

**Wojciech Lisowski\*, Jan Płowiec, Wojciech L. Spychalski, Maria Trzaska  
Krzysztof J. Kurzydłowski**

*Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa, Poland  
e-mail: \*wlisowski@inmat.pw.edu.pl*

Otrzymano (Received) 02.02.2007

## CHARAKTERYSTYKA MIKROSTRUKTURY ORAZ WŁAŚCIWOŚCI WYTRZYMAŁOŚCIOWE WARSTW KOMPOZYTOWYCH Cu/W

Praca dotyczy warstw kompozytowych Cu-W wytwarzanych metodą redukcji elektrochemicznej na podłożu z miedzi. Zrealizowane badania obejmują ustalenie optymalnych parametrów procesu wytwarzania warstw kompozytowych Cu/W oraz określenie ich właściwości wytrzymałościowych. Zamieszczono wyniki badań metodą elektronowej mikroskopii skaningowej odnoszące się do topografii powierzchni, morfologii oraz do struktury materiału wytworzonych warstw. Dokonano oceny budowy warstw, ich grubości oraz rozmieszczenia cząstek wolframu w objętości materiału kompozytowego. Wykonane za pomocą mikroskopii skaningowej oraz mikroskopu sił atomowych zdjęcia topografii i morfologii powierzchni warstw poddano analizie metodami metalografii ilościowej oraz komputerowej analizie obrazu, wyznaczając zawartość dyspersyjnej fazy wolframu. Wykonano statyczną próbę rozciągania płaskich próbek za pomocą maszyny wytrzymałościowej Q-TEST z jednoczesną rejestracją sygnału emisji akustycznej.

**Słowa kluczowe:** metoda elektrochemiczna, warstwy kompozytowe Cu/W, próba rozciągania

## CHARACTERIZATION OF MICROSTRUCTURE AND PROPERTY OF STRENGTH Cu/W COMPOSITE LAYERS

The paper concerns of composite Cu/W layers produced by electrochemical reduction method on a copper substrate. The investigations are aimed on determination such defining optimal parameters of coating process leading to appropriate of the layers. The results of investigations of surface topography as well as of the structure of the obtained layers, by electron scanning microscopy are presented. Structure and thickness of produced layers and distribution of tungsten particles in the layers have been analyzed. By using the method of quantitative metallography the chemical compositions of the produced layers and substrate were determined. Volume fraction of tungsten particles was identified by computer analysis and established at 18%. Scanning and atomic force microscopy images of the layer are presented. The images show differences in topography of the surface of substrate and layers. The static tension tests of the flat samples were carried out using Q-TEST machine. Moreover, the tested samples after the static tension test are demonstrated. Electron scanning microscopy images of samples are also presented.

**Keywords:** electrochemical method, composite Cu/W layers, test of tension

## WPROWADZENIE

Szybki rozwój techniki zwiększa wymagania stawiane aktualnie materiałom używanym w praktyce, szczególnie w zakresie ich właściwości mechanicznych. Istnieje szereg materiałów o korzystnych parametrach użytkowych, jednak często są to właściwości ukierunkowane na konkretne zastosowanie. Coraz częściej materiały są stosowane w zmiennych środowiskach pracy. Jednakże nierzadko materiał, który charakteryzuje się dobrymi właściwościami wytrzymałościowymi, nie wykazuje odpowiednich właściwości cieplnych lub elektrycznych. Potencjalnie duże możliwości zwiększania trwa-

łości eksploatacyjnej wyrobów stwarzają warstwy powierzchniowe z materiałów kompozytowych. W przypadku materiałów kompozytowych, bardziej niż w innych, istnieje duża możliwość projektowania właściwości i sterowania nimi, co pozwala spełniać stawiane tym materiałom wysokie wymagania techniczne. Jednym z materiałów szeroko obecnym i stosowanym w technice jest miedź. Do własności decydujących o jej różnorodnym zastosowaniu należą: dobra plastyczność i ciągliwość, bardzo duża przewodność elektryczna, co wpływa na znaczne zastosowanie miedzi w przemyśle elek-

trotechnicznym [1, 2] i elektronicznym, oraz duża przewodność cieplna [3-5], co, obok również wysokiej odporności miedzi na korozję, czyni ją bardzo użyteczną w przemyśle chemicznym. Z innych własności miedzi na szczególną uwagę zasługuje zdolność do tworzenia dużej liczby stopów z różnymi pierwiastkami o bardzo dobrych właściwościach mechanicznych i specjalnych. W celu zwiększenia odporności na wysokie temperatury, a przede wszystkim zmniejszenia współczynnika rozszerzalności cieplnej w praktyce coraz częściej stosuje się materiały kompozytowe. W grupie materiałów stosowanych na odbiorniki ciepła zasługuje na uwagę m.in. kompozyt miedź-wolfram (Cu/W). Jedną z metod otrzymywania takich materiałów jest metoda osadzania elektrochemicznego. Oprócz polepszenia właściwości cieplnych, wolfram także umacnia materiał osnowy, zwiększając wytrzymałość i twardość kompozytu.

Przedmiotem badań zrealizowanych w ramach niniejszej pracy są warstwy kompozytowe Cu/W z osnową z miedzi i dyspersyjną fazą wolframu wytworzone metodą elektrochemiczną. Celem tych badań było określenie wpływu składu chemicznego i struktury materiału warstw powierzchniowych na właściwości wytrzymałościowe badanych materiałów.

W celach porównawczych badaniom poddano również warstwy miedzi wytworzone elektrochemicznie oraz materiał podłoża, którym była miedź techniczna.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Warstwy miedzi Cu i kompozytowe Cu/W wytwarzane były metodą elektrochemiczną, w kąpielach o składzie chemicznym, który podany jest w tabeli 1.

TABELA 1. Skład chemiczny kąpeli  
TABLE. 1. Chemical composition of solutions

| Składniki kąpeli                      | Stężenie, g/dm <sup>3</sup> |
|---------------------------------------|-----------------------------|
| CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O | 200                         |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>        | 50                          |
| HCl                                   | 0,01                        |
| Proszek W                             | 10                          |

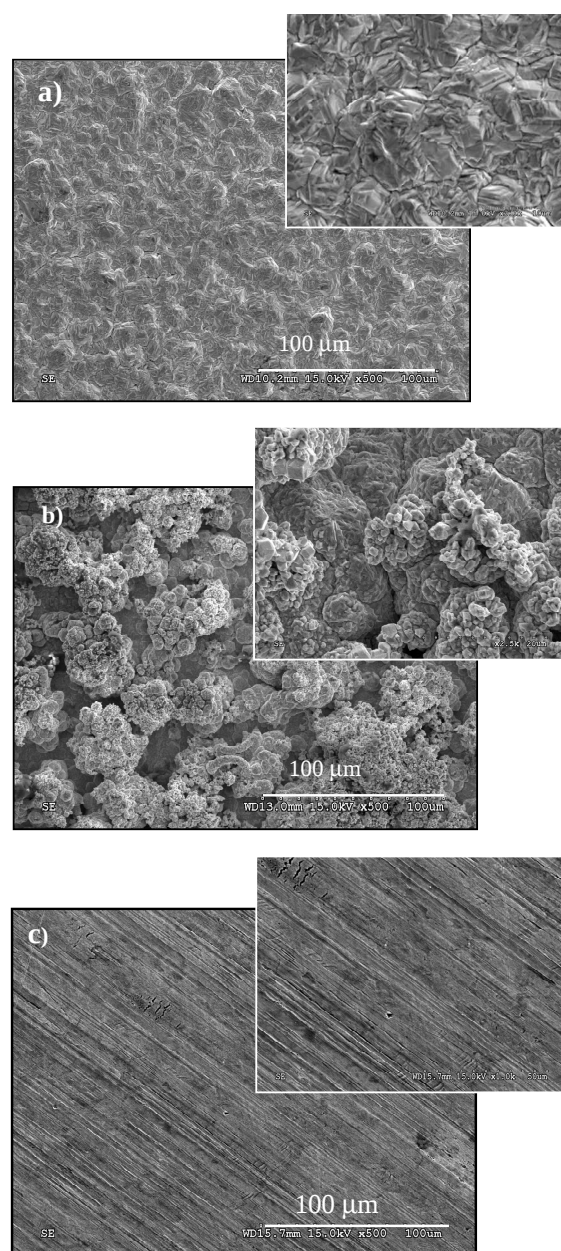
Proces był prowadzony w temperaturze pokojowej w kąpeli mieszanej mieszadłem mechanicznym z prędkością 250 obr/min. Gęstość prądu katodowego wynosiła 3 A/dm<sup>2</sup>. Warstwy osadzano na podłożu z miedzi technicznej. Czas osadzania warstwy wynosił 45 min [6].

Badania topografii oraz morfologii powierzchni wytworzonych warstw realizowano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego HITACHI S-3500N. Oceny budowy materiału warstw oraz ich grubości dokonywano metodami metalograficznymi za pomocą mikroskopu świetlnego EPIPHOT-200 firmy Carl-Zeiss-Jena oraz elektronowej mikroskopii skaningowej. Skład chemiczny materiału wytworzonych warstw określono za pomocą elektronowego mikroskopu ska-

ningowego HITACHI S-3500N wyposażonego w spektrometr EDS. Statyczną próbę rozciągania przeprowadzono za pomocą mechanicznej maszyny wytrzymałościowej Q-TEST 10 firmy MTS o maksymalnej sile 10 kN. Pomiar odkształcenia próbki liczony był na podstawie przesuwu trawersy, która wynosiła 1,5 mm/min.

## WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

Wyniki analizy składu chemicznego materiału wytworzonych warstw oraz materiału podłoża przedstawiono w tabeli 2. Morfologię oraz topografię powierzchni badanych materiałów zaprezentowano na rysunku 1.



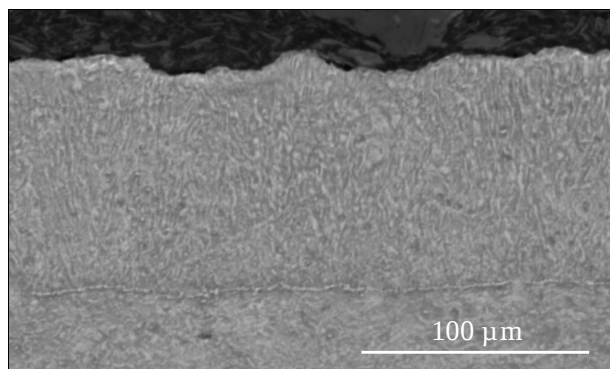
Rys. 1. Obrazy powierzchni badanych materiałów (SEM): a) warstwy Cu, b) warstwy Cu/W, c) miedzi technicznej Cu<sub>tech</sub>

Fig. 1. SEM images of surface layers: a) copper layer, b) Cu/W layer and of the Cu substrate (c)

TABELA 2. Skład chemiczny badanych materiałów  
TABLE 2. Chemical composition of studied materials

| Materiał           | Skład chemiczny, % at. |    |                 |
|--------------------|------------------------|----|-----------------|
|                    | Cu                     | W  | Inne (Na, O, C) |
| Cu                 | 98,5                   | -  | 1,5             |
| Cu/W               | 83,8                   | 15 | 1,2             |
| Cu <sub>tech</sub> | 99,5                   | -  | 0,5             |

Powierzchnie wytworzonych elektrochemicznie warstw Cu i Cu/W różnią się znacznie ukształtowaniem oraz wieloma innymi elementami struktury (rys. 1). Polikrystaliczne struktury wytworzonych warstw różnią się zarówno kształtem ziaren, ich wielkością, jak i gęstością upakowania. Warstwy miedzi charakteryzują się zwartą i jednorodną strukturą. Natomiast powierzchnia warstw kompozytowych wykazuje duży stopień rozwinięcia i duże zróżnicowanie elementów struktury. Na powierzchni warstwy kompozytowej Cu/W widoczne są aglomeraty proszku wolframowego, które zostały częściowo wbudowane w materiał osnowy (rys. 1b), powierzchnia podłoża natomiast wykazuje najmniej stopień zróżnicowania (rys. 1c). Budowę wewnętrzną warstw Cu i Cu/W wytworzonych elektrochemicznie pokazano na rysunkach 2 i 3.

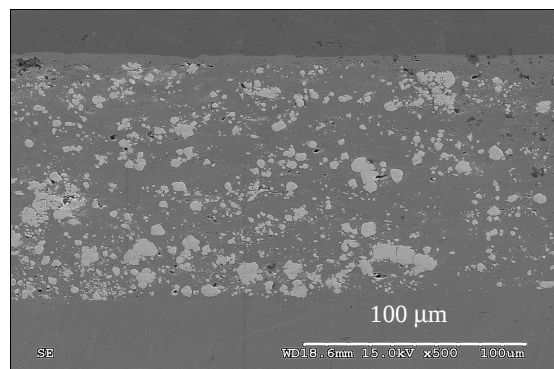


Rys. 2. Mikrostruktura warstwy miedzianej (SEM)  
Fig. 2. Microstructure of copper layer (SEM)

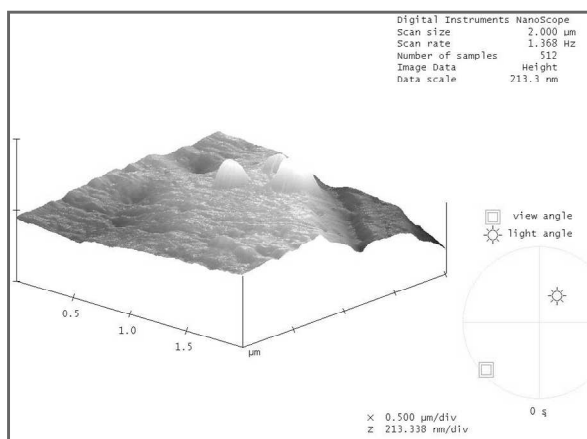
Struktura warstwy miedzi w przekroju poprzecznym ma charakter słupkowy o wydłużonych ziarnach miedzi, ułożonych prostopadle do powierzchni podłoża (rys. 2). Warstwa na całej powierzchni ma taką samą grubość, która wynosiła 100 μm. W przypadku warstwy kompozytowej Cu/W obraz przekroju poprzecznego (rys. 3) wskazuje bardzo dobre połączenie warstwy z podłożem oraz równomierne rozmieszczenie cząstek wolframu w objętości warstwy. Metodą komputerowej analizy obrazu został określony udział objętościowy cząstek wolframu w wytworzonych warstwach kompozytowych Cu/W. Oszacowany udział objętościowy dyspersyjnej fazy wolframowej  $V_V$  w materiale kompozytowym warstwy stanowi 18%.

Za pomocą mikroskopu sił atomowych wykonane zostały ponadto badania topografii powierzchni (rys. rys. 4-6). Powierzchnia miedzi technicznej jest najmniej rozwinięta, z kolei najbardziej rozwiniętą powierzchnią charakteryzuje się próbka z warstwą kompozytową. Badania te potwierdziły wcześniejsze obserwacje dotyczące rozwinięcia powierzchni badanych materiałów.

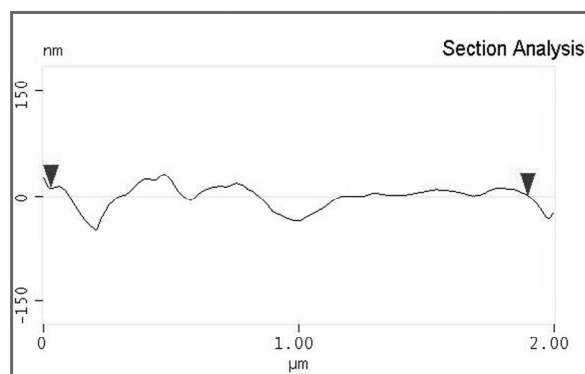
Na wykonanych próbkach została zrealizowana statyczna próba rozciągania przeprowadzona za pomocą mechanicznej maszyny wytrzymałościowej.

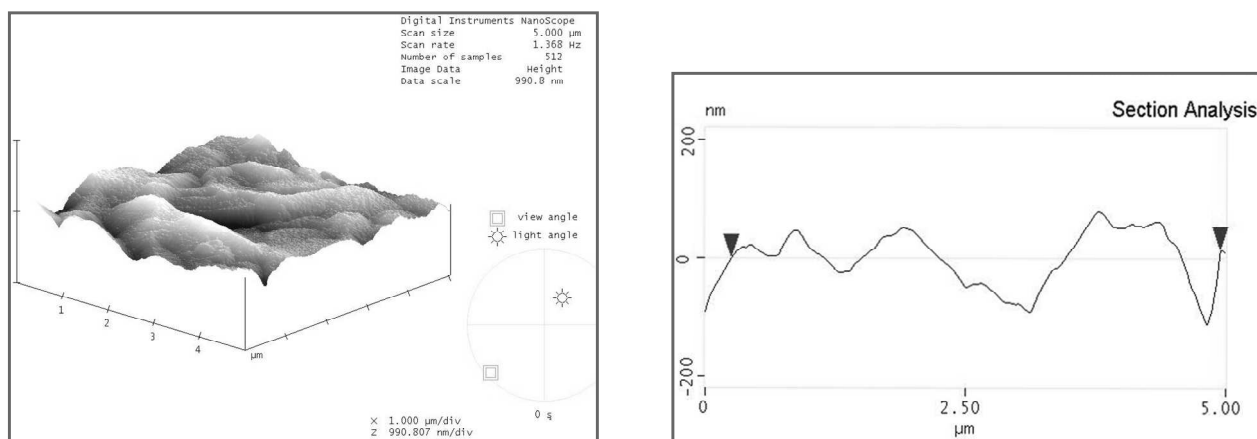


Rys. 3. Mikrostruktura warstwy kompozytowej Cu/W (SEM)  
Fig. 3. Microstructure of composite Cu/W layer (SEM)



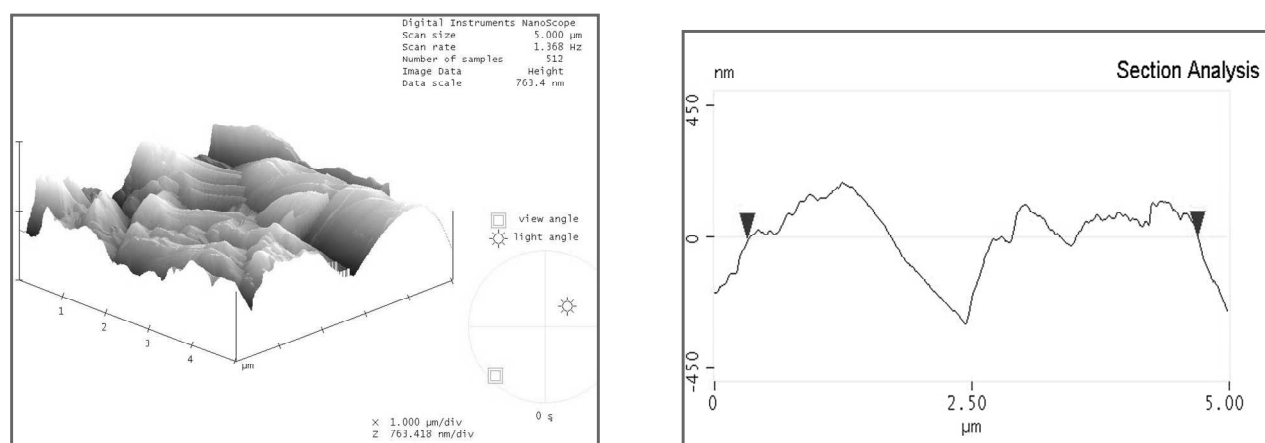
Rys. 4. Obraz topografii i profil geometryczny powierzchni materiału podłoża Cu<sub>tech</sub>  
Fig. 4. Topography and geometric profile of the substrate surface





Rys. 5. Obraz topografii i profil geometryczny powierzchni warstwy miedzianej Cu

Fig. 5. Topography and geometric profile of the copper layer surface

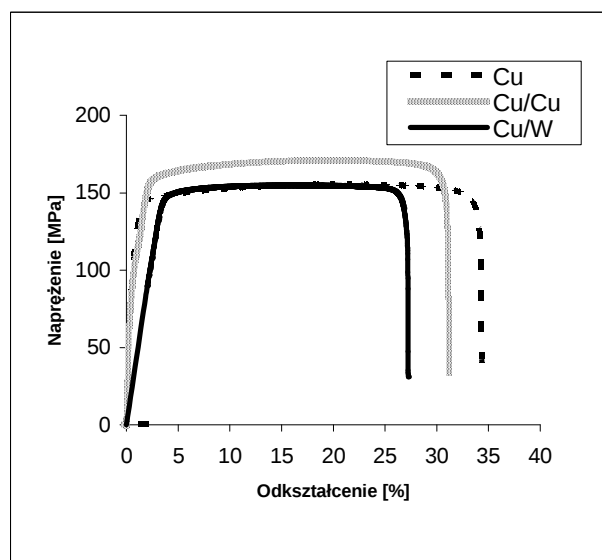


Rys. 6. Obraz topografii i profil geometryczny powierzchni warstwy kompozytowej Cu/W

Fig. 6. Topography and geometric profile of the surface of composite Cu/W layer

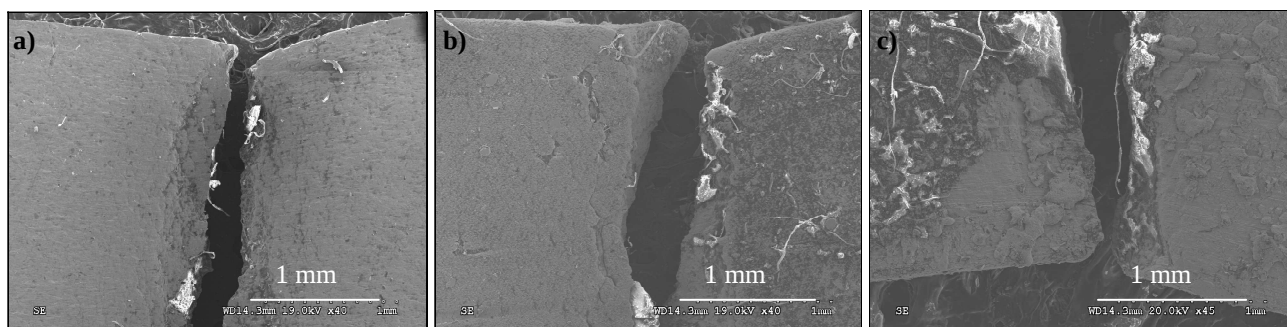
Na rysunku 7 przedstawiono wyniki ze statycznej próby rozciągania. Z przeprowadzonych prób wynika, że największą wytrzymałością charakteryzują się próbki miedzi z naniesioną elektrochemicznie warstwą miedzi. Z kolei największe wydłużenie na zerwanie wykazują próbki miedzi bez warstwy. Najmniejsze wartości wydłużenia do zerwania próbek miedzi z warstwą Cu/W można tłumaczyć wcześniejszą inicjacją pęknięć w warstwie, które następnie mogą powodować propagację pęknięcia w całym materiale. Powodem wcześniejszego zerwania próbek z naniesioną warstwą kompozytową Cu/W może być także umocnienie materiału osnowy cząstkami wolframu.

Za pomocą mikroskopu skaningowego zostały wykonane zdjęcia przełomów próbek poddanych uprzednio próbie rozciągania (rys. 8). Widoczne obrazy wskazują na ciągły charakter przełomów. W przypadku próbek z warstwą miedzi i kompozytową widoczne są pęknięcia naniesionych warstw.



Rys. 7. Wykres rozciągania

Fig. 7. Stress-strain curve



Rys. 8. Obrazy przełomów próbek: a) technicznej  $\text{Cu}_{\text{tech}}$ , b) warstwa Cu, c) warstwa Cu/W

Fig. 8. Images of fractures: a) technical  $\text{Cu}_{\text{tech}}$ , b)  $\text{Cu}_{\text{tech}}$  with copper layer, c)  $\text{Cu}_{\text{tech}}$  with Cu/W layer

## PODSUMOWANIE

W wyniku przeprowadzonych badań ustalono parametry procesu elektrochemicznego, umożliwiające wytwarzanie warstw kompozytowych, składających się z miedzi i dyspersyjnej fazy wolframu. Wytworzone warstwy kompozytowe Cu/W charakteryzują się zwartą budową, jednorodnym rozmieszczeniem cząstek fazy wolframowej w objętości materiału kompozytowego oraz dobrą adhezją warstwy do podłoża.

Badania wytrzymałościowe dowiodły, że próbki miedzi z naniesionymi warstwami Cu i Cu/W wykazują się mniejszą wartością wydłużenia na zerwanie w porównaniu do próbek bez warstw.

*Przedstawione wyniki są częścią badań realizowanych w granie Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (48/EURATOM/2005/7) i częściowo przez Wspólnotę Europejską w ramach programu Technologicznego UT3 Asocjacji EURATOM - IPPLM.*

## LITERATURA

- [1] Joensson M., Kieback B., W-Cu Gradient Materials - Processing, Properties and Application Possibilities, 15<sup>th</sup> International Seminar, Plansee Holding AG, Reutte 2001, 1.
- [2] Jedamzik R., Neubrand A., Rodel J., Electrochemical Processing and Characterisation of Graded Tungsten/Copper Composites, Proceedings of the 14<sup>th</sup> International Plansee Seminar, Plansee AG, Reutte 1997, 1, 1-11.
- [3] Moon I., Sung-Soo R., Kim J., Sintering behaviour of mechanical alloyed W-Cu composite powder, Proceedings of the 14<sup>th</sup> International Plansee Seminar, Plansee AG, Reutte 1997, 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.
- [6] Trzaska M., Lisowski W., Composites layers Cu+W produced electrochemically, Kompozyty (Composites) 2005, 5, 2, 81-84.