

Jan KOWALCZYK

INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH

ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

Jacek SENKARA

POLITECHNIKA WARSZAWSKA, ZAKŁAD SPAWALNICTWA

ul. Narbutta 85, 02-524 Warszawa

O możliwościach kształtowania struktury fazy trudnotopliwej kompozytowych materiałów stykowych*

WSTĘP

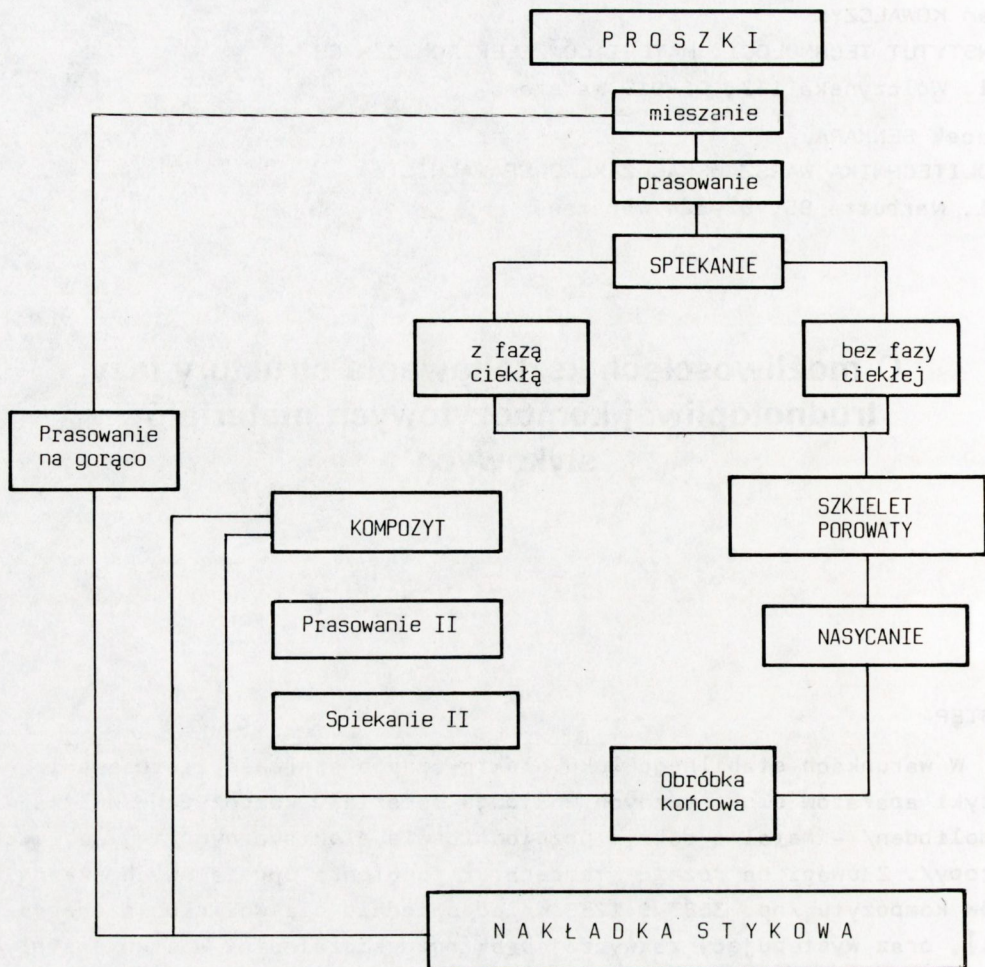
W warunkach stabilnego łuku elektrycznego szerokie zastosowanie na styki aparatów elektrycznych znajdują materiały kompozytowe wolfram /molibden/ - metal o dobrym przewodnictwie elektrycznym /Ag, Cu i ich stopy/. Z uwagi na różnicę temperatur topnienia podstawowych składników kompozytu /np. 3683 i 1233 K/ odpowiednio dla wolframu i srebra [1], oraz występujący zazwyczaj brak rozpuszczalności w stanie stałym i ciekłym [2], materiały te otrzymywane są metodami metalurgii proszków. Na rys. 1 przedstawiono podstawowe warianty technologiczne stosowane w praktyce przemysłowej.

Materiały kompozytowe otrzymane poprzez bezpośrednie spiekanie składników w fazie stałej mają znacznie gorsze własności stykowe od pozostałych.

Z kolei materiały stykowe spiekane na gorąco, mimo wysokiej jakości, stosowane są rzadko z uwagi na wysoki koszt wytwarzania.

Z tych względów prezentowana praca dotyczy wariantów spiekania z fazą ciekłą, oraz wytwarzania porowatego szkieletu i nasycania, jako najbardziej rozpowszechnionych.

*/Referat był wygłoszony w maju 1989 r. na Międzynarodowej Konferencji IC-ECMC w Beijingu /ChRL/.



Rys. 1. Schemat blokowy wytwarzania materiałów stykowych typu W-Cu metodami metalurgii proszków

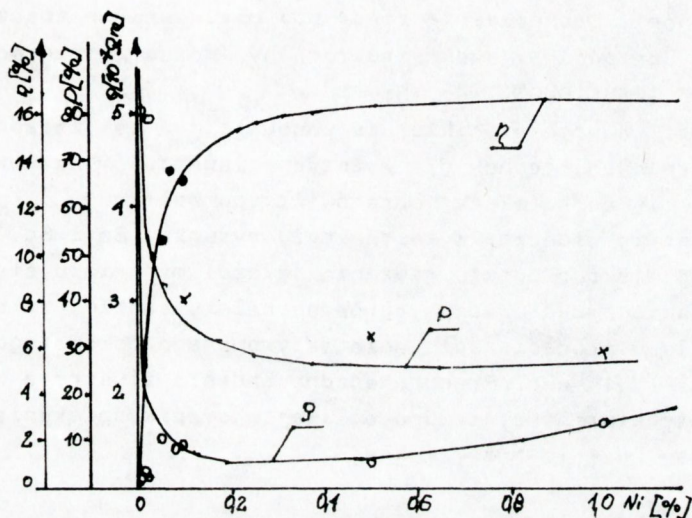
Decydującym czynnikiem jakości materiału stykowego jest struktura fazy trudnotopliwej. Strukturę tę można kształtować w każdym etapie technologicznym, ale zasadniczy wpływ mają spiekanie i nasycanie. Procesy te wyróżniono na schemacie z rys. 1. Niniejsza praca jest poświęcona możliwości sterowania strukturą w wymienionych wyżej etapach w odniesieniu do materiałów na bazie wolframu, a jej wyniki znalazły zastosowanie w produkcji materiałów stykowych w Centrum Naukowo-Produkcyjnym Materiałów Elektronicznych w Warszawie.

SPIEKANIE POROWATEGO SZKIELETU WOLFRAMOWEGO

Dla obniżenia temperatury spiekania wolframu stosuje się często tzw. spiekanie chemicznie aktywowane niewielkimi dodatkami metali gru-

py VIII a układu okresowego, a zwłaszcza niklu. Metodę tę wdrożono do otrzymywania porowatych szkieletów wolframowych i molibdenowych, przeznaczonych do wytwarzania kompozytowych materiałów stykowych [3-5].

W celu wyjaśnienia wpływu ilości aktywatora spiekania na strukturę porowatego wolframu, wykonano zestaw próbek o różnych zawartościach niklu, w przedziale 0 - 1% wag, według technologii uprzednio opisanej [3]. Proszek wolframu o średniej wielkości ziarna $2 \mu\text{m}$ mieszano ze środkiem porotwórczym i prasowano na cylindryczne próbki o średnicy 18 i wysokości 3 mm. Próbki spiekano w temperaturze 1473K w atmosferze suchego i czystego wodoru /ca 2 ppmO_2 , punkt rosy 208 K/.



Rys. 2. Porowatość całkowita, skurcz i przewodność elektryczna porowatych szkieletów wolframowych w funkcji ilości aktywatora spiekania

Na rysunku przedstawiono wyniki badań porowatości całkowitej, skurczu objętościowego i rezystywności spieczonych próbek w funkcji ilości dodawanego niklu. Każdy punkt pomiarowy reprezentuje średnią arytmetyczną z 6 próbek.

Widoczne jest, iż już nieznaczne dodatki niklu silnie aktywują proces spiekania, co przejawia się raptownym wzrostem skurczu i spadkiem porowatości w zakresie 0,025 - 0,05% wag. Ni. Dalszy wzrost stężenia aktywatora spiekania powoduje już znacznie łagodniejszą zmianę obu parametrów, które powyżej ca 0,3% wag. Ni pozostają praktycznie stałe.

Przebieg rezystywności próbek w funkcji zawartości aktywatora koreluje z uprzednio omówionymi zależnościami. Wraz ze wzrostem ilości niklu, a więc większym stopniem spieczenia i zmniejszeniem porowatości, rezystywność maleje gwałtownie do wartości ok. 10^{-7} m , a następnie utrzymuje się na niezmiennym poziomie. Wzrost zawartości Ni powyżej

0,5% wag. powoduje jej niewielkie pogorszenie, związane niewątpliwie ze strefą dyfuzji lub utworzeniem się faz międzymetalicznych W-Ni w rejonie granic ziarn.

Wpływ niklu na strukturę porowatych próbek wolframowych ilustruje rysunek 3, przedstawiający przełomy przy powiększeniach 1500 i 10000 razy.

Na wszystkich zdjęciach widoczna jest struktura porowata, o równomiernych, połączonych porach. W próbce bez niklu ziarna wolframu są spieczone bardzo słabo, natomiast z dodatkiem aktywatora stopień spieczenia jest wyraźnie lepszy, czego przejawem są szyjki utworzone pomiędzy ziarnami. Jednocześnie zawartość niklu wpływa znacząco na rozrost ziarn. Szczególny "skok strukturalny" można zaobserwować pomiędzy próbkami z 0,025 i 0,05% wag. Ni.

Dalszy wzrost zawartości niklu nie powoduje już tak zasadniczych różnic strukturalnych, jednak dla wyższych zawartości aktywatora zaczyna pojawiać się coraz więcej obrazów litego wolframu. Wyraźnie jest to widoczne w zestawieniu rysunków 3c i 3d. Jest to niekorzystne zjawisko z punktu widzenia jakości materiału stykowego.

Na podstawie przeprowadzonych badań należy sądzić, iż optymalna zawartość niklu w procesie spiekania aktywowanego porowatego wolframu wynosi 0,05 - 0,1% wag. Przeprowadzone badania ilustrują możliwości wpływu na strukturę fazy trudnotopliwej w etapie spiekania porowatego szkieletu bez udziału fazy ciekłej.

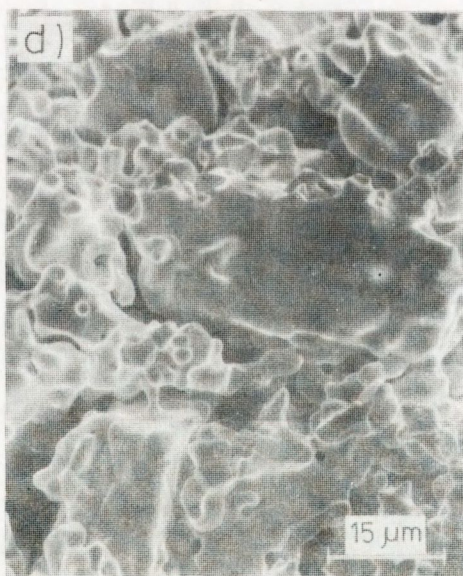
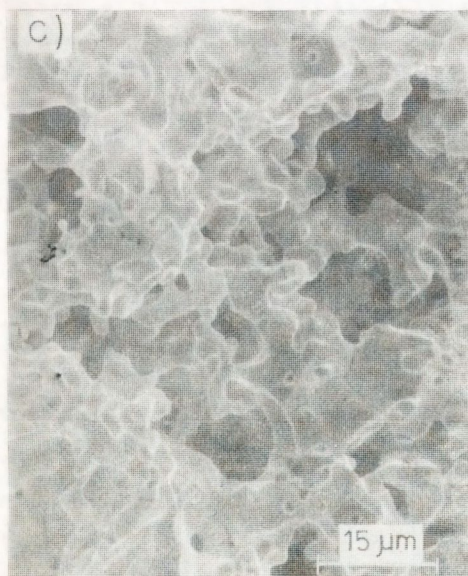
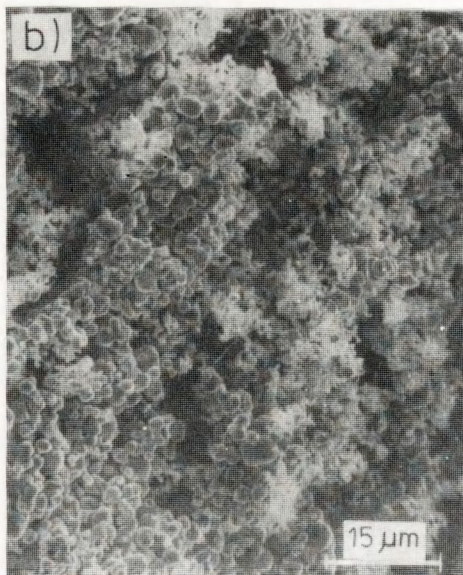
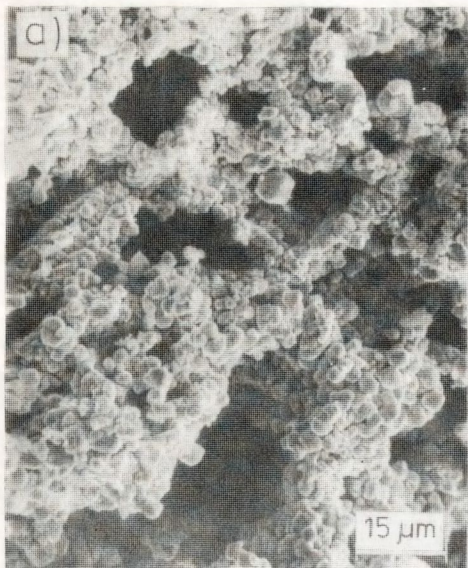
NASYCENIE

Strukturę fazy trudnotopliwej w materiałach stykowych można również kształtować podczas operacji nasycania porowatych szkieletów ciekłych srebrem, miedzią lub ich stopami.

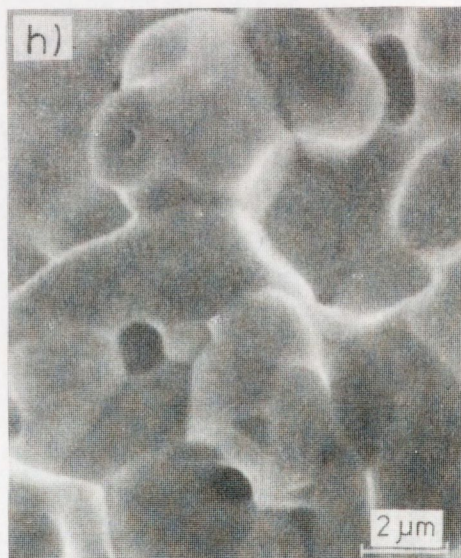
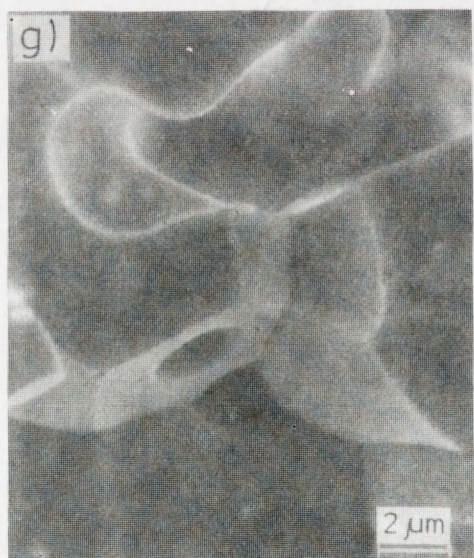
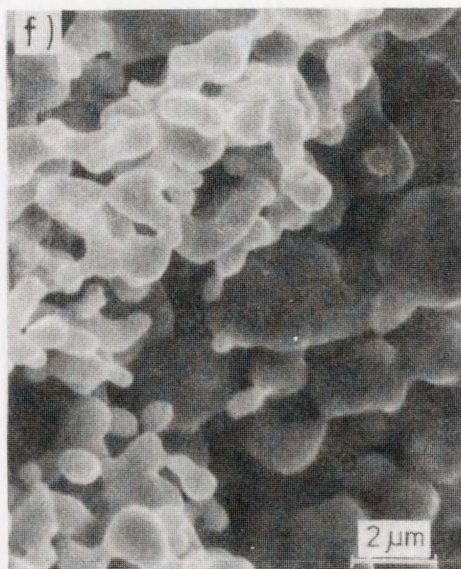
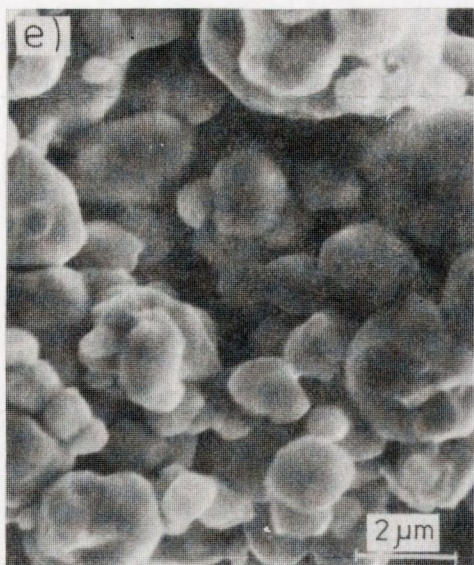
Srebra i miedź nie tworzą z wolframem roztworów zarówno w stanie stałym jak i ciekłym [2]. Są to układy termodynamiczne równowagowe, dla których na skutek braku różnicy potencjałów chemicznych składników w obu fazach nie zachodzi dyfuzja ani utworzenie nowych faz międzymetalicznych. Na rys. 4 przedstawiono rozkłady powietrzchniowe wolframu, miedzi i niklu w próbce materiału stykowego otrzymanego poprzez nasycenie ciekłą miedzią porowatego szkieletu wolframowego.

Pory szkieletu zostały całkowicie wypełnione miedzią, bez naruszenia struktury fazy trudnotopliwej. Nikiel, który był aktywatorem spiekania wolframu, jest równomiernie rozłożony w osnowie.

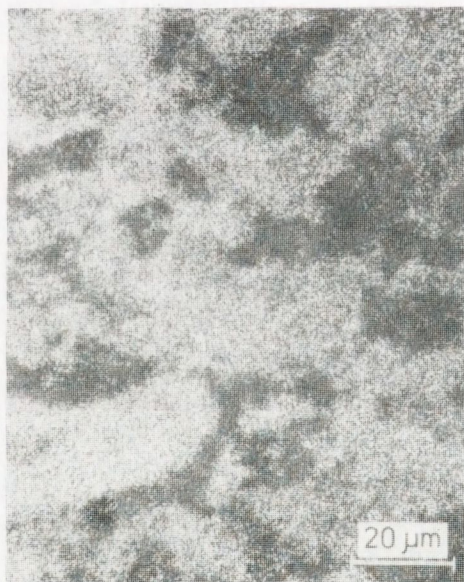
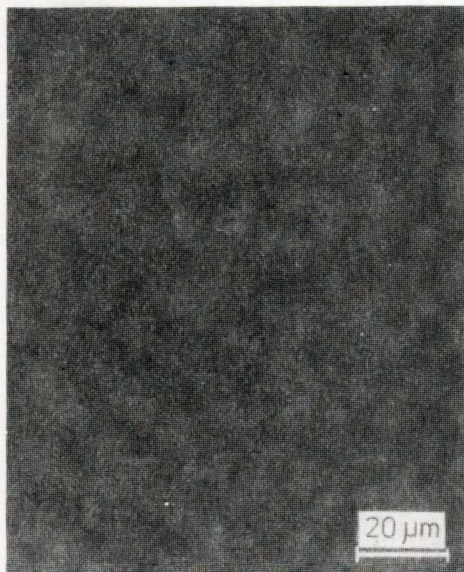
Warunkiem zmiany struktury fazy trudnotopliwej jest przekształcenie układu w termodynamicznie nierównowagowy, poprzez dodatek do srebra czy miedzi metalu o powinowactwie chemicznym do wolframu. Porowate próbki wolframowe nasycano stopami miedzi z metalami tworzącymi fazy międzymetaliczne z wolframem: borem /CuB.../, krzemem /CuSi/ i anty-



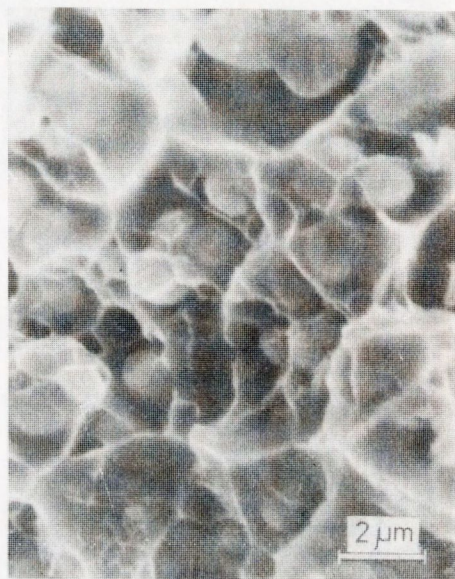
Rys. 3. Struktura spiekanych próbek wolframowych: a, e - bez dodatku Ni, b, f, - 0,025% wag. Ni, c, g - 0,05% wag. Ni, d, h - 1% wag. Ni



Rys. 3. Struktura spiekanych próbek wolframowych: a, e - bez dodatku Ni, b, f, - 0,025% wag. Ni, c, g - 0,05% wag. Ni, d, h - 1% wag. Ni



Rys. 4. Rozkład powierzchniowy składników kompozytu po nasyceniu szkieletu czystą miedzią



Rys. 6. Przełom szkieletu wolframowego nasyconego stopem CuSi₂

monem /CuSb_{5,5}/ . Stopy te otrzymano uprzednio w indukcyjnym piecu próżniowym. Nasytanie przeprowadzono metodą kapilarną w atmosferze wodorowej o parametrach jak dla spiekania w temp. 1473 K w czasie 0,5 h.

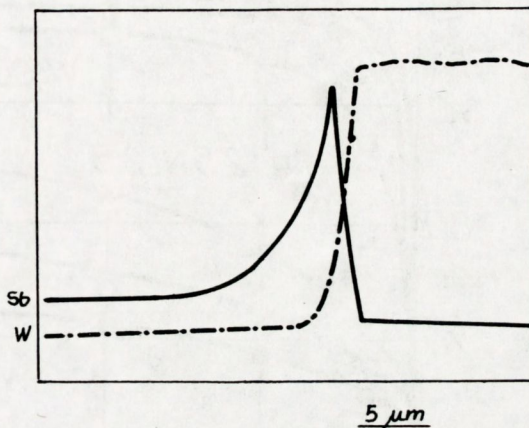
W odróżnieniu od boru i krzemu, układ równowagi fazowej Sb-W nie jest znany [2], natomiast pomiędzy tymi pierwiastkami zachodzi prawdopodobnie słabe oddziaływanie typu chemicznego [6]. Należy w tym miejscu zaznaczyć, iż materiały stykowe W-CuSb znajdują ważne zastosowanie w stycznikach próżniowych.

Liniiowy rozkład antymonu prostopadle do granicy międzyfazowej W-CuSb przedstawiono na rys. 5. Widoczny jest wyraźny wzrost stężenia w obszarze przygranicznym, od strony roztworu.

Zmianę struktury potwierdzają także pośrednio przeprowadzone wcześniej badania dyfuzji izotopu ¹²⁴Sb z ciekłego roztworu CuSb do wolframu [7].

W procesie nasycania szkielestu wolframowego stopami miedzi, tworzącymi z wolframem trudnotopliwe fazy: borki i krzemki, w obszarze granicy międzyfazowej obserwowano znaczny wzrost twardości /tab. 1/. Wyniki są obarczone błędem, wynikającym z niemożności "trafienia" w cienkie warstwy nowych faz, tym niemniej wyraźnie wskazują na ich utworzenie. Natomiast bezpośredni pomiar stężenia boru i krzemu na granicy z wolframem metodą mikroanalizy rentgenowskiej /analogicznie jak uprzednio dla antymonu/ nie powiodł się z uwagi na ekstremalnie trudną detekcję charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego pierwiastków o tak niewielkich liczbach atomowych w otoczeniu wolframu.

O zmianie struktury wolframu świadczy również charakter plastyczno-kkruche go przełomu próbek, co pokazano przykładowo na rys. 6.



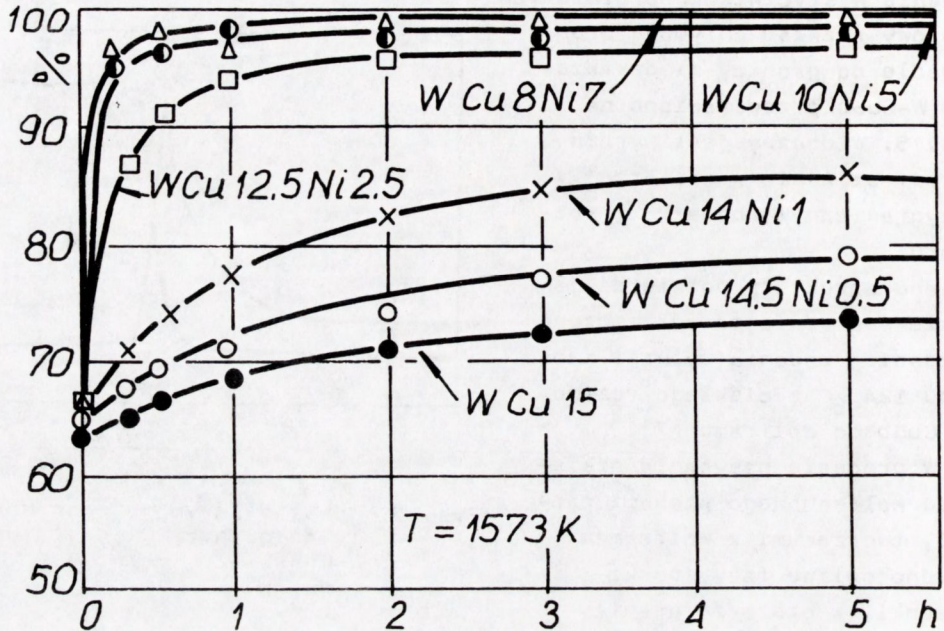
Rys. 5. Rozkład antymonu prostopadle do granicy międzyfazowej W-CuSb

Tabela 1. Średnia mikrowartość próbek

Próbka	Miejsce pomiaru	μHV_{10}
W-Cu	wnętrze fazy Cu wnętrze fazy W	215 594
W-CuB	granica międzyfazowa	735
W-CuSi	granica międzyfazowa	677

SPIEKANIE Z FAZĄ CIEKŁĄ

Badano kinetykę spiekania próbek W-Cu-Ni o zmiennej zawartości niklu w fazie ciekłej, przy czym skład chemiczny dobierano w ten sposób, aby ilość cieczy była jednakowa. Mieszanki proszków metali w odpowiednich proporcjach prasowano w pastylki o średnicy 15 i wysokości 7 mm, o gęstości względnej ca 65%. Temperatura spiekania wynosiła 1573 K, a atmosferą był czysty i suchy wodór o parametrach jak poprzednio.



Rys. 7. Gęstość względna próbek W-Cu-Ni w funkcji czasu spiekania z fazą ciekłą i stężenia aktywatora

Rys. 7 przedstawia uzyskaną zależność gęstości względnej próbek od czasu spiekania. Zarówno szybkość spiekania jak i końcowa gęstość zależą wyraźnie od stężenia niklu w fazie ciekłej. Jest to spowodowane zarówno wzrostem siły motorycznej etapu przegrupowania ziarn /w wyniku wzrostu energii powierzchniowej cieczy i polepszenia zwilżalności wolframu/, jak i procesu rozpuszczania-osadzania, który zachodził dzięki obecności niklu w spiekającym układzie. Dodatkowe badania metalograficzne ujawniły znaczny wzrost i sferoidyzację ziarn wolframu ze wzrostem zawartości niklu.

A więc podobnie jak dla czystego wolframu, dodatek niklu wpływa aktywująco na spiekanie w układzie W-Cu w obecności fazy ciekłej. Jednakże zarówno mechanizm procesu jak i ilościowy wpływ aktywatora jest odmienny. Należy jednak wziąć pod uwagę negatywny wpływ niklu rozpuszczonego w miedzi na rozmiar i charakter erozji styków. Niektóre aspekty tego problemu przedstawiono w jednej z wcześniejszych prac [8].

PODSUMOWANIE

W procesie wytwarzania materiałów stykowych na bazie wolframu istnieje możliwość sterowania strukturą i własnościami fazy trudnotopliwej w procesie spiekania porowatego szkieletu wolframowego, nasycania, oraz spiekania kompozytu W-Cu z udziałem fazy ciekłej.

Dodatek niklu do wolframu w ilości powyżej 0,025% wag. aktywuje spiekanie porowatego szkieletu, jednak optymalne stężenie aktywatora wynosi ca 0,1% wag.

Stopy miedzi z metalami o chemicznym powinowactwie do wolframu powodują zmiany strukturalne fazy trudnotopliwej w obszarze przygranicznym. Modyfikacja struktury występuje w przypadku dodatków boru, krzemu i antymonu.

Wprowadzenie dodatków niklu do układu W-Cu powoduje aktywację spiekania kompozytu w obecności fazy ciekłej. Niezbędne ilości aktywatora są jednak znacznie większe niż dla spiekania czystego wolframu.

LITERATURA

1. Metals Handbook vol 1., VII th Ed., ASM Metals Park, Ohio
2. Hausen M., Anderkok: "Constitution of Binary Alloys", Mc Graw Hill /1958/
Pearson R.P.: First Supplement, Mc Graw Hill /1969/
Shuuk F.A.: Second Supplement, Mc Graw Hill /1969/
3. Bziawa K., Senkara J.: Materiały Elektroniczne, 2 /1980/50
4. Bziawa K., Senkara J.: Science of Sintering 13 /1981/7
5. Bziawa K., i inni: Materiały Elektroniczne, 1 /1982/7
6. Senkara J., Włosiński W.K.: Journal of Materials Science 20 /1985/ 3597
7. Senkara J.: Prace ITME 10 /1983/
8. Senkara J.: Science of Sintering 19 /1987/ 133

