

**OŚRODEK
NAUKOWO-
PRODUKCYJNY
MATERIAŁÓW
PÓŁPRZEWODNIKOWYCH
WARSZAWA**

PRACE ONPMP

**SPIEKANIE AKTYWOWANE
MOLIBDENU**

1976

Nr 1(8)

OŚRODEK NAUKOWO-PRODUKCYJNY
MATERIAŁÓW PÓŁPRZEWODNIKOWYCH

Marek LEJBRANDT

SPIEKANIE AKTYWOWANE MOLIBDENU

Wydawnictwa Przemysłu Maszynowego WEMA

<http://rcin.org.pl>

KOLEGIUM REDAKCYJNE

Redaktor Naczelny: Bolesław Jakowlew
Z-ca Redaktora Naczelnego: Paweł Drzewiecki

Redaktorzy Działowi:

Jan Bekisz
Bohdan Ciszewski
Zenon Horubała
Andrzej Hruban
Czesław Jaworski
Edward Szabelski
Andrzej Taczanowski
Władysław Włosiński

Sekretarz redakcji: Katarzyna Adamiak-Lenartowicz

Adres Redakcji:

Warszawa, ul. Konstruktorska 6, tel. 43-74-61, 43-54-24

Do użytku służbowego

1. WSTĘP

Spiekanie proszków metali do 85-95% gęstości teoretycznej zachodzi przy wysokich temperaturach, rzędu $0,8-0,9 T_{top}$. Atomy metali mają wówczas dużą ruchliwość i głównym mechanizmem zagęszczania wyprasek jest dyfuzyjno-wiskozyjne płynięcie materii [1, 2]. Bardzo często jednakże spiekanie metali dokonywane jest w temperaturach niższych od $0,5 T_{top}$, co jest możliwe w przypadku aktywowania tego procesu.

Zjawisko aktywowania procesu spiekania znane jest od przeszło dwudziestu lat. Jednakże sama definicja określenia "spiekanie aktywowane" oraz wyjaśnienie mechanizmów towarzyszących temu zjawisku nastęrcza licznych trudności.

J. Barta [3] określa termin "spiekanie aktywowane" jako typowo technologiczny, stwierdzając, że z fizycznego punktu widzenia jest to po prostu spiekanie prowadzone w specjalnych warunkach.

A.S. Reshamwala i G.S. Tendolkar [4] uważają, że proces spiekania można uznać za aktywowany, jeżeli obniżona została energia aktywacji, przyspieszone przenoszenie masy, tzn. zwiększony został strumień dyfuzyjny i powierzchnia styku między ziarnami.

Wnioski innych badaczy, wynikające z badań modelowych oraz badań zmian właściwości fizycznych w funkcji czasu i temperatury, są bardzo często sprzeczne.

Większość autorów jest zdania, że podczas spiekania działa więcej niż jeden mechanizm; sugestii, który z tych mechanizmów ma znaczenie dominujące w czasie procesu spiekania, jest natomiast bardzo dużo. Problem jest tym trudniejszy, że istnieją liczne metody aktywowania tego procesu. Próby usystematyzowania tych metod i podziału ich na grupy podjęło wielu badaczy, jak A.S. Reshamwala i G.S. Tendolkar [4], J.M. Fiedorczenko [5], G. Heimke [6], D.P. Uskoković i współpracownicy [7].

Proces spiekania proszków metalicznych może być przyspieszony, jeżeli w czasie spiekania będzie zachodziło dyfuzyjne domieszkowanie każdej cząstki materiału. Proces dyfuzyjnej homogenizacji idzie w parze z podwyższeniem naprężeń, które uzależnione są od gradientu koncentracji składnika dyfundującego, tworzenia stopni dyslokacyjnych itp. Wszystkie te procesy przyczyniają się do podwyższenia "aktywności" cząstek, i wskutek tego przyspieszenia samego procesu spiekania. Przyspieszenia procesu zagęszczania można dołonać za pomocą różnych metod, które łączy wspólny cel, a mianowicie utworzenie na powierzchni każdej cząstki warstwy materiału ułatwiającego przenoszenie masy; warstwa ta może być naniesiona przed prasowaniem proszku lub tworzyć się w czasie procesu spiekania. Aktywator można wprowadzić do wypraski w formie małej domieszki drobnych cząstek, które parując kondensują na powierzchni cząstek podłoża, bądź pokrywają te cząstki na skutek dyfuzji powierzchniowej /w przypadku spiekania w fazie stałej/ lub rozplwają się po powierzchni podłoża /w przypadku spiekania z udziałem fazy ciekłej/.

W przypadku spiekania wolframu lub molibdenu, jako aktywatora procesu spiekania najczęściej używa się niklu [8-12], którego wpływ na przyspieszenie zagęszczania materiału jest najwyraźniejszy. Wprowadza się go w postaci proszku metalicznego [13, 14] lub w postaci związków chemicznych, jak np. azotanu, szczawianu, mrowczanu, tlenku [15-17].

Autorzy cytowanych prac wprowadzili nikiel w postaci związku chemicznego w ten sposób, że wykonywali mieszaninę proszku podstawowego ze związku niklu, a następnie prowadzili rozkład tego związku i po ponownym wymieszaniu wykonywali wypraski które poddawali później spiekaniu. Metoda ta jest bardzo czasochłonna i kłopotliwa. Wykonywanie wielu operacji przed prasowaniem proszków bardzo przedłuża okres wstępnych czynności. Kłopotliwość tej metody polega również na tym, że proces rozkładu lub redukcji związków /ze względu na zabezpieczenie molibdenu przed utlenianiem/ prowadzi się w próżni, bądź w atmosferze wodoru. Po przeprowadzonym procesie rozkładu lub redukcji związku niklu otrzymuje się czysty nikiel, w postaci proszku o bardzo rozwiniętej powierzchni, a co za tym idzie wysokiej podatności na utlenianie.

Autor niniejszej pracy obserwował w badaniach laboratoryjnych gwałtowne utlenianie się tak otrzymanego niklu w momencie jego zetknięcia się z otaczającym powietrzem. Po procesie rozkładu, należałoby taki proszek nie tylko przechowywać w atmosferze redukującej lecz i dalsze czynności, jak mieszanie z metalem podstawowym oraz prasowanie, prowadzić w atmosferze zabezpieczającej przed utlenianiem.

Metoda ta jest zatem bardzo kłopotliwa, a w warunkach produkcyjnych zupełnie nieekonomiczna ze względu na bardzo wysokie koszty.

2. CEL PRACY

Autor niniejszej pracy zdecydował się na przeprowadzenie badań nad ustaleniem wpływu niklu na proces spiekania molibdenu. Nikiel dodawał do proszku molibdenu w postaci szczawianu niklowego, tlenku niklowego, bromku niklowego i proszku metalicznego, aby uzyskać odpowiedź na pytanie, czy postać aktywatora ma wpływ na przebieg procesu spiekania molibdenu. Wartości stopnia zagęszczenia i wielkości skurczu objętościowego spieków molibden-nikiel porównywał z wynikami otrzymanymi po spiekaniu czystego molibdenu. Zarówno szczawian niklowy, tlenek niklowy, jak i bromek niklowy wprowadzał do proszku molibdenu, mieszał razem, prasował taką mieszaninę, a następnie spiekał z wcześniejszym przeprowadzeniem rozkładu /szczawianu niklowego i bromku niklowego/ lub redukcji /tlenku niklowego/, ale już po sprasowaniu. Metoda ta miała na celu uniknięcie kłopotliwych zabiegów zabezpieczających proszek przed utlenieniem. Rozkład i redukcja związków niklu oraz spiekanie proszków odbywało się w jednym procesie nagrzewania i wygrzewania, bez konieczności wyjmowania próbek z pieca po zakończonym rozkładzie, a przed zakończonym zaplanowanym procesem spiekania.

3. METODYKA BADAŃ

3.1. Prasowanie proszków

Do badań używano następujących proszków:

- molibdenu, o czystości 99,9%, średniej wielkości cząstki równej 1,2 μm , gęstości nasypowej - 1,60 G/cm^3 ,
- niklu metalicznego o średniej wielkości cząstki równej 5,2 μm , gęstości nasypowej - 1,94 G/cm^3 ,
- tlenku niklowego o średniej wielkości cząstki równej 3,4 μm , gęstości nasypowej - 2,29 G/cm^3 ,
- szczawianu niklowego o średniej wielkości cząstki równej 0,9 μm gęstości nasypowej - 0,38 G/cm^3 ,
- bromku niklowego /dokładne określenie średniej wielkości cząstki oraz gęstości nasypowej było bardzo utrudnione ze względu na jego duże własności higroskopijne/.

Czystość proszku molibdenu określono za pomocą spektrometru masowego IMS - 01B/M produkcji JEOL, średnią wielkość cząstki za pomocą telewizyjnego analizatora obrazu typu Quantimet 720, gęstość nasypową proszków oznaczono zgodnie z Polską Normą [18] za pomocą wolumetru Scotta.

W czasie badań do proszku molibdenu dodano niklu w ilości 0,05%; 0,1%; 0,2%; 0,4%; 0,8%; 1,2% a.i.m. Ilość stosowanych związków była tak obliczona, aby po całkowitym rozkładzie zawartość niklu w spieku odpowiadała wyżej podanej.

Wymieszane proszki o odpowiednim składzie chemicznym poddawano prasowaniu na maszynie wytrzymałościowej typu WPM 10 000, w matrycy stalowej z szybkością przesuwu stempla około 6 mm/min, symulując prasowanie dwustronne. Otrzymano wypraski o średnicy 15 mm i wysokości około 8 mm. Do mieszaniny proszków nie dodawano żadnych środków ułatwiających poślizg ziarn w czasie procesu prasowania.

Wszystkie próbki prasowano pod takim ciśnieniem, aby wypraski miały gęstość równą $53 \pm 0,3\%$ gęstości teoretycznej. Tolerancję 0,3% ustalono po wykonaniu wstępnych próbek o różnej gęstości, spieczeniu ich i określeniu gęstości po spiekanu. Wyniki stanowiły dowód, że takie odchylenie gęstości wyprasek nie wpłynie w sposób istotny na rezultaty, określane po procesie spiekania. Stosunkowo małą gęstość wypraski założono w tym celu, aby nie powodować zbyt dużych zniekształceń sieci krystalicznej w czasie zagęszczania.

Swoje założenie oparł autor na danych przedstawionych w pracy [19], gdzie stwierdzono, że w czasie spiekania proszków, mających duże naprężenie, dodatkowo zostaje uruchomiony mechanizm dyslokacyjny, który przyspiesza proces spiekania i zwiększa skurcz.

Autor pragnął w maksymalnym stopniu uniknąć dodatkowych, nie kontrolowanych wpływów na kinetykę procesu spiekania, aby można było zaobserwować wyłącznie wpływ aktywatora. Wykonanie wyprasek o mniejszej gęstości niż 53% nie gwarantowało otrzymania koniecznej wytrzymałości wypraski i powodowało jej częściowe uszkodzenie /wykruszenie/ w czasie pomiarów i transportu do pieca.

3.2. Spiekanie

W pracy [20] W.P. Eljutin stwierdza, że molibden spiekany w temperaturze 1630°C w atmosferze wilgotnego wodoru /punkt rosy 40°C / osiąga taką samą gęstość, jak po spiekaniu w 2200°C w suchym wodorze. Nie wyjaśnia on jednak zjawisk zachodzących w obydwu przypadkach. L. Northcott [21] podaje, że można obniżyć temperaturę spiekania wolframu i molibdenu, jeżeli w atmosferze spiekania jest para wodna. Przypisuje to zjawisko powstawaniu w wysokiej temperaturze lotnych tlenków WO_3 oraz MoO_3 . Przeciwstawne stanowisko zajmuje I.M. Fiedorczenko w pracy [22] w której przedstawił wyniki badań nad redukcją żelaza w czasie spiekania w atmosferze suchego i wilgotnego wodoru /2%, 10%, 15%, 20% H_2O / i nie stwierdził różnic we własnościach wytrzymałościowych, plastycznych i magnetycznych, a także gęstości pomiędzy próbkami. Większość autorów prac związanych z badaniem fizyki spiekania zaleca prowadzenie procesu w atmosferze suchego wodoru.

Autor niniejszej pracy zdecydował się na prowadzenie badań nad spiekaniem molibdenu w atmosferze suchego /punkt rosy w zakresie -55 do -60°C / i czystego /zawartość tlenu 1-2 ppm/ wodoru. Przepływ wodoru wynosił około 500 l/h. Spiekanie prowadzono w temperaturach 1000°C , 1200°C , 1400°C , 1600°C , 1800°C , 1900°C , przy czym wykonane dla porównania próbki z czystego molibdenu spiekano dodatkowo w temperaturach 1300°C , 1500°C i 1700°C . Zakres temperatur, w jakim były spiekane próbki, był tak dobrany, ażeby proces spiekania prowadzić w fazie stałej i z udziałem fazy ciekłej niklu. Temperaturę określano za pomocą pirometru spektralnego typ MK 130 firmy Uher.

Z danych zawartych w literaturze przedmiotu, wynika, że w procesie spiekania proszków metalicznych istotną rolę odgrywa sposób i szybkość nagrzewania wyprasek.

Według G.W. Samsonowa [23] przy programowaniu wsadu należy uwzględnić fakt, czy proces spiekania prowadzony będzie z udziałem fazy ciekłej, czy w fazie stałej. W pierwszym przypadku większy skurcz materiału można osiągnąć w wyniku powolnego nagrzewania /np. $20^{\circ}/\text{min}$ / do założonej temperatury wygrzewania, w której jeden ze składników jest w stanie ciekłym. Podczas spiekania w fazie stałej większy skurcz materiału osiąga się natomiast w wyniku szybkiego nagrzewania /np. $90^{\circ}/\text{min}$ / do założonej temperatury wygrzewania. W pierwszym przypadku tłumaczy się to wolniejszym parowaniem dodatku aktywowującego w porównaniu z szybkim nagrzewaniem, a więc zanim materiał osiągnie temperaturę, w której dodatek intensywnie paruje, zdąży częściowo zająć wzajemną dyfuzję. W drugim przypadku szybkie nagrzewanie materiału powoduje zatrzymanie większej ilości defektów sieciowych, co wpływa na uruchomienie w czasie spiekania mechanizmu dyslokacyjnego. Wyniki tych badań zostały potwierdzone w pracy [19].

W pracach [22, 24] podano wyniki badań W.A. Iwensena, który stwierdził, że szybkie nagrzewanie proszku niklu powoduje większe jego zagęszczenie. Jest to związane z tym, że przy powolnym nagrzewaniu, w niższych temperaturach zostają usunięte zniekształcenia sieci krystalicznej proszków, a zatem ich wkład w zwiększenie szybkości płynięcia materii podczas spiekania izotermicznego jest niewielki. Podobnie tłumaczy to zjawisko J.E. Geguzin w pracy [25], w której omawia wyniki badań spiekania miedzi z różną szybkością nagrzewania /od 3 do $300^{\circ}/\text{min}$ /.

W pracy [3] J. Barta sugeruje, że podczas spiekania utlenionych powierzchniowo proszków w atmosferze wodoru, powstała w wyniku redukcji tlenków para wodna może zostać uwięziona w zamkniętych porach. Wolniejsze nagrzewania umożliwiają wcześniejszą redukcję warstwy tlenków już w stadium spiekania początkowego, kiedy wię-

kszość porów jest jeszcze otwarta. Wniosek ten opiera na rezultatach swojej pracy na temat spiekania układów wieloskładnikowych W-Cu-Ni-Ag [26].

Biorąc pod uwagę powyższe dane oraz fakt, że w pracy niniejszej przyjęto model spiekania w fazie stałej i z udziałem fazy ciekłej, autor zdecydował się na nagrzewanie wszystkich próbek z jednakową stałą szybkością równą 25°/min.

3.3. Badanie spieków

Wszystkie próbki przed i po spiekaniu miały określoną wysokość, średnicę, masę, gęstość i stopień zagęszczenia. Gęstość wyprasek określana była geometrycznie, natomiast spieków - geometrycznie i hydrostatycznie.

Wysokość i średnicę próbek mierzono za pomocą śruby mikrometrycznej, a masę określano za pomocą wagi analitycznej typ WA-33.

Pomiar gęstości spieków metodą hydrostatyczną wykonywano w wodzie destylowanej. Przed ważeniem zanurzano próbki na moment w roztworze parafiny w trójchloroetylenie i następnie szybko je suszono. Miało to na celu utworzenie na powierzchni spieków cienkiej warstwy parafiny, która uniemożliwia nasycenie ich wodą.

Mając określoną gęstość wypraski lub spieku można obliczyć ich stopień zagęszczenia. Autor przyjmuje, że jest to stosunek gęstości materiału do jego gęstości teoretycznej, wyrażony w procentach. Stopień zagęszczenia jest miarą wypełnienia wolnych przestrzeni pomiędzy poszczególnymi ziarnami proszku.

Oblicza się go wg wzoru:

$$Z = \frac{d_w}{d_t} \times 100\%$$

lub

$$Z = \frac{d_s}{d_t} \times 100\%$$

gdzie: Z - stopień zagęszczenia

d_w - gęstość wypraski

d_s - gęstość spieku

d_t - gęstość teoretyczna dla danego składu chemicznego.

Niezależnie od określenia stopnia zagęszczenia spieków podczas procesu spiekania określano również wielkość skurczu objętościowego.

Wyniki badań zależności stopnia zagęszczenia i wielkości skurczu objętościowego od temperatury spiekania, składu chemicznego i postaci w jakiej dodawany był nikiel, przedstawiono dalej w formie wykresów.

3.4. Badania metalograficzne

Część spieczonych próbek poddana została badaniom metalograficznym za pomocą mikroskopu typu Neophot 2. Obserwowano i porównywano mikrostruktury czystego molibdenu oraz molibdenu z dodatkiem niklu. Przygotowane szlify metalograficzne trawiono odczynnikami o następującym składzie chemicznym:

155 ml - H_2SO_4

68,5 ml - H_2O

32,5 ml - HNO_3

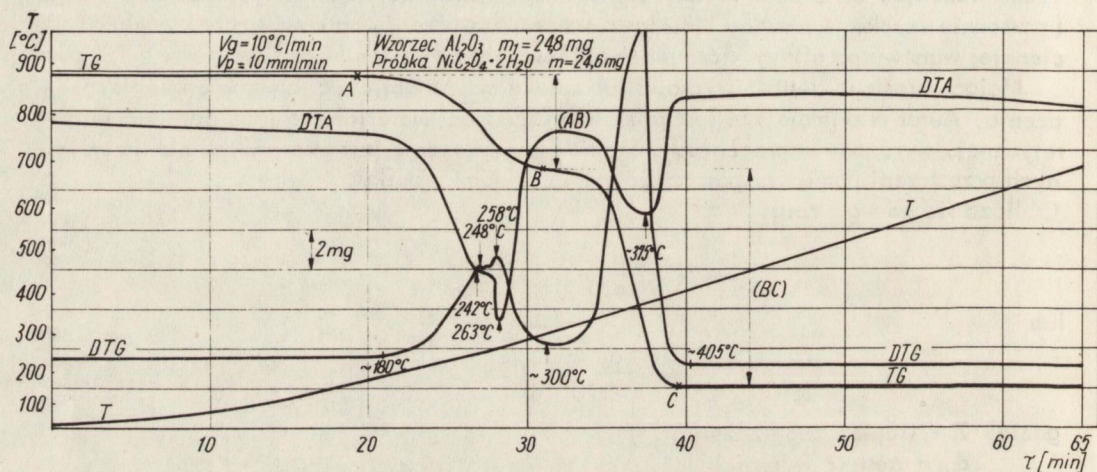
Wszystkie zdjęcia mikrostruktur wykonano przy jednakowym powiększeniu 250x.

4. BADANIA WŁASNE

4.1. Przebieg rozkładu szczawianu nikłowego

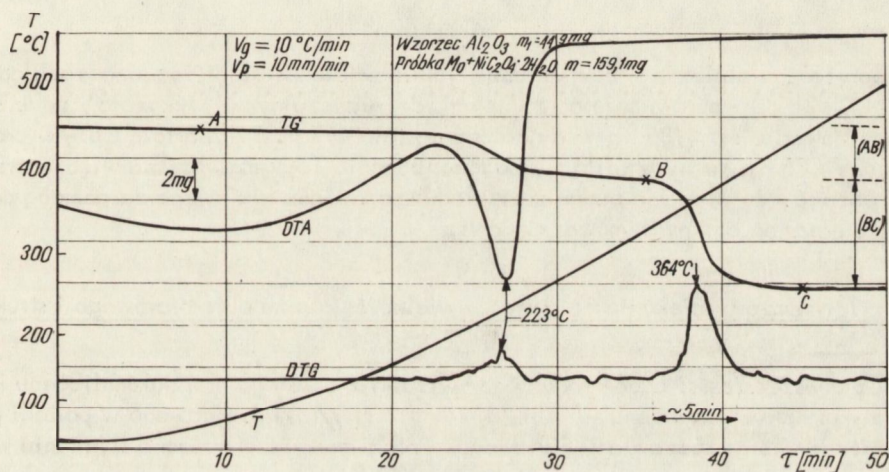
Do proszku molibdenu dodano między innymi szczawian nikławy, który w czasie procesu nagrzewania miał ulec całkowitemu rozkładowi. Aby zaprogramować schemat nagrzewania próbek należało znać niektóre własności szczawianu nikłowego, jak np. temperatura i czas rozkładu. Badania te wykonano przed przystąpieniem do właściwych prac badawczych, mających na celu ustalenia wpływu niklu /dodawanego w różnych postaciach/ na przebieg procesu spiekania molibdenu.

Badanie rozkładu szczawianu nikłowego przeprowadzono za pomocą derywatografu wysokotemperaturowego firmy Rigaku-Denki.



Rys. 1. Derywatogram szczawianu nikłowego

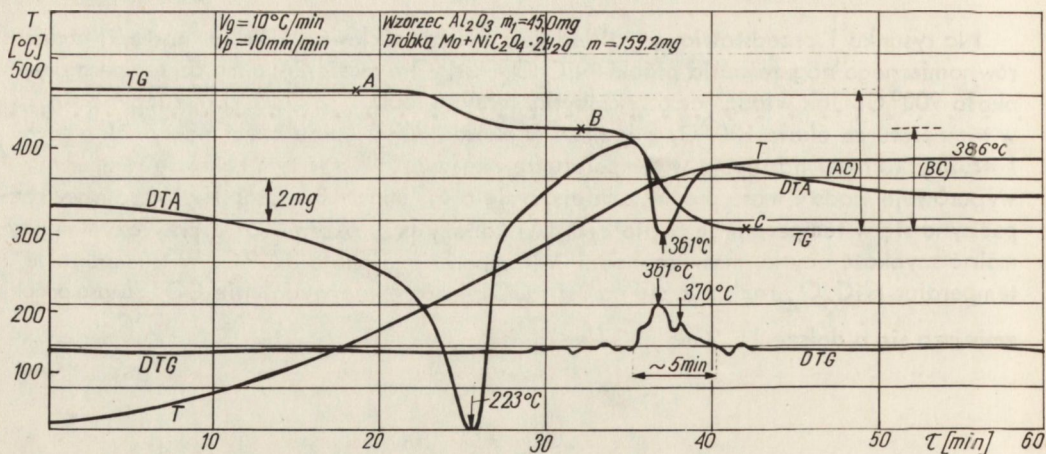
Na rysunku 1 przedstawiono rozkład szczawianu niklowego, który nastąpił podczas równomiernego nagrzewania próbki $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ o masie 24,6 mg do temperatury około 900°C . Jak widać, początek ubytku masy /etap I - krzywa TG/ zaczyna się w temperaturze około 180°C , a kończy w około 290°C , przy czym maksymalna szybkość ubytku masy następuje w temperaturze około 250°C . W tym zakresie temperatur wyparowuje woda i masa próbki zmniejsza się o 4,7 mg /AB/. Etap II ubytku masy rozpoczyna się w temperaturze około 310°C i kończy przy około 405°C , przy czym maksymalna szybkość ubytku masy zachodzi w temperaturze około 375°C . W tym zakresie temperatur NiC_2O_4 rozkłada się na Ni i CO_2 i następuje wydalenie CO_2 . Masa próbki zmniejsza się o dalsze 11,9 mg /BC/.



Rys. 2. Derywatogram mieszanki molibden-szczawian niklowy

Na rysunku 2 przedstawiono krzywą rozkładu mieszaniny proszków Mo i $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /159,1 mg Mo i 3,1 mg $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /. Zakres temperatur rozkładu szczawianu niklowego jest w tym przypadku bardzo zbliżony do zakresu otrzymanego przy badaniach samego $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Na rysunku 3 przedstawiono derywatogram szczawianu niklowego znajdującego się w mieszaninie z proszkiem molibdenu, przy czym w temperaturze rozkładu NiC_2O_4 , tzn. około 380°C , wykonano przystanek temperaturowy w celu określenia przedziału czasu, w jakim następuje całkowity zauważalny rozkład. Przedział ten wyniósł około 15 min. Po tym okresie czasu nie zauważono dalszego ubytku masy.



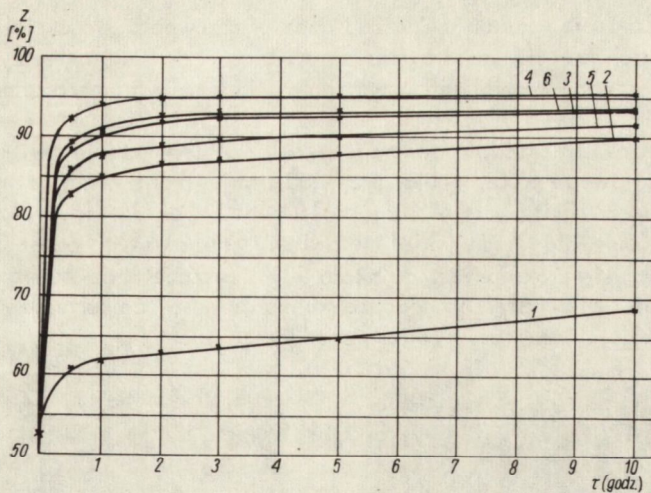
Rys. 3. Derywatogram mieszanki molibden-szczawian niklowy z przystankiem temperaturowym w 380°C

Teoretyczne obliczenie ubytku masy, jaki powinien nastąpić podczas rozkładu $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i porównanie go z danymi doświadczalnymi, wykazało, że w badanej próbce zawarte jest 4,85 mg wody, a odparowało 4,7 mg. Zawartość CO_2 w próbce wynosi 11,85 mg, a wydzieliło się podczas badania 11,9 mg. Można więc w przybliżeniu uznać, że w czasie badania rozkładu szczawianu niklowego za pomocą derywatografu uległ on całkowitemu rozkładowi.

4.2. Wpływ czasu spiekania na gęstość, wielkość skurczu objętościowego i strukturę MoNi

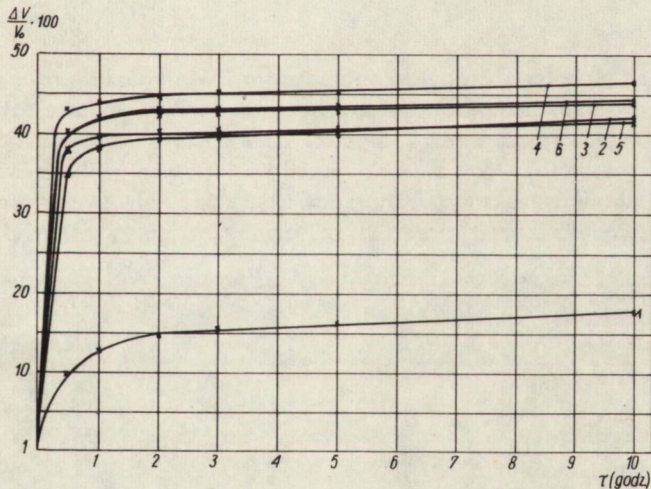
W pierwszej części badań wykonano wypraski z czystego proszku molibdenu i mieszaniny proszków molibdenu i niklu /0,4% a.j.m./niel dodawano w postaci proszku metalicznego oraz szczawianu niklowego/. Próbki powyższe poddano spiekaniu w atmosferze wodoru w temperaturach 1200°C i 1600°C przez około 0,5 godz., 1 godz., 2 godz., 3 godz. i 10 godz., w celu zbadania wpływu czasu spiekania na zmianę gęstości, wielkości skurczu objętościowego i struktury spieku. Nagrzewanie próbek prowadzono ze stałą szybkością, jedynie w czasie nagrzewania wyprasek ze szczawianem niklowym zaprogramowano 20-minutowy przystanek temperaturowy w temperaturze około 380°C /wyjaśnienie przyczyny takiego sposobu nagrzewania nastąpi w dalszej części pracy/.

Zależność stopnia zagęszczenia i wielkości skurczu objętościowego spieków Mo i MoNi_{0,4} od czasu i temperatury spiekania oraz postaci w jakiej dodawany był nikiel przedstawiono w formie wykresów na rys. 4 i 5. Z obu rysunków wynika, że dodatek niklu /obojętnie w jakiej postaci był dodawany/ powoduje wyraźne zwiększenie szybkości zagęszczania spieku oraz zwiększenie skurczu objętościowego, w porównaniu z czystym molibdenem. Różnica ta jest widoczna zarówno po spiekaniu w temperaturze 1200°C jak i 1600°C. Spiekanie wyprasek dłuższe niż 3 godz. nie powoduje praktycznie istotnych zmian gęstości i skurczu objętościowego spieków, ale prowadzi do wzrostu ziaren.



Rys. 4. Zależność stopnia zagęszczenia Z od czasu i temperatury spiekania

- | | |
|--|---|
| 1 - Mo - $1200^{\circ}C$ | 4 - $MoNi_{0,4}$ - $1600^{\circ}C$ /Ni - proszek metaliczny/ |
| 2 - Mo - $1600^{\circ}C$ | 5 - $MoNi_{0,4}$ - $1200^{\circ}C$ /Ni - szczawian nikielowy/ |
| 3 - $MoNi_{0,4}$ - $1200^{\circ}C$ /Ni - proszek metaliczny/ | 6 - $MoNi_{0,4}$ - $1600^{\circ}C$ /Ni - szczawian nikielowy/ |



Rys. 5. Zależność wielkości skurczu objętościowego od czasu i temperatury spiekania

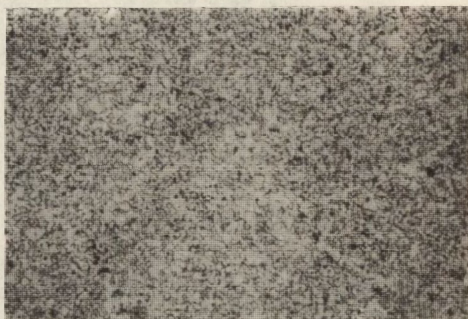
- | | |
|--|---|
| 1 - Mo - $1200^{\circ}C$ | 4 - $MoNi_{0,4}$ - $1600^{\circ}C$ /Ni - proszek metaliczny/ |
| 2 - Mo - $1600^{\circ}C$ | 5 - $MoNi_{0,4}$ - $1200^{\circ}C$ /Ni - szczawian nikielowy/ |
| 3 - $MoNi_{0,4}$ - $1200^{\circ}C$ /Ni - proszek metaliczny/ | 6 - $MoNi_{0,4}$ - $1600^{\circ}C$ /Ni - szczawian nikielowy/ |

W pierwszym okresie spiekania /do 2-3 godz./ zarówno gęstość, jak i skurcz objętościowy wszystkich próbek, gwałtownie rosną. Stosunkowo najmniejszy ich wzrost obserwowano w przypadku spiekania czystego molibdenu w temperaturze 1200°C /rys. 4 i 5 - krzywa 1/.

Wydłużenie czasu spiekania w temperaturze 1200°C powoduje zwiększenie gęstości i skurczu objętościowego próbek. Na przykład stopień zagęszczenia molibdenu po 3 godz. spiekania wynosił około 64%, a po 10 godz. - około 69%. Natomiast stopień zagęszczenia próbek $MoNi_{0,4}$ /nikiel metaliczny/, spiekanych przez 3 godz. i 10 godz. zwiększa się z około 92% do około 93%. Jeszcze mniejsze różnice w stopniu zagęszczenia materiału występują podczas spiekania go w temperaturze 1600°C w powyższym przedziale czasu /rys. 4, krzywe 2, 4, 6/.



Rys. 6. Mikrostruktura Mo spiekane go przez 0,5 godz. w temperaturze 1200°C
Pow. 250x

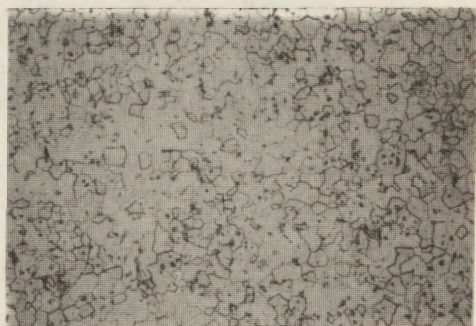


Rys. 7. Mikrostruktura Mo spiekane go przez 10 godz. w temperaturze 1200°C
Pow. 250x

Niezależnie od określania stopnia zagęszczenia i wielkości skurczu objętościowego prowadzono badania strukturalne otrzymanych spieków. Przykładowe fotografie mikrostruktur materiału spiekane go przez 0,5 godz. i 10 godz. w temperaturze 1200°C przedstawiono na rys. 6 i 7 /Mo/ oraz na rys. 8 i 9 / $MoNi_{0,4}$, Ni - szczawian niklawy/. Obserwując mikrostruktury można zauważyć, że w obydwu przypadkach dłuższy czas spiekania powoduje rozrost ziaren, przy czym różnica ta jest większa po spie-



Rys. 8. Mikrostruktura $MoNi_{0,4}$ /Ni - szczawian niklawy/ spiekane go przez 0,5 godz. w temperaturze 1200°C
Pow. 250x



Rys. 9. Mikrostruktura $MoNi_{0,4}$ /Ni - szczawian niklawy/ spiekane go przez 10 godz. w temperaturze 1200°C
Pow. 250x

kaniu molibdenu z dodatkiem $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Spieki wykonane z czystego molibdenu nawet po spiekaniu przez 10 godz., posiadają dużą ilość porów, znacznie większą niż spieki molibdenu z niklem /rys. 7 i 9/. Dodatek 0,4% a.j.m. niklu nie tylko powoduje zwiększenie gęstości i skurczu objętościowego molibdenu, ale także wpływa na rozrost ziaren. Wpływ niklu na wielkość ziarna molibdenu zaznacza się już po krótkim okresie spiekania /rys. 6 i 8/.

4.3. Wpływ temperatury spiekania na gęstość, wielkość skurczu objętościowego i strukturę MoNi

Na podstawie wyników badań wpływu czasu spiekania na niektóre własności spiekania wyprasek są 3 godz. Wszystkie dalsze próbki spiekane były w tym czasie.

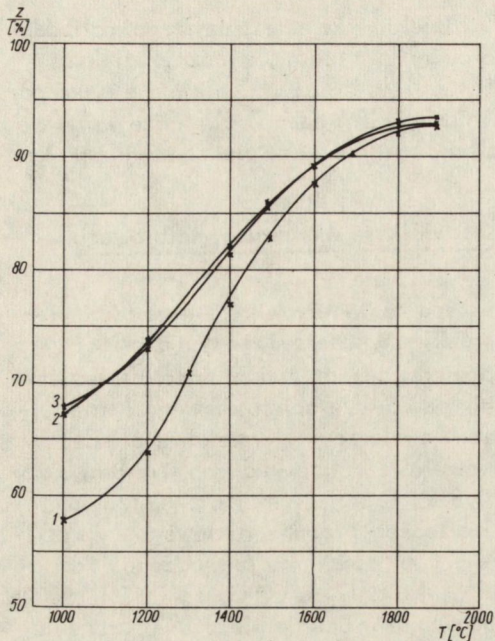
Po ustaleniu optymalnego czasu spiekania przeprowadzono badania nad ustaleniem wpływu temperatury spiekania na gęstość, wielkość skurczu objętościowego i strukturę spieków MoNi. W tym celu z proszku molibdenu, z mieszaniny proszków molibdenu i szczawianu niklawego oraz molibdenu i niklu metalicznego wykonano wypraski o zawartości niklu 0,05%, 0,1%, 0,2%, 0,4%, 0,8% i 1,2% a.j.m., a z mieszaniny proszków molibdenu i tlenku niklawego oraz molibdenu i bromku niklawego wypraski o zawartości niklu 0,1%, 0,2%, 0,4%, 1,2% a.j.m. Spiekanie prowadzono w atmosferze wodoru w temperaturach 1000°C, 1200°C, 1400°C, 1500°C, 1800°C i 1900°C. Próbki spiekane były w ten sposób, że po załadowaniu wsadu do pieca i wpuszczeniu wodoru, nagrzewano je od temperatury otoczenia do zaplanowanej temperatury izotermicznego spiekania ze stałą szybkością około 25°/min.

Po wykonaniu i zbadaniu pierwszej serii okazało się, że wprowadzenie niklu w postaci szczawianu niklawego nie przyniosło spodziewanych rezultatów. Stopień zagęszczenia spieków był dużo mniejszy od stopnia zagęszczenia próbek, w których nikiel wprowadzano w postaci proszku metalicznego /przykładowo przedstawiono to na rys. 13 - krzywa 5/.

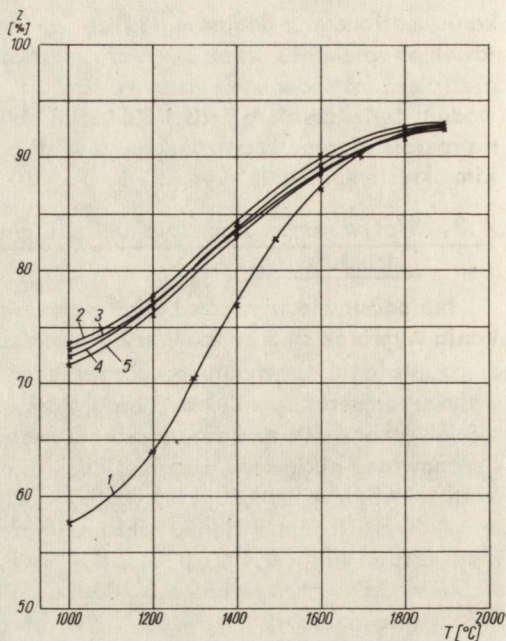
Autor przypuszczał, że zostało to spowodowane faktem, iż w niskich temperaturach 300-500°C nie został zakończony rozkład szczawianu niklawego i proces ten zachodzi jeszcze w obszarze temperatur, w których rozpoczął się już proces tworzenia się mostków stykowych pomiędzy poszczególnymi ziarnami molibdenu. CO_2 , tzn. produkt rozkładu, miał w związku z tym utrudnione wydyfundowanie ze wstępnie spieczonego molibdenu.

Przeprowadzone wcześniej za pomocą derywatografu badania wykazały co prawda, że czas całkowitego rozkładu szczawianu niklawego wynosi około 15 min /rys.3/, a w procesie nagrzewania wsadu czas podwyższenia temperatury od początku rozkładu /około 180°C/ do początku wstępnego spiekania molibdenu /około 1000°C/ wynosił około 30 min, jednakże badania za pomocą derywatografu prowadzone były z przyczyn technicznych na próbkach o masie około 150 mg /w tym zaledwie 3 mg $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /. Przeprowadzenie pełnego rozkładu szczawianu niklawego w próbkach o masie około 8 g wymaga być może czasu dłuższego niż 30 min, z uwagi na większą ilość gazów, które muszą przedyfundować z objętości próbki na jej powierzchnię.

W związku z tym powtórzono serię próbek z dodatkiem szczawianu niklawego, przy czym proces spiekania rozpoczynano od nagrzewania wsadu do temperatury około 380°C w podciśnieniu powietrza rzędu $5 \cdot 10^{-2}$ Tr. Po osiągnięciu tej temperatury na około 20 min przerwano dalsze jej podwyższenie, po czym wpuszczano wodór i dalej prowadzono nagrzewanie do właściwej temperatury; próbki spiekano izotermicznie w w identyczny, jak poprzednio, sposób.



Rys. 10. Zależność stopnia zagęszczenia /Z/ od temperatury spiekania i postaci w jakiej dodawany był nikiel
 1 - Mo
 2 - $MoNi_{0,05}/Ni$ - proszek metaliczny/
 3 - $MoNi_{0,05}/Ni$ - szczawian niklawy/

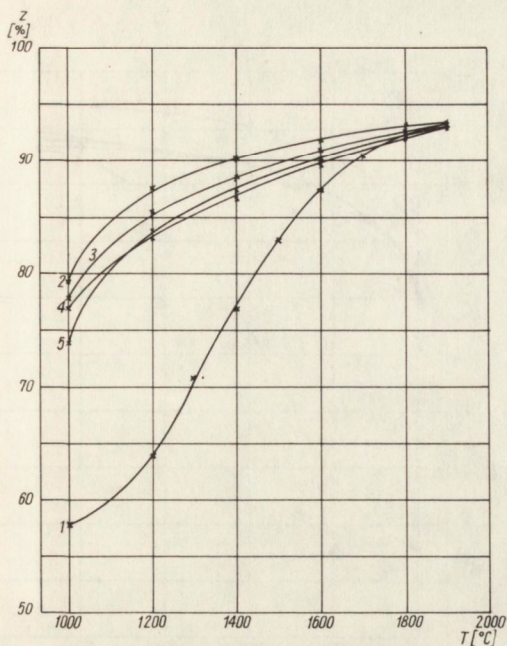


Rys. 11. Zależność stopnia zagęszczenia /Z/ od temperatury spiekania i postaci w jakiej dodawany był nikiel
 1 - Mo
 2 - $MoNi_{0,1}/Ni$ - proszek metaliczny/
 3 - $MoNi_{0,1}/Ni$ - szczawian niklawy/
 4 - $MoNi_{0,1}/Ni$ - tlenek niklawy/
 5 - $MoNi_{0,1}/Ni$ - bromek niklawy/

Spiekane w ten sposób próbki molibdenu z dodatkiem szczawianu niklawego osiągnęły większy stopień zagęszczenia i miały większy skurcz objętościowy, niż identyczne próbki spiekane bez przystanku temperaturowego /rys. 13 i 19 - krzywe 3 i 5/. Wszystkie następne próbki molibdenu ze szczawianem niklawym spiekane były z przystankiem temperaturowym w wyżej opisany sposób.

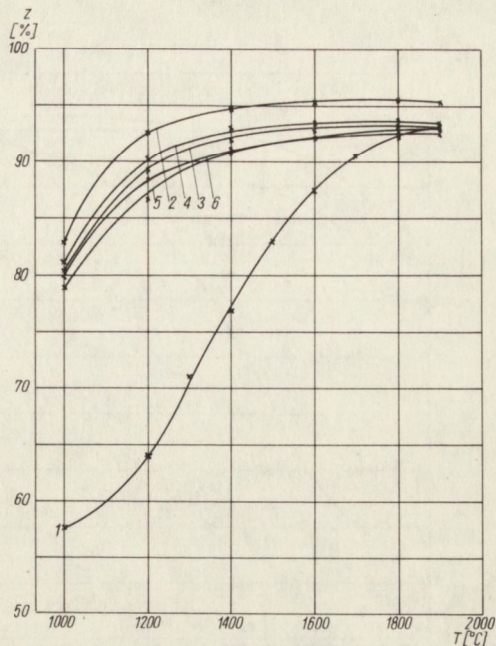
Wyniki badań wpływu temperatury spiekania na stopień zagęszczenia i wielkość skurczu objętościowego spieków $MoNi$, w zależności od zawartości i postaci, w jakiej dodawany był nikiel, przedstawiono w formie wykresów na rys. 10-21.

Zarówno krzywe zagęszczania, jak i wielkości skurczu wskazują, że już dodatek 0,05% a.j.m. Ni przyspiesza proces spiekania molibdenu. W miarę wzrostu zawartości niklu podwyższa się stopień zagęszczenia materiału i zwiększa się jego skurcz objętościowy podczas spiekania. Jak widać z przebiegu krzywych na rys. 10-15 stosowa-



Rys. 12. Zależność stopnia zagęszczenia /Z/ od temperatury spiekania i postaci w jakiej dodawany był nikiel

- 1 - Mo
- 2 - $\text{MoNi}_{0,2}/\text{Ni}$ - proszek metaliczny/
- 3 - $\text{MoNi}_{0,2}/\text{Ni}$ - szczawian niklawy/
- 4 - $\text{MoNi}_{0,2}/\text{Ni}$ - tlenek niklawy/
- 5 - $\text{MoNi}_{0,2}/\text{Ni}$ - bromek niklawy/

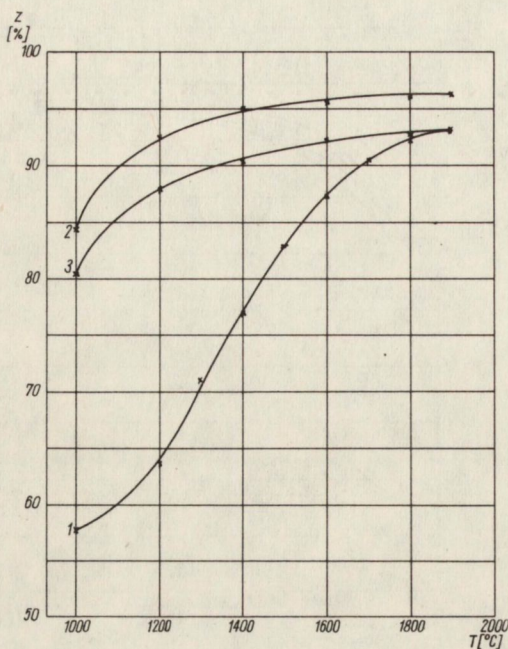


Rys. 13. Zależność stopnia zagęszczenia /Z/ od temperatury spiekania i postaci w jakiej dodawany był nikiel

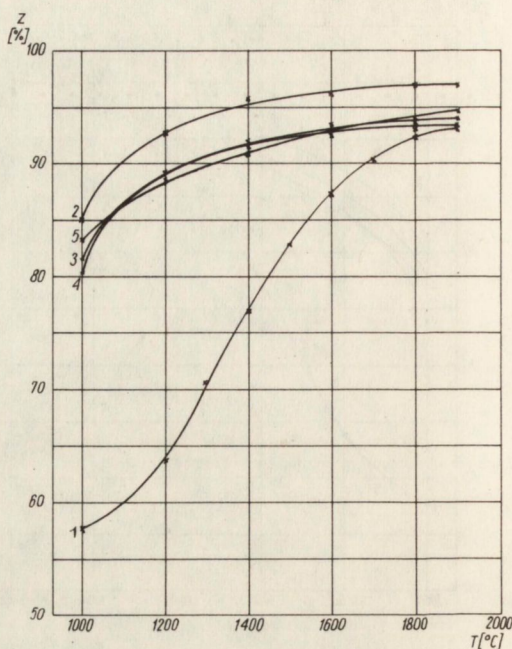
- 1 - Mo
- 2 - $\text{MoNi}_{0,4}/\text{Ni}$ - proszek metaliczny/
- 3 - $\text{MoNi}_{0,4}/\text{Ni}$ - szczawian niklawy/
- 4 - $\text{MoNi}_{0,4}/\text{Ni}$ - tlenek niklawy/
- 5 - $\text{MoNi}_{0,4}/\text{Ni}$ - szczawian niklawy - bez przystanku temperaturowego/
- 6 - $\text{MoNi}_{0,4}/\text{Ni}$ - bromek niklawy/

nie większych dodatków niklu niż 0,4% a.j.m. nie powoduje większych zmian w stopniu zagęszczenia molibdenu.

Porównując krzywe stopnia zagęszczenia widać, że przy małej zawartości niklu /0,05% i 0,1% a.j.m./ brak jest istotnych różnic wynikających z postaci, w jakiej dodawany był aktywator do molibdenu /rys.10 i 11/. W miarę zwiększania zawartości niklu różnice te się powiększają, stopniowo coraz bardziej zaznacza się przeważający wpływ niklu dodawanego w postaci proszku metalicznego. Próbkę, do których nikiel dodawano w postaci bądź szczawianu niklawego, bądź tlenku niklawego, wykazywały zdecydowanie mniejszy skurcz podczas spiekania. Natomiast różnice gęstości i skurczu pomiędzy próbkami, w których nikiel dodawano w postaci szczawianu niklawego i tlenku niklawego, były niewielkie. Przykładowo w spieku $\text{MoNi}_{0,4}$, otrzymanym po spiekaniu w temperaturze 1400°C , stopień zagęszczenia próbki z nikiem me-



Rys. 14. Zależność stopnia zagęszczenia /Z/ od temperatury spiekania i postaci w jakiej dodawany był nikiel
 1 - Mo
 2 - $\text{MoNi}_{0,8}$ /Ni - proszek metaliczny/
 3 - $\text{MoNi}_{0,8}$ /Ni - szczawian niklawy/

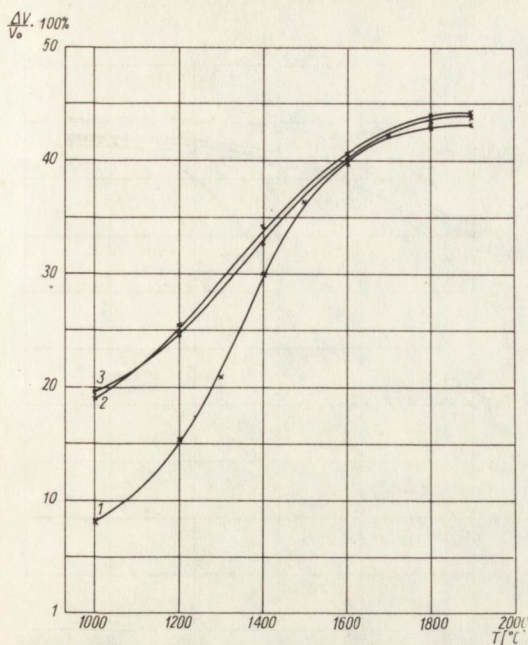


Rys. 15. Zależność stopnia zagęszczenia /Z/ od temperatury spiekania i postaci w jakiej dodawany był nikiel
 1 - Mo
 2 - $\text{MoNi}_{1,2}$ /Ni - proszek metaliczny/
 3 - $\text{MoNi}_{1,2}$ /Ni - szczawian niklawy/
 4 - $\text{MoNi}_{1,2}$ /Ni - tlenek niklawy/
 5 - $\text{MoNi}_{1,2}$ /Ni - bromek niklawy/

talicznym wyniósł prawie 95% /rys. 13 - krzywa 2/, z tlenkiem niklawym około 92,5% /rys. 13 - krzywa 4/, ze szczawianem niklawym około 92% /rys. 13 - krzywa 3/, z bromkiem niklawym około 91% /rys. 13 - krzywa 6/.

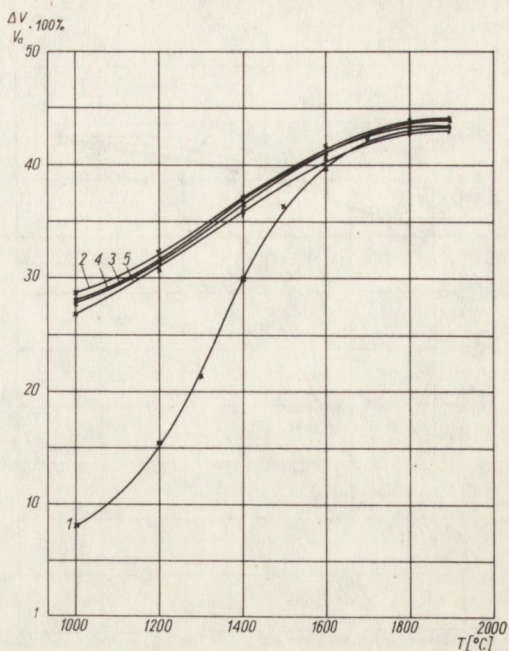
Zastosowanie bromku niklawego nie przyniosło spodziewanych rezultatów. W oparciu o spostrzeżenia I.J. Totha [27] i P. Galmicha [28], autor sądził, że powstały z rozkładu NiBr_2 brom będzie dodatkowo /oprócz niklu/ przyspieszał proces zagęszczania molibdenu. Jednakże otrzymano niezadowolające wyniki. Z uwagi na to, że bromek niklawy ma własności wysoko higroskopijne, podczas przygotowywania mieszanki i naważek oraz prasowania pochłonął dużo wody /pomimo suszenia międzyoperacyjnego w suszarce próżniowej/ i to mogło hamować proces spiekania materiału.

Podobne zależności można zaobserwować na rys. 16-21, gdzie również przebieg krzywych skurczu objętościowego jest związany z postacią, w jakiej dodawany jest nikiel do proszku molibdenu.



Rys. 16. Zależność wielkości skurczu objętościowego od temperatury spiekania i postaci w jakiej dodawany był nikiel

- 1 - Mo
- 2 - $\text{MoNi}_{0,05}/\text{Ni}$ - proszek metaliczny/
- 3 - $\text{MoNi}_{0,05}/\text{Ni}$ - szczawian niklawy/

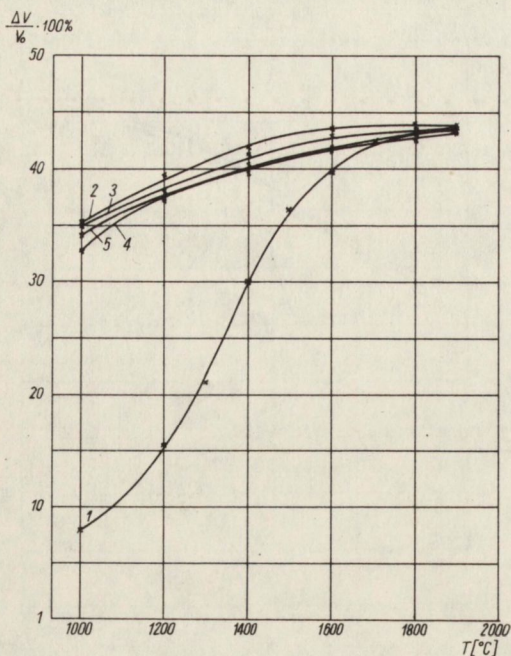


Rys. 17. Zależność wielkości skurczu objętościowego od temperatury spiekania i postaci w jakiej dodawany był nikiel

- 1 - Mo
- 2 - $\text{MoNi}_{0,1}/\text{Ni}$ - proszek metaliczny/
- 3 - $\text{MoNi}_{0,1}/\text{Ni}$ - szczawian niklawy/
- 4 - $\text{MoNi}_{0,1}/\text{Ni}$ - tlenek niklawy/
- 5 - $\text{MoNi}_{0,1}/\text{Ni}$ - bromek niklawy/

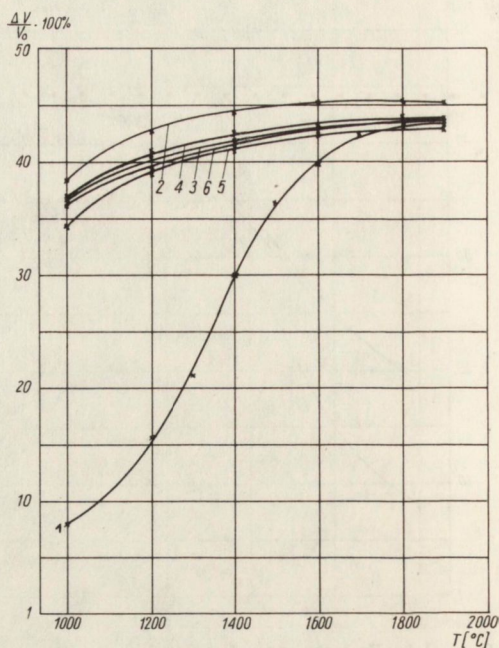
Autor tłumaczy to zjawisko tym, że prawdopodobnie nie cała masa szczawianu niklawego znajduje się w wyprasce, rozkłada się na nikiel i dwutlenek węgla; możliwe jest że część ulatnia się z wypraski w postaci tlenku węgla, przy czym atomy tlenu pozostają w objętości wypraski w formie tlenku niklawego, bądź jakiegoś tlenku molibdenu.

Ponieważ proszek szczawianu niklawego jest bardzo drobny (średnia wielkość $0,9 \mu\text{m}$), istnieje większa możliwość równomiernego rozproszczenia go w czasie mieszania w całej objętości proszku molibdenu. Pozostały z rozkładu tlen tworzy na granicach ziaren bariery, które wpływają hamująco na proces spiekania molibdenu. Hipoteza ta poparta jest dwoma faktami: po pierwsze - nikiel wprowadzony do molibdenu w postaci tlenku niklawego aktywował proces spiekania słabiej, niż nikiel metaliczny; po drugie - przeprowadzone po procesie spiekania badania zawartości tlenu potwierdziły zwiększoną jego zawartość w próbkach, do których nikiel wprowadzony był w postaci szczawianu niklawego. Badania prowadzono za pomocą Exhalographu EAO 202 firmy Balzers, a wyniki zależności pozostałości tlenu w spiekach Mo i $\text{MoNi}_{0,4}$ od czasu i temperatury spiekania oraz postaci, w jakiej dodawany był nikiel, przedstawiono na rys. 22 i 23.



Rys. 18. Zależność wielkości skurczu objętościowego od temperatury spiekania i postaci w jakiej dodawany był nikiel

- 1 - Mo
- 2 - $\text{MoNi}_{0,2}/\text{Ni}$ - proszek metaliczny/
- 3 - $\text{MoNi}_{0,2}/\text{Ni}$ - szczawian niklawy/
- 4 - $\text{MoNi}_{0,2}/\text{Ni}$ - tlenek niklawy/
- 5 - $\text{MoNi}_{0,2}/\text{Ni}$ - bromek niklawy/

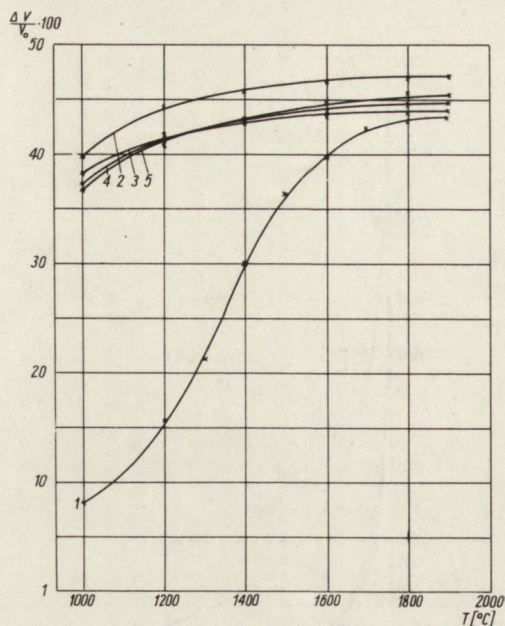
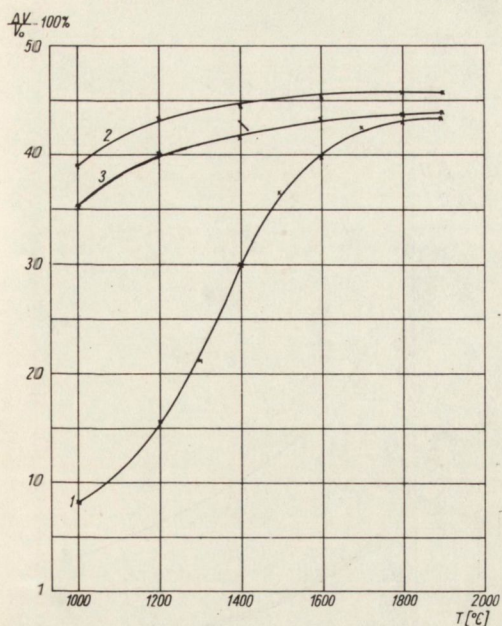


Rys. 19. Zależność wielkości skurczu objętościowego od temperatury spiekania i postaci w jakiej dodawany był nikiel

- 1 - Mo
- 2 - $\text{MoNi}_{0,4}/\text{Ni}$ - proszek metaliczny/
- 3 - $\text{MoNi}_{0,4}/\text{Ni}$ - szczawian niklawy/
- 4 - $\text{MoNi}_{0,4}/\text{Ni}$ - tlenek niklawy/
- 5 - $\text{MoNi}_{0,4}/\text{Ni}$ - szczawian niklawy - bez przystanku temperaturowego/
- 6 - $\text{MoNi}_{0,4}/\text{Ni}$ - bromek niklawy/

Badania te wykazały także, że w miarę wydłużania czasu i podwyższania temperatury spiekania, obniża się zawartość tlenu w próbkach Mo i $\text{MoNi}_{0,4}$. W spiekach, do których nikiel wprowadza się w postaci szczawianu niklawego, pozostałość tlenu jest znacznie wyższa /krzywa 3/ w porównaniu ze spiekami z czystego molibdenu /krzywa 1/ i molibdenu z niklem metalicznym /krzywa 2/. Przebieg krzywych 1 i 2 na rys. 22 i 23 jest praktycznie jednakowy.

Potwierdza to przypuszczenie autora, że część tlenu z rozkładu szczawianu niklawego pozostaje w spieku i jest czynnikiem hamującym proces spiekania molibdenu.



Rys. 20. Zależność wielkości skurczu objętościowego od temperatury spiekania i postaci w jakiej dodawany był nikiel

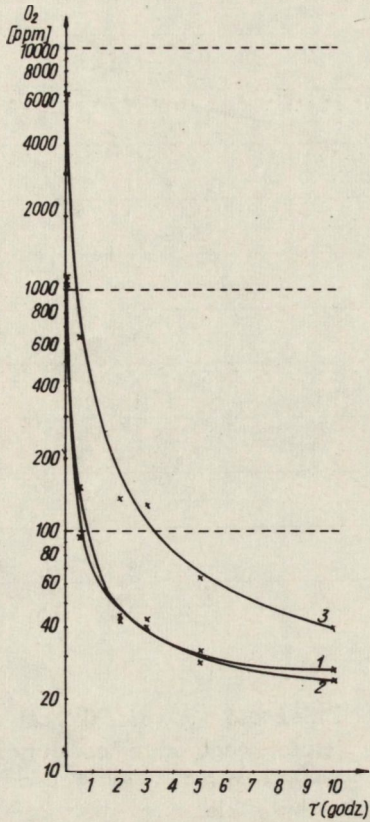
- 1 - Mo
- 2 - $\text{MoNi}_{0,8}/\text{Ni}$ - proszek metaliczny
- 3 - $\text{MoNi}_{0,8}/\text{Ni}$ - szczawian niklawy

Rys. 21. Zależność wielkości skurczu objętościowego od temperatury spiekania i postaci w jakiej dodawany był nikiel

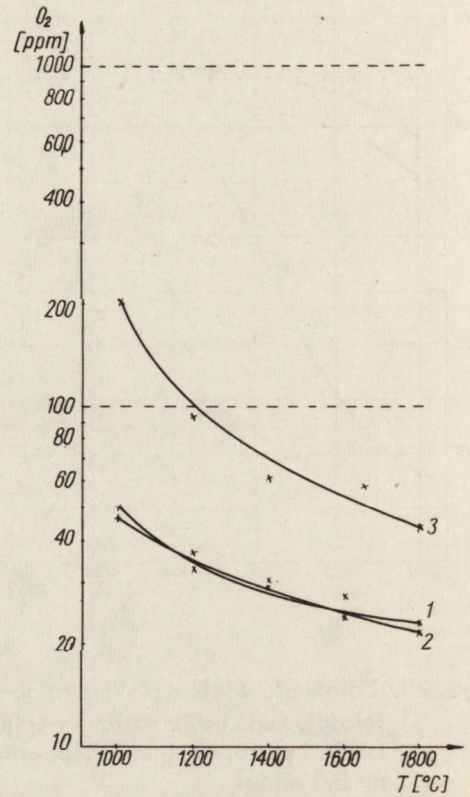
- 1 - Mo
- 2 - $\text{MoNi}_{1,2}/\text{Ni}$ - proszek metaliczny
- 3 - $\text{MoNi}_{1,2}/\text{Ni}$ - szczawian niklawy
- 4 - $\text{MoNi}_{1,2}/\text{Ni}$ - tlenek niklawy
- 5 - $\text{MoNi}_{1,2}/\text{Ni}$ - bromek niklawy

Na rysunkach 24 - 26 przedstawiono mikrostruktury czystego molibdenu, spiekanego przez 3 godziny w temperaturach 1000°C, 1400°C i 1800°C. Ogólnie można stwierdzić, że wielkość ziarna spieku uzależniona jest od temperatury spiekania - zwiększa się wraz z jej wzrostem, przy czym jednocześnie maleje ilość porów, czyli zwiększa się stopień zagęszczenia materiału.

Porównując rys. 24, 25, 26 można zauważyć, że w miarę wzrostu temperatury spiekania molibdenu do około 1400°C maleje ogólna ilość porów, ale zwiększa się ich wielkość /na skutek ich łączenia się/. Dalsze podwyższanie temperatury spiekania powoduje zmniejszanie się nie tylko ilości porów, ale i ich wielkości.



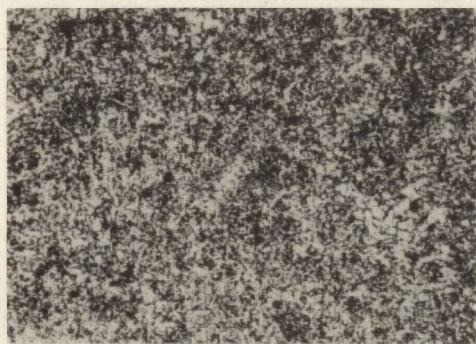
Rys. 22. Pozostałość tlenu w spieku w zależności od czasu spiekania i postaci w jakiej dodawany był nikiel /temperatura spiekania - 1200°C/
 1 - Mo
 2 - $MoNi_{0,4}$ /Ni - proszek metaliczny/
 3 - $MoNi_{0,4}$ /Ni - szczawian niklawy/



Rys. 23. Pozostałość tlenu w spieku w zależności od temperatury spiekania i postaci w jakiej dodawany był nikiel /czas spiekania - 3 godz./
 1 - Mo
 2 - $MoNi_{0,4}$ /Ni - proszek metaliczny/
 3 - $MoNi_{0,4}$ /Ni - szczawian niklawy/

Obserwacje struktur molibdenu spiekanego przez 3 godziny ze szczawianem niklawym w temperaturze 1200°C i 1800°C /rys. 27-32/ pozwoliły stwierdzić, że dodatek aktywatora powoduje również rozrost ziaren molibdenu. Wielkość ziarna uzależniona jest od temperatury spiekania i zawartości niklu. Zarówno jeden, jak i drugi czynnik powodują zwiększenie ruchliwości atomów molibdenu, a co za tym idzie jest siłą napędową procesu spiekania. Jednocześnie są to czynniki powodujące szybki rozrost ziaren materiału podstawowego.

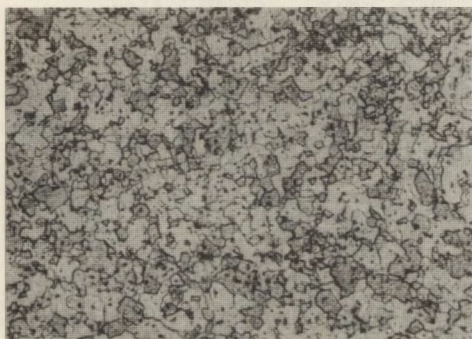
Na podstawie przedstawionych wyników badań można stwierdzić, że optymalną temperaturą spiekania jest temperatura w obszarze 1400-1500°C. Stosowanie wyższej



Rys. 24. Mikrostruktura MnO spiekanego przez 3 godz. w temperaturze $1000^{\circ}C$
Pow. 250x



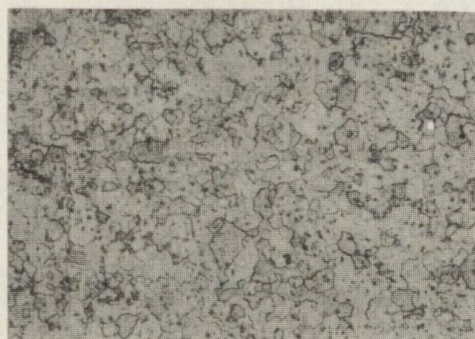
Rys. 25. Mikrostruktura MnO spiekanego przez 3 godz. w temperaturze $1400^{\circ}C$
Pow. 250x



Rys. 26. Mikrostruktura MnO spiekanego przez 3 godz. w temperaturze $1800^{\circ}C$
Pow. 250x



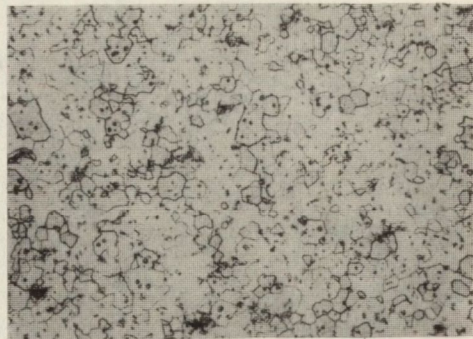
Rys. 27. Mikrostruktura $MnNi_{0,05}/Ni$ - szczawian niklawy/spiekanego przez 3 godz. w temperaturze $1200^{\circ}C$
Pow. 250x



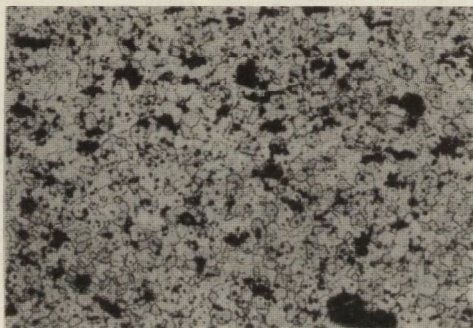
Rys. 28. Mikrostruktura $MnNi_{0,05}/Ni$ - szczawian niklawy/spiekanego przez 3 godz. w temperaturze $1800^{\circ}C$
Pow. 250x



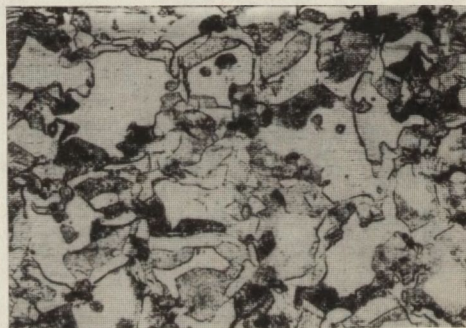
Rys. 29. Mikrostruktura $\text{MoNi}_{0,4}/\text{Ni}$ -
- szczawian niklawy/ spiekane-
nego przez 3 godz. w tempera-
turze 1200°C
Pow. 250x



Rys. 30. Mikrostruktura $\text{MoNi}_{0,4}/\text{Ni}$ -
- szczawian niklawy/ spiekane-
nego przez 3 godz. w tempera-
turze 1800°C
Pow. 250x



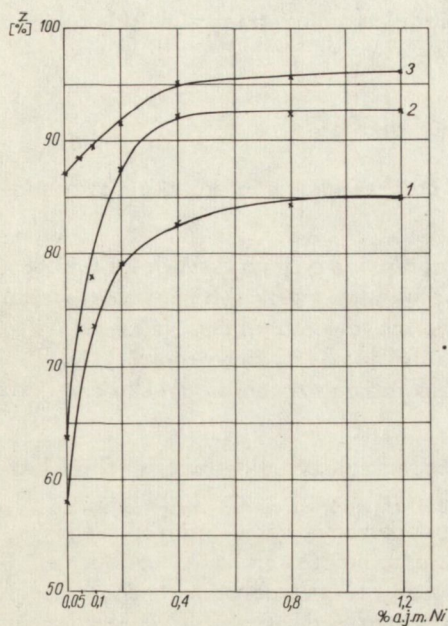
Rys. 31. Mikrostruktura $\text{MoNi}_{1,2}/\text{Ni}$ -
- szczawian niklawy/ spiekane-
nego przez 3 godz. w tempera-
turze 1200°C
Pow. 250x



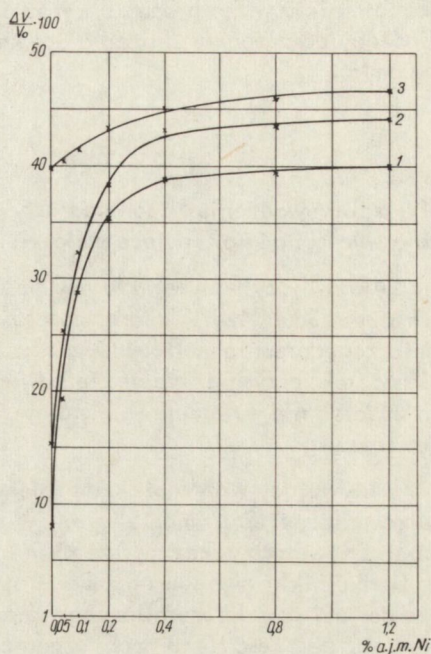
Rys. 32. Mikrostruktura $\text{MoNi}_{1,2}/\text{Ni}$ -
- szczawian niklawy/ spiekane-
go przez 3 godz. w temperatu-
rze 1800°C
Pow. 250x

temperatury powoduje co prawda dalszy niewielki wzrost gęstości, lecz jednocześnie prowadzi do rozrostu ziaren. W większości przypadków, z punktu widzenia właściwości wytrzymałościowych i elektrycznych materiału, jest to niekorzystne. Prowadzenie procesu spiekania w niższym zakresie temperatur nie gwarantuje otrzymania prawidłowej, dużej gęstości materiału.

4.4. Wpływ zawartości niklu na stopień zagęszczenia, wielkości skurczu i strukturę MoNi



Rys. 33. Zależność stopnia zagęszczenia Z od zawartości niklu i temperatury spiekania
 1 - 1000°C
 2 - 1200°C
 3 - 1600°C



Rys. 34. Zależność wielkości skurczu objętościowego od zawartości niklu i temperatury spiekania
 1 - 1000°C
 2 - 1200°C
 3 - 1600°C

Wpływ zawartości niklu na zmianę stopnia zagęszczania i wielkości skurczu objętościowego molibdenu przedstawiono na rys. 33 i 34. Próbkę wykonaną z proszków molibdenu i niklu metalicznego spiekano przez 3 godziny w atmosferze wodoru, w temperaturach 1000°C, 1200°C i 1600°C. Nikiel wprowadzano do molibdenu w postaci proszku metalicznego, z uwagi na to, że, jak wykazały wcześniejsze badania, ta postać aktywatora powoduje największe przyspieszenie procesu spiekania.

Na rysunkach 33 i 34 widać, że już niewielki dodatek niklu powoduje szybki wzrost zarówno stopnia zagęszczenia materiału, jak i skurczu objętościowego, przy czym wzrost ten jest największy przy niższych temperaturach spiekania (krzywa 1 i 2). Próbkę spiekane w temperaturze 1600°C nie wykazują już tak dużej zależności gęstości i skurczu od wzrastającej zawartości niklu, chociaż i tu fakt ten daje się wyraźnie zauważyć (krzywa 3). Optymalną zawartością niklu wydaje się być 0,4% a.j.m. Większy dodatek aktywatora nie powoduje już istotnych zmian gęstości i skurczu objętościowego, prowadzi natomiast do szybkiego rozrostu ziaren (rys. 32). Dodanie 0,05% a.j.m. Ni nie wpływa w sposób zauważalny na zmianę mikrostruktury spieków w porównaniu z czystym molibdenem (rys. 26 i 28). Natomiast 0,4% a.j.m. Ni powoduje

już, w porównaniu z czystym molibdenem, zmianę wielkości ziarna, zarówno po spiekaniu w temperaturze 1200°C, jak i 1800°C /rys. 29 i 30/, ale różnice te nie są jeszcze zbyt duże. Spieki z dużą ilością aktywatora posiadają ziarno największe /rys.32/. Obecność niklu wpływa bardzo wyraźnie na rozrost ziarna w czasie procesu spiekania molibdenu, co z punktu widzenia aplikacji materiału jest najczęściej zjawiskiem niepożądanym.

5. PODSUMOWANIE WYNIKÓW

Po przeprowadzeniu badań nad aktywowaniem procesu spiekania proszku molibdenu można wyciągnąć następujące wnioski:

1/ Aktywujący wpływ niklu można zaobserwować już przy jego zawartości 0,05% a.j.m. /rys.33 i 34/. W miarę wzrostu zawartości niklu można zauważyć szybki wzrost stopnia zagęszczania molibdenu, zwłaszcza w niższych temperaturach spiekania. Najbardziej korzystną wydaje się zawartość około 0,4% a.j.m. aktywatora, większy jego dodatek nie powoduje już istotnych zmian stopnia zagęszczania, ani skurczu objętościowego.

2/ Aktywujący wpływ niklu na spiekanie molibdenu zależy od postaci, w jakiej jest on wprowadzony. Porównanie wyników zależności stopnia zagęszczania spieków od postaci aktywatora wskazuje, że nikiel dodawany w postaci szczawianu niklowego oraz tlenku niklowego w mniejszym stopniu przyspiesza proces spiekania molibdenu, niż w postaci proszku metalicznego /np. rys. 13/. Jest to prawdopodobnie spowodowane tym, że część tlenu pochodząca z niepełnego rozkładu pozostaje na granicach ziaren i tworząc bariery dla ruchu atomów, hamując wpływ na proces spiekania. Wniosek ten został potwierdzony badaniami pozostałości tlenu w próbkach po spiekaniu z niklem, dodawanym w różnej postaci /rys. 22 i 23/. Zastosowanie szczawianu niklowego wymaga odpowiedniego nagrzewania próbek, z przystankiem temperaturowym w celu umożliwienia przeprowadzenia dokładniejszego rozkładu $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ /rys. 13 - krzywa 3 i 5/.

3/ Duży wpływ na zagęszczenie i wielkość skurczu objętościowego ma również temperatura spiekania. W zakresie niższych temperatur wzrost jej powoduje gwałtowne zwiększanie się stopnia zagęszczenia materiału /np. rys. 13 i 19/. Wzrost taki jest widoczny do temperatury około 1400-1500°C. Stosowanie wyższych temperatur spiekania nie powoduje tak wyraźnego wzrostu gęstości.

4/ Za optymalny czas spiekania uznano okres 3 godzin. Dłuższy czas spiekania nie powoduje istotnych zmian w gęstości i skurczu materiału /rys. 4 i 5/.

5/ Dodatek niklu, który wyraźnie aktywuje proces spiekania, wpływa również na rozrost ziaren molibdenu. Ogólnie można stwierdzić, że wydłużenie czasu spiekania powyżej 3 godzin, podwyższenie temperatury spiekania powyżej 1400°C - 1500°C oraz zwiększanie zawartości niklu, są to parametry, które w wyraźny sposób wpływają na rozrost ziaren molibdenu /rys. 8 i 9, rys. 24 i 26, rys.28 i 32/.

Autor pragnie podziękować mgr inż. A. Grodzińskiemu za pomoc przy opracowywaniu derywatogramów oraz E. Cabanowskiej za udział w badaniach metalograficznych.

LITERATURA

1. Jones W.D.: Fundamental Principles of Powder Metallurgy. London 1960
2. Geguzin J.E.: Fizika spiekanija. Moskwa, Nauka 1967
3. Barta J.: Powder Metallurgy Intern. 2, 2, 1970, s 52
4. Reshamwala A.S., Tendolkar G.S.: Powder Metallurgy Intern. 1, 2, 1969, s. 58 oraz 1,2, 1970, s.15
5. Fedorczenko I.M.: Poroszkowaja metallurgija 2, 1962, s. 27
6. Heimke G.: Powder Metallurgy Intern. 6, 3, 1974, s.133
7. Uskokowicz D.P., Samsonow G.W., Risticz M.M.: Aktiwirowannoje spiekanije. Materiałowiedienije 3,1974
8. Gessinger G.H., Fischmeister H.F.: Physics of Sintering. Spec. issue 1971, s.163
9. Lejbrandt M., Kaliszuk K.: Materiały Elektrotechniczne 2, 1973, s.21
10. Susznik D., Pejownik S., Kolar D.: IV Konf. Met. Proszków. Zakopane 1975, cz. III, s. 247
11. Smith J.T.: J. Applied Physics 36, 2, 1965, s. 595
12. Yläsaari S. Tikkanen M.H.: Physics of Sintering 3, 1, 1973, s.47
13. Gessinger G.H., Fischmeister H.F.: III Konf. Met. Proszków Zakopane 1971, cz. I, s. 231
14. Jurca S., Kolar D., Trontelj M.: III Konf. Met. Proszków. Zakopane 1971, cz. I, s. 247
15. Paniczkina W.W., Skorochod W.W., Chrienko A.F.: Poroszkowaja Metallurgija 7, 1967
16. Fedorczenko I.M., Iwanowa I.I.: Poroszkowaja Metallurgija 9, 1966
17. Fedorczenko I.M., Iwanowa I.I.: Poroszkowaja Metallurgija 10, 1966
18. Badania proszków i metali. Oznaczanie gęstości nasypowej. PN-69/H-04930
19. Uskokowicz D., Mitkow M., Żiwanowicz B., Risticz M.: III Konf. Met. Proszków. Zakopane 1971, cz. I, s. 175
20. Eljutin V.P.: Wysokotemperaturnyje Materiały. Cz. II: Metallurgija, Moskwa 1973
21. Northcott L.: Molybdenum. London. Butterworths Scient. Public. 1956
22. Fedorczenko I. M.: Poroszkowaja Metallurgija 2, 1962, s. 27
23. Samsonow G.W., Jakowlew I.B.: Poroszkowaja Metallurgija 8, 1967, s. 10
24. Ivensen W.A.: ŽTF 22, 1952, s. 677
25. Geguzin J.E.: FMM 6,4, 1958, s.650
26. Barta J., Kellner N.: Second European Syposium for Powder Metallurgy, Stuttgart 1968
27. Toth I.J., Lockington N. A., Derry L.W.: J. Less Common Metals 9, 1967, s. 157
29. Galmiche P.: Metal Finishing J. 5, 1959, s. 191

ERRATA
do nr 2/8/ "Prac ONPMP"

Str.	wiersz od góry	Jest	Powinno być
1 str. okładki		nr 1/8/	nr 2/8/
4	7	...ze związku niklu...	...ze związkiem niklu...
6	2	/punkt rosy 40°C/	/punkt rosy -40°C/
7	21	$Z = \frac{d_w}{d_t} \times 100\%$ $Z = \frac{dd_s}{d_t} \times 100\%$	$Z = \frac{d_w}{d_t} \cdot 100\%$ $Z = \frac{d_s}{d_t} \cdot 100\%$
13	2	Na podstawie wyników badań wpływu czasu spiekania na niektóre własności spiekania wyprasek są 3 godz.	Na podstawie wyników badań wpływu czasu spiekania na niektóre własności spieków MoNi ustalono, że optymalnym czasem spiekania są 3 godziny.
23	1	...wielkości skurczu	...wielkość skurczu..
3 str. okładki		"Materiały Elektro-techniczne"	"Materiały Elektro-niczne"