

CERAMIKA POCHODZENIA WULKANICZNEGO W SPIEKANYCH KOMPOZYTACH METALOWYCH – BADANIA MIKROSTRUKTURY

VOLCANIC CERAMICS IN SINTERED METAL MATRIX COMPOSITES – MICROSTRUCTURE RESEARCH

Michał Łach

Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki
Wydział Mechaniczny
Instytut Inżynierii Materiałowej
Al. Jana Pawła II 37
31-864 Kraków
e-mail: michallach85@o2.pl

Abstract: This paper describes metal matrix composites reinforced with particles and with dispersion, and presents the most important materials used as a reinforcement of the metal matrix. A new material, called volcanic tuff, that could be used as a strengthening of metal composites has been characterized. The methods of producing metal matrix composites, reinforced of volcanic tuff have been presented. The matrix was made of such materials like copper, iron and stainless steel 316L. The paper presents the microstructure of sintered metal composites with varying degrees of tuff participation. The volume of tuff composites was 5, 15 and 30%. The results of X-ray microanalysis of connections of tuff particles with matrix have also been shown. The results have shown that a suitable tuff processing method and inserting it in an optimal amount results in improvement of some properties of the material such as, softening temperature or porosity. This is shown in the example of copper and tuff composites. Tuff is a material that could be used for reinforcement of metal composites. It has been shown A very good connection of metal matrix and tuff particles has been shown. At the border tuff - metal matrix there were no discontinuities. By using powder metallurgy technology, it is possible to obtain a uniform distribution of ceramic particles in the metal.

Keywords: metal matrix composites, particles strengthening, volcanic tuff.

Wprowadzenie

W dzisiejszych czasach obserwuje się niezwykle dynamiczny postęp techniki, który wyznacza nowe kierunki rozwoju materiałów. Stwarza to konieczność poszukiwania nowych materiałów lub modyfikowania już istniejących. Powstaje coraz więcej kompozytów będących połączeniem np. dwóch materiałów inżynierskich w monolityczną całość, dzięki czemu uzyskujemy inne właściwości od właściwych dla każdego z materiałów składowych. Stwarza to często nieoczekiwane możliwości kształtowania właściwości produktów [1]. Bardzo ciekawą grupą kompozytów znajdującą coraz szersze zastosowania są kompozyty na osnowie metali. Badania takich kompozytów rozpoczęły się na przełomie lat 60 i 70 XX wieku. Pracowano

wówczas nad stopami aluminium wzmocnionymi ciągłymi włóknami boru i włóknami węglowymi oraz nad stopami niklu, które wzmocniane były drutami wolframowymi. Zainteresowanie ze strony przemysłu motoryzacyjnego spowodowało istotny wzrost prac nad kompozytami o osnowie metalowej [2]. Typowe rodzaje zbrojeń stosowane w kompozytach metalowych przedstawiono w tabeli 1.

Generalnie kompozyty konstrukcyjne możemy podzielić ze względu na kształt i wymiary komponentu na [4]: a) kompozyty zbrojone włóknem: ciągłym, krótkim (ciętym), wyrobami z włókien (tkaniny, maty); b) kompozyty umocnione cząstkami; c) kompozyty umocnione dyspersyjnie.

Tabela 1. Typowe rodzaje zbrojeń stosowane w kompozytach metalowych [3].

Rodzaj	Stosunek l/d	Średnica (μm)	Przykłady
Cząstki	~ 1-4	1-25	SiC, Al ₂ O ₃ , WC, TiC, BN, B ₄ C
Krótkie włókna lub whiskersy	~ 10-1,000	0,1-25	SiC, Al ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ +SiO ₂ , C
Długie włókna	> 1,000	3-150	SiC, Al ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ +SiO ₂ , C, B, W, NbTi, Nb ₃ Sn

Duże znaczenie, jeżeli chodzi o kompozyty na osnowie metali, odgrywają kompozyty zbrojone cząstkami i dyspersyjnie. Dla efektywnego umocnienia w wysokiej temperaturze, cząstki umacniające muszą spełniać szereg wymagań [5]: rozmiary, udział objętościowy i rozmieszczenie powinny hamować ruch dyslokacji; bardzo mała rozpuszczalność w osnowie przy oddziaływaniu podwyższonej temperatury; duża twardość; trwałe połączenie z osnową. Wykaz cząstek, związków ceramicznych, stosowanych jako zbrojenie metali przedstawiono w tabeli 2.

Przy wytwarzaniu materiałów kompozytowych należy pamiętać o pojawiających się problemach

związanych z uzyskaniem mocnego połączenia ze sobą komponentów tworzących kompozyt. Najważniejsze czynniki wpływające na jakość połączenia składników to: zwilżalność powierzchni fazy zbrojącej przez osnowę, stan fizyczny i skład chemiczny warstwy powierzchniowej na granicy rozdziału faz, podobieństwo współczynnika rozszerzalności liniowej spiekanych materiałów. Dla uzyskania dobrego połączenia pomiędzy składnikami w metalowych materiałach kompozytowych konieczne jest zapewnienie kąta zwilżalności nie większego niż 108°. Wytrzymałość połączenia metal-ceramika przy kątach poniżej tej wartości utrzymuje się na stałym poziomie [6].

Tabela 2. Wykaz cząstek, związków ceramicznych używanych jako zbrojenie metali [7].

Metal bazowy	Węglik	Azotki	Borki	Tlenki
Bor	B ₄ C	BN	-	-
Tantal	TaC	-	-	-
Cyrkon	ZrC	ZrN	ZrB ₂	ZrO ₂
Hafn	HfC	HfN	-	HfO ₂
Aluminium	-	AlN	-	Al ₂ O ₃
Krzem	SiC	Si ₃ N ₄	-	-
Tytan	TiC	TiN	TiB ₂	-
Chrom	CrC	CrN	CrB	Cr ₂ O ₃
Molibden	Mo ₂ C, MoC	Mo ₂ N, MoN	Mo ₂ B, MB	-
Wolfram	W ₂ C, WC	W ₂ N, WN	W ₂ B, WB	-
Tor	-	-	-	ThO ₂

Duże możliwości kształtowania kompozytów metalowych o założonych właściwościach daje nam technologia metalurgii proszków [8, 9]. Zastosowanie tej technologii pozwala na wyeliminowanie problemów występujących w technice odlewniczej, które związane są ze słabą zwilżalnością cząstek ceramicznych przez ciekły metal [10]. Materiałem mogącym posłużyć jako umocnienie metalowej osnowy jest tuf wulkaniczny [11, 12, 13, 14].

Cel i zakres pracy

Celem pracy było wytworzenie technologią metalurgii proszków kompozytów o osnowie metalowej, w których jako umocnienie zastosowano ceramikę pochodzenia wulkanicznego.

Jako cząstek umacniających użyto zmielonego tufu filipowickiego o różnym udziale objętościowym – 5, 15 i 30 % obj. Zaprezentowano parametry wytwarzania takich kompozytów oraz przedstawiono ich mikrostruktury. Przeprowadzono również badania przelomów takich kompozytów. Celem pracy była także ocena jakości połączeń tufu z osnową oraz wpływ cząstek tufu na wybrane właściwości kompozytów.

Materiał do badań i metodyka

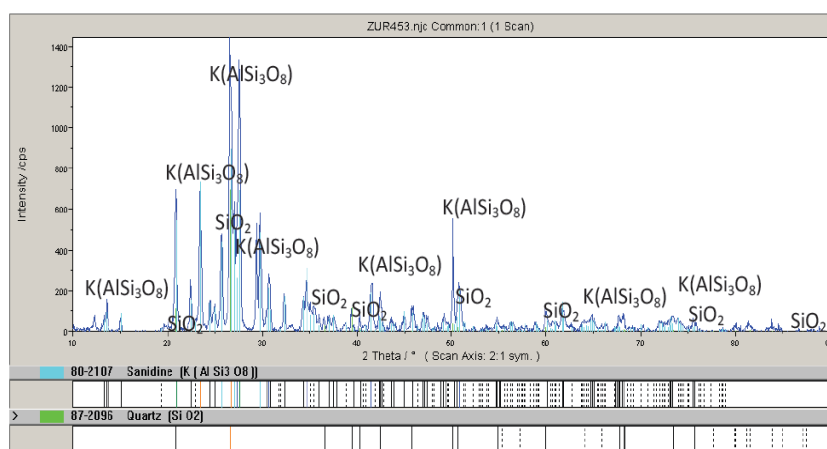
Do badań użyto tufu wulkanicznego z rejonu Krzeszowic jako zbrojenia metalowej osnowy na bazie: miedzi, stali 316L oraz żelaza. Tufy filipowickie to tufy i tufity porfirowe występujące pomiędzy Karniowcami a Filipowicami

oraz w Myślachowicach. Posiadają strukturę porfirową z fenokryształami skalenia. Ich barwa jest czerwono-różowawa, często z białymi plamami wtórnego kalcytu lub zielonymi smugami chlorytu. Tufy filipowickie są utworami czerwonego spągowca (ok. 290 mln lat) [15].

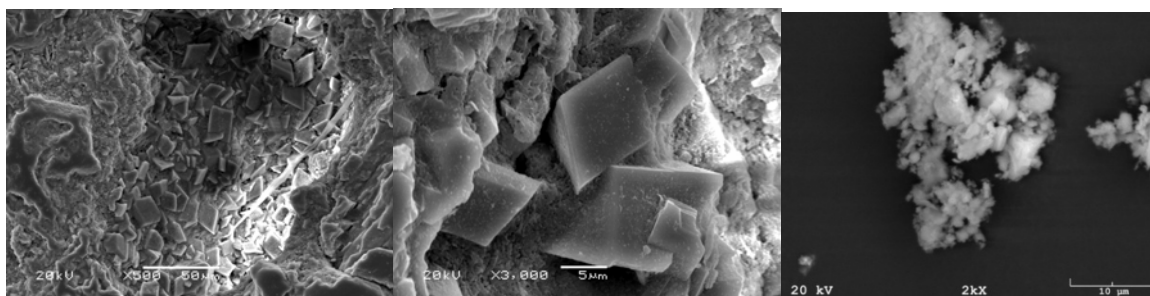
Morfologię skały tufu wulkanicznego przedstawiono na rysunku 2. Analiza XRD wykazała, że wszystkie główne piki na dyfraktogramie (rys. 1) pochodzą od fazy $KAlSi_3O_8$ oraz SiO_2 .

Tabela 3. Zawartość tlenków w tufie filipowickim użytym do badań (%wag.).

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO
56,04	16,73	5,38	5,39
K ₂ O	MgO	TiO ₂	Na ₂ O
9,16	0,60	0,85	0,39



Rys. 1. Dyfraktogram tufu filipowickiego [16].



Rys. 2. Morfologia tufu filipowickiego – widoczne kryształy Sanidynu. Tuf w postaci zmielonej.

Morfologię skały tufu wulkanicznego przedstawiono na rysunku 2. Analiza XRD wykazała, że wszystkie główne piki na dyfraktogramie (rys. 1) pochodzą od fazy $KAlSi_3O_8$ oraz SiO_2 .

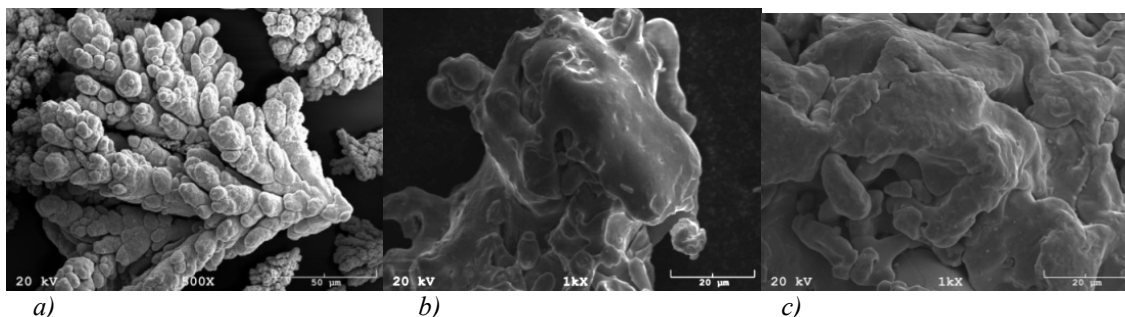
Tuf wulkaniczny w postaci skały został zmielony i wyprażony w temp. 850°C przez 4 h po czym chłodzony był wraz z piecem. Prażenie miało na celu pozbycie się pozostałości materiałów organicznych oraz wilgoci. Do badań odseparowano w wyniku analizy sitowej

cząstki tufu o wielkości poniżej 40 μm. Skład i oznaczenia próbek do badań przedstawiono w tabeli 4.

Morfologię zastosowanych proszków metalicznych przedstawiono na rysunku 3. Widoczny jest odmienny kształt dla różnych rodzajów proszków. Najbardziej rozwiniętą powierzchnię posiada proszek miedzi. Jego morfologia jest charakterystyczna dla proszków otrzymywanych elektrolitycznie.

Tabela 4. Oznaczenia próbek do badań w zależności od zawartości tufu i rodzaju osnowy.

Rodzaj osnowy	Udział tufu wulkanicznego		
	5%	15%	30%
Miedź	5.Cu	15.Cu	30.Cu
Stal 316L	5.316	15.316	30.316
Żelazo	5.Fe	15.Fe	30.Fe



Rys. 3. Morfologia proszków metali użytych do badań: a) proszek miedzi elektrolitycznej; b) proszek stali 316L; c) proszek żelaza.

Odpowiednie ilości sproszkowanego tufu zmieszano kolejno z proszkami poszczególnych metali w mieszalniku laboratoryjnym w czasie 1 h, następnie z powstałych mieszanek wykonano próbki walcowe 20x5 mm przeznaczone do badań mikrostruktury. Proces prasowania próbek zrealizowano metodą jednostronnego prasowania przy ciśnieniu 200 MPa i 600 MPa. Spiekanie przeprowadzono w rurowym piecu sylitowym: w temperaturach 900°C, 1150°C oraz 1240°C. Czas spiekania wynosił 60 min., szybkość nagrzewania i chłodzenia 10°C/min.

Parametry procesów wytwarzania spiekanych kompozytów z tufem wulkanicznym przedstawiono w tabeli 5.

Badania strukturalne spieków zostały wykonane na skaningowych mikroskopach elektronowych firmy JEOL JSM 5510LV oraz JSM 820. 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 nietrawionym.

Tabela 5. Parametry procesu wytwarzania spiekanych kompozytów z tufem wulkanicznym.

Osnowa kompozytów	Ciśnienie prasowania	Temperatura spiekania	Czas izotermicznego spiekania	Atmosfera spiekania
Miedź	200 MPa	900 °C	1 h	Azot
Żelazo	600 MPa	1150 °C	1 h	Azot
Stal 316L	600 MPa	1240 °C	1 h	Wodór

Wyniki badań

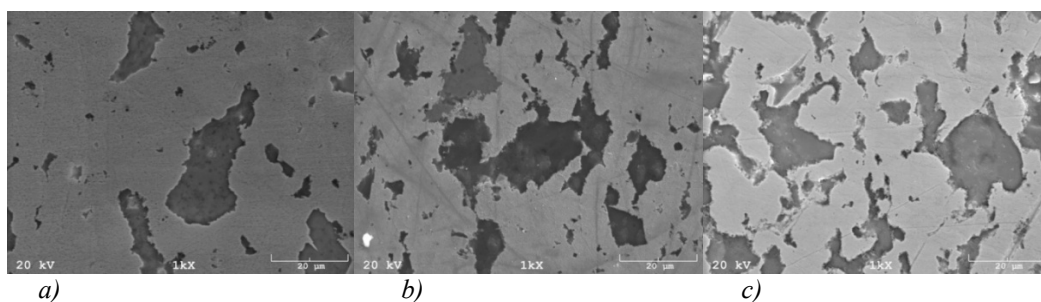
Mikrostruktury spiekanych kompozytów na osnowie metali z tufem wulkanicznym przedstawiono na rys. 4-6. Zaprezentowano mikrostruktury z różnym udziałem tufu wulkanicznego. W wyniku obserwacji nie stwierdzono nieciągłości na granicy faz osnowa-cząstki ceramiczne. Uzyskano bardzo

dobre połączenie bez występowania pustek, widoczne są na mikrofotografiach jedynie pory występujące w spiekanych metalach. W przypadku kompozytów na osnowie żelaza zaobserwowano znacznie większą porowatość niż w przypadku kompozytów na osnowie miedzi czy stali 316L.

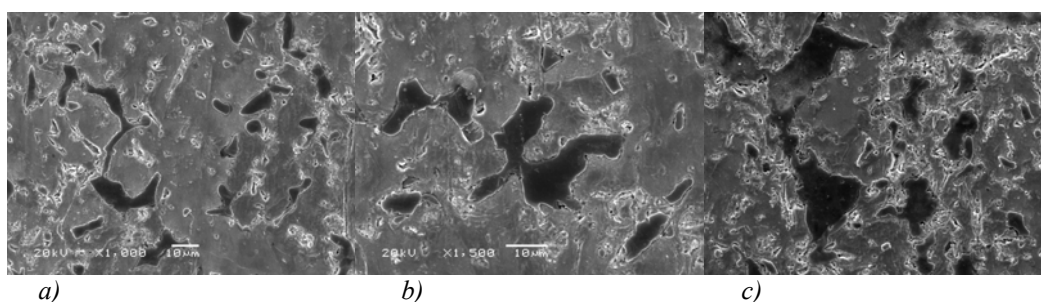
Na rys. 7 przedstawiono rozkład pierwiastków w mikroobszarze dla kompozytu 30.Cu.

Widoczne jest równomierne rozmieszczenie cząstek tufu. Nie stwierdzono dyfuzji pierwiastków występujących w tufie do osnowy

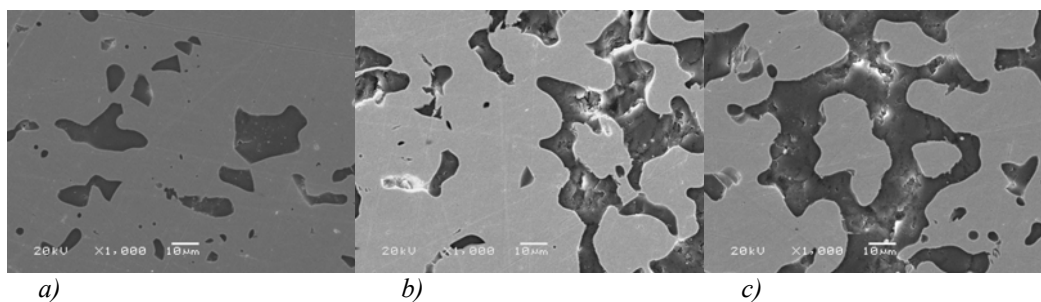
miedzianej. Jest to istotne ze względu na wymaganą czystość miedzi (osnowy) i jej przewodność elektryczną.



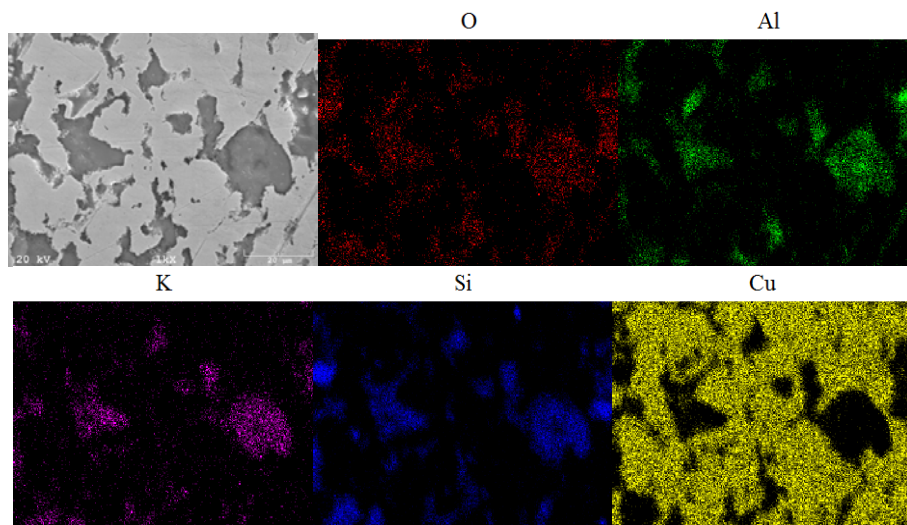
Rys. 4. Mikrostruktura kompozytu miedzi z dodatkiem tufu wulkanicznego: a) 5.Cu; b) 15.Cu; c) 30.Cu.



Rys. 5. Mikrostruktura kompozytu żelaza z dodatkiem tufu wulkanicznego: a) 5.Fe; b) 15.Fe; c) 30.Fe.



Rys. 6. Mikrostruktura kompozytu 316L z dodatkiem tufu wulkanicznego: a)5.316; b) 15.316; c) 30.316



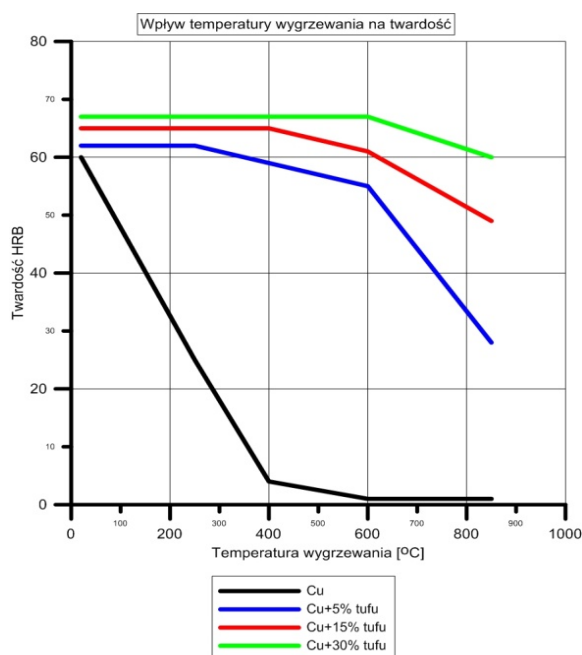
Rys. 7. Mapy rozkładu pierwiastków w mikroobszarach dla kompozytu miedzi30.Cu.

Na rys. 8 i 9 przedstawiono wyniki badania temperatury mięknięcia i porowatości kompozytów miedzi z tufem. Najniższą porowatość wynoszącą około 3% uzyskano dla kompozytu miedzi z 15% dodatkiem tufu. Wyniki badania porowatości całkowitej pozwalają na stwierdzenie, że wprowadzenie cząstek wulkanicznego tufu wpływa na obniżenie porowatości kompozytów.

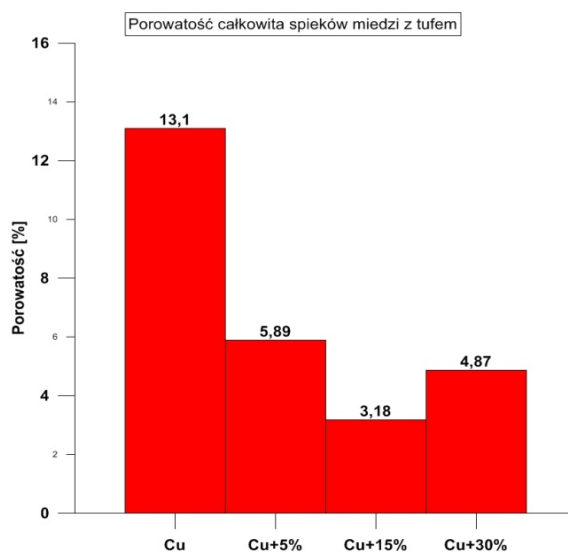
Przeprowadzone badania wpływu dodatku tufu na twardość kompozytów po ekspozycji w podwyższonych temperaturach wykazały, że dodatek tufu znacząco wpływa na tzw. tempera-

turę mięknięcia. Ma to istotne znaczenie ze względu na możliwości zastosowań takiego materiału na elektrody do zgrzewania oporowego.

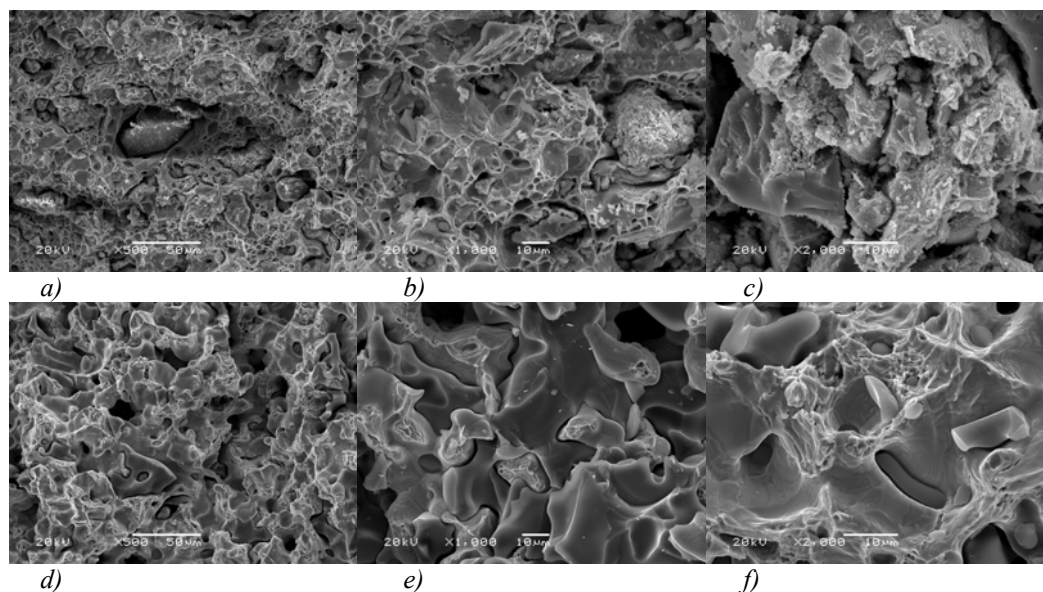
Na rys. 10 przedstawiono morfologię przełomów kompozytów na osnowie miedzi 30.Cu oraz na osnowie stali 316L 5.316. W obu przypadkach widoczne jest bardzo dobre połączenie cząstek ceramicznych z osnową metaliczną. Cząstki tufu są wyraźnie widoczne na przełomach w postaci nieregularnych wydzielen. Charakter przełomów jest mieszany, częściowo krystaliczny, częściowo ciągliwy.



Rys. 8. Wpływ temperatury wygrzewania na twardość kompozytów miedzi z różnym udziałem tufu kompozytów miedzi z tufem wulkanicznym.



Rys. 9. Porowatość całkowita spiekanych z różnym udziałem tufu kompozytów miedzi z tufem wulkanicznym.



Rys. 10. Morfologia przełamów kompozytów z tufem: a), b), c) - kompozyt miedzi - 30.Cu; d), e), f) - kompozyt stali 316L - 5.316L.

Podsumowanie

Na podstawie dostępnej literatury oraz przeprowadzonych badań własnych sformułowano następujące wnioski:

- Sproszkowany tuf wulkaniczny wprowadzany do metalicznej osnowy wpływa na poprawę twardości i zmniejszenie porowatości kompozytu, w związku z tym może być wykorzystywany jako materiał umacniający.
- Rozkład wprowadzonych cząstek jest równomierny, a jakość ich połączenia z osnową zadowalająca.
- W wyniku badań mikrostrukturalnych nie stwierdzono występowania nieciągłości na granicy faz osnowa-cząstki ceramiczne.

- Bardzo dobre możliwości kształtowania tego typu materiałów umożliwia technologia metalurgii proszków.

- Największe możliwości aplikacyjne posiadają kompozyty miedzi z tufem. Mogą one być z powodzeniem wykorzystane na elektrody do zgrzewania oporowego.

- Kompozyty na osnowie miedzi z dodatkiem tufu charakteryzują się wysoką temperaturą mięknięcia. Mogą one pracować nawet w temperaturach przekraczających 600°C w porównaniu do spieku czystej miedzi, która traci właściwości wytrzymałościowe już przy temperaturach około 150-200°C.

Literatura

1. Dobrzański, L.A., Podstawy nauki o materiałach i materiałoznawstwo, WNT, Warszawa, 2002.
2. Kaczorowski, M., Krzyńska, A., Konstrukcyjne materiały metalowe, ceramiczne i kompozytowe, OWPW, Warszawa, 2008.
3. Chawła, K.K., Composite Materials Science and Engineering, Springer, New York, 2012.
4. Boczkowska, A., Kapuściński, J., Lindemann, Z., Witemberg-Perzyk, D., Wojciechowski, S., Kompozyty, Wyd. Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2000.
5. Nowacki, J., Spiekane metale i kompozyty z osnową metaliczną, WNT, Warszawa, 2005.
6. Patejuk, A., Wpływ powłoki niklowej na właściwości kompozytu typu Al-Al₂O₃, *Przegląd Mechaniczny*, Rok LXIV, Zeszyt 3/2005, s. 36-40.
7. Kainer, K.U., Metal Matrix Composites. Custom-made Materials for Automotive and Aerospace Engineering, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.

8. Angelo, P.C., Subramanian, R., Powder Metallurgy. Science, Technology and Applications, PHI Learning Private Limited, New Delhi, 2009.
9. Klar, E.; ASM Handbook Vol. 7: Powder Metallurgy; American Society for Metals, 1984, *Metalurgija*, 54 (2015) 1, pp. 143-146.
10. Ciaś, A., Frydrych, H., Pieczonka, T., Zarys metalurgii proszków, Wyd. Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa, 1992.
11. Łach, M., Structure of metal matrix composites with an addition of tuff, *Archives of Foundry Engineering*, Vol 10, Special Issue 3/2010, pp. 135-140.
12. Mikuła, J., Łach, M., Kompozyt miedź-tuf wulkaniczny. Wytwarzanie, własności i zastosowania, *Czasopismo Techniczne*, 3-M/2011, zeszyt 5/108, s. 53-60.
13. Mikuła, J., Łach, M., Potencjalne zastosowania glinokrzemianów pochodzenia wulkanicznego, *Czasopismo Techniczne*, 8-M/2012, s. 109-122.
14. Mikuła, J., Łach, M., Kowalski, J.S., Copper Matrix Composites Reinforced with Volcanic Tuff,
15. Głogowska, M., Walory edukacyjne odsłoneń geologicznych i obiektów górniczych w okolicy Trzebini. Rozprawa doktorska, AGH, Kraków, 2007.
16. Hebdowska-Krupa, M., Wpływ tufu wulkanicznego na własności powłok antykorozyjnych stali; Rozprawa Doktorska, Politechnika Krakowska, Kraków, 2013.