

Technologie materiałów kompozytowych na bazie Cu-Cr

1. WPROWADZENIE

Kompozyty Cu-Cr są używane jako materiały stykowe w wyłącznikach próżniowych; średnio- i wysokonapięciowych. Takie zastosowanie oznacza bardzo trudne warunki pracy i w związku z tym wymaga materiałów o specjalnych własnościach, jak na przykład mała zawartość gazów, mała porowatość i duża twardość.

Do tego celu opracowano i opatentowano wiele materiałów, przede wszystkim kompozyty Cu-Cr z pewnymi dodatkami takich metali, jak: Fe, Ni, Ti itp. Najczęściej są stosowane kompozyty o zawartościach 25 i 40% Cr (w zależności od konkretnego zastosowania). W pracy badano metody odgazowania proszku chromu o dużej zawartości gazu oraz wpływ różnych metod technologicznych na własności kompozytu.

2. KONCEPCJA BADAŃ

Głównym problemem przy odgazowywaniu chromu jest jego duża podatność na utlenianie oraz stabilność tlenków.

Publikacje na temat redukcji tlenków chromu są rzadkie. Natomiast dane literaturowe dotyczące redukcji wodorem są sprzeczne [1-5]. Podawane są bowiem zarówno wyniki negatywne, jak i pozytywne. Znacznie bardziej obiecujące są dane na temat redukcji chromu węglem.

Ouensanga [6] opisuje możliwość redukcji Cr_2O_3 za pomocą grafitu w temperaturze 1090-1390 K. Patent RFN nr 3347550 [7] zaleca prowadzenie redukcji grafitem w temperaturze około 1027 K, w czasie godziny, w próżni lepszej niż 10^{-4} hPa.

W celu uzyskania gotowych detali o gęstości zbliżonej do wartości teoretycznej jest zalecanych wiele sposobów.

Najczęściej są wymieniane: spiekanie z fazą ciekłą oraz nasycanie miedzią chromu lub kompozytu chromowo-miedziowego. Czasami zaleca się dogęszczanie przez prasowanie izostatyczne na gorąco bez kapsułowania - dla detali o gęstości minimum 95% wartości teoretycznej.

W niniejszej pracy sprawdzono większość tych metod oraz prasowanie izostatyczne na gorąco detalu w formie do jednorazowego użytku.

Wytworzenie szkieletu chromowego o porowatości wystarczającej do nasycenia miedzią,

w ilości umożliwiającej produkcję kompozytu Cu + 25%Cr jest niemożliwe. Istnieje, ale tylko teoretycznie, możliwość uzyskania tą drogą kompozytu o składzie Cu+40%Cr.

Nasywanie szkieletu chromowo-miedziowego stwarza problemy wynikające ze słabej rozpuszczalności miedzi w chromie. Ponieważ w układzie występuje stosunkowo niskotopliwa eutektyka (ok. 1550°C 9% wag Cu), szkielet o tej zawartości Cu wydaje się być najbardziej stabilnym i umożliwia uzyskanie kompozytu o składzie Cu + 40%Cr.

W technologii prasowania izostatycznego na gorąco głównym problemem jest duża podatność na utlenianie w podwyższonych temperaturach. W celu pokonania tej trudności konieczne było opracowanie specjalnej metody kapsułowania (zamykania próżnioszczelnego w formie metalowej jednorazowego użytku) próbek.

3. WYNIKI

3.1. Odgazowywanie chromu

Do badań użyto proszku o stosunkowo dużej zawartości tlenu (taki jest dostępny w kraju).

Stwierdzono następującą zawartość gazów w proszku (pomiaru przy pomocy aparatu Leco):

$$\begin{aligned} O_2 &- 0,9478\%, \\ N_2 &- 0,0463\%, \\ H_2 &- 0,00357\%. \end{aligned}$$

W czasie przygotowania proszku chromu do analizy chemicznej (rozpuszczenie w HCl) stwierdzono ok. 1% części nierozpuszczalnych. Pozostałość tę poddano rentgenowskiej analizie fazowej na spektrometrze Dron 2, która wykazała, że jest to w przeważającej części tlenek chromu Cr_2O_3 .

3.1.1. Redukcja wodorem

Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Zawartość gazów w proszku chromu w zależności od warunków wyżarzania w wodorze

Numer próbki	1	2	3
Temperatura [°C]	1200	1350	1500
Czas [h]	0,5	0,5	1
Wilgotność wodoru (punkt rosy) [°C]	-25	-25	-50
Tlen [%]	1,5847	1,1437	0,8368
Azot [%]	0,1278	0,3765	0,0653

3.1.2. Redukcja węglem

Badania redukcji węglem prowadzono przy zastosowaniu jako reduktora sadzy, którą dodawano do proszku chromu w formie zawiesiny w alkoholu, w ilości 2,5% wagi chromu. Wszystkie eksperymenty zestawiono w tabeli 2, a uzyskane wyniki podano w tabeli 3.

Tabela 2. Zestawienie prób redukcji chromu węglem

Numer próby	Temperatura [°C]	Czas [h]	Próżnia [hPa]
17	800	2	10^{-6}
18	1200	2	5×10^{-5}
15	1300	1	5×10^{-5}
23	1350	4	5×10^{-5}
36	1300	4	10^{-5}
38	800 - 1400	1 - 4	10^{-5}

Tabela 3. Zawartość gazów w próbkach Cr po redukcji węglem

Numer próby	Zawartość gazów i węgla [%]			
	O ₂	H ₂	N ₂	C
17	0,825	0,0012	0,0643	1,574
18	0,7684	0,00015	0,0057	0,910
15	0,426	nie badano	0,002	0,295
23	0,0824	nie badano	nie badano	0,238
36	0,0938	nie badano	nie badano	0,643
38	0,0537	nie badano	nie badano	0,268

3.2. Próby wykonania nakładek z kompozytu Cu-Cr różnymi metodami

Do prób użyto proszku chromu o wielkości ziarna mniejszej niż 63 μm (frakcja pod-sitowa), otrzymanego metodą mielenia, oraz proszku miedzi o ziarnistości mniejszej niż 125 μm , uzyskanego metodą rozpylania.

3.2.1. Spiekanie z fazą ciekłą

Wszystkie próby zestawiono w tabeli 4. Spiekanie prowadzono w próżni 10^{-5} hPa. Przykłady struktur próbek z tej serii pokazano na zdjęciach 1 i 2.

Tabela 4. Zestawienie prób spiekania z fazą ciekłą

Numer próby	Skład	Parametry	Przygotowanie kompaktu	Gęstość [KG/m ³ ×10 ³]	Procent gęstości teoretycznej [%]
1	2	3	4	5	6
28	Cu+25%Cr	1350°C, 1 h	proszek zasypano do łódki	8,01	94

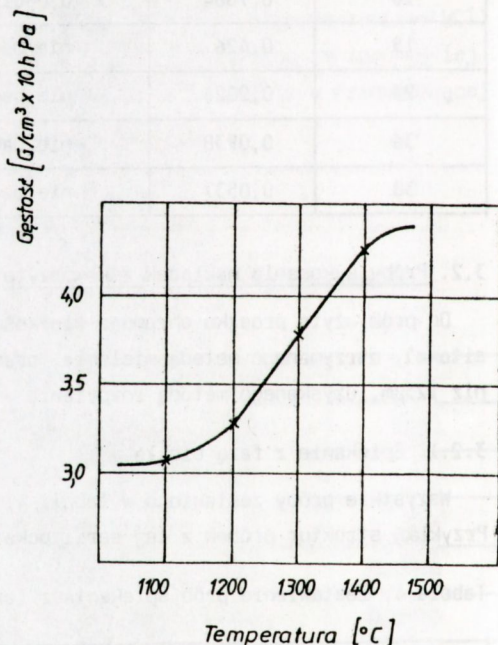
1	2	3	4	5	6
32	Cu+25%Cr	1350°C, 1 h	prasowanie izostaticzne na zimno	8,21	96,5
29	Cu+40%Cr	1350°C, 1 h	proszek zasypywany do łódki	7,89	95,8
48	Cu+40%Cr	800°C, 3 h + + 1200°C, 15 min	prasowanie izostaticzne na zimno	6,7	81,3
49	Cu+25%Cr+1%P	800°C, 3 h + + 1200°C, 15 min	prasowanie izostaticzne na zimno	7,5	88,2
50	Cu+25%Cr+1%Ni	800°C, 3 h + + 1200°C, 15 min	prasowanie izostaticzne na zimno	6,98	82,1

3.2.2. Nasytanie szkieletu chromowego

W celu uzyskania informacji na temat porowatości szkieletu chromowego wykonano serię spieków proszku tego metalu. Proszek do spiekania zasypywano luźno do łódki moli-bdenowej i lekko ubijano. Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 5, a wykreśloną na ich podstawie krzywą pokazano na rysunku 3. W próbach nasycania używano szkieletów chromowych o gęstości ok. $4,1 \text{ kg/m}^3 \times 10^3$.

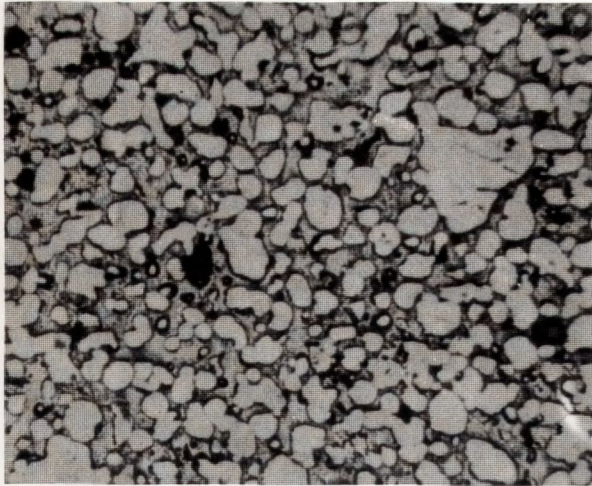
Tabela 5. Wpływ temperatury spiekania na gęstość szkieletu chromowego

Temperatura spiekania [°C]	Gęstość [$\text{kg/m}^3 \times 10^3$]
1100	3,02
1200	3,12
1300	3,84
1400	4,18

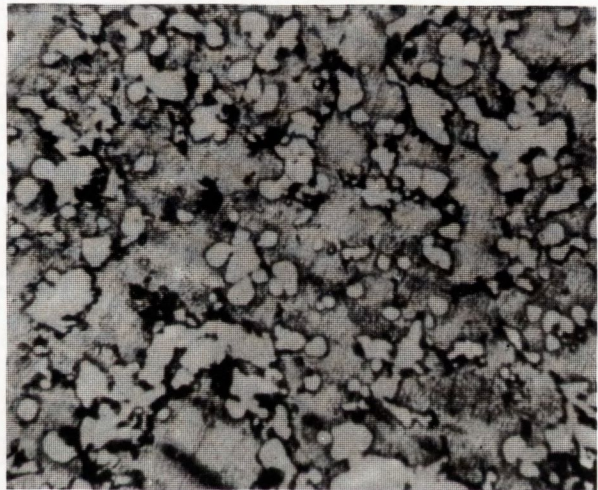


Rys. 3. Zależność gęstości szkieletu chromowego od temperatury spiekania proszku

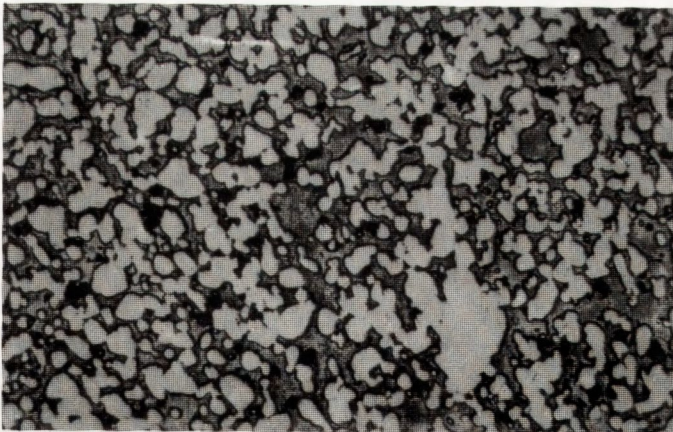
Nasytanie w temperaturze poniżej 1300°C nie dawało pozytywnych wyników, a najlepsze rezultaty uzyskano dla parametrów: 1350°C, 1 h. Uzyskano gęstość $8,08 \text{ kg/m}^3 \times 10^3$, co odpowiada 48%Cr przy teoretycznym założeniu, że uzyskane zagęszczenie wynosi 100%.



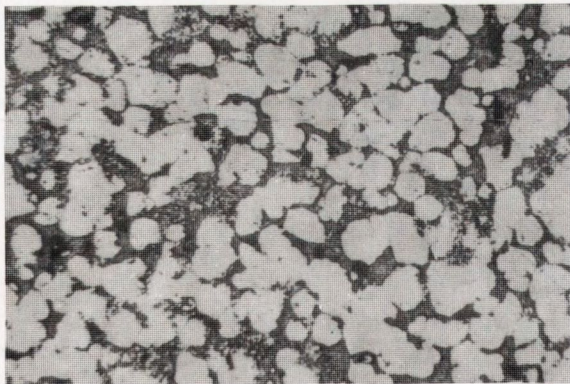
Rys. 1. Mikrostruktura próbki nr 28 (Cu+25%Cr po spiekaniu w 1350°C przez 1 h); 50x



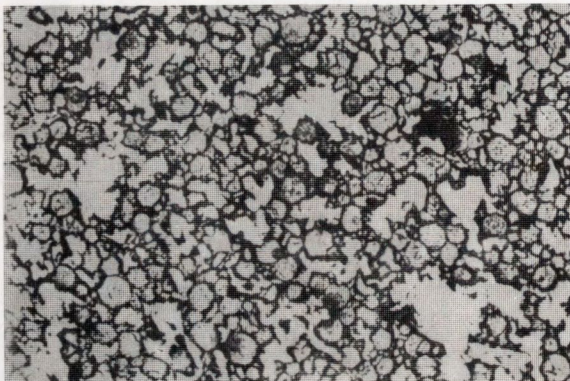
Rys. 2. Mikrostruktura próbki nr 49 (Cu+25%Cr+1%P po spiekaniu w 1200°C przez 15 min); 50x



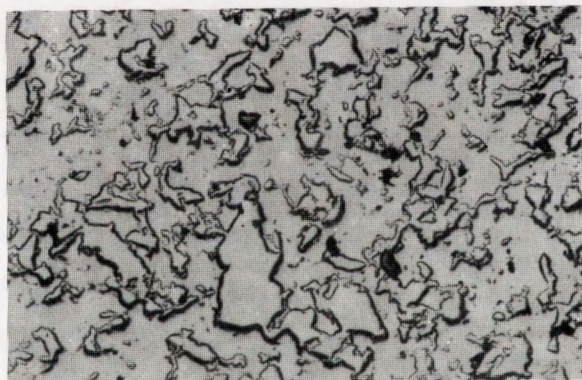
Rys. 4. Mikrostruktura próbki nasyconej w 1350°C w ciągu 1 h; 50x



Rys. 5. Mikrostruktura szkieletu Cu+9%Cr po nasyceniu miedzią w 1300°C w ciągu 15 min; 50x



Rys. 7. Mikrostruktura kompozytu Cu+25%Cr+1P po HIP; 50x



Rys. 8. Mikrostruktura kompozytu Cu+25%Cr po HIP; 50x



Rys. 9. Mikrostruktura kompozytu Cu+25%Cr+1Ni po HIP; 50x

3.2.3. Nasycanie szkieletu chromowo-miedziowego

Eksperymenty wykonano dla składu końcowego Cu + 40%Cr (gęstość teoretyczna $8,232 \text{ kg/m}^3 \times 10^3$). Proszek chromu z dodatkiem 9%Cu zasypano do łódki molibdenowej i spiekano w temperaturze 1200°C w czasie 0,5 h, a następnie nasycano zgodnie z parametrami podanymi w tabeli 6. Mikrostrukturę próbki nr 43 pokazano na zdjęciu 5.

Tabela 6. Wyniki prób nasycania szkieletu chromowo-miedziowego

Numer próbki	Parametry nasycania (temperatura, czas)	Uzyskana gęstość [$\text{kg/m}^3 \times 10^3$]
43	1300°C ; 15 min	8,29
46	1200°C ; 0,5 h	7,17
47	1200°C ; 0,5 h + dodatkowo 1200°C ; 0,5 h	7,1

3.2.4. Prasowanie izostatyczne na gorąco (hot isostatic pressing - HIP)

W celu umożliwienia stosowania metody HIP konieczne było opracowanie specjalnego sposobu kapsułowania (zamykania próżnioszczelnego w formie jednorazowego użytku) próbek chroniącego przed utlenianiem wsad. Chrom bowiem bardzo łatwo utlenia się w podwyższonych temperaturach.

Najpierw wypróbowano kapsuły miedziane, spawane miedzią. Ze względu na częste pęknięcie spawów miedzianych w czasie procesów HIP ostatecznie zastosowano kapsuły stalowe.

W celu niedopuszczenia do ewentualnej dyfuzji żelaza do prasowanego detalu owijano go blachą miedzianą przed wstawieniem do kapsuły.

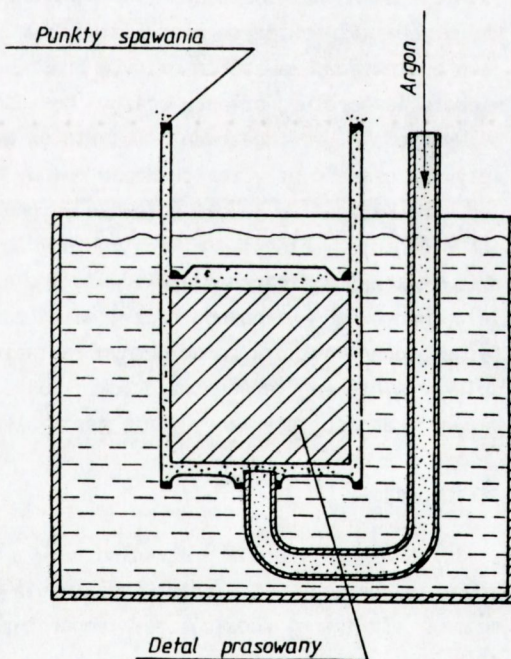
Sposób zabezpieczenia wsadu przed utlenieniem przedstawiono na rysunku 6. Przed przyspawaniem pokrywę dolną detal jest wkładany do kapsuły. Spawanie końcowe jest wykonywane po zanurzeniu kapsuły w wodzie i przy przypływie nieznacznej ilości argonu przez nią.

Kapsułę odcina się i zamyka po odpompowaniu wody aż do osiągnięcia próżni 10^{-5} hPa.

Wsad do prasowania izostatycznego na gorąco przygotowywano przy pomocy prasowania izostatycznego na zimno. Parametry HIP: ciśnienie 100 MPa, temperatura - 1000°C , czas wytrzymania w maksymalnej temperaturze - 1 h.

Tabela 7. Twardość kompozytów Cu-Cr wykonanych metodą HIP

Numer próbki	Skład	Twardość [HRB]
3	Cu+25%Cr+1%P	65
7	Cu+25%Cr	56
8	Cu+25%Cr+1%Ni	52



Rys. 6. Schemat spawania kapsuły dla prasowania izostatycznego na gorąco kompozytu Cu-Cr (punkty spawania pokazano strzałkami)

Wyniki twardości uzyskane w próbach HIP zestawiono w tabeli 7, a odpowiednie mikrostruktury pokazano na zdjęciach 7-9.

Gęstość dla wszystkich próbek była w przybliżeniu taka sama (ok. 98% wartości teoretycznej).

4. OCENA WYNIKÓW

Redukcja tlenku chromu w atmosferze suchego wodoru jest trudna. Łatwiej redukuje się on przy zastosowaniu węgla jako środka redukującego i jest bardzo prawdopodobne, że zawartość tlenu w gotowym proszku może być jeszcze zmniejszana po odpowiednim dobraniu parametrów redukcji (ilość węgla dodawanego do proszku Cr, czas, temperatura, nawązka proszku w łódce itp.). Można jednak stwierdzić, że już w temperaturze 1400°C i w czasie 4 godzin rozpoczyna się efektywny proces redukcji.

W pracy stwierdzono, że najefektywniejszą metodą wykonania kompozytu Cu-Cr o dużej gęstości jest prasowanie izostaticzne na gorąco wypraski przygotowanej metodą prasowania izostaticznego na zimno. Takiej gęstości, jaką uzyskano dzięki tej metodzie, nie udało się otrzymać żadnym z innych badanych sposobów. Niedogodnością metody HIP jest konieczność stosowania specjalnej metody kapsułowania. W celu uniknięcia tej niedogodności proponuje się przebadanie metody prasowania izostaticznego na gorąco bez kapsułowania dla detali o gęstości powyżej 95% wartości teoretycznej. Według uzyskanych wyników gęstość taką można uzyskać, spiekając z fazą ciekłą lub nasycając szkielek chromowo-miedziowy. Temperatura dla obu procesów nie powinna być niższa niż 1300°C. Istnieje pewne prawdopodobieństwo obniżenia tej temperatury przy zastosowaniu niewielkiego dodatku niektórych pierwiastków (np. fosforu) do kompozytu, który mógłby działać jako odtleniacz. Zawartość gazów w proszku chromowym może mieć również wpływ na odpowiednią temperaturę procesu oraz na gęstość końcową.

Wydaje się, że odgazowanie materiałów wyjściowych i dodatek odtleniaczy ma mały wpływ na gęstość przy zastosowaniu metody HIP w formie jednorazowego użytku. Może jednakże wpływać na jakość gotowego wyrobu.

Porównanie gęstości i mikrostruktury sugeruje, że nasycanie szkieletu chromowo-miedziowego jest nieznacznie efektywniejsze niż spiekanie z fazą ciekłą. Nasycanie szkieletu chromowego - z powodu raczej małej zawartości chromu w gotowym kompozycie - może być stosowane tylko w ograniczonym zakresie. Ponieważ w takim wypadku szkielek należy spiekać w niskiej temperaturze (ok. 1100°C), stosowanie tej metody może prowadzić do niejednorodności struktury i nie jest zalecane.

5. WNIOSKI

1) Zawartość tlenu w proszku chromowym może być zmniejszona od około 1% do ilości znacznie poniżej 0,1% - przy użyciu węgla jako środka redukującego. Minimalnymi parametrami efektywnej redukcji są: temperatura - 1400°C, czas - 4 godziny, próżnia - 10^{-5} hPa.

2) Wyżarzanie proszku chromu w atmosferze suchego wodoru (punkt rosy - 50°C) w temperaturze 1500°C jest niewystarczające dla odtleniania.

3) Najefektywniejszą metodą wykonania zagęszczonego kompozytu Cu-Cr (zawartość chromu 25-40%) o gęstości ok. 98% wartości teoretycznej jest prasowanie izostatyczne na gorąco wstępnie sprasowanego izostatycznie na zimno kompozytu.

W celu zabezpieczenia kompozytu przed utlenieniem się w czasie zaspawywania formy do prasowania na gorąco konieczne jest stosowanie specjalnej metody kapsułowania.

4) Gęstość powyżej 95% wartości teoretycznej może być osiągnięta drogą spiekania z fazą ciekłą lub nasycania szkieletu chromowo-miedziowego, przy czym ta druga metoda wydaje się być bardziej efektywną.

Temperatura dla obu procesów nie powinna być niższa niż 1300°C.

Należy przypuszczać, że kompozyt o gęstości powyżej 95% wartości teoretycznej może być dalej dogęszczany metodą prasowania izostatycznego na gorąco bez formy.

LITERATURA

1. W.F. Chu, A. Rahmel: Metallurgical Transactions B, 1979, 10B, 3, 79
2. W. Rohn: Zeitschrift für Metallkunde, 1924, 16, 275-277
3. L. Navlas: J. Am. Ceram. Soc., 1936, 19, 1-7
4. K. Strater, Ch. L. Mantel: Transactions, 1964, TMS-AIME, 230, 1141-50
5. H. V. Wartenberg, S. Aoyama: Z. Elektrochem., 1969, 33, 144-147
6. A. Ouensanga: Zeitschrift für Metallkunde, 1987, 1, 70
7. Patent RFN nr 334750
8. A. A. Popov, P. N. Ostriuk, M. M. Gasik: Izvestia Vyssich Ucebnych Zavedenij, Cernaja Metalurgija, 1986, 10, 1