

Kornel BZIAWA, Dżumber CHANTADZE
INSTYTUT METALURGII GRUZIŃSKIEJ AKADEMII NAUK
ul. Pawłowa 15, 380040 Tbilisi

Jacek SENKARA
POLITECHNIKA WARSZAWSKA, INSTYTUT TECHNOLOGII BEZWIÓROWYCH
ul. Narbutta 85, 02-524 Warszawa

O możliwości otrzymywania porowatego wolframu metodą odparowywania miedzi i spiekania aktywowanego

1. WPROWADZENIE

Podstawową metodą wytwarzania materiałów metalicznych o wysokim stopniu porowatości jest zastosowanie dodatku środków porotwórczych do proszków metali. Podczas spiekania ulegają one rozkładowi i odparowaniu, sublimują lub usuwane są poprzez rozpuszczanie [1].

W jednej z prac [2] podjęto próbę adaptacji wspomnianej wyżej metody do otrzymania porowatego, spieczonego wolframu, który po nasyceniu ciekłymi stopami Ag lub Cu mógłby znaleźć zastosowanie jako materiał stykowy w łącznikach elektrycznych o dużej energii łuku. Jako składnika porotwórczego użyto proszku miedzi w miejsce typowych substancji porotwórczych: soli organicznych lub nieorganicznych. Wydaje się to obiecujące, gdyż eliminuje kłopoty związane z higroskopijnością większości tych substancji i uzyskaniu drobnych ziarn /co bezpośrednio wpływa na wielkość porów/, a także chemicznym oddziaływaniem z wolframem.

Jednakże w pierwszym etapie metody tej nie udało się zastosować w praktyce, z uwagi na niepowtarzalność wyników. W związku z tym wyłoniła się konieczność wyjaśnienia przyczyn takiego stanu rzeczy i to właśnie jest celem niniejszej pracy.

2. BADANIA WŁASNE

2.1. Materiały

Do badań stosowano proszek wolframu, otrzymywany poprzez redukcję trójtlenku wolframu wodorem, oraz elektrolityczne proszki miedzi i niklu. Jak ustalono wcześniej, wielkość ziarn proszku miedzi ma zasad-

niczy wpływ na wielkość porów i z tego względu zastosowano dodatkowy proces sedymentacji w wodzie destylowanej dla oddzielenia większych frakcji. Krótką charakterystykę proszków podano w tab. 1.

Tabela 1. Podstawowa charakterystyka stosowanych proszków metali

Proszek	Frakcja [μm]	Zawartość głównego składnika [% wag.]	Metoda otrzymywania
W	2 <	min. 99,95	redukcja
Ni	3 <	min. 99,99	elektroliza
Cu	10 <	min. 99,97	elektroliza

Proszki metali mieszano w odpowiednich proporcjach w mieszalniku laboratoryjnym. Do badań stosowano dwa warianty składu chemicznego: W - 30% wag. Cu - 1% wag. Ni, oraz W - 16% wag. Cu - 1% wag. Ni. Mieszanki prasowano na pastylki o średnicy 25 i wysokości 3 mm. Gęstość wszystkich wyprasek była zbliżona i wynosiła ok. 60% gęstości teoretycznej.

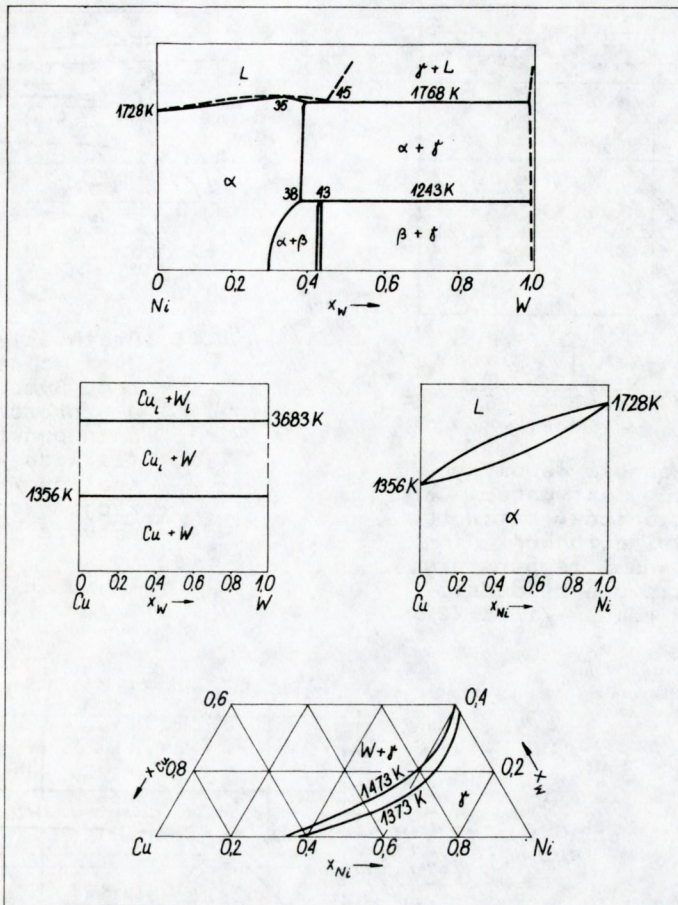
2.2. Spiekanie wstępne

Wypraski poddano operacji spiekania wstępnego w atmosferze suchego wodoru /punkt rosy 208 K/, w temperaturze 1773 K. W tych warunkach wszystkie składniki, poza wolframem, tworzyły fazę ciekłą. Podczas nagrzewania stosowano 1 godz. przystanek w temperaturze 1253 K w celu redukcji powłok tlenkowych na proszkach metali przed roztopieniem najłatwiej topliwego składnika - miedzi. Długość przystanku ustalono mierząc ubytki masy związane z redukcją w tej temperaturze.

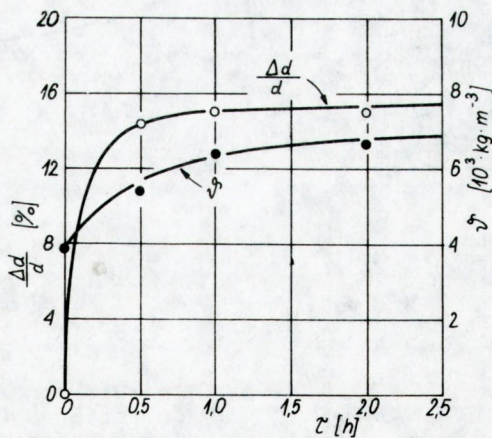
Celem spiekania wstępnego było utworzenie ciekłego roztworu Cu-Ni o wyrównanym składzie chemicznym w całej objętości, a także przegrupowanie, zagęszczenie i połączenie adhezyjne ziarn proszku wolframu z fazą Cu-Ni. W tym miejscu należy zaznaczyć, iż miedź tworzy z niklem roztwór ciągły w całym zakresie stężeń, zarówno w fazie stałej jak i ciekłej, a jej układ równowagi z wolframem charakteryzuje się brakiem rozpuszczalności w obu stanach skupienia. Natomiast w układzie równowagi fazowej Ni-W występują roztwory stałe graniczne i fazy międzymetaliczne [3] /rys. 1/.

Podczas spiekania obserwowano zagęszczanie próbek, oraz całkowity brak "wypoczeń" fazy ciekłej, co związane jest niewątpliwie z dobrą zwilżalnością wolframu stopami Cu-Ni w atmosferze redukcyjnej [4]. Kinetykę procesu ilustrują wykresy gęstości i skurczu liniowego próbek, przedstawione na rys. 2.

Strukturę i skład chemiczny otrzymanego materiału badano przy pomocy mikroanalizatora rentgenowskiego. Rys. 3 przedstawia rozkłady

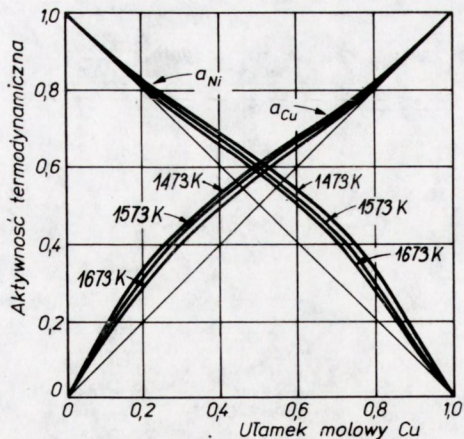


Rys. 1. Uproszczone układy podwójne równowagi fazowej składników wg [3], oraz fragment układu potrójnego Cu-Ni-W wg [5]

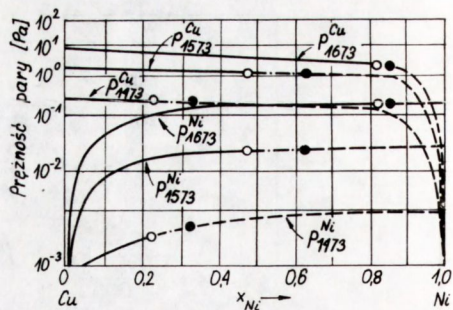


Rys. 2. Zależność skurczu i gęstość próbek W-Cu-Ni od czasu spiekania wstępnego w 1773 K

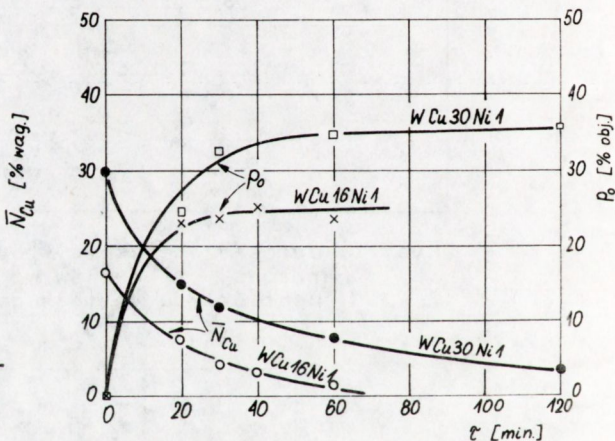
<http://rcin.org.pl>



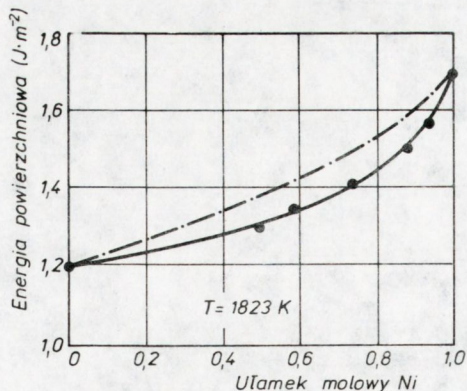
Rys. 4. Zależność współczynników, aktywności składników, roztworu Cu-Ni w funkcji składu i temperatury, obliczona na podstawie równań /1/ i /2/



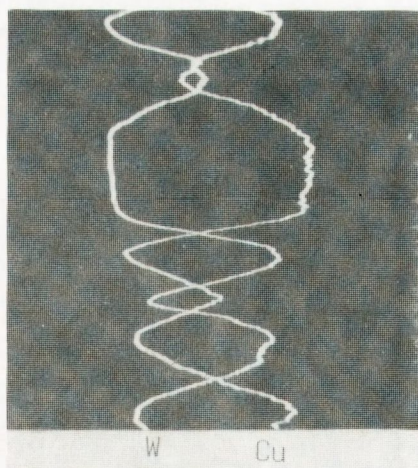
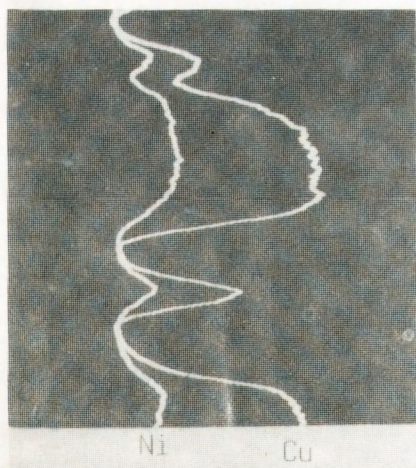
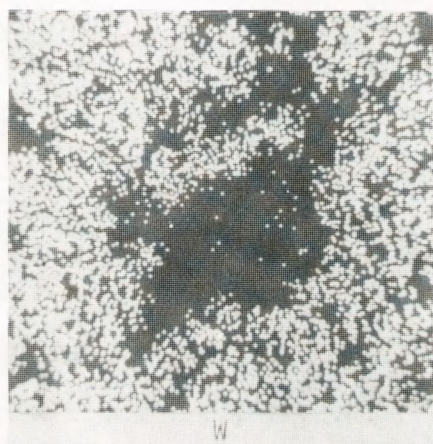
Rys. 5. Prężności parcjale Cu i Ni nad roztworem. Symbolami o i o oznaczono odpowiednio punkty początku /likwidus/ i końca /solidus/ krystalizacji w danej temperaturze



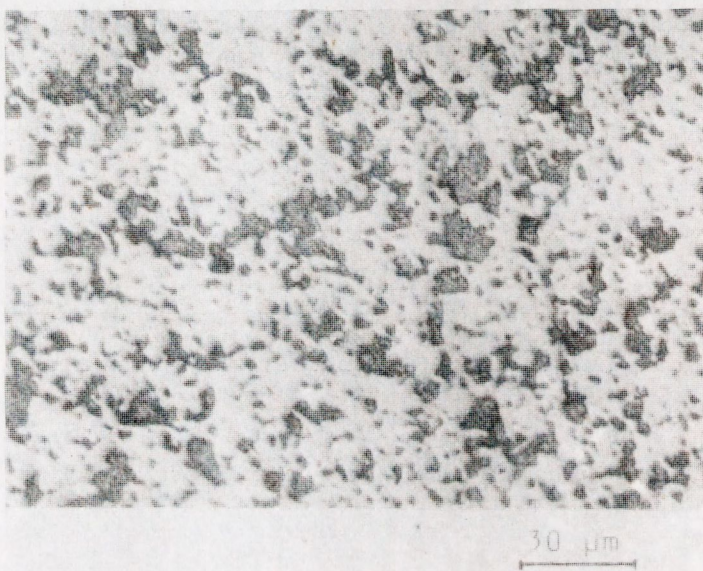
Rys. 6. Zależność średniej zawartości miedzi w szkieletie i porowatości otwartej od czasu odparowywania w 1573 K



Rys. 7. Energia powierzchniowa ciekłego roztworu Cu-Ni w 1773 K. Linią przerywano-kropkowaną oznaczono przebieg izotermi dla roztworu idealnego wg równania /4/



Rys. 3. Typowe rozkłady powierzchniowe i liniowe pierwiastków po 30 min. spiekania wstępnego w 1773 K



Rys. 8. Typowa struktura nakładki stykowej, otrzymanej w wyniku nasycenia porowatego szkieletu wolframowego stopem AgCd15

powierzchniowe i liniowe poszczególnych pierwiastków. Przytoczone wyniki wykazują, iż już po 30 min. spekania ziarna wolframu otoczone są roztworem Cu-Ni, przy czym dystrybucja tego ostatniego jest równomierna w całej masie materiału. Nastąpiła także sferoidyzacja i wzrost ziarn wolframowych.

2.3. Odparowanie miedzi i spekanie końcowe

Próbki W-Cu-Ni po spekaniu wstępnym poddawano dalszemu wyżarzaniu w próżni. Założeniem procesu było odparowanie miedzi i utworzenie porów, a wzrost koncentracji niklu w zanikającej fazie ciekłej miał intensyfikować spekanie porowatego szkieletu wolframowego. Doświadczenia prowadzono w próżni 10^{-2} Pa w przedziale temperatur 1473-1673 K.

2.3.1. P o d s t a w y f i z y k o - c h e m i c z n e

Jak już uprzednio wspomniano, Cu i Ni tworzą stopy z nieograniczoną wzajemną rozpuszczalnością. Charakterystyczne jest dla nich wyraźne dodatnie odchylenie od prawa Raoult'a, zarówno w stanie stałym jak i ciekłym: zestawienie wyników pomiarów aktywności składników wg różnych autorów zamieszczono w [6] i [7].

Natomiast zależność analityczną współczynników aktywności γ miedzi i niklu od składu roztworu /ułamek molowego miedzi X_{Cu} / i temperatury podał Ptak [8] w formie tzw. równań Krupkowskiego, stanowiących jedno z możliwych rozwiązań równania Gibbsa-Duhema:

$$\left. \begin{aligned} \lg \gamma_{Cu} &= \frac{530,2}{T} (1 - X_{Cu})^{1,45} \\ \lg \gamma_{Ni} &= \frac{530,2}{T} \left[(1 - X_{Cu})^{1,45} - 3,22 (1 - X_{Cu})^{0,45} + 2,22 \right] \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} /1/ \\ \text{stan} \\ \text{stały} \end{array}$$

$$\left. \begin{aligned} \lg \gamma_{Cu} &= \frac{538,6}{T} (1 - X_{Cu})^{1,5} \\ \lg \gamma_{Ni} &= \frac{538,6}{T} \left[(1 - X_{Cu})^{1,5} - 3,0 (1 - X_{Cu})^{0,5} + 2,0 \right] \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} /2/ \\ \text{stan} \\ \text{ciekły} \end{array}$$

Rys. 4 przedstawia przebiegi aktywności składników w roztworze, obliczone w oparciu o podane wzory, w zakresie temperatur eksperymentu.

Na podstawie uzyskanych wyników, a także literaturowej zależności ciśnienia par czystej miedzi i niklu od temperatury [9], obliczono parcjalne prężności par składników nad roztworem /rys. 5/. Wyniki obliczeń wykazują, iż prężności cząstkowe par miedzi przewyższają średnio o dwa rzędy odpowiadające im w danej temperaturze prężności par

niku. Biorąc pod uwagę wprost proporcjonalną zależność szybkości parowania substancji od jej prężności parcjtalnej nad roztworem /prawo Langmuira/, można sformułować wniosek o dominacji parowania miedzi w badanym zakresie temperatur. A zatem zmniejszać się będzie ilość fazy ciekłej, a stężenie niklu - wzrastać.

Zastosowany poziom próżni $/10^{-2}$ Pa/ gwarantuje, jak wynika z rys. 5, dostateczną szybkość przebiegu procesu, gdyż niemal w całym zakresie stężeń spełniona jest nierówność:

$$p_{Cu}^T > p_p \quad /3/$$

gdzie p_{Cu}^T jest równowagowym ciśnieniem pary Cu w temperaturze T,

a p_p - ciśnieniem w układzie próżniowym.

Ze wzrostem stężenia niklu zmieniać się będzie temperatura krystalizacji cieczy /patrz rys. 1/. Na rys. 5 zaznaczono w związku z tym punkty odpowiadające stężeniom, przy których w danej temperaturze nastąpi początek i koniec krystalizacji roztworu. Jest przy tych charakterystyczne, iż zmiana stanu skupienia nie powoduje zakłóceń przebiegu wykresów, a zatem i wzajemna relacja szybkości parowania obu składników nie ulegnie zmianie.

2.3.2. F e n o m e n o l o g i a p r o c e s u

Odparowywanie i spiekanie prowadzone było w oporowym piecu próżniowym ze specjalnym, chłodzonym wodą, kondensorem par miedzi. Próbkę umieszczano w stojakach ceramicznych, zapewniających możliwie maksymalną powierzchnię swobodną. Objętość komory pieca była znacznie większa od objętości wprowadzonego materiału, a szybkość pompowania na poziomie zaworu klapowego wynosiła $2000 \text{ dm}^3/\text{s}$.

Po każdym procesie określano porowatość całkowitą, otwartą i zamkniętą spieków, a także wykonywano analizę chemiczną na zawartość miedzi. Ze wzrostem czasu odparowywania średnia pozostałość miedzi w spiekach zmniejszała się, podobnie jak ze wzrostem temperatury. Natomiast porowatość całkowita po szybkim początkowym wzroście przyrastała bardzo wolno. Na efekt ten nakładał się z jednej strony proces tworzenia porów w wyniku usuwania miedzi, a z drugiej - wzrastający skurcz na skutek aktywowującego działania niklu.

Rys. 6 przedstawia przykładowo uzyskaną zależność średniej pozostałości miedzi w spiekach z 16 i 30% zawartością wyjściową miedzi i porowatości otwartej od czasu odparowywania w 1573 K. Każdy punkt na wykresie jest średnią arytmetyczną z 6 badanych próbek. Natomiast różnice pomiędzy poszczególnymi próbkami były znaczne, dochodzące niekiedy do 100%.

2.4. Energia powierzchniowa ciekłych stopów Cu-Ni

Wykonano badania energii powierzchniowej ciekłych stopów Cu-Ni w całym zakresie stężeń w temperaturze 1733 K w atmosferze czystego helu. Badania prowadzono metodą "wielkiej kropli" wg metodyki uprzednio opisanej [10].

Wyniki pomiarów przedstawiono graficznie na rys. 7. Ze wzrostem stężenia niklu energia powierzchniowa roztworu wyraźnie rośnie, przy czym ma miejsce nieznaczne, ujemne odchylenie od przebiegu izotermy dla roztworów idealnych, obliczonej wg równania Żuchowickiego:

$$\omega = \omega_i + \frac{RT}{A_i} \ln \frac{a_i^\omega}{a_i} \quad /4/$$

gdzie ω i ω_i są odpowiednio energiami powierzchniowymi roztworu i czystego składnika "i", a_i^ω i a_i - aktywnościami w warstwie powierzchniowej i w objętości, A_i - powierzchnią molową tegoż składnika.

2.5. Badania eksploatacyjne

Dla wyjaśnienia wpływu pozostałości miedzi po procesie odparowania na własności materiału stykowego, porowate szkielety wolframowe, otrzymane w identycznych warunkach /1573 K, 1 h/, podzielono na 4 grupy o zbliżonej zawartości miedzi. Szkielety te nasycono w atmosferze wodorowej stopem AgCd15 i po obróbce mechanicznej na wymiar końcowy zamontowano w charakterze nakładek stykowych w niskonapięciowych stycznikach próżniowych SV-7. Typową strukturę takiej nakładki przedstawia rys. 8. Na zdjęciu widoczny jest jasny, spieczony szkielet wolframowy, o drobnych, rozwiniętych i połączonych ze sobą porach, wypełnionych stopem Ag-Cd.

Badania trwałości łączeniowej styczników wykonano w zwarciowni OBR ORAM w Łodzi przy parametrach: prąd 1,1 kA, napięcie manewrowe 1 kV/50 Hz przy $\cos \varphi = 0,35$ i częstotliwości łączeń 600 razy/h. Odpowiadało to kategorii AC-4 wg PN-73/E-6152. Wyniki badań przedstawiono w tab. 2.

Tabela 2. Wyniki badań trwałości łączeniowej w kategorii AC-4 styczników próżniowych SV-7 z nakładkami stykowymi o różnej zawartości końcowej miedzi

Stycznik	Średnia pozostałość Cu w szkieletach nakładek stykowych [% wag.]	Trwałość łączeniowa
I	3,3	85 tys. łączeń
II	4,8	40 tys. łączeń
III	5,6	29 tys. łączeń
IV	9,0	3 tys. łączeń

Widoczny jest wyraźny wpływ zawartości miedzi na uzyskaną trwałość łączeniową. Już niewielki wzrost koncentracji tego pierwiastka zdecydowanie pogarsza własności materiału stykowego.

3. Dyskusja wyników

W procesie spiekania wstępnego w atmosferze wodorowej wyprasek z mieszaniny proszków wolframu, miedzi i niklu w temperaturze przekraczającej temperaturę topnienia miedzi i niklu, uzyskano materiał kompozytowy, złożony z ziarn wolframowych rozmieszczonych w osnowie roztworu Cu-Ni. Po odparowaniu miedzi otrzymano porowate, spieczone szkielety wolframowe, jednakże o znacznym rozrzucie własności, co szczególnie przejawiało się w wynikach badań eksploatacyjnych materiałów stykowych, wykonanych na bazie tych szkieletów. Dla wyjaśnienia tego efektu rozpatrzmy mechanizm zjawisk zachodzących w trakcie poszczególnych operacji technologicznych.

Na podstawie przeprowadzonych badań, w procesie spiekania wstępnego można rozróżnić 3 klasyczne etapy, charakterystyczne dla istnienia w układzie znaczącej ilości fazy ciekłej:

- przegrupowanie cząstek pod wpływem działania sił kapilarnych,
- stadium rozpuszczania - osadzania,
- początek spiekania szkieletu.

Ponadto można było zaobserwować mechanizmy dezintegracji, koalescencji i sferoidyzacji ziarn wolframowych. Podczas procesu były spełnione warunki dla utworzenia ciekłego roztworu Cu-Ni, a dobra zwilżalność wolframu tymi stopami umożliwiała równomierną dystrybucję niklu w objętości materiału. Osiągnięte zostało zagęszczenie materiału i połączenie o wysokiej adhezji pomiędzy fazami. Kinetyka spiekania wstępnego i struktura próbek wskazują na powtarzalność i możliwość sterowania procesem technologicznym.

W efekcie odparowania miedzi otrzymano powtarzalną średnią zawartość pozostałości tego pierwiastka w porowatych szkieletach, jednak przy znacznych rozrzutach pomiędzy poszczególnymi próbkami. Zakładając powtarzalność materiału wyjściowego, a także parametrów procesu, należy wyjaśnić, jaki czynnik odpowiedzialny jest za to zjawisko.

Po osiągnięciu temperatury topnienia roztworu Cu-Ni rozpoczyna się szybkie parowanie miedzi. Stężenie niklu w pozostałej części roztworu rośnie. Jak wynika z przytoczonych wcześniej wyników obliczeń, taki przebieg utrzymuje się niemal do całkowitego zaniku fazy ciekłej, a więc do momentu osiągnięcia blisko 100%-ej koncentracji niklu, który dopiero w tym momencie zaczyna intensywnie parować.

Należy jednak wziąć pod uwagę fakt, iż faza ciekła znajduje się w kapilarach utworzonych przez ziarna wolframu. Wielkość przekrojów

kapilar waha się w szerokich granicach /patrz rys. 3/, zależy ona od rozkładu ziarnistości użytych proszków, stopnia wymieszania składników i lokalnych niejednorodności po prasowaniu /podczas prasowania proszków metali w matrycy nie jest spełnione prawo Pascala/, a więc ma charakter statystyczny. Z równania Kelvina:

$$RT \ln \frac{p_r}{p_0} = \frac{2M}{\rho} \frac{\omega_{LV}}{r} \quad /5/$$

gdzie p_r i p_0 są odpowiednio prężnościami pary nad powierzchnią zakrzywioną o promieniu r i powierzchnią płaską, M - masę cząsteczkową, ρ - gęstością, a ω_{LV} - energią pow. cieczy, wynika, iż prężność par nad powierzchnią cieczy zależy od jej krzywizny. Dla menisków wklęsłych /wolfram jest dobrze zwilżalny roztworem Cu-Ni/ oznacza to, iż ciecz wyparuje szybciej z kapilar o większych średnicach. Należy także pamiętać, że parowanie odbywa się na granicy międzyfazowej ciecz-gaz, a zatem we wnętrzu kompozytu znajdować się będzie jeszcze miedź, podczas gdy z kapilar bliskich powierzchni ulegnie ona całkowitemu odparowaniu.

W efekcie omówionych zjawisk dojdzie do utworzenia nierównomiernej koncentracji niklu w materiale: dużej w kapilarach o większych średnicach i bliskich powierzchni, podczas gdy w małych i znajdujących się w głębi próbki będzie on znacznie rozcieńczony miedzią. Dalszy przebieg procesu doprowadzi do całkowitego odparowania niklu z pewnych obszarów.

W odniesieniu do zjawisk zachodzących na granicach międzyfazowych należy stwierdzić, iż ze wzrostem zawartości niklu:

- zwiększa się znacznie energia powierzchniowa roztworu Cu-Ni /rys. 7/,
- polepsza zwilżalność wolframu,
- zmienia się charakter oddziaływania międzyfazowego.

Ta ostatnia zmiana polega na rozpuszczaniu się wolframu w roztworze Cu-Ni /w przeciwieństwie do układu Cu-W/, zgodnie z rys. 1, oraz spiekaniu ziarn proszku pomiędzy sobą. Natomiast zanik fazy ciekłej, zarówno w wyniku parowania miedzi jaki i przekroczenia stężenia niklu odpowiadającego temperaturze solidusu, spowoduje, iż dalsze spiekanie przebiegać już będzie z wyłączeniem podanych wcześniej mechanizmów, związanych z istnieniem cieczy w układzie. Zasadniczą rolę zacznie odgrywać dyfuzja sieciowa.

Ponieważ stężenie niklu w ciekłej fazie Cu-Ni decyduje o stopniu spiekania szkieletu wolframowego, co wykazano już we wcześniejszej pracy [11], konsekwencją różnic w jego koncentracji będzie nierównomierne spiekanie poszczególnych obszarów szkieletu i próbek. A właśnie stopień spieczenia żaroodpornej matrycy stanowi w podstawowej mierze o odporności materiału stykowego na erozję w wyniku działania łuku elektrycznego.

Zewnętrznym, mierzalnym tego efektem eksploatacyjnym, jest trwałość łączeniowa styczników elektrycznych.

4. WNIOSKI

1. W wyniku połączenia procesów odparowania miedzi i aktywowanego niklem spiekania wolframu z zanikającą fazą ciekłą, można otrzymać porowate szkielety wolframowe o wysokim stopniu spieczenia.
2. Skomplikowany mechanizm zjawisk zachodzących w trakcie procesu technologicznego powoduje naturalny rozrzut własności otrzymywanych materiałów, uniemożliwiający ich zastosowanie w masowej produkcji w charakterze osnowy kompozytowych materiałów stykowych do styczników próżniowych.
3. Technologia oparta na dyskutowanej metodzie musiałaby bazować na niezwykle starannej selekcji materiałów wejściowych i urządzeniach o wysokiej precyzji, co przy dużej energochłonności procesu i zanieczyszczeniach kondensującą miedzią byłoby, w odniesieniu do innych metod, ekonomicznie wątpliwe.

LITERATURA

1. Davies G.J., Shu Zhen: Journal of Materials Science, 18 /1983/, 1899-1911
2. Lejbrandt M., Kaliszuk K.: Materiały Elektroniczne, 2 /1973/ 21-30
3. Hansen M., Anderko K.: "Constitution of Binary Alloys" Mc Graw Hill 1958, Elliott R.P.: First Supplement, Mc Graw Hill, 1969
Shunk F.A.: Second Supplement, Mc Graw Hill, 1969
4. Naidich Ju.: "Kontaknyje jawljenija w metalličeskich raspławach", Naukowa Dumka, Kijew 1972
5. Tschaporova I.N., Agadova W.M.: Izwestia AN SSSR. Metalle, 5 /1970/, 205-207
6. Hultgren i in.: "Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys", ASM Metals Park, Ohio 1973
7. an Mey S.: Zeitschrift für Metallkunde 78 /1987/ 502-505
8. Ptak W.: Archiwum Górnictwa i Hutnictwa 2 /1954/ 71-75
9. Kubaschewski O., Alcock C.B.: "Metallurgical Thermochemistry", Pergamon Press, 1979
10. Chantadze D.W. i in.: "Niekotoryje priłożenija teoriji kapilarnosti pri fiziko-chimičeskim issliedowanii raspławow", Tbilisi 1971
11. Senkara J.: Science of Sintering 19 /1987/, 133-142