improved by incorporation of vapour-grown filament copper crystals.

### WSTĘP

Wśród kompozytów można wyróżnić grupę tworzyw nazywaną pseudostopami [1]. Są to materiały utworzone z metali nierozpuszczających się nawzajem w sobie w stanie stałym, a w niektórych przypadkach i w stanie ciekłym. Z powodu ograniczeń wynikających z braku rozpuszczalności pseudostopy uzyskuje się głównie techniką metalurgii proszków. Do najczęściej spotykanych układów dwuskładnikowych, które cechuje brak rozpuszczalności, należą: wolfram-miedź, molibden-miedź, wolfram-srebro, srebro-nikiel i miedź-ołów.

Materiał miedź-ołów, nazywany brązem ołowiowym, może być produkowany techniką odlewniczą, pod warunkiem szybkiego chłodzenia krzepnącego stopu. Wytwarza się brązy ołowiowe o zawartości do 40% Pb (stopy te nie są znormalizowane w Polsce), z których najczęściej jest używany stop CuPb30 przydatny na panewki łożysk ślizgowych, pracujących przy dużych prędkościach obrotowych i znacznych naciskach jednostkowych. Zaletą brązu ołowiowego jest mała wrażliwość na awaryjne przerwy smarowania łożysk, gdyż ołów spełnia wówczas rolę smaru. Warunkiem dobrych

właściwości eksploatacyjnych stopu jest drobnoziarnistość struktury i równomierne rozmieszczenie wtrąceń ołowiu. Trudności w otrzymaniu pożądanej struktury są spowodowane znaczną różnicą w temperaturach krzepnięcia składników i różnicą w ich ciężarach właściwych. W krzepnącym stopie występuje podatność do zróżnicowania składu chemicznego, która jest tym większa, im wolniej jest chłodzony stop. Zjawisko takie jest nazywane segregacją strefową (segregacją grawitacyjną) [2].

Zdecydowaną poprawę mikrostruktury materiału można osiągnąć, wytwarzając go techniką metalurgii proszków. Zmieszane ze sobą proszki miedzi i ołowiu prasuje się, a następnie spieka w temperaturze przekraczającej punkt topnienia ołowiu. Jednakże, przy określonej granulacji proszków i porowatości wypraski może dojść do wycień ołowiu podczas spiekania z udziałem fazy ciekłej. Wypocenia ciekłego ołowiu są uwarunkowane geometrią szkieletu utworzonego z cząstek miedzi [3].

Istnieje jeszcze trzecia możliwość uzyskiwania brązu ołowiowego, polegająca na uformowaniu porowatej kształtki z włókien miedzi, a następnie nasyceniu (infil-

<sup>1</sup> doc. dr inż., <sup>2</sup> mgr inż.

trowaniu) jej ciekłym ołowiem. W tym przypadku porowatość całkowita kształtki z włókien jest porowatością otwartą i nie ma porów zamkniętych, które pojawiają się w wypraskach z proszków.

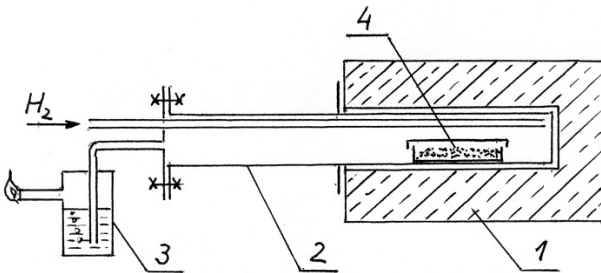
## BADANIA WŁASNE

### Cel i zakres badań

W badaniach z zakresu hodowania wiskerów metali [4] stwierdzono, że odstępianie od warunków eksperymentu, których ścisłe przestrzeganie jest niezbędne w celu uzyskania doskonałych wiskerów, prowadzi do masowego wzrostu kryształów o postaci nitkowej, lecz nieregularnej. Celem niniejszej pracy jest próba oceny przydatności takich nitkowych kryształów miedzi do wytwarzania pseudostopu Cu-Pb. Dla porównania wzięto również włókna otrzymane z ciągniętego drutu miedzianego. Kompozyty wytwarzano metodą infiltrowania ciekłym ołowiem porowatych szkieletów z włókien miedzi. Przygotowano pseudostopy zawierające 30 i 40% Pb.

### Wytwarzanie włókien

Kryształy nitkowe miedzi otrzymywano metodą zastosowaną przez S.S. Brennera [5] do hodowania wiskerów na drodze redukcji chlorowcowych związków metali przeprowadzanych w stan gazowy. Schemat zastosowanej aparatury pokazano na rysunku 1.



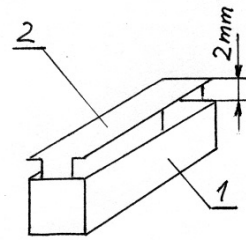
Rys. 1. Schemat aparatury stosowanej do wytwarzania nitkowych kryształów miedzi: 1 - piec, 2 - mufla, 3 - płuczka, 4 - pojemnik z chlorkiem miedzi

Fig. 1. Schematic drawing of an apparatus for fabrication the filament fibres of copper: 1 - furnace, 2 - muffle, 3 - scrubber, 4 - container

Redukcji poddawano chlorek miedziowy w postaci dwuhydratu  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , który ogrzewano do temperatury  $750^\circ\text{C}$  w atmosferze wodoru. Chlorek miedziawy był nasypywany do pojemników wykonanych z blachy miedzianej. W stosunku do warunków hodowania wiskerów wprowadzono następujące zmiany:

- nie oczyszczano wodoru: stosowano wodór techniczny bezpośrednio z butli,
- stosowano przepływ wodoru dochodzący do 750 ml/min,

- zamiast otwartych łożek wykonano z blachy miedzianej pojemniki z daszkami ustawionymi około 2 mm powyżej górnej krawędzi pojemnika (rys. 2).



Rys. 2. Kształt pojemnika stosowanego do redukcji chlorku miedziowego: 1 - pudełko, 2 - daszek

Fig. 2. Shape of the container used for a reduction of cupric chloride: 1 - box, 2 - lid

Drugi rodzaj włókien otrzymywano z ciągniętego drutu miedzianego o średnicy wyjściowej 0,15 mm, który był cięty na odcinku o długości około 5 mm. Włókna z drutu ciągniętego cechuje duża gładkość powierzchni. Z tego powodu po filcowaniu otrzymuje się kształtki zbyt słabo scalone (włókna rozsuwają się), co uniemożliwia skuteczność dalszych operacji. W związku z tym zastosowano wstępne wytrawianie włókien ciągniętych w kwasie azotowym. Preparatyka ta spełniała równocześnie drugie zadanie, a mianowicie powodowała zmniejszenie średnicy włókna wyjściowego.

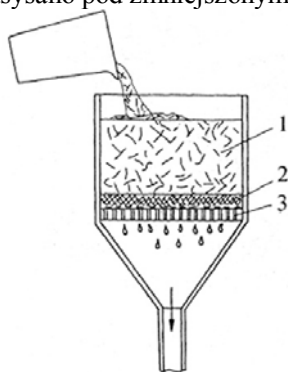
Kąpiel trawiącą stanowił kwas azotowy rozcieńczony wodą destylowaną w stosunku 1:3. Do kąpeli, przy ciągłym mieszaniu, wprowadzano porcjami włókna. W momencie gdy zaczęły się wyraźnie wydzielać brunatne dymy tlenków azotu, dolewano ostrożnie małymi porcjami wodę destylowaną aż do zaniku wydzielania się tlenków azotu. Pobierano próbki włókien i mierzono ich średnicę. W przypadku stwierdzenia potrzeby dalszego trawienia dolewano małymi porcjami stężony kwas azotowy, tak aby znów zaczęło się wyraźne wydzielanie tlenków azotu i następnie przerywano proces przez dolanie wody. W ten sposób nie dopuszczano, by reakcja przebiegała zbyt gwałtownie, co pozwoliło na otrzymanie włókien o średnicy około 0,05 mm o nieznacznym rozrzucie średnic, okrągłym przekroju i dostatecznej chropowatości powierzchni.

### Wytwarzanie kompozytów

Włókna w przeciwieństwie do proszków odznaczają się bardzo słabą sypkością i niską gęstością nasypową i dlatego trzeba stosować dodatkową operację poprzedzającą prasowanie, zwaną filcowaniem. Schemat zestawu stosowanego do filcowania pokazano na rysunku 3.

Włókna dyspergowano w glicerynie, a otrzymaną zawiesinę wlewano do cylindrycznego lejka o średnicy 100 mm, którego dno stanowił filtr szklany Schotta

(G1). Glicerynę i stosowaną do przemywania wodę destylowaną odsysano pod zmniejszonym ciśnieniem.



Rys. 3. Zasada filcowania włókien: 1 - zawiesina włókien w cieczy, 2 - sfilcowana kształtka, 3 - porowate dno formy (filtr)

Fig. 3. Principle of fibres felting: 1 - slurry, 2 - felt, 3 - filter

Filcowanie zapewnia równomierny rozkład gęstości w formowanej kształtce, co tłumaczy się samoregulacją równomierności osadzania w operacji odsysania cieczy. W obszarach o zwiększonej grubości lub zagęszczeniu występuje zmniejszenie siły ssącej i włókna osiadają w miejscach o mniejszym zagęszczeniu. Po filcowaniu uzyskano wysokoporowate kształtki. Porowatość filcu z drutu ciągniętego i trawionego wynosiła około 86%, a filcu otrzymanego z kryształów nitkowych około 93%.

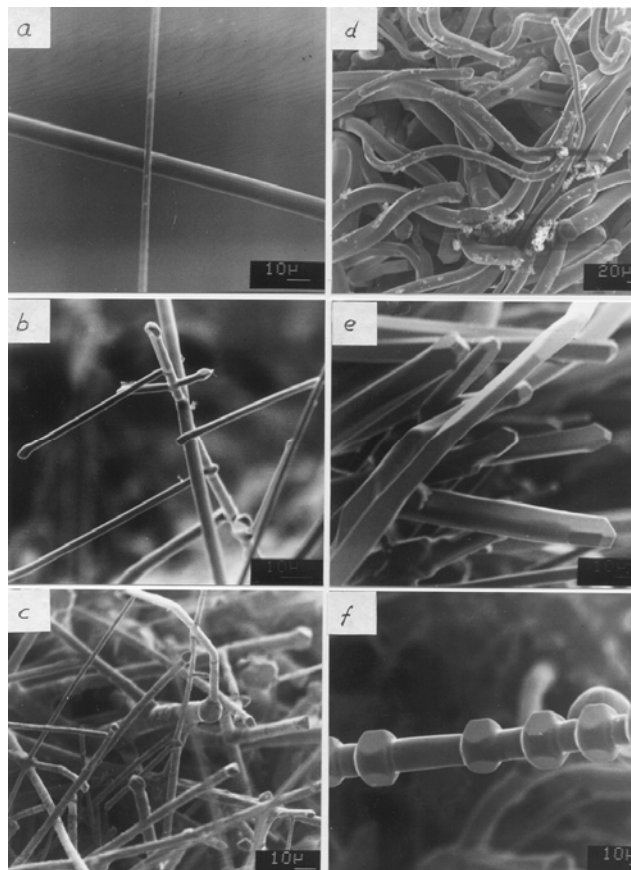
Filce, otrzymane z każdego rodzaju włókien, wstępnie spiekano w atmosferze wodoru w temperaturze 850°C przez 1 godzinę, a następnie doprasowywano w celu uzyskania założonej porowatości, która wynosiła 30 lub 40%.

Po doprasowaniu kształtki ponownie wyżarzano w warunkach takich jak poprzednio. Kształtki w postaci krążków o grubości 3÷3,5 mm infiltrowano ołowiem, metodą nakładkową, w temperaturze 700°C w atmosferze wodoru. Stwierdzono całkowite wypełnienie porów przez ołów. Z krążków wycinano próbki do badań mechanicznych i mikroskopowych.

## WYNIKI BADAŃ

Nitkowe kryształy miedzi, otrzymane zmodyfikowaną metodą Brennera, w warunkach przeprowadzonego eksperymentu wyrastały masowo na powierzchni wszystkich ścianek pudełka i daszka zastosowanego pojemnika z blachy miedzianej. Stwierdzono dużą różnorodność postaci uzyskanych kryształów nitkowych, których grubość wahała się od 2 do 25  $\mu\text{m}$ . W otrzymanej masie włókien tylko sporadycznie można było napotkać prawidłowe, proste wiskery miedzi o regularnym przekroju kołowym (rys. 4a). Dominowały kryształy o nieregularnych, złożonych, a nawet zadziwiających kształtach. Prostoliniowe kryształy o małej średnicy posiadały boczne odrosty (rys. 4b) prostopadłe do osi głównego włókna, ale zawijające się tuż po rozgałęzie-

niu. Częściej występowały jednak rozgałęzione kryształy poznaczane ze sobą (rys. 4c) z wyraźnymi śladami krawędzi „przenikania się” zrosniętych walcowych kryształów. Masowo powstawały krótkie, powyginane i splecione ze sobą włókna o przekrojach okrągłych (rys. 4d). Obok kryształów o przekroju okrągłym pojawiały się również kryształy graniaste (rys. 4e). W przeciwieństwie do prawidłowych wiskerów, końcówki nieregularnych kryształów nitkowych posiadają charakterystyczne zgrubienia (rys. 4a, b), mające najczęściej kształt pryzmatyczny.



Rys. 4. Obrazy skaningowe nitkowych kryształów miedzi

Fig. 4. SEM micrographs of copper fibres

Zaobserwowano również występowanie włókien o zadziwiającym wyglądzie (rys. 4f). Na prostoliniowym kryształach walcowych występują powtarzające się takie same zgrubienia, ograniczone w tych samych kierunkach płaskimi ścianami. Strukturę taką można by nazwać „szaszłykową”, chociaż raczej wyglądem przypomina „nakrętki” na śrubie.

Otrzymane w wyniku redukcji chłorku miedziowego kryształy nitkowe stanowią swoisty rodzaj wełny metalowej, a więc surowiec szczególnie przydatny w procesie formowania porowatych szkieletów. Zrosty i lokalne zgrubienia włókien nie tylko zapewniają odpowiednią szczepialność włókien w filcu i jego wytrzymałość przed spiekaniem, pozwalającą na swobodne ope-

rowanie kształtką. Po zastosowaniu szkieletu w kompozycie skutecznie zapobiegają wyciąganiu włókien z osnowy.

Bezpośredni pomiar wytrzymałości na rozciąganie kryształów nitkowych o nieregularnych kształtach jest niemożliwy, ale można dokonać oceny, porównując wytrzymałość kompozytu zawierającego te włókna z wytrzymałością kompozytu zbudowanego na bazie włókien uzyskanych z drutu miedzianego. Wynik takiego porównania zestawiono w tabeli 1. Dodatkowo w tabeli zamieszczono szacunkowe dane, wzięte z literatury, dotyczące odlanego brązu ołowiowego.

TABELA 1. Właściwości mechaniczne kompozytów Cu-Pb  
TABLE 1. Mechanical properties of Cu-Pb composites

Materiał		Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	Wydłużenie, %
Odlany brąz CuPb30		60	4
Kompozyt Cu:Pb = 7:3	Włókna z drutu	95	12,5
	Kryształy nitkowe	118	15
Kompozyt Cu:Pb = 6:4	Włókna z drutu	72	16
	Kryształy nitkowe	91	18

Wytrzymałość na rozciąganie wszystkich kompozytów wytwarzanych sposobem infiltrowania porowatego, włóknistego szkieletu miedzianego ołowiem jest zdecydowanie większa niż wytrzymałość stopu CuPb30 otrzymywanego w wyniku odlewania. Większe są również w kompozytach wartości wydłużenia.

## WNIOSKI

Z przedstawionych badań wynika, że zastosowany w pracy zmodyfikowany sposób otrzymywania kryształów

nitkowych miedzi, na drodze redukcji chlorku miedziowego i krystalizacji włókien z fazy gazowej, pozwala na uzyskanie welny metalowej przydatnej dla technologii spiekania.

Kompozyty wytworzone przez infiltrowanie ołowiem szkieletów z włókien miedzi przewyższają pod względem właściwości mechanicznych odlany stop o tej samej proporcji składników Cu:Pb.

Wprowadzenie do kompozytu włókien w postaci nieregularnych kryształów nitkowych, zamiast włókien otrzymanych z drutu ciągniętego, skutkuje około 25% przyrostem wytrzymałości na rozciąganie.

Wytrzymałość na rozciąganie kompozytu utworzonego na bazie włókien z drutu miedzianego jest o około 50% większa niż brązu odlanego, natomiast wydłużenie w przypadku kompozytu jest ponad 3-krotnie większe niż dla stopu odlanego o tym samym składzie. Z kolei wytrzymałość kompozytu, do produkcji którego użyto kryształów nitkowych, jest o około 25% większa niż wytrzymałość kompozytu na bazie włókien z drutu.

## LITERATURA

- [1] Rutkowski W., Projektowanie właściwości wyrobów spiekanych z proszków i włókien, PWN, Warszawa 1977.
- [2] Prowans S., Struktura stopów, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2000.
- [3] Rutkowski W., Planseeberichte f. Pulvermetallurgie 1973, 21, 164.
- [4] Cyunczyk A., Sosnowy P., Badania niepublikowane.
- [5] Brenner S.S., J. Appl. Phys. 1956, 27, 1484.

Recenzent  
Józef Śleziona