

PRACE ITME

INSTYTUT
TECHNOLOGII
MATERIAŁÓW
ELEKTRONICZNYCH

ANNA WEHR

WPLYW MIEDZI NA ZŁĄCZA MIĘDZYFAZOWE SREBRO-NIKIEL

1995

Zeszyt 46

<http://rcim.org.pl>

INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH

Anna Wehr

**WPLYW MIEDZI NA ZŁĄCZA
MIĘDZYFAZOWE SREBRO-NIKIEL**

WARSZAWA ITME 1995
<http://rcin.org.pl>

KOLEGIUM REDAKCYJNE:

prof. dr hab. inż. Andrzej JELEŃSKI (redaktor naczelny)

doc. dr hab. inż. Paweł KAMIŃSKI (z-ca redaktora naczelnego)

prof. dr hab. inż. Andrzej JAKUBOWSKI, doc. dr hab. inż. Jan KOWALCZYK

doc. dr Zdzisław LIBRANT, dr Zygmunt ŁUCZYŃSKI

doc. dr hab. inż. Tadeusz ŁUKASIEWICZ, prof. dr hab. inż. Wiesław MARCINIAK

prof. dr hab. inż. Władysław K. WŁOSIŃSKI, mgr Eleonora JABRZEMSKA (sekretarz redakcji)

Adres Redakcji:

INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa, email: itme4@atos.warman.com.pl

tel.	35 44 16 lub 35 30 41 w. 454	- redaktor naczelny
	35 30 41 w. 164	- z-ca redaktora naczelnego
	35 30 41 w. 129	- sekretarz redakcji

PL ISSN 0209 - 0066

SPIS TREŚCI

1. WSTĘP	5
2. UKŁAD RÓWNOWAGI FAZOWEJ SREBRO-NIKIEL	6
3. MATERIAŁ STYKOWY Ag-Ni	7
3.1. Wymagania wobec materiału stykowego Ag-Ni	7
3.2. Sposób na wytworzenie materiału kompozytowego Ag-Ni o podwyższonych właściwościach międzyfazowych	8
4. PRZYGOTOWANIE MATERIAŁU DO BADAŃ	11
5. BADANIA METALOGRAFICZNE	14
6. BADANIA METODAMI MIKROANALIZY RENTGENOWSKIEJ.....	20
7. BADANIA METODĄ SPEKTROSKOPII ELEKTRONÓW AUGERA.....	32
8. BADANIA WYTRZYMAŁOŚCIOWE ZŁĄCZY	37
9. BADANIA APLIKACYJNE	39
9.1. Wytworzenie materiału stykowego Ag-Ni	39
9.2. Wytworzenie nakładek stykowych	43
9.3. Badania elektryczne styczników	44
9.3.1. Próba nagrzewania	45
9.3.2. Określenie trwałości łączeniowej	46
9.3.3. Badania dorywczej zdolności łączenia	47
10. DYSKUSJA UZYSKANYCH WYNIKÓW I WNIOSKI KOŃCOWE	48
10.1. Dyskusja wyników	48
10.2. Wnioski końcowe	57
BIBLIOGRAFIA	58
Summary	61
Содержание.....	61



Niniejsze opracowanie jest obszernym skrótem rozprawy doktorskiej pod tytułem: "Miedź jako modyfikator mechanizmu oddziaływania międzyfazowego w procesie wytwarzania materiału srebro-nikiel o mikrostrukturze włóknistej", której obrona odbyła się 22 listopada 1994 r. w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych.

W stosunku do pracy źródłowej pominięto większość rozdziałów dotyczących przeglądu literatury na temat aktualnego stanu zagadnienia oraz opisu części badań elektrycznych, wchodzących w skład badań aplikacyjnych. Pominięto również część pracy zawierającą omówienie badań układów warstwowych metodą spektrometrii mas jonów wtórnych (SIMS) i spektrometrii wstecznego rozpraszania Rutherforda (RBS). Pominięto także część badań elektrycznych, wchodzących w skład badań aplikacyjnych. Wyniki tych badań opublikowano w postaci odrębnych artykułów.

Dr inż. Anna Wehr ukończyła studia w Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej w roku 1985. Obecnie pracuje w Samodzielnej Pracowni Metali Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych.

Zagadnienia omawiane w niniejszej publikacji są podsumowaniem wieloletnich badań związanych z opracowaniem technologii materiału kompozytowego srebro-nikiel.

WPŁYW MIEDZI NA ZŁĄCZA MIĘDZYFAZOWE SREBRO-NIKIEL

Tekst dostarczono: 08.05.1995

Przyjęto do druku: 05.10.1995

Przedstawiono oryginalną metodę uzyskania złączy międzyfazowych o odpowiednich właściwościach w materiale kompozytowym srebro-nikiel o mikrostrukturze włóknistej, wytworzonym przy zastosowaniu metalurgii proszków w połączeniu z obróbką plastyczną. Polega ona na utworzeniu granic międzyfazowych typu dyfuzyjnego poprzez wprowadzenie do obszaru międzyfazowego dodatkowego pierwiastka. Na podstawie analizy właściwości oraz mając na uwadze aspekt aplikacyjny jako pierwiastek dodatkowy wybrano miedź.

Praca zawiera analizę procesów dyfuzyjnych w układzie potrójnym Ag-Ni-Cu i w układzie podwójnym Ag-Ni, badania wytrzymałościowe złączy oraz badania aplikacyjne. Badania aplikacyjne obejmują wytworzenie materiału Ag-Ni z dodatkiem miedzi, wytworzenie nakładek stykowych w warunkach przemysłowych oraz badania elektryczne styczników z tymi nakładkami.

1. WSTĘP

Współczesnym materiałom stykowym stosowanym w niskonapięciowych łącznikach powietrznych stawia się wysokie wymagania. Wymagania te dotyczą:

- odporności na szepianie,
- rezystancji zestykowej,
- odporności na erozję,
- ruchliwości stopy łuku po materiale nakładki stykowej,
- właściwości gaszeniowych, tzn. zdolności do gaszenia łuku elektrycznego.

Na podstawie przeprowadzonej analizy literatury i badań własnych uznano, że odpowiednim materiałem stykowym do niskonapięciowych łączników powietrznych będzie kompozyt typu Ag-Ni modyfikowany miedzią.

W toku prac nad technologią materiału kompozytowego Ag-Ni o mikrostrukturze włóknistej zaobserwowano, że jednym z najpoważniejszych problemów jest utworzenie takich więzi międzyfazowych, które zapewnią uzyskanie materiału o pożądanых właściwościach. Osiągnięcie wysokiej adhezji międzyfazowej w materiale kompozytowym jest szczególnie istotne, gdy dąży się do uzyskania dobrych właściwości wytrzymałościowych, dużej zdolności do odkształceń plastycznych i wysokim prze-

wodnictwie, jak to ma miejsce w przypadku materiału stykowego srebro-nikiel. Wyniki badań struktury granicy międzyfazowej Ag-Ni na poziomie atomowym, choć dyskusyjne, jednoznacznie wskazują na słabe oddziaływania międzyfazowe w układzie srebro-nikiel. Ponadto, podczas wytwarzania złącza między tymi metalami pojawiają się trudności natury technologicznej, związane z obecnością warstwek tlenków oraz adsorpcją par i gazów na powierzchniach. W niniejszej pracy podjęto próbę przewyciężenia trudności towarzyszących wytwarzaniu złącza międzyfazowego Ag-Ni poprzez wprowadzenie do obszaru międzyfazowego Ag-Ni dodatkowego pierwiastka w celu uzyskania granic międzyfazowych typu dyfuzyjnego. Na podstawie analizy właściwości oraz mając na uwadze aspekt aplikacyjny, jako pierwiastek dodatkowy wybrano miedź.

Celem pracy było wytworzenie materiału srebro-nikiel o mikrostrukturze włóknistej, w którym jakość złączy międzyfazowych zapewnia osiągnięcie zarówno dobrych właściwości stykowych, jak i plastycznych. Zjawiska na granicach międzyfazowych są aktualnie przedmiotem zainteresowania wielu badaczy, ponieważ przypada im szczególnie rola we współczesnej inżynierii materiałowej. Obszerną część niniejszej pracy stanowią badania zjawisk, związanych z formowaniem się granic międzyfazowych srebro-nikiel z udziałem miedzi.

Koncepcję wprowadzenia miedzi do materiału stykowego Ag-Ni zweryfikowano w praktyce technologicznej. Wytworzono partię próbną drutu Ag-Ni10 o mikrostrukturze włóknistej i poddano ją badaniom aplikacyjnym. Przedstawione w niniejszej pracy wyniki tych badań potwierdzają pełną przydatność kompozytu Ag-Ni10 modyfikowanego miedzią do montażu i eksploatacji w stycznikach produkowanych przez Zakłady Aparatury Manewrowej EMA-ELESTER.

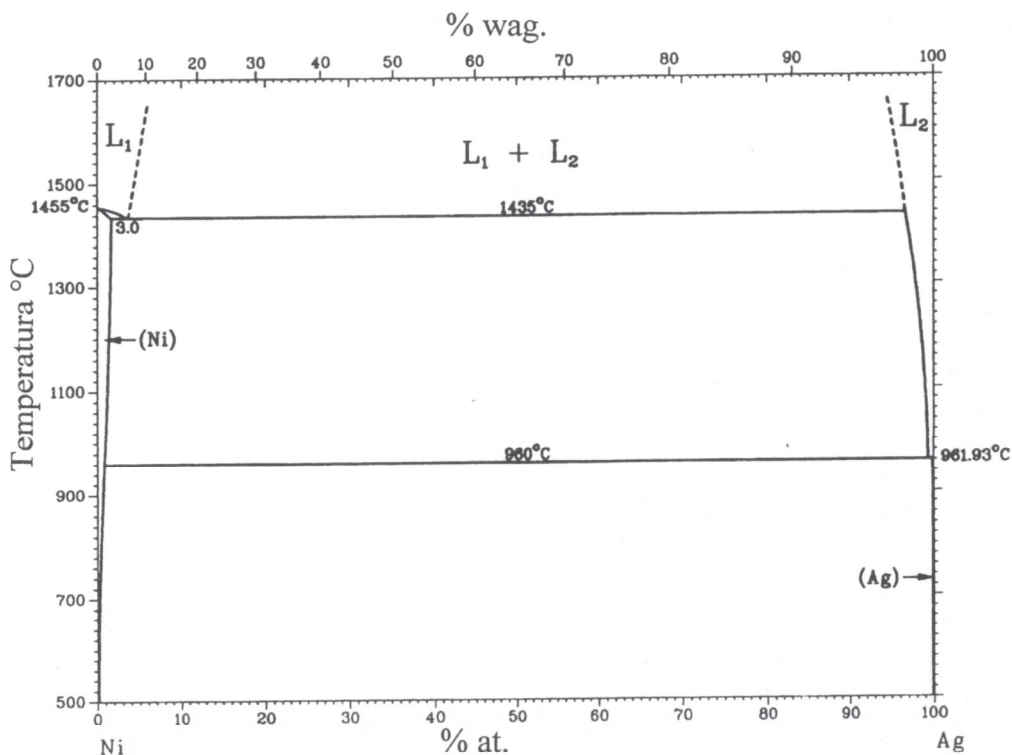
2. UKŁAD RÓWNOWAGI FAZOWEJ SREBRO-NIKIEL

Układ równowagi fazowej srebro-nikiel w formie jak na rys. 2.1 został przedstawiony przez Singletona i Nasha [1, 2]. W układzie Ag-Ni występują dwa punkty charakterystyczne: monotektyczny i eutektyczny. Dane dotyczące tych punktów przedstawiono w tabeli 1.1.

Tabela 1.1 Punkty charakterystyczne układu równowagi fazowej Ni-Ag.

Przemiana	Zawartość Ag w poszczególnych fazach, % at.			Temperatura °C	Typ przemiany
$L_1 \leftrightarrow (Ni)+L_2$	3	1	96,11	1435	monotektyczna
$L \leftrightarrow (Ni)+(Ag)$	99,679	<1	99,8	960	eutektyczna

3. Materiał stykowy Ag-Ni



Rys. 2.1. Układ równowagi fazowej srebro-nikiel [1, 2].

Układ równowagi fazowej srebro-nikiel charakteryzuje się ograniczoną rozpuszczalnością wzajemną w stanie stałym i w stanie ciekłym. Należy zauważyć, że układ ten jest stosunkowo słabo poznany, chociaż ogólna forma wykresu jest znana od dawna. Przede wszystkim nie ma danych na temat maksymalnej rozpuszczalności srebra w niklu w stanie stałym oraz zasięgu obszaru ograniczonej wzajemnej rozpuszczalności w stanie ciekłym.

Maksymalna rozpuszczalność wzajemna składników w stanie stałym, z punktu widzenia właściwości technologicznych, jest nieznaczna. W związku z tym, materiał dwufazowy srebro-nikiel jest kompozytem, a najprostszy sposób jego wytwarzania polega na zastosowaniu metod metalurgii proszków.

3. MATERIAŁ STYKOWY Ag-Ni

3.1. WYMAGANIA WOBEC MATERIAŁU STYKOWEGO Ag-Ni

Kompozyt Ag-Ni o mikrostrukturze włóknistej stosowany jest w charakterze

materiału stykowego w łącznikach powietrznych. Materiał styków, pracujący w takich warunkach, może wykazywać jedynie słabe powinowactwo do głównych składników powietrza - tlenu i azotu. W przeciwnym wypadku rezystancja zestykowa osiągnęłaby wysokie wartości i w warunkach przewodzenia prądu temperatura styków znacznie przekraczałaby wartości dopuszczalne. Ponadto materiał stykowy powinien charakteryzować się wysoką stabilnością właściwości, niezależnie od efektów termicznych związanych z zaistnieniem łuku elektrycznego. Z tego względu materiały stykowe stosowane w energetyce niskonapięciowej na ogół składają się z dwóch znacznie różniących się od siebie składników fazowych. Jeden z nich zapewnia dobrą przewodność elektryczną. Najczęściej rolę tę odgrywa srebro, ponieważ metal ten w warunkach pracy styku nie wykazuje powinowactwa do azotu i tlenu (tlenek srebra AgO w temperaturze powyżej 180 °C ulega rozkładowi termicznemu [3]) oraz charakteryzuje się wysoką przewodnością, przy niezbyt wysokiej cenie. Drugi składnik, nikiel, podwyższa właściwości łączeniowe materiału, jak odporność na szepianie i odporność na erozję pod wpływem łuku elektrycznego [4].

Materiał Ag-Ni w postaci drutu musi być plastyczny ze względu na metody wytwarzania nakładek stykowych [5]. Ponadto istotna jest jednorodność właściwości w związku z automatyzacją produkcji styków - parametry zgrzewania materiału do podstawy styku dobiera się metodą doświadczalną dla każdej partii, po czym produkcja styków powinna przebiegać bez ingerencji człowieka.

3.2. SPOSÓB NA WYTWORZENIE MATERIAŁU KOMPOZYTOWEGO Ag-Ni O PODWYŻSZONYCH WŁAŚCIWOŚCIACH ZŁĄCZY MIĘDZYFAZOWYCH

W związku z bardzo małą rozpuszczalnością wzajemną srebra i niklu odchylenie od stanu równowagi fazowej w momencie zetknięcia kryształów srebra i niklu jest niewielkie. Biorąc pod uwagę łatwość otrzymania złącza, najkorzystniejszy jest taki wariant technologiczny, który zapewnia największe obniżenie energii swobodnej układu. Wielkość bodźca termodynamicznego może istotnie wpłynąć na kinetykę tworzenia złącza międzyfazowego. W przypadku silnego bodźca termodynamicznego może powstać złącze o korzystnych właściwościach eksploatacyjnych, nawet przy naruszeniu zasady czystości powierzchni. Duże obniżenie energii swobodnej układu ma miejsce wtedy, gdy występuje oddziaływanie pomiędzy fazami, związane z powstaniem złącza z nową fazą (fazą międzymetaliczną) lub złącza dyfuzyjnego [6].

W pracy [6] autor podał zależność, określającą dynamiczną zmianę energii międzyfazowej, która w przypadku oddziaływania faz stałych może być zapisana w postaci:

$$\omega_{\text{dynam}}^{\text{SS}} = (\omega^{\text{SS}})' - \Delta G_{\text{T}}^{\circ}, \quad (3.1)$$

gdzie $\Delta G_{\text{T}}^{\circ}$ jest zmianą entalpii swobodnej przebiegającego procesu, a $(\omega^{\text{SS}})'$ wartością początkową w momencie kontaktu faz <http://rcin.org.pl>

Wartość energii międzyfazowej obniża się, osiągając minimum, po czym wzrasta do wartości równowagowej. Gdy układ zbliża się do stanu równowagowego, różnica potencjałów chemicznych składników w obu fazach zmniejsza się do zera, a energia międzyfazowa wzrasta, stabilizując się przy osiągnięciu równowagi. J.Senkara [6] zwraca uwagę na możliwość bardzo wydatnego podwyższenia wartości adhezji, gdyby można było "zamrozić" układ w stanie nierównowagowym, w momencie kiedy chwilowa wartość energii międzyfazowej osiąga minimum. Jest to możliwe w przypadku, gdy czas osiągnięcia równowagi jest długi, co ma miejsce, gdy proces jest kontrolowany dyfuzją w fazie stałej.

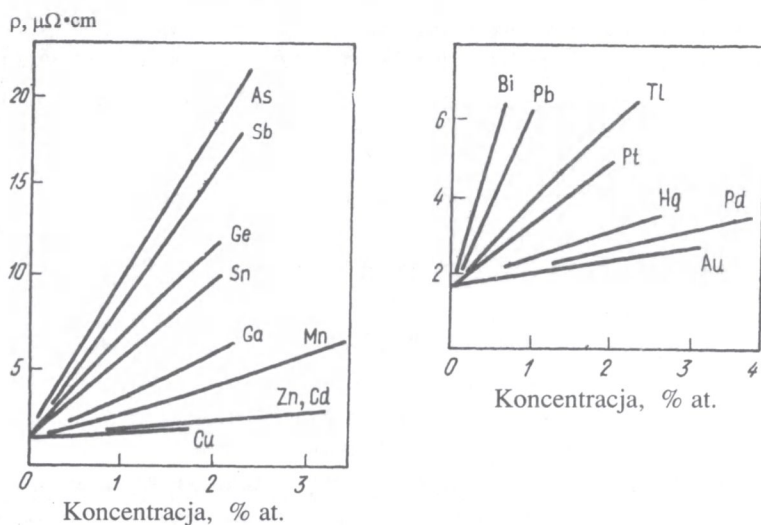
Przy spajaniu srebra z niklem większe oddalenie układu od stanu równowagi termodynamicznej można osiągnąć przez wprowadzenie do strefy międzyfazowej Ag-Ni dodatku, który wykazuje wzajemną rozpuszczalność zarówno ze srebrem, jak i z niklem lub tworzy związki międzymetaliczne z tymi pierwiastkami. Jednak fazy międzymetaliczne są na ogół twarde i kruche. Mają one mniejsze niż metale przewodnictwo elektryczne i cieplne, a powstanie w złączu warstwy o odmienniej strukturze krystalicznej, jaką jest związek międzymetaliczny, powoduje zaistnienie ostrego przejścia od właściwości charakterystycznych jednej fazy do charakterystycznych dla drugiej [6, 7]. W związku z tym pojawienie się w materiale Ag-Ni faz międzymetalicznych nie jest korzystne ze względu na jego właściwości plastyczne.

Znacznie korzystniejszy, jeśli chodzi o właściwości eksploatacyjne materiału, jest wariant złącza dyfuzyjnego przy założeniu, że będą spełnione określone warunki. Ilość wprowadzonego dodatku do strefy międzyfazowej powinna być taka, ażeby miało miejsce domieszkowanie jedynie przypowierzchniowych warstw spajanych metali. Różne właściwości elektryczne, cieplne i mechaniczne roztworów stałych oraz stopów wielofazowych w stosunku do czystych metali powodują, że skład chemiczny, mikrostruktura i zasięg strefy przejściowej mają istotny wpływ na właściwości materiału stykowego.

Ważne jest wyekspozowanie tych właściwości kompozytu, które warunkują jego wyższość nad stopami, a więc występujących jednocześnie dobrych właściwości plastycznych, wysokiego przewodnictwa oraz dużej odporności na erozję. Szeroka strefa stopowa, która w procesie odkształcenia umacnia się znacznie szybciej aniżeli czyste metale, ma niekorzystny wpływ na właściwości plastyczne. Duży udział kryształów roztworu stałego powoduje podwyższenie twardości i umocnienia przy odkształcaniu, co może w dużym stopniu utrudnić obróbkę plastyczną materiału. Poza tym, gorsze przewodnictwo roztworu stałego w stosunku do czystego metalu oraz mniejszy udział dobrze przewodzącej osnowy, w przypadku rozległej strefy przejściowej, wiąże się z obniżonym przewodnictwem kompozytu z szeroką warstwą stopową. Wpływ obecności kryształów roztworu stałego na właściwości materiałów stykowych Cu-Ni, Ag-Pd i Cu-Pd przedstawiono w publikacji [8], w której zaproponowano technologię łączenia miedzi z niklem, srebra z palladem i miedzi z palladem, umożliwiającą otrzymanie kompozytów.

Na podstawie analizy układu okresowego pierwiastków i układów równowagi

fazowej można dokonać wstępnego doboru trzeciego składnika. Pierwiastkami, które mogą być wykorzystane jako dodatki w celu podwyższenia wzajemnego oddziaływania składników w układzie Ag-Ni, są na przykład metale należące do grupy VIII układu okresowego - Pd i Pt (podobnie jak Ni) albo do grupy IB - Cu i Au (podobnie jak Ag). Wszystkie te pierwiastki metaliczne mają sieć krystaliczną regularną ściennie centrowaną, a ich promienie atomowe wynoszą odpowiednio: 138, 138, 128 i 144 pm [9]. Pallad, miedź i złoto tworzą ze srebrem i niklem układy równowagi fazowej o ograniczonej lub nieograniczonej wzajemnej rozpuszczalności w stanie stałym i nieograniczonej rozpuszczalności w stanie ciekłym [10, 11, 12, 13]. Układy Ag-Pt i Ni-Pt charakteryzują się nieograniczoną wzajemną rozpuszczalnością w stanie ciekłym, a w stanie stałym, w odróżnieniu od układów podwójnych złota, miedzi i palladu ze srebrem i z niklem, występują w nich fazy międzymetaliczne: Ag_3Pt , $AgPt$ i $AgPt_3$ [14] oraz Ni_3Pt i $NiPt$ [10].



Rys. 3.1. Wpływ koncentracji różnych dodatków na rezystywność srebra [15].

Na rys. 3.1 przedstawiono wpływ koncentracji różnych dodatków na rezystywność srebra [15]. Wykresy wskazują, że miedź, złoto i pallad w stosunkowo niewielkim stopniu podwyższają rezystywność srebra. Ponadto, pomimo dążenia do uformowania bardzo cienkich stref przejściowych, odpowiadających stosunkowo małym ilościom wprowadzanego metalu, nie bez znaczenia jest dostępność i cena dodatku. W świetle przytoczonej analizy najkorzystniejszym dodatkiem wydaje się miedź.

Na podstawie przedstawionych rozważań i analizy układów równowagi fazowej Ag-Cu, Cu-Ni i Ag-Cu-Ni [12, 13, 16, 17] jako dodatek wprowadzany do obszaru międzyfazowego kompozytu Ag-Ni wybrano miedź.

4. PRZYGOTOWANIE MATERIAŁU DO BADAŃ

Chociaż znany jest trójskładnikowy układ równowagi fazowej Ag-Cu-Ni brakuje informacji na temat dyfuzji wzajemnej w tym układzie. Przebieg procesów dyfuzyjnych w materiale Ag-Ni z dodatkowym pierwiastkiem jest istotny, ponieważ decyduje o właściwościach złączy międzyfazowych materiału stykowego jako całości.

Badania rozkładu koncentracji pierwiastków w obszarze granicy międzyfazowej przeprowadzono na specjalnie przygotowanych próbkach warstwowych dwuskładnikowych Ag-Ni i trójskładnikowych Ag-Cu-Ni. Było to związane z bardzo małym zasięgiem strefy dyfuzyjnej w materiale stykowym, jak również ze specyfiką badanych układów, a w szczególności bardzo ograniczoną wzajemną rozpuszczalnością srebra i niklu oraz niewielkim obszarem roztworu stałego Ag-Cu-Ni. W związku z tym zastosowano metody badawcze o wysokiej czułości i dobrej zdolności rozdzielczej, które wymagają określonego przygotowania próbek (spektrometria mas jonów wtórnych - SIMS), (spektroskopia elektronów Augera - AES).

Miedź do obszaru międzyfazowego Ag-Ni wprowadzano w postaci warstwy tego pierwiastka. Próbkę warstwową otrzymano trzema metodami:

- 1 - zgrzewania dyfuzyjnego naprzemiennie ułożonych płytek,
- 2 - wygrzewania płytek niklowych w ciekłym srebrze,
- 3 - rozpylania katodowego.

W ostatniej z wymienionych metod, tj. metodzie rozpylania katodowego podłoża, srebrne w próbkach Ag-Ni zostały pokryte warstwą niklu, natomiast w próbkach Ag-Cu-Ni dwiema warstwami - pośrednią warstwą miedzi i powierzchniową warstwą niklu. Metodą tą zostały także przygotowane analogiczne próbki srebro - nikiel i srebro - miedź - nikiel na podłożach niklowych. Tak przygotowane próbki warstwowe były wygrzewane.

Pierwszą z wymienionych metod zastosowano, dlatego że mechanizmy przeniesienia masy w procesie zgrzewania dyfuzyjnego oraz w procesie spiekania pod ciśnieniem są analogiczne [18], a ten ostatni proces jest ogniwem technologii materiału stykowego Ag-Ni, wytworzonego zgodnie z zaproponowaną w pracy koncepcją. Drugą metodę wykorzystano w celu uzyskania strefy międzyfazowej Ag-Ni o zasięgu większym aniżeli w przypadku wzajemnego oddziaływania Ag i Ni w fazie stałej. W wyższej temperaturze intensywniej przebiega dyfuzja i występują większe graniczne rozpuszczalności Ag w Ni i Ni w Ag, a poza tym zastosowano dodatkowo długi czas oddziaływania Ni z ciekłym Ag dla zwielokrotnienia ewentualnych efektów dyfuzji. Trzecia metoda pozwoliła na wykonanie próbek, w których warstwy powierzchniowe miały równomierną grubość i mikrostrukturę i były na tyle cienkie, że próbki mogły być badane metodami, w których stosuje się trawienie jonowe materiału (metody SIMS i AES), a także metodą wstecznego rozpraszania Rutherforda (RBS) (głębokość próbkowania wynosi $\sim 1 \mu\text{m}$ [19]. Badaniom metodami SIMS i RBS poświęcono odrębne artykuły [25, 26]).

Drugą grupę stanowiły próbki do badań wytrzymałościowych, w których porównywano wytrzymałość na rozciąganie złączy Ag-Ni i Ag-Ni z Cu, wykonanych metodą zgrzewania dyfuzyjnego. Idea wprowadzenia miedzi do materiału srebronikiel o mikrostrukturze włóknistej została zweryfikowana w praktyce technologicznej. Przy wykorzystaniu metod metalurgii proszków wykonano serię drutów kompozytowych Ag-Ni₁₀. Kompozyt Ag-Ni₁₀ oraz nakładki stykowe z tego materiału były poddane próbom aplikacyjnym. Szczegóły dotyczące przygotowania materiału zostały podane przy opisach poszczególnych badań w dalszej części pracy.

Wykorzystano następujące instrumentalne metody badania materiałów:

- mikroskopię optyczną (OM),
- skaningową mikroskopię elektronową (SEM),
- mikroanalizę rentgenowską z dyspersją długości fali (WDX),
- mikroanalizę rentgenowską z dyspersją energii (EDX),
- spektroskopię elektronów Augera (AES).

Mikroskopia optyczna i skaningowa mikroskopia elektronowa zostały wykorzystane do określenia mikrostruktury próbek warstwowych. Wielkość ziarna polikryształu ma istotne znaczenie dla przebiegu dyfuzji po granicach ziarn, zatem wykorzystano elementy metalografii ilościowej do określenia: średniej wielkości ziarna, rozkładu wielkości ziarna i powierzchni właściwej granic ziarn.

Ocenę zmian mikrostruktury warstw powierzchniowych w próbkach z cienkimi warstwami umożliwiły obserwacje morfologii powierzchni metodą SEM. Użyto mikroskopu skaningowego DSM-950 firmy OPTON. Obserwacje mikrostruktury próbek warstwowych i drutu kompozytowego Ag-Ni₁₀ przeprowadzono przy wykorzystaniu mikroskopu optycznego NEOPHOT-21 firmy Zeiss. Pomiary z zakresu metalografii ilościowej przeprowadzono za pomocą komputerowego analizatora obrazu VIDEOPLAN-2 firmy OPTON. Mikroskop skaningowy DSM-950 posłużył także do określenia morfologii proszków, z których wykonano materiał stykowy.

Wstępnej jakościowej oceny rozkładu koncentracji pierwiastków w strefie międzyfazowej w próbkach warstwowych, otrzymanych w procesie zgrzewania dyfuzyjnego, dokonano metodą mikroanalizy rentgenowskiej z dyspersją energii, przy wykorzystaniu skaningowego mikroskopu elektronowego JSM-2 firmy JEOL z przystawką EDX produkcji polskiej, stanowiącego własność Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych. Wyniki badań nie były zadowalające z powodu zbyt słabej czułości urządzenia. Następnie zastosowano mikroanalizę rentgenowską z dyspersją długości fali, korzystając z mikrosond elektronowych JXA-50A oraz JXA-950 firmy JEOL.

Badania złączy powstałych w wyniku oddziaływania fazy stałej Ni z ciekłym Ag, przeprowadzono także metodą mikroanalizy rentgenowskiej za pomocą mikrosond elektronowych JXA-950 i JXA-50A firmy JEOL. Analizę ilościową rozkładu koncentracji miedzi, niklu i srebra w obszarach międzyfazowych, w płaszczyznach prostopadłych do zgrzewanych powierzchni, przeprowadzono metodą mikroanalizy rentgenowskiej z dyspersją energii. Wykorzystano do tego celu mikrosondę elektronową

4. Przygotowanie materiału do badań

JXA-950 firmy JEOL z przystawką LINK ANALYSER, która umożliwia automatyczne wykonanie pomiaru zawartości pierwiastków we wskazanym mikroobszarze. Wyniki pomiarów są analizowane komputerowo. Określone są koncentracje pierwiastków w badanym obszarze, wyrażone w % atomowych i wagowych oraz określany jest błąd pomiaru.

Specyfika układu Ag-Ni, charakteryzującego się bardzo małą wzajemną rozpuszczalnością w stanie stałym i niewielką w stanie ciekłym, jak również prawdopodobieństwo powstawania roztworu trójskładnikowego z silnie ograniczoną zawartością jednego z trzech składników w wąskim obszarze strefy przejściowej powodują, że mikroanaliza rentgenowska, z charakterystyczną dla niej czułością i rozdzielczością, nie wystarcza do scharakteryzowania wzajemnego rozkładu pierwiastków w strefie granicznej Ag-Ni.

W układach polikrystalicznych cienkowarstwowych, w odróżnieniu od objętościowych, inna jest kinetyka dyfuzji. Jest to związane przede wszystkim z mniejszymi odległościami, na jakie zachodzi dyfuzja, i większą gęstością dróg łatwej dyfuzji, jak granice ziarn i dyslokacje [20]. W związku z tym zjawiska związane z dyfuzją małych ilości substancji (niewielki transport masy) powinny być łatwiejsze do wykrycia w cienkich warstwach. Biorąc to pod uwagę, zastosowano spektroskopię elektronów Augera (AES) do badania układów warstwowych. Badania AES miały na celu ocenę wpływu mikrostruktury faz w układach warstwowych na przebieg procesów dyfuzyjnych z udziałem miedzi. Badania przeprowadzono przy użyciu spektrometru elektronów Augera z cylindrycznym analizatorem zwierciadlanym firmy VARIAN, pracującego w Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Łódzkiej.

W ramach badań aplikacyjnych przeprowadzono statyczne próby rozciągania złączy za pomocą maszyny wytrzymałościowej INSTRON TT1115 w Instytucie Technologii Bezwiórowych Politechniki Warszawskiej. Materiał Ag-Ni₁₀ w postaci drutu poddano próbom w warunkach przemysłowych, wykonując z niego nakładki stykowe. Zgrzewarka typu SCHLATTER, która posłużyła do tego celu, wchodzi w skład linii technologicznej w Zakładach Aparatury Elektrycznej EMA-ELESTER. Próba ta jest bardzo ważna, ponieważ daje odpowiedź na pytanie, czy materiał stykowy jest wystarczająco plastyczny oraz czy jego właściwości plastyczne i elektryczne są jednorodne. Po ustawieniu parametrów zgrzewania nakładki są produkowane automatycznie i nie przewiduje się zmian tych parametrów, a produkcja nakładek powinna przebiegać bez zakłóceń, nieprzerwanie do momentu, w którym kończy się dana partia drutu.

Z materiału stykowego, zgodnie z przedstawionymi w pracy założeniami, wykonano nakładki stykowe do styczników SLA-7 II. Styczniki z tymi nakładkami zostały poddane próbom kontrolnym, stosowanym przy produkcji seryjnej, w Laboratorium Elektrycznym Ośrodka Badawczo-Rozwojowego Aparatury Manewrowej ORAM. Objęły one między innymi wyznaczenie przyrostów temperatury na zaciskach przyłączeniowych, określenie trwałości łączeniowej w kategorii użytkowania AC-4 oraz

dorywczej zdolności łączenia w warunkach znamionowych mocy łączeniowych i przy mocach wyższych w kategorii użytkowania AC-4. Próby tego typu dostarczają informacji na temat właściwości eksploatacyjnych materiału stykowego.

5. BADANIA METALOGRAFICZNE

Próbki warstwowe, otrzymane przez zgrzewanie dyfuzyjne naprzemiennie ułożonych płytek metalowych Ag i Ni, obserwowano metodami mikroskopii optycznej. Próbki przygotowano w następujący sposób. Prostokątne płytki srebrne (99,99 % wag. Ag) i niklowe (99,9 % wag. Ni) o wymiarach 30 mm × 20 mm × 0,5 mm szlifowano i polerowano mechanicznie. Następnie płytki Ag i Ni były wygrzewane w atmosferze suchego wodoru przez 1 h w temperaturach odpowiednio 910 °C i 1150 °C w piecu rurowym CARBOLITE w celu stabilizacji wielkości ziarn.

Warstwy miedzi o grubościach 1 μm lub 30 μm наносzono na płytki niklowe metodą osadzania elektrolitycznego. Miedź była osadzana w kąpeli o składzie: 200 g/l uwodnionego siarczynu miedziowego $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i 70 g/l kwasu siarkowego H_2SO_4 , przy gęstości prądu 1 A/dm².

Płytki srebrne i niklowe, ułożone naprzemiennie (płytką Ni, płytką Ag, płytką Ni z warstwą Cu o grubości 1 μm, płytką Ag, płytką Ni z warstwą Cu o grubości 30 μm), były zgrzewane w matrycy grafitowej w zgrzewarce dyfuzyjnej firmy LEYBOLD-HERAEUS. W trakcie zgrzewania płytki były ściskane pomiędzy dwoma stemplami grafitowymi, których przesuw był zsynchronizowany. Ciśnienie docisku, włączonego po osiągnięciu zadanej temperatury zgrzewania, wynosiło 4,4 MPa. Zastosowano próżnię $2 \cdot 10^{-3}$ - $2,7 \cdot 10^{-3}$ Pa.

Poszczególne próbki różniły się temperaturą i czasem zgrzewania, które wynosiły:

620 ± 10 °C; 0,5 h

680 ± 10 °C; 0,5 h

680 ± 10 °C; 1 h

730 ± 10 °C; 0,5 h

730 ± 10 °C; 1 h

780 ± 10 °C; 0,5 h

790 ± 10 °C; 1 h.

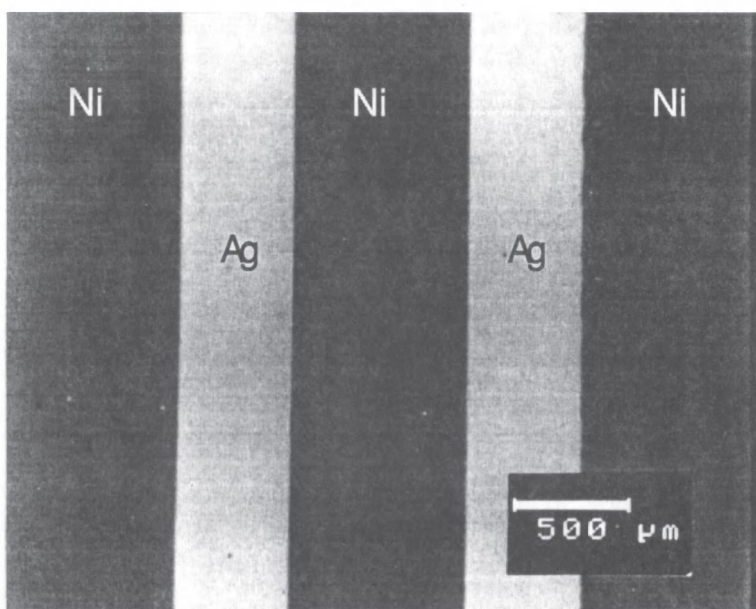
Próbki chłodzono w próżni. Bezpośrednio przed umieszczeniem płytek w matrycy oczyszczono ich powierzchnie z tlenków miedzi zanurzając je w roztworze o składzie: 65 procentowy kwas azotowy HNO_3 , 98 procentowy kwas siarkowy H_2SO_4 , woda dejonizowana, w stosunku objętościowym odpowiednio 0,125:0,125:0,75. Ze środkowych części próbek warstwowych, prostopadle do powierzchni, wycięto prostopadłościanny, na których wykonano szlify metalograficzne w płaszczyźnie prostopadłej do powierzchni rozdziału faz.

Badania mikroskopowe zglądów nie trawionych pozwoliły zaobserwować budowę

5. Badania metalograficzne

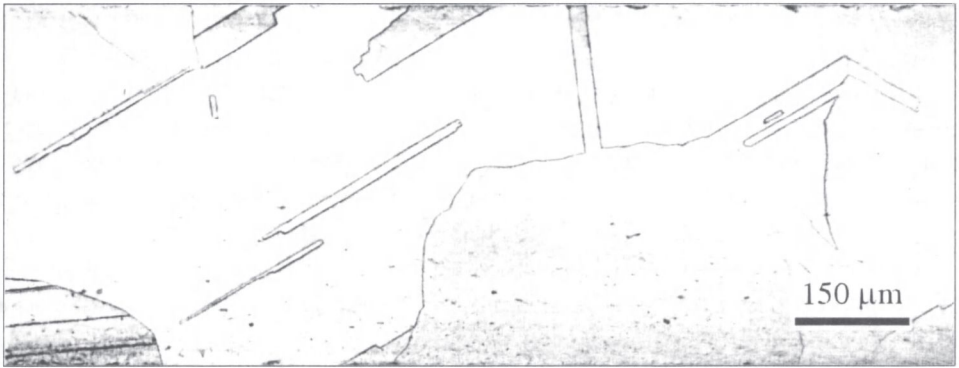
warstwową próbek. Można było zidentyfikować fazę Ag, Ni i Cu (warstwę grubą - 30 μm), a także wyróżnić strefę przejściową w obszarze międzyfazowym Ag-Ni, do którego wprowadzono ciekłą warstwę miedzi. Jednak obserwacje mikroskopowe obszarów złączy w analizowanych próbkach są w dużym stopniu utrudnione - kłopotliwe jest otrzymanie ostrych obrazów. W tej sytuacji ostre granice mogą być rozmyte, a strefy przejściowe pozornie szersze. Wynika to z faktu, iż poszczególne fazy, o różnej twardości i odporności na ścieranie, polerowane są nierównomiernie.

W strefach przejściowych nie zaobserwowano mikrostruktury wielofazowej. Taka mikrostruktura mogłaby powstać na granicy Ag-Cu, a także w strefie trójskładnikowej, o ile taka strefa powstaje, jak to wynika z układów równowagi fazowej Ag-Cu i Ag-Cu-Ni.



Rys. 5.1. Obraz powierzchni przekroju próbki zgrzewanej w temperaturze 620 °C przez 0,5 h, otrzymany metodą SEM.

Skaningowa mikroskopia elektronowa, choć zapewnia dużo lepszą zdolność rozdzielczą i głębię ostrości, nie wniosła nic istotnego do poczynionych obserwacji. Na rys. 5.1 pokazano obraz próbki zgrzewanej w temperaturze 620 °C, otrzymany przy wykorzystaniu elektronów odbitych. Można na nim wyróżnić warstwy srebra - jasne i niklu - ciemne (kontrast kompozycyjny). Przy odpowiednim wyborze miejsca obserwacji (większą część obrazu musi zajmować jasna faza Ag) i powiększenia można także wyróżnić warstwę Cu, chociaż trudno jest odróżnić miedź od niklu z powodu małej różnicy liczb atomowych tych metali. Warstw stopowych Cu-Ni i Cu-Ag nie udało się wyróżnić. Metody metalograficzne są mało skuteczne przy charakteryzowaniu stref przejściowych, które powstały w badanych próbkach warstwowych.

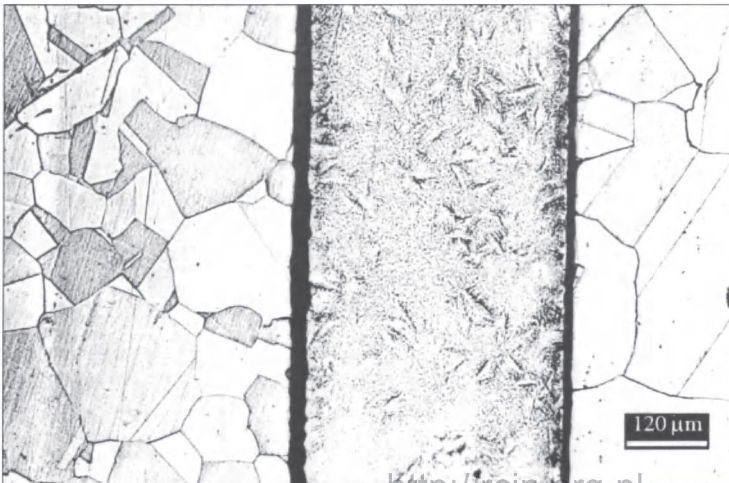


Rys. 5.2. Mikrostruktura warstwy Ag w próbce zgrzewanej w temperaturze 730 °C przez 1 h.

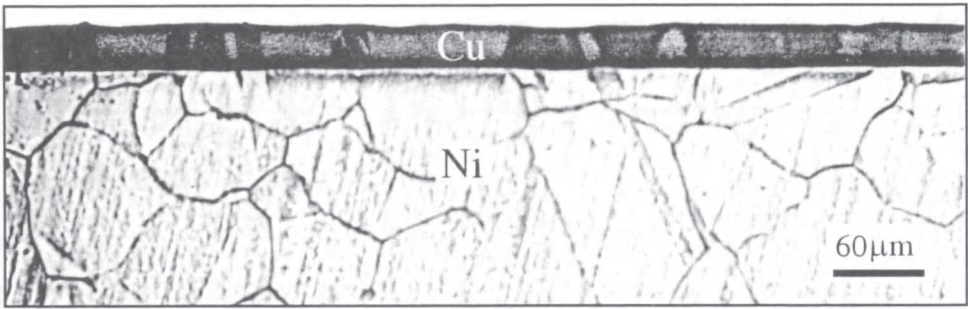
Trawienie próbek Ag-Cu-Ni jest kłopotliwe. Ujawnienie mikrostruktury jednej fazy “zamazuje” obraz mikrostruktury drugiej, otrzymany przez trawienie innym odczynnikiem. Pomimo zastosowania naprzemiennego polerowania i trawienia oraz prób z różnymi odczynnikami chemicznymi nie udało się uzyskać obrazu mikrostrukturalnego srebra, miedzi i niklu jednocześnie. Do trawienia zastosowano ostatecznie odczynniki Mi31Ag, Mi28Cu i Mi27Ni.

Na rys. 5.2 przedstawiono mikrostrukturę warstwy Ag w próbce zgrzewanej w temperaturze 730 °C przez 1 h. Podobnie wygląda mikrostruktura warstw Ag we wszystkich próbkach, ponieważ przed zgrzewaniem płytki Ag wyżarzono w celu stabilizacji wielkości ziarna. To samo dotyczy warstw Ni.

W warstwach Ag zaobserwowano duże ziarna z licznymi bliźniakami rekrytalizacji. Mikrostruktura warstw niklowych, podobna we wszystkich próbkach, charakteryzuje się mniejszym ziarnem, podobnie jak Ag, obecnością bliźniaków rekrytalizacji, rys. 5.3.



Rys. 5.3. Mikrostruktura warstw Ni w próbce zgrzewanej w temperaturze 730 °C przez 0,5 h.



Rys. 5.4. Mikrostruktura grubej warstwy Cu w próbce zgrzewanej w temperaturze 620 °C przez 0,5 h.

Można zaobserwować, że trawienie niklu spowodowało głębokie wytrawienie miedzi oraz warstw stopowych w strefach przejściowych. Świadczy o tym szerokość wytrawionej strefy, większa aniżeli grubość wprowadzonej tam warstwy Cu - 1 μm (zaciemniona strefa na prawej połowie fotografii, rys. 5.3).

Trawienie, ujawniające mikrostrukturę Cu, pozwoliło zaobserwować, że jest ona gruboziarnista, ukierunkowana podłożem niklowym - typu BR według klasyfikacji Fischera. Mikrostrukturę grubej warstwy Cu przedstawiono na rys. 5.4. Na fotografiach widać także zarysy mikrostruktury sąsiadującej z Cu warstwy Ni. Dzięki temu można wnioskować o wpływie mikrostruktury płytek Ni na mikrostrukturę osadzonej elektrolitycznie warstwy Cu.

Dyfuzja w Ni w rozważanym zakresie temperatur (0,5-0,6 temperatury topnienia Ni) zależy od udziału granic ziarn w objętości materiału (istotny jest udział dyfuzji przeprowadzonej po granicach ziarn), zatem mikrostrukturę warstw Ni opisano ilościowo. Analizie ilościowej poddano przekrój poprzeczny jednej warstwy niklowej w próbce zgrzewanej w temperaturze 620 °C przez 0,5 h. Określono pole powierzchni przekroju ziarn, obwód, średnice Fereta - poziomą F_x i pionową F_y , średnicę maksymalną D_{max} i średnicę minimalną D_{min} , ich rozkłady, jak również powierzchnię właściwą granic ziarn. Wybrane wyniki analizy ilościowej mikrostruktury przedstawiono w tabeli 5.1.

Powierzchnia właściwa granic ziarn Ni, określona na podstawie wzoru (5.1) [21], wynosi 49,69 mm²/mm³.

$$S_v = \frac{4}{\pi} \cdot \frac{\sum_i L(\omega_i)}{\sum_i A(\omega_i)}, \quad (5.1)$$

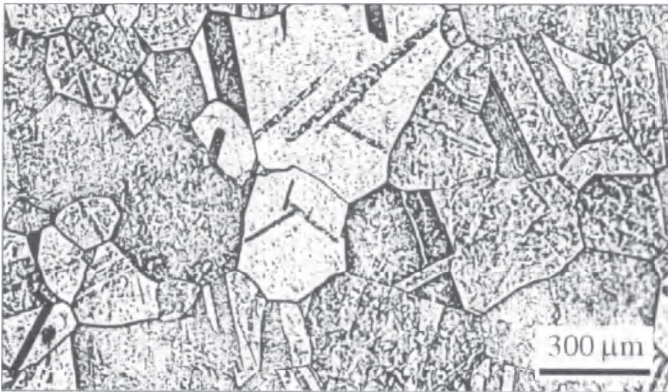
gdzie $L(\omega_i)$ jest długością obwodu i-tego ziarna na płaszczyźnie przekroju, a $A(\omega_i)$ - powierzchnią przekroju i-tego ziarna.

Podsumowując badania metalograficzne próbek warstwowych, otrzymanych metodą zgrzewania dyfuzyjnego, należy stwierdzić, że uzyskane wyniki nie dostarczyły istotnych informacji na temat oddziaływania międzyfazowego poszczególnych warstw.

Tabela 5.1 Parametry geometryczne ziarn niklu.

Liczba obserwacji - III

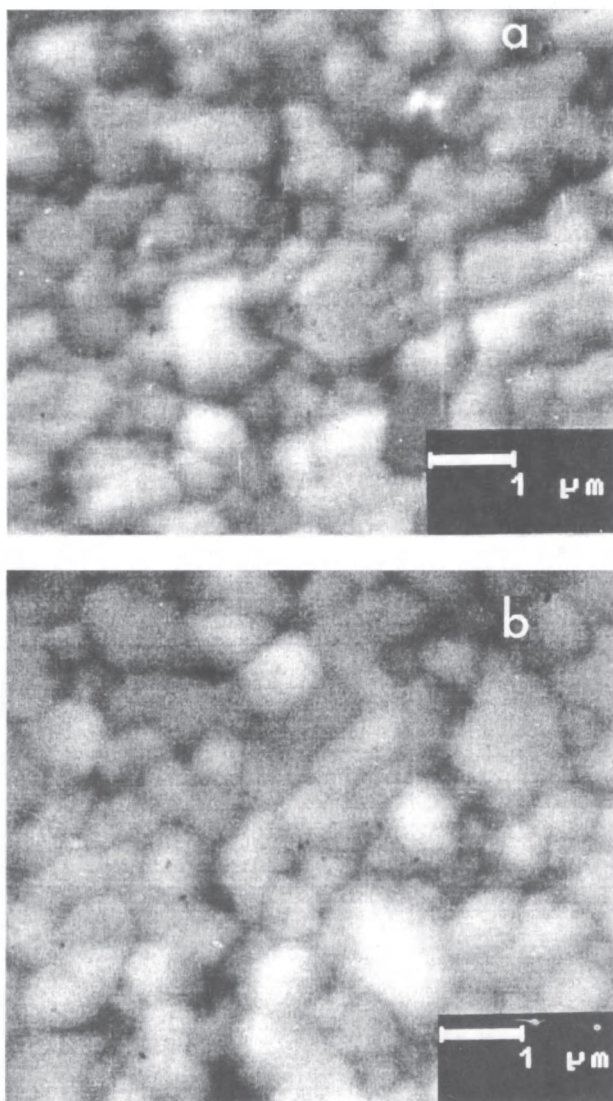
Parametr	Wart. min.	Wart. max.	Wart. śr.	Suma	Wariancja	Odchylenie standardowe
Pole A [mm ²]	0,000536	0,047492	0,010851	1,204420	7,89e-05	0,008881
Obwód L [mm]	0,096497	1,373047	0,423412	47,00	0,042731	0,206716
F _x [mm]	0,021000	0,350000	0,127324	14,13	0,003355	0,057922
F _y [mm]	0,036000	0,325000	0,124018	13,77	0,003064	0,055352
D _{max} [mm]	0,038600	0,352306	0,146148	16,22	0,003928	0,062675
D _{min} [mm]	0,016813	0,184555	0,093752	10,41	0,001665	0,040803



Rys. 5.5. Mikrostruktura płytki Ag (podłoża).



Rys. 5.6. Mikrostruktura płytki Ni (podłoża).



Rys. 5.7. Warstwa powierzchniowa próbek:

a) Ni-Ag wygrzewanej w temperaturze 750 °C przez 1 h, b) Ni-Cu-Ag wygrzewanej w temperaturze 750 °C przez 1h.

kiel o czystości 99,9 % wag. nakładano metodą rozpylania katodowego prądem stałym z prędkością 0,75 nm/s. W ten sposób otrzymano próbki warstwowe Ni-Ag i Ni-Cu-Ag.

Płytki Ni o czystości spektralnej wypolerowano mechanicznie, uzyskując $R_a=34$ nm.

Nie udało się określić zasięgu stref przejściowych, a informacje dotyczące budowy mikrostrukturalnej próbek są fragmentaryczne. Można było jedynie zaobserwować mikrostrukturę głównych składników fazowych - srebra, miedzi i niklu, oraz sprawdzić jakość przygotowania próbek. Więcej informacji na temat powstałych stref przejściowych można uzyskać przy zastosowaniu metod mikroanalizy rentgenowskiej.

Przygotowano cztery typy próbek do badań metodą AES: Ni-Ag, Ni-Cu-Ag, Ag-Ni i Ag-Cu-Ni (symbol podłoża podkreślony). Płytki Ag o czystości 99,99 % wag. wypolerowano mechanicznie, uzyskując $R_a=20$ nm. Następnie zostały wyżarzone w atmosferze argonu w temperaturze 850 °C w ciągu 1h. Wyżarzanie przeprowadzono w celu stabilizacji wielkości ziarna srebra.

Płytki Ag pierwszej serii pokryto warstwą miedzi o grubości 100 nm, po czym na wszystkie płytki nałożono warstwę niklu o grubości 450 nm. Miedź o czystości 99,99 % wag. nakładano metodą rozpylania katodowego prądem wysokiej częstotliwości w atmosferze argonu z prędkością 0,55 nm/s. Ni-

Następnie poddano je wyżarzaniu w atmosferze suchego wodoru w temperaturze 1100 °C przez 1 h. Wyżarzanie przeprowadzono w celu stabilizacji wielkości ziarna niklu. Płytki poddano jeszcze wygrzewaniu w temperaturze 635 °C przez 10 min w próżni poniżej 10⁻³ Pa w celu odwodorowania. Płytki Ni pierwszej serii pokryto warstwą miedzi o grubości 100 nm, po czym na wszystkie płytki nałożono warstwę srebra o grubości 450 nm. Srebro nakładano metodą rozpylania katodowego prądem wysokiej częstotliwości z prędkością 2,56 nm/s. Metoda i warunki nakładania warstwy Cu były takie jak dla próbek z podłożami Ag. Grubość warstwy Cu określono w procesie próbnym. Pomiar grubości warstw Cu, otrzymanych w procesach próbnym, wykonano za pomocą przyrządu ALPHA-STEP. Grubości warstw Ni i Ag określono przy użyciu czujnika kwarcowego. W ten sposób otrzymano próbki Ag-Ni i Ag-Cu-Ni. Próbki warstwowe poddano wygrzewaniu w atmosferze suchego wodoru w temperaturach 650 ± 5 °C i 750 ± 5 °C przez 1 h w piecu rurowym CARBOLITE.

Mikrostrukturę wyżarzonej płytki srebrnej i niklowej przedstawiają rys. 5.5 i 5.6. W mikrostrukturach obydwu płytek można zaobserwować bliźniaki rekrytalizacji.

Metodą SEM, przy wykorzystaniu kontrastu topograficznego, przeprowadzono obserwacje powierzchni próbek warstwowych typu Ni-Ag i Ni-Cu-Ag. Można było wyróżnić ziarna warstwy powierzchniowej tych próbek, które ujawniły się w czasie wygrzewania. Na rys. 5.7a i 5.7b przedstawiono obrazy powierzchni próbek Ni-Ag i Ni-Cu-Ag wygrzewanych w temperaturze 750 °C. Nie obserwuje się wyraźnych różnic w wielkościach ziarn warstw powierzchniowych tych próbek.

Metodą skaningowej mikroskopii elektronowej nie udało się otrzymać takich obrazów mikrostruktury warstw powierzchniowych próbek typu Ag-Ni i Ag-Cu-Ni, które umożliwiłyby porównanie wielkości ziarn.

6. BADANIA METODAMI MIKROANALIZY RENTGENOWSKIEJ

Granice międzyfazowe Ag-Ni w trzech typach próbek warstwowych badano metodą mikroanalizy rentgenowskiej z dyspersją długości fali. Obszary międzyfazowe w próbkach warstwowych zgrzewanych dyfuzyjnie, których przygotowanie opisano w rozdziale dotyczącym badań metalograficznych, były badane zarówno metodą mikroanalizy rentgenowskiej z dyspersją długości fali (WDX), jak i jakościową oraz ilościową metodą mikroanalizy rentgenowskiej z dyspersją energii (EDX).

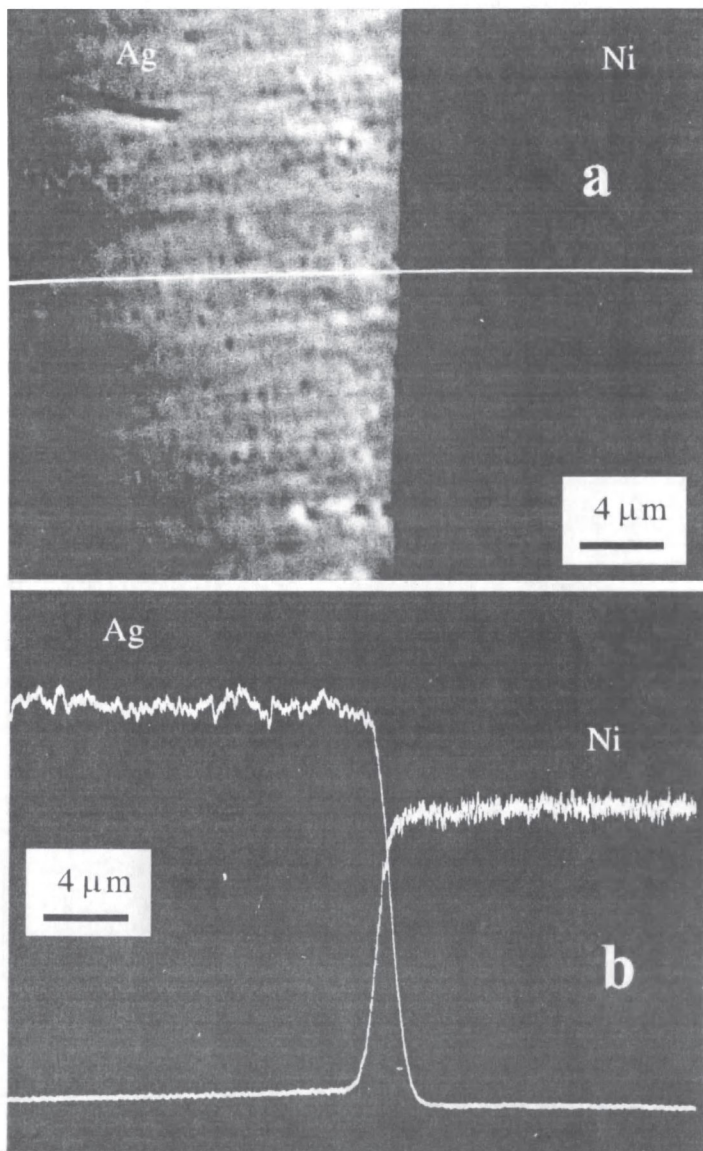
Próbki, w których były analizowane obszary z granicami międzyfazowymi Ag-Ni bez miedzi, zostały przygotowane w następujący sposób. Pierwsza próbka powstała przez zgrzewanie naprzemiennie ułożonych wypolerowanych płytek Ni i Ag w temperaturze 930 ± 10 °C przez 1 h pod ciśnieniem 4,4 MPa w próżni 2,7·10⁻³ Pa. Płytki srebrne i niklowe zostały uprzednio wyżarzone w atmosferze wodoru w temperaturach odpowiednio: 800 ± 5 °C i 1150 ± 5 °C. Czas wyżarzania wynosił 1 h. Dwie pozostałe próbki otrzymano przez wygrzewanie pakietu wypolerowanych bla-

szek niklowych z przekładkami, również z blachy niklowej, w ciekłym srebrze w atmosferze wodoru. Przekładki miały umożliwić swobodną penetrację ciekłego srebra pomiędzy blaszki niklowe. Parametry wygrzewania były następujące:

$980 \pm 5^\circ\text{C}$ i 2 h oraz $1000 \pm 5^\circ\text{C}$ i 24,5 h.

Na rys. 6.1a przedstawiono granicę Ag-Ni w próbce zgrzewanej w temperaturze 930°C . Na obrazie granicy zaznaczono linię mikroanalizy. Na rys. 6.1b pokazano rozkład natężenia charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego linii Ag_{La} i Ni_{Ka} . Na rys. 6.2 widoczne są analogiczne obrazy dla próbki wygrzewanej przez 2 h w temperaturze 980°C .

Profile rozmieszczenia Ag i Ni w obydwu próbkach wyglądają bardzo podobnie. Z analizy rozkładu charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego wynika, że jeśli zaszła dyfuzja wzajemna Ag i Ni, to jej głębokość jest co najwyżej porównywalna ze średnicą wiązki elektronów wzbudzających charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie składników próbki (nie przekracza $2\ \mu\text{m}$). Podobnie nie udało się wykryć dyfuzji wzajemnej na granicy Ag-Ni w próbce wygrzewanej przez 24,5 h, rys. 6.3.

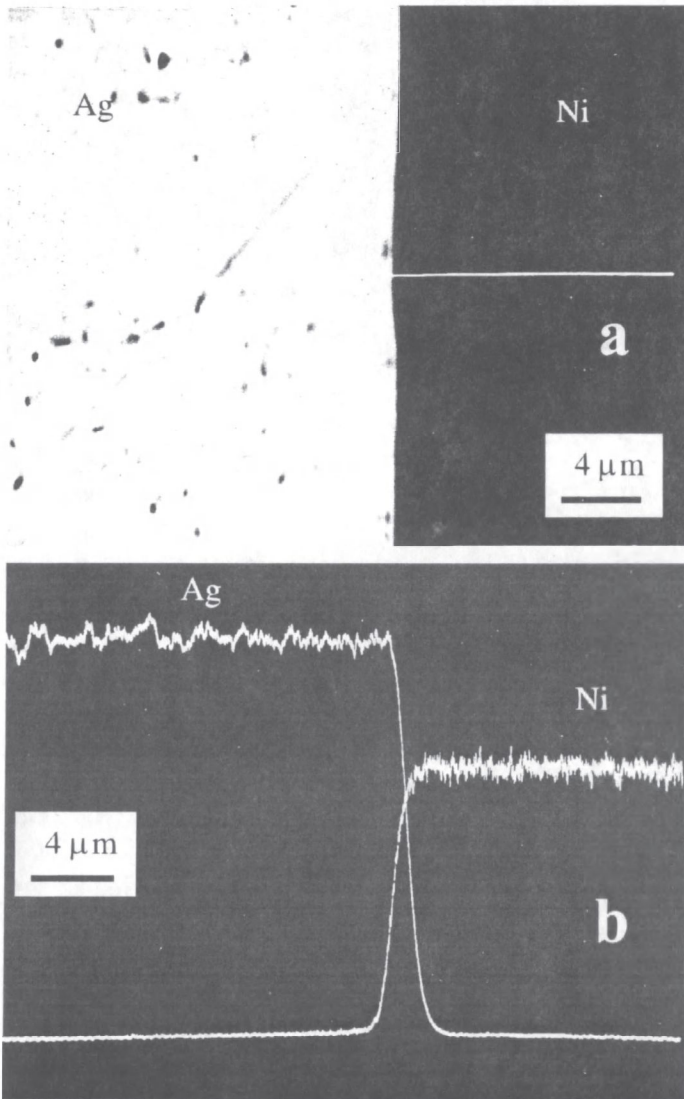


Rys.6.1. Analiza liniowa rozmieszczenia Ag i Ni w próbce zgrzewanej w temperaturze 930°C przez 1 h: a) granica Ag-Ni z zaznaczoną linią mikroanalizy, SEI; b) rozkład natężenia charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego wzdłuż linii zaznaczonej na rys. 6.1a.

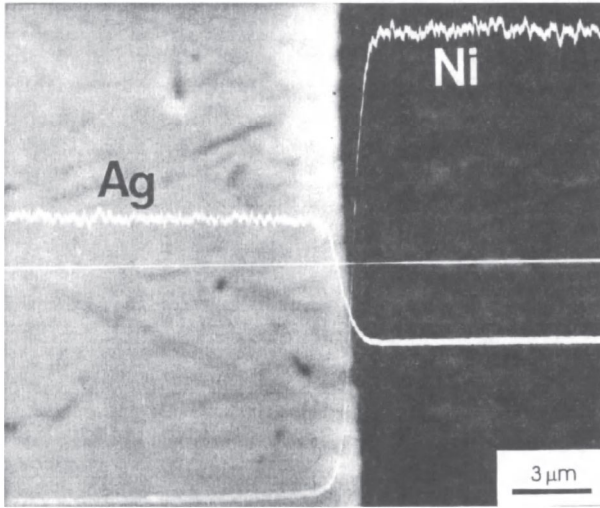
Badania stref przejściowych, które powstały w wyniku dyfuzji wzajemnej z udziałem miedzi, wprowadzonej do obszarów międzyfazowych Ag-Ni w postaci warstw o dwóch grubościach: 1 μm i 30 μm , przeprowadzono na wstępie metodą mikroanalizy rentgenowskiej z dyspersją energii, a następnie metodą mikroanalizy rentgenowskiej z dyspersją długości fali.

W obydwu przypadkach były to jakościowe analizy liniowe wzdłuż linii prostopadłych do zgrzanych powierzchni, w obszarach międzyfazowych z różną ilością miedzi (Cu wprowadzona w postaci warstwy o grubości 30 μm , nazywanej dalej "grubą" albo w postaci warstwy o grubości 1 μm , nazywanej dalej "cienką").

W badaniach metodą mikroanalizy rentgenowskiej z dyspersją energii wykorzystano serie widmowe K charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego niklu i miedzi oraz serię L srebra. Z serii widmowych K wybrano $\text{Ni}_{\text{K}\alpha}$ i $\text{Cu}_{\text{K}\beta}$, ponieważ widma energetyczne serii K dla Ni i Cu zachodzą na siebie ($\text{Ni}_{\text{K}\alpha}$ i $\text{Cu}_{\text{K}\beta}$ pokrywają się). Napięcie przyspieszające wiązkę elektronów wynosiło 30 kV. Wyniki rejestrowano na zdjęciach z ekranu monitora. W badaniach metodą mikroanalizy rentgenowskiej z dyspersją długości fali wykorzystano charakterystyczne pro-



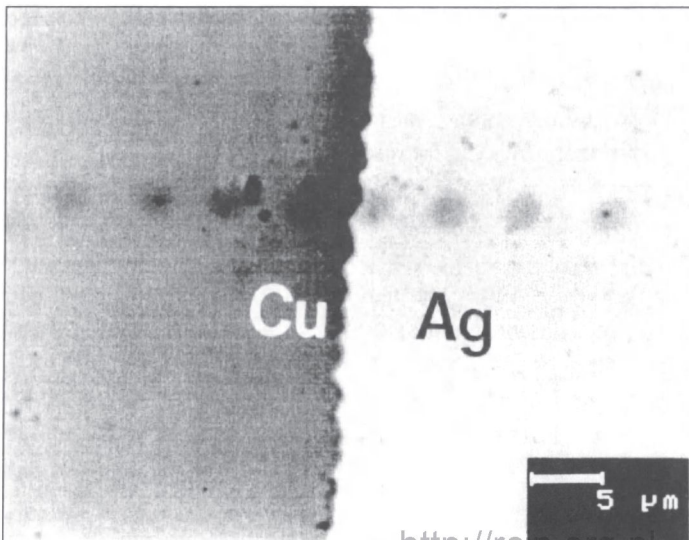
Rys.6.2. Analiza liniowa rozmieszczenia Ag i Ni w próbce wygrzewanej w temperaturze 980 $^{\circ}\text{C}$ przez 2 h: a) granica Ag-Ni z zaznaczoną linią mikroanalizy, SEI; b) rozkład natężenia charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego wzdłuż linii zaznaczonej na rys. 6.2a.



Rys.6.3. Granica Ag-Ni z zaznaczonymi profilami koncentracji Ag i Ni w próbce wygrzewanej w temperaturze 1000 °C przez 24,5 h.

mieniowanie rentgenowskie $Ni_{K\alpha 1}$, $Cu_{K\alpha 1}$ i $Ag_{L\alpha 1}$. Napięcie przyspieszające wiązkę elektronów wynosiło 15 kV. Wyniki rejestrowano na zdjęciach z ekranu monitora i na taśmie rejestratora piszącego.

Obszary rozdziału faz Ag-Ni z miedzią w próbkach warstwowych zgrzewanych dyfuzyjnie były badane dodatkowo metodą o charakterze ilościowym. Zastosowano mikroanalizę rentgenowską z dyspersją energii, wykorzystując aparaturę, która umożliwia automatyczne wykonanie pomiaru zawartości pierwiastków we wskazanym mikroobszarze. Przyjęto, że przy badaniach w obrębie danego obszaru międzyfazowego próbka będzie przesuwana po prostej prostopadłej do powierzchni rozdziału faz



Rys.6.4. Obszar międzyfazowy z grubą warstwą Cu. Widoczne są ślady oddziaływania wiązki elektronowej z materiałem.

o odcinki o długości około 5 μm . Była to minimalna do przyjęcia odległość pomiędzy dwoma sąsiednimi mikroobszarami analizy, ponieważ każde nowe położenie próbki w stosunku do wiązki elektronów ustalano, obserwując jej obraz w mikroskopie optycznym mikroskopy elektronowej (działka elementarna skali wynosi 10 μm). W pomiarach wykorzystano serie widmowe K charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego niklu i miedzi oraz serię L srebra. Napięcie przyspieszające wiązkę elektronów wynosiło 20 kV. Do precyzyjnego określenia położenia mikroobszarów analizy wykorzystano skaningową mikroskopię elektronową, rys. 6.4. W tym rysunku przedstawiono obszar z grubą warstwą miedzi w próbce zgrzewanej w temperaturze 620 °C przez 0,5 h. Na fotografii widoczne są ślady powstałe w wyniku oddziaływania wiązki elektronowej z materiałem.

Profile rozkładów pierwiastków w obszarach międzyfazowych Ag-Ni, do których wprowadzono warstwę Cu o grubości 30 μm , wskazują, że w próbkach zgrzewanych w temperaturze z zakresu od 620 °C do 730 °C powstała strefa przejściowa, w której można wyróżnić warstwę Cu, ograniczoną dwiema strefami dyfuzji wzajemnej: Cu-Ni i Cu-Ag. Jest to widoczne na rys. 6.5 i 6.6.

Badania ilościowe EDX próbki zgrzewanej w temperaturze 730 °C wykazały, że w strefie centralnej występuje niewielka ilość srebra - ~0,4 % at., ale zawartość ta mieści się w granicach błędów analizy.

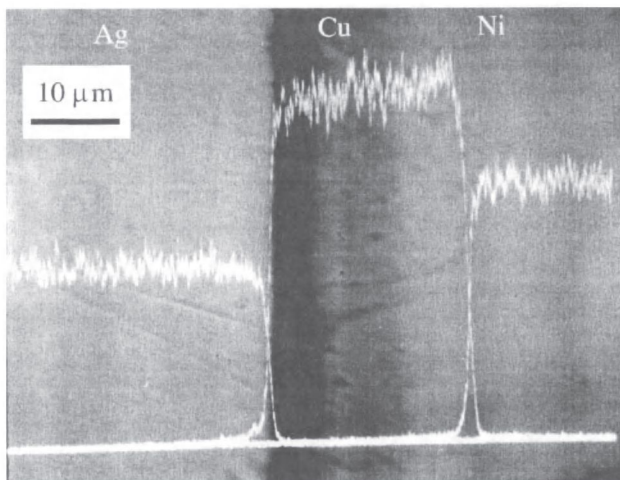
Rys. 6.5a i 6.5b przedstawiają liniowe rozkłady koncentracji Cu, Ni i Ag w próbce zgrzewanej w temperaturze 620 °C przez 0,5 h, otrzymane metodą WDX, a rys. 6.5c wyniki ilościowej analizy punktowej EDX.

Na rys. 6.6 pokazano profile rozkładów pierwiastków w próbce zgrzewanej w temperaturze 730 °C przez 1 h, otrzymane metodą EDX, rys. 6.6a oraz WDX, rys. 6.6b, natomiast na rys. 6.6c zaprezentowano wyniki badań ilościowych dla tego samego obszaru.

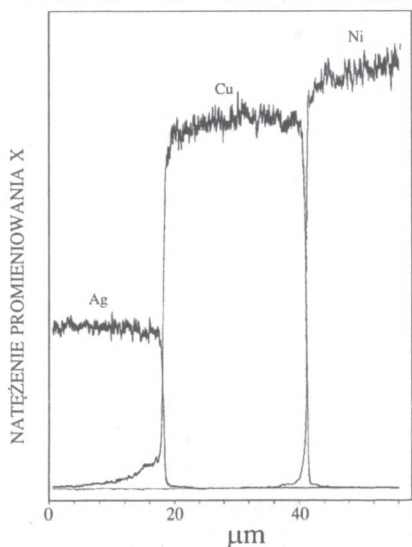
W próbkach zgrzewanych w temperaturze 780 °C i 790 °C nie można wykryć warstwy czystej miedzi. Rys. 6.7a i 6.7b przedstawiają profile koncentracji Cu, Ag i Ni w obszarze, do którego wprowadzono grubą warstwę Cu, w próbce zgrzewanej w temperaturze 790 °C przez 1 h. Należy sądzić, że dyfuzja wzajemna na granicach Cu-Ag i Cu-Ni spowodowała "wyczerpanie się" czystej miedzi.

W rozważanych układach warstwowych największy zasięg ma dyfuzja miedzi do srebra. Wpływ temperatury na procesy dyfuzyjne w badanych układach ujawnił się przede wszystkim poprzez zmianę zasięgu dyfuzji miedzi do srebra w zależności od temperatury zgrzewania. Im wyższa była ta temperatura, tym głębiej miedź penetrowała do warstwy srebra. Można to zaobserwować, porównując na przykład profile koncentracji Cu, Ni i Ag w obszarze z grubą warstwą Cu (pierwotna grubość 30 μm), w próbce zgrzewanej w temperaturze 730 °C przez 1 h, rys. 6.6 b, i w próbce zgrzewanej w temperaturze 790 °C przez 1 h, rys. 6.7b. Wyniki analizy ilościowej wykazały, że w wyższej temperaturze większa ilość miedzi przedyfundowała do fazy Ag, rys. 6.5c i 6.6c.

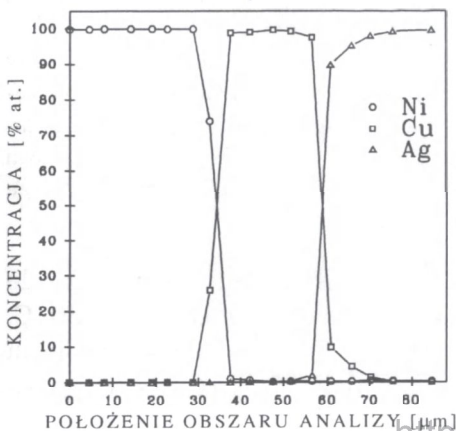
6. Badania metodami mikroanalizy rentgenowskiej



a

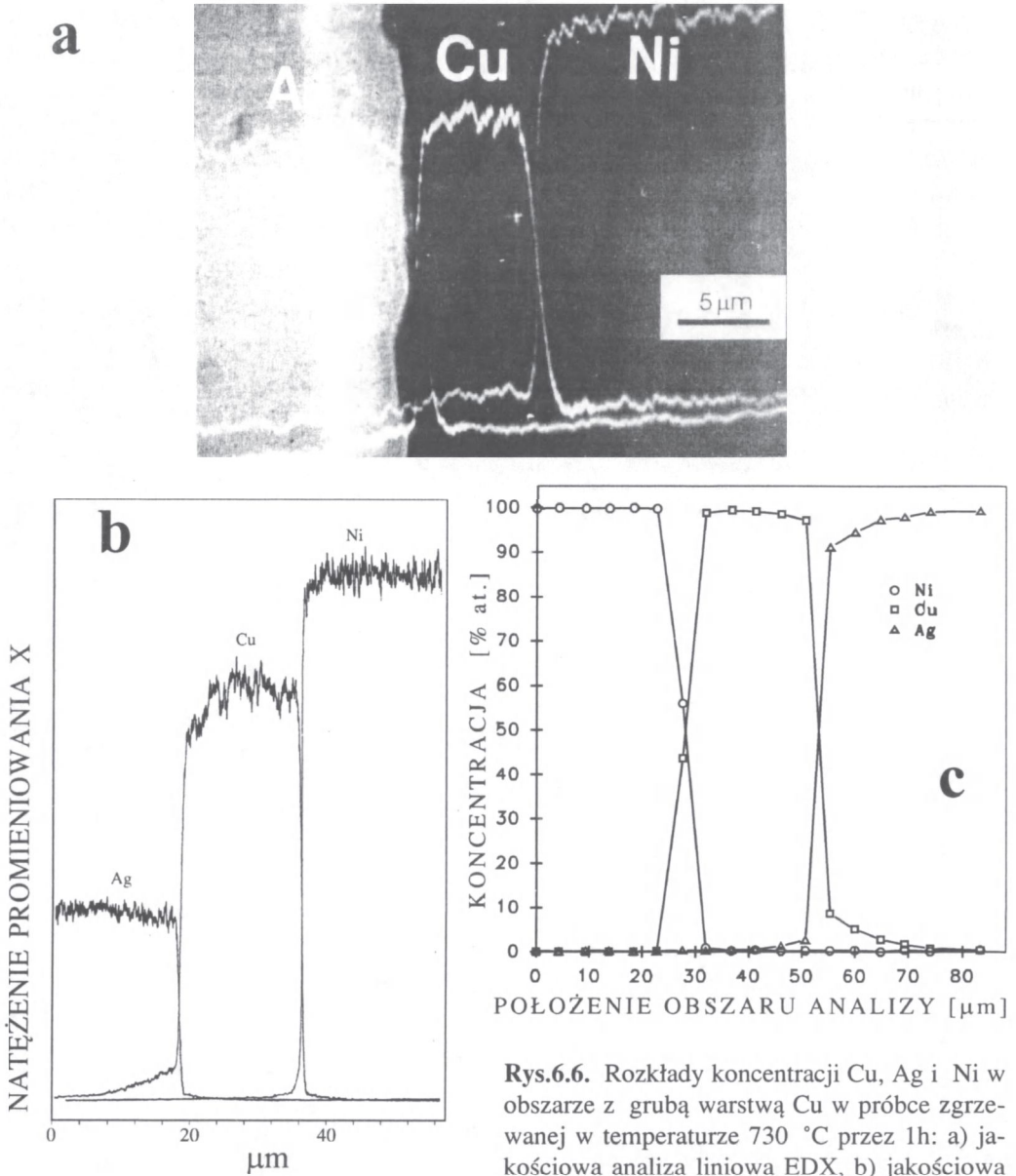


b



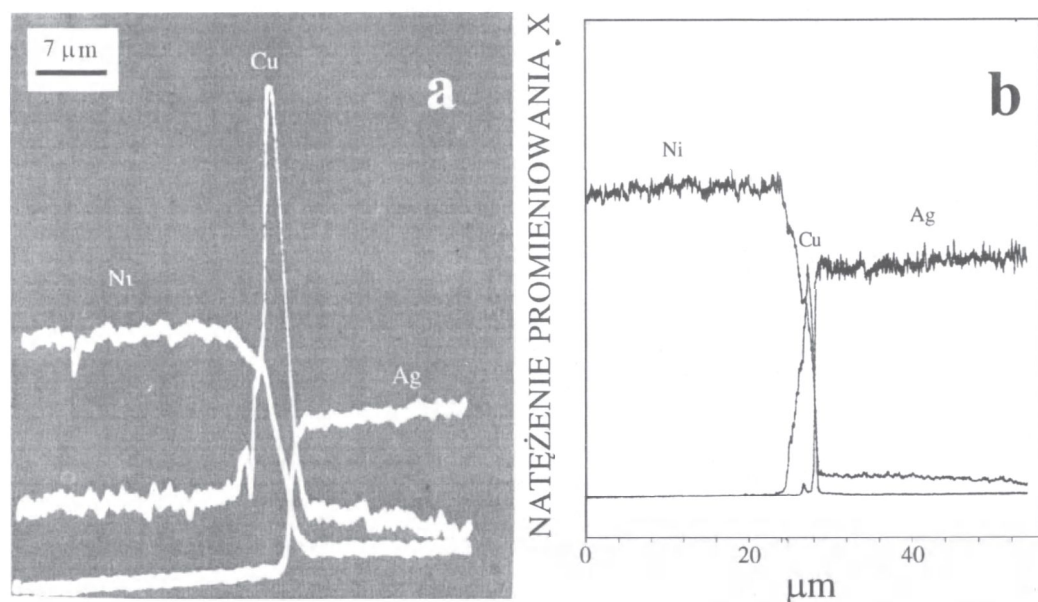
c

Rys.6.5. Rozkłady koncentracji Cu, Ag i Ni w obszarze z grubą warstwą Cu w próbce zgrzewanej w temperaturze 620 °C przez 0,5 h: a) jakościowa analiza liniowa WDX, napięcie przyspieszające 20 kV; b) jakościowa analiza liniowa WDX, napięcie przyspieszające 15 kV; c) ilościowa analiza punktowa.



Rys.6.6. Rozkłady koncentracji Cu, Ag i Ni w obszarze z grubą warstwą Cu w próbce zgrzewanej w temperaturze 730 °C przez 1h: a) jakościowa analiza liniowa EDX, b) jakościowa analiza liniowa WDX, c) ilościowa analiza punktowa EDX.

Gruba warstwa miedzi stanowi "źródło stałe" dla dyfuzji tego pierwiastka do srebra i do niklu dla obydwu czasów zgrzewania i temperatur z zakresu do 730 °C. Świadczy o tym występowanie po zgrzewaniu warstwy czystej miedzi. Terminem "źródło stałe" określono źródło miedzi, w którym stężenie Cu jest stałe i wynosi

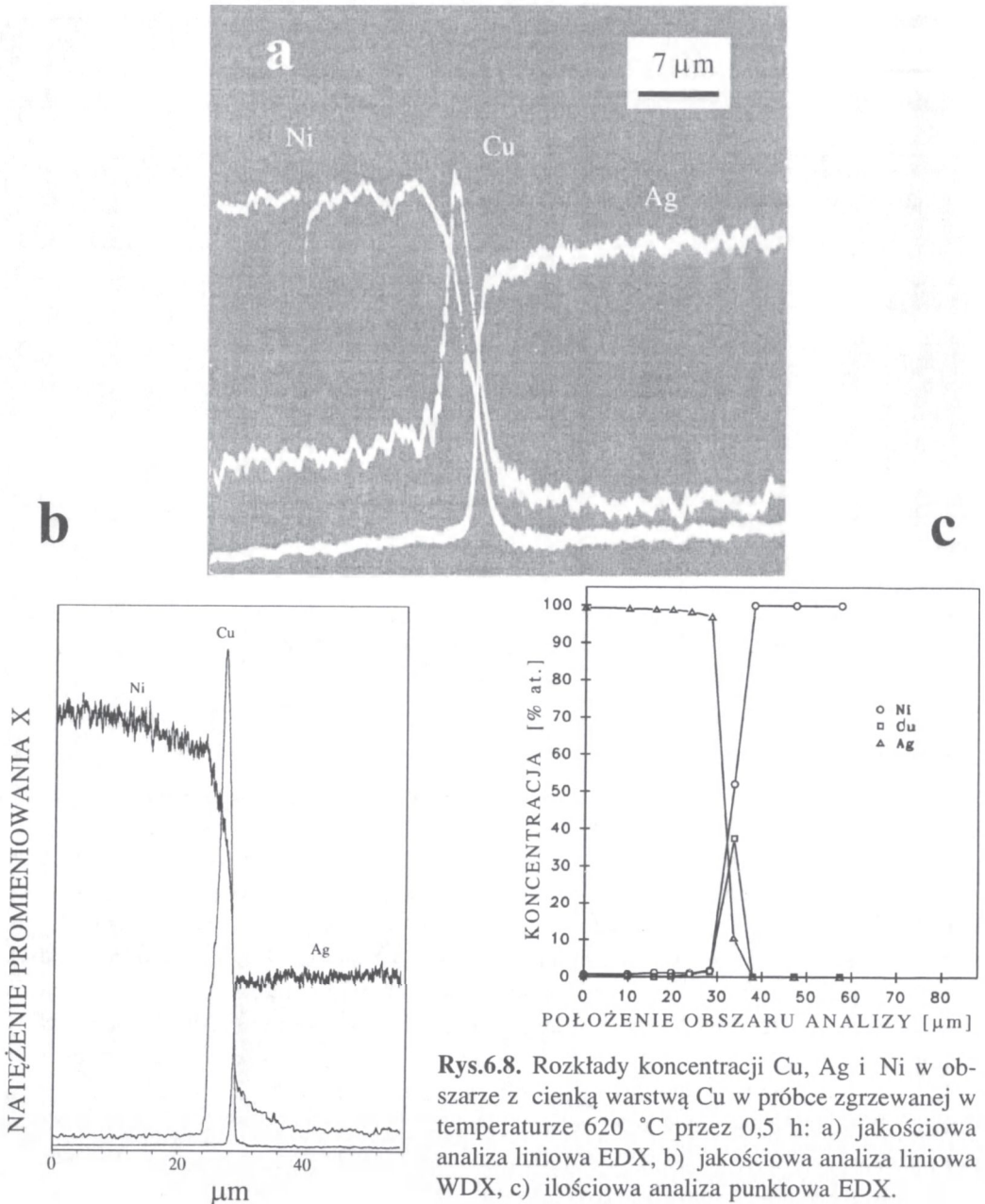


Rys.6.7. Rozkłady koncentracji Cu, Ag i Ni w obszarze z grubą warstwą Cu w próbce zgrzewanej w temperaturze 790 °C przez 1 h: a) jakościowa analiza liniowa EDX, b) jakościowa analiza liniowa WDX.

100%. W przeciwieństwie do tego gruba warstwa Cu w próbkach zgrzewanych w temperaturze 780 °C przez 0,5 h i 790 °C przez 1 h wyczerpuje się, rys. 6.7.

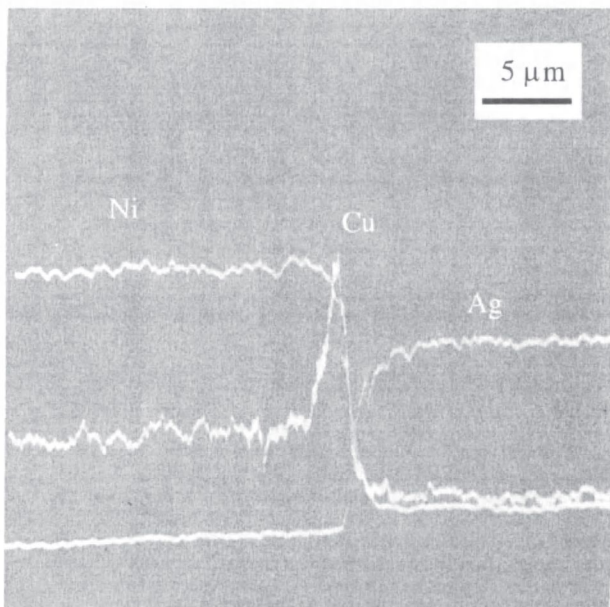
Analiza obszarów, do których wprowadzono warstwę miedzi o grubości 1 μm, wykazała, że miedź dyfunduje do srebra i do niklu, przy czym strefa dyfuzji miedzi do srebra ma większy zasięg niż do niklu, rys. 6.8, 6.9, 6.10, 6.11, 6.12. Powstaje strefa przejściowa, której szerokość zależy od warunków zgrzewania próbki. Na rys. 6.8 przedstawiono profile rozkładu Cu, Ag i Ni w obszarze z cienką warstwą miedzi w próbce zgrzewanej w temperaturze 620 °C przez 0,5 h, otrzymane metodą mikroanalizy rentgenowskiej z dyspersją energii, rys. 6.8a oraz metodą mikroanalizy rentgenowskiej z dyspersją długości fali, rys. 6.8b. Na rys. 6.8c przedstawiono wyniki ilościowej analizy punktowej dla obszaru z cienką warstwą miedzi w tej samej próbce. Na rys. 6.9a pokazano profile rozkładu składników w próbce zgrzewanej w temperaturze 680 °C przez 1 h, otrzymane metodą EDX, a na rys. 6.9b wykresy z rejestratora dla tej samej próbki, otrzymane metodą WDX.

W strefie przejściowej, do której wprowadzono cienką warstwę Cu (1 μm), można wyróżnić obszary dyfuzji wzajemnej Cu-Ni i Cu-Ag. Porównując rys. 6.8b i 6.9b można stwierdzić, że zasięg dyfuzji miedzi do srebra w tych próbkach jest różny, natomiast szerokość strefy dyfuzji wzajemnej Cu-Ni nie wykazuje tak wyraźnych różnic. Zdolność rozdzielcza i czułość zastosowanej metody EDX (analizy jakości-

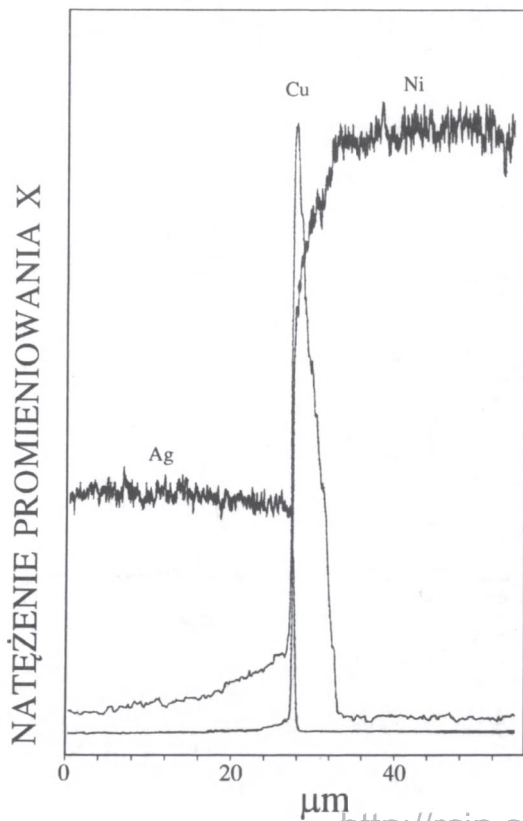


Rys.6.8. Rozkłady koncentracji Cu, Ag i Ni w obszarze z cienką warstwą Cu w próbce zgrzewanej w temperaturze $620 \text{ }^\circ\text{C}$ przez 0,5 h: a) jakościowa analiza liniowa EDX, b) jakościowa analiza liniowa WDX, c) ilościowa analiza punktowa EDX.

wej) nie jest dostateczna do porównania głębokości dyfuzji miedzi do srebra w zależności od warunków zgrzewania próbek, rys. 6.8a, 6.9a i 6.10. Rys. 6.10 pokazuje profile koncentracji Cu, Ag i Ni w obszarze, do którego wprowadzono cienką warstwą Cu ($1 \mu\text{m}$), w próbce zgrzewanej w temperaturze $780 \text{ }^\circ\text{C}$ przez 0,5 h.

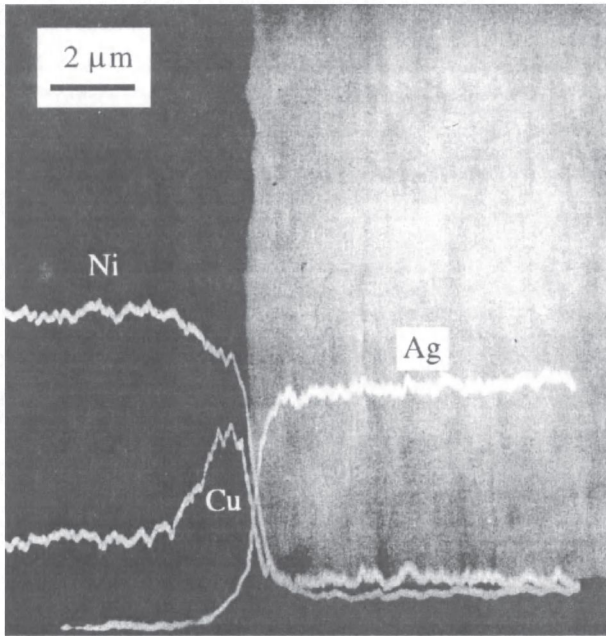


a

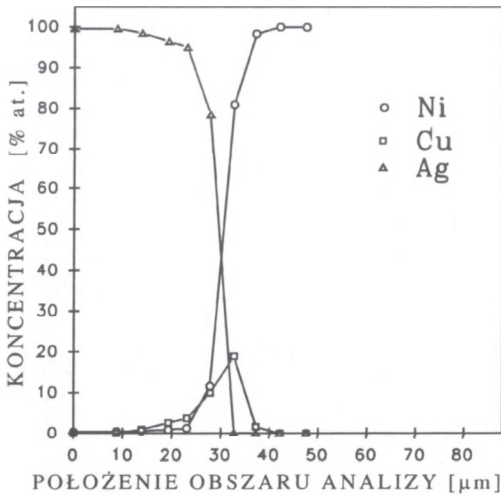


b

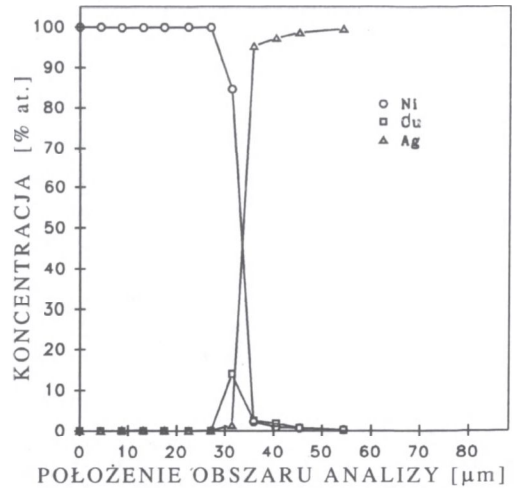
Rys. 6.9. Rozkłady koncentracji Cu, Ag i Ni w obszarze z cieką warstwą Cu w próbce zgrzewanej w temperaturze 680 °C przez 1 h: a) jakościowa analiza liniowa EDX, b) jakościowa analiza liniowa WDX.



Rys.6.10. Rozkłady koncentracji Cu, Ag, i Ni w obszarze z cieką warstwą Cu w próbce zgrzewanej w temperaturze 780 °C przez 0,5 h, jakościowa analiza liniowa EDX.



Rys.6.11. Rozkłady koncentracji Cu, Ag i Ni w obszarze z cieką warstwą Cu w próbce zgrzewanej w temperaturze 730 °C przez 0,5 h, ilościowa analiza punktowa EDX.



Rys.6.12. Rozkłady koncentracji Cu, Ag i Ni w obszarze z cieką warstwą Cu w próbce zgrzewanej w temperaturze 730 °C przez 1 h, ilościowa analiza punktowa EDX.

Cienka warstwa miedzi we wszystkich badanych próbkach stanowi "źródło zmienne", tzn. źródło, które wyczerpuje się w procesie zgrzewania, obniża się w nim stężenie miedzi. Rys. 6.11 przedstawia rozkłady koncentracji składników w obszarze z cienką warstwą miedzi w próbce zgrzewanej w temperaturze 730 °C przez 0,5 h (wyniki analizy ilościowej), natomiast rys. 6.12 wyniki punktowej analizy ilościowej dla próbki zgrzewanej w temperaturze 730 °C przez 1 h. Należy sądzić, że w miejscu analizy tej ostatniej warstwa Cu była znacznie cieńsza niż przeciętna. Można o tym wnioskować, porównując rozkłady koncentracji miedzi na rys. 6.11 i 6.12. Ilość Cu w rozważanym obszarze w próbce zgrzewanej w temperaturze 730 °C przez 0,5 h może być taka sama lub bliska ilości w analogicznym obszarze próbki zgrzewanej w temperaturze 620 °C przez 0,5 h, rys. 6.8c.

Porównując rys. 6.6c z rys. 6.12 można zauważyć, że ilość wprowadzonej miedzi (związana z grubością warstwy) istotnie wpływa na ilość miedzi, która przedyfundowała do srebra, tzn. większa jej ilość przemieściła się do srebra, gdy więcej miedzi wprowadzono do obszaru międzyfazowego. Pokazano to na przykładzie dwóch obszarów międzyfazowych Ag-Ni w próbce zgrzewanej w temperaturze 730 °C przez 1 h. Porównując rys. 6.12 i 6.11 można zaobserwować, że większa ilość miedzi przedyfundowała do srebra w krótszym czasie w przypadku, gdy więcej miedzi wprowadzono do obszaru Ag-Ni (dotyczy źródeł miedzi zmiennych). Gdy warstwa miedzi była stosunkowo gruba, tzn. po zgrzewaniu pozostała warstwa czystej miedzi (źródło Cu stałe), jeszcze więcej miedzi przedyfundowało do srebra, rys. 6.12, 6.11 i 6.6c. Można również zaobserwować, że przy tych samych warunkach zgrzewania zasięg dyfuzji miedzi do srebra w przypadku cienkiej warstwy Cu jest mniejszy niż w przypadku warstwy grubej. Można to zauważyć, porównując rys. 6.6c i 6.12, 6.5b i 6.8b oraz 6.5c i 6.8c. Przez zasięg dyfuzji rozumie się w tym przypadku głębokość penetracji, na jakiej znajduje się minimalna, możliwa do wykrycia zastosowaną metodą, ilość miedzi.

Wyniki badań ilościowych zdają się wskazywać, że dyfuzji Cu do Ag w obszarach z cienką warstwą miedzi towarzyszy dyfuzja niklu, rys. 6.8c, 6.11, 6.12. Jednak nie znalazło to potwierdzenia w badaniach jakościowych WDX. Badania ilościowe obarczone są znacznym błędem, o czym świadczy zarejestrowana obecność ~ 1 % at. Ni w fazie Ag w próbce zgrzewanej w temperaturze 620 °C, rys. 6.8c. Z danych literaturowych wynika, że maksymalna rozpuszczalność Ni w Ag w temperaturze 620 °C wynosi poniżej 0,06 % at. [22].

Profile koncentracji składników, gdy Cu stanowi źródło zmienne, wskazują, że w zakresie temperatur do 730 °C większa ilość miedzi przemieszcza się do fazy Ni aniżeli do fazy Ag, rys. 6.8b i 6.9b. Wskazują na to również wyniki analizy ilościowej, co można zaobserwować, zestawiając je z profilami WDX, ażeby uchwycić charakter zmian koncentracji Cu, Ag i Ni w obszarze granicy.

Podsumowując, wyniki badań próbek warstwowych metodami mikroanalizy rentgenowskiej EDX i WDX wskazują, że ilość miedzi, jaka przedyfundowała do srebra oraz zasięg dyfuzji miedzi do srebra zależy od tego, czy źródło miedzi jest stałe czy

zmienne. Obie te wartości są większe w przypadku źródła stałego i wyższej temperatury zgrzewania. Ponadto większa ilość miedzi przemieszcza się do fazy Ag w przypadku, gdy warstwa miedzi, stanowiąca źródło zmienne, jest grubsza. Zaobserwowano, że zasięg dyfuzji miedzi do srebra jest większy niż do niklu, jednak dyfuzja miedzi z warstwy stanowiącej "źródło zmienne" do niklu jest uprzywilejowana ilościowo w zakresie temperatur do 730 °C.

Badania metodami mikroanalizy rentgenowskiej, ze względu na ich niedostateczną czułość, nie dały odpowiedzi na pytanie, czy dyfuzji miedzi ze "źródła zmiennego" do srebra towarzyszy dyfuzja niklu.

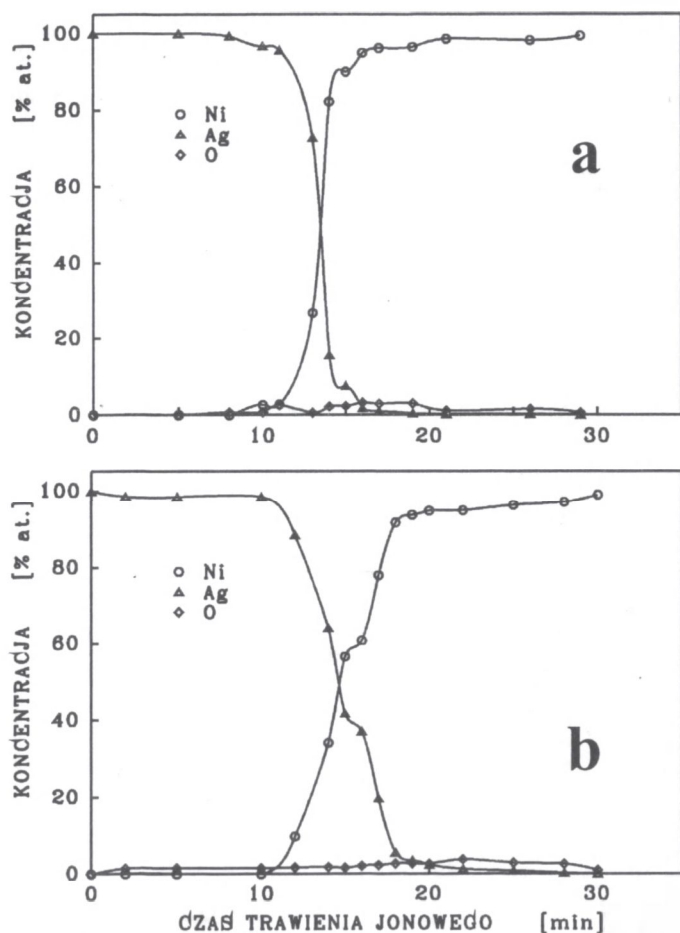
7. BADANIA METODĄ SPEKTROSKOPII ELEKTRONÓW AUGERA

Profile koncentracji składników w układach warstwowych Ni-Ag, Ni-Cu-Ag, Ag-Ni i Ag-Cu-Ni (próbki z cienkimi warstwami) wyznaczono metodą spektroskopii elektronów Augera (AES). Dodatkowo określono zmianę koncentracji tlenu w funkcji czasu trawienia jonowego.

Próbki do badań umieszczono w komorze próżniowej spektrometru, którą wygrzewano w temperaturze 250 °C przez 24 h, uzyskując ciśnienie $2,7 \cdot 10^{-8}$ Pa. W tej temperaturze mogła wystąpić w bardzo ograniczonym zakresie dyfuzja wzajemna, co stwierdzono w układzie cienkowarstwowym Ag-Cu [23]. Efekty dyfuzyjne, które pojawiają się w tej temperaturze, są jednak mało istotne w porównaniu ze zjawiskami, które zaobserwowano w próbkach wygrzewanych w temperaturze 750 °C. Próbki nie wygrzewane w temperaturze 750 °C lub 650 °C określa się w dalszej części opisu badań metodą AES jako "nie wygrzewane".

Profile koncentracji otrzymano przy użyciu wiązki elektronów o energii 3 keV i prądzie 5,6-8,6 μ A. Próbki były trawione jonowo przy wykorzystaniu wiązki jonów argonu Ar⁺ o energii 2 keV. Ciśnienie argonu w komorze próżniowej wynosiło $7,33 \cdot 10^{-3}$ Pa. Różniczkowe widma elektronów Augera rejestrowano w zakresie energii 0-1000 eV, ponieważ jest to minimalny zakres energii, w którym występują najistotniejsze przejścia Augera dla srebra, miedzi, niklu oraz tlenu. Widma rejestrowano przy czułościach 250/100/25 μ V, przy czym dla zakresu energii 0-80 eV przy czułości 250/100 μ V ze względu na bardzo silny pik od elektronów wtórnych, występujący w niskoenergetycznej części widma oraz bardzo intensywne przejście Augera $M_{2,3}M_4M_4$ (61 eV) dla niklu i $M_{2,3}M_4M_4$ (58-60 eV) dla miedzi. Najintensywniejsze przejście $M_4N_{4,5}N_{4,5}$ (351-356 eV) dla srebra rejestrowano przy czułości 100 μ V.

Na podstawie analiz pierwszej pochodnej rozkładu energii elektronów Augera, wykorzystując współczynniki czułości pierwiastków [24] dla następujących linii Augera w widmach różniczkowych: Cu (920 eV), Ag (351 eV), Ni (849 eV) i O (510 eV), wykonano analizę ilościową próbek, określając koncentracje srebra, miedzi, niklu i tlenu po różnych czasach trawienia.



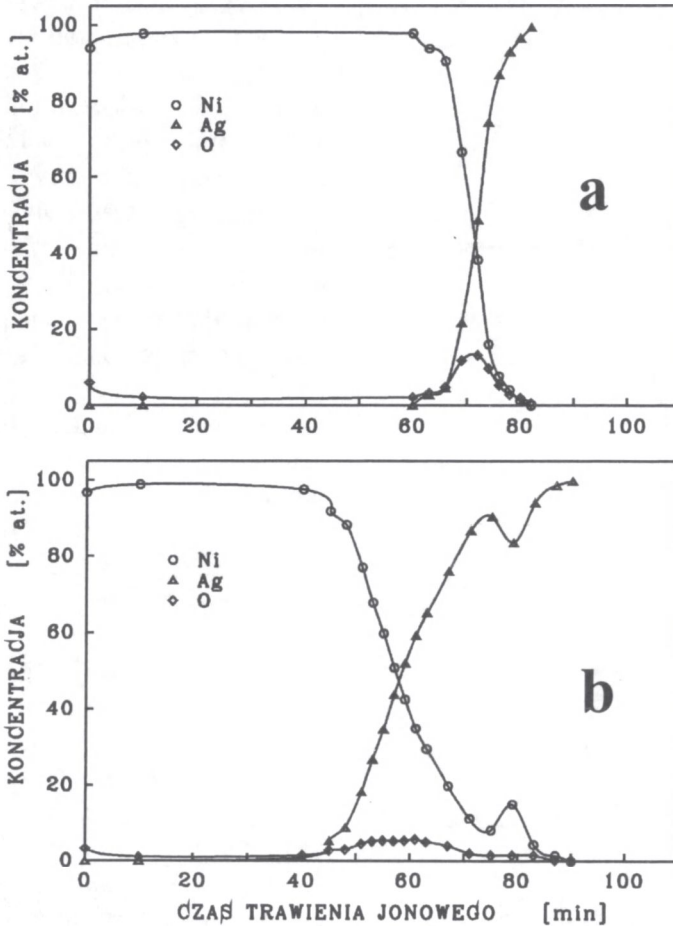
Rys. 7.1. Profile koncentracji Ag i Ni w próbce Ag-Ni: a) nie wygrzewanej, b) wygrzewanej w temperaturze 750 °C przez 1 h.

leży sądzić, że jest to związane z mniejszą szybkością trawienia warstwy srebra w próbce wygrzewanej. Można przyjąć, że niewielka zawartość srebra w podłożu Ni próbki nie wygrzewanej, rejestrowana po ponad 20 min trawienia jonowego, rys. 7.1a, jest związana z efektami trawienia. Podobne zjawisko można było zaobserwować w przypadku próbki wygrzewanej, rys. 7.1b.

Na rys. 7.2a i 7.2b przedstawiono rozkłady koncentracji srebra, niklu i tlenu w próbkach typu Ni-Ag - nie wygrzewanej i wygrzewanej w temperaturze 750 °C przez 1 h. Można zaobserwować, że wygrzewanie spowodowało, podobnie jak w przypadku próbki Ni-Ag, wzajemne przemieszczenie atomów Ag i Ni względem pierwotnej granicy międzyfazowej. W próbkach Ni-Ag występuje znacznie większa anizeli w próbkach Ni-Ag ilość tlenu w obszarze rozdziału faz Ni-Ag. Wygrzewanie

Na rys. 7.1a i 7.1b przedstawiono rozkłady koncentracji srebra, niklu i tlenu w próbkach typu Ag-Ni - nie wygrzewanej i wygrzewanej w temperaturze 750 °C przez 1 h. Porównując profile koncentracji srebra i niklu na rys. 7.1a i 7.1b, można zaobserwować, że wygrzewanie spowodowało wzajemne przemieszczenie atomów Ag i Ni względem pierwotnej powierzchni rozdziału faz ("rozmycie granicy międzyfazowej"). Osiągnięcie granicy międzyfazowej, odpowiadającej składowi 50 % at. Ag i 50 % at. Ni (nie uwzględniając tlenu), wymaga dłuższego czasu trawienia w przypadku próbki wygrzewanej. Biorąc pod uwagę wyniki badań otrzymane metodą spektrometrii mas jonów wtórnych (SIMS) i wstecznego rozpraszania Rutherforda (RBS) [25, 26], należy

próbki spowodowało dyfuzję tlenu ("spłaszczenie" profilu koncentracji tlenu), rys. 7.2b. Obecność tlenu, skoncentrowanego na granicy międzyfazowej próbki nie wygrzewanej, rys. 7.2a, wiąże się prawdopodobnie z występowaniem tlenku srebra na podłożu Ag (tlenku srebra nie usuniętego z podłoża przed pokryciem warstwą niklu).

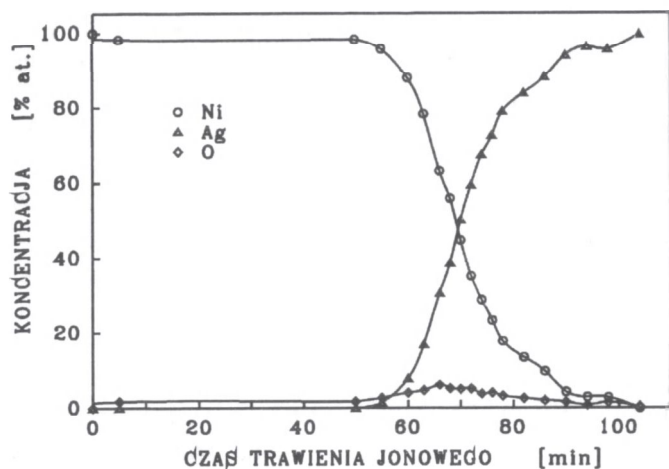


Rys. 7.2. Profile koncentracji Ag i Ni w próbce Ni-Ag: a) nie wygrzewanej, b) wygrzewanej w temperaturze 750 °C przez 1 h.

Rysunek 7.3 przedstawia wyniki analizy AES próbki Ni-Ag, wygrzewanej w temperaturze 750 °C przez 0,5 h, badanej wcześniej metodami SIMS i RBS. Przygotowanie próbek i wyniki badań SIMS i RBS przedstawiono w publikacjach [25, 26]. Krzywe, przedstawiające zmiany koncentracji Ni i Ag w obszarze rozdziału faz, na rys. 7.2b i 7.3 mają podobny przebieg, lecz granica międzyfazowa na rys. 7.3 jest przesunięta w kierunku dłuższych czasów trawienia. Niewątpliwie ma na to wpływ większa grubość powierzchniowej warstwy Ni w próbce badanej wcześniej metodami SIMS i RBS (500 nm w stosunku do 450 nm).

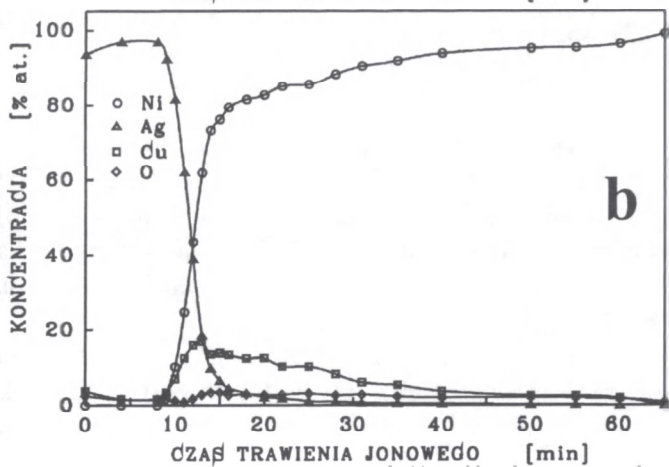
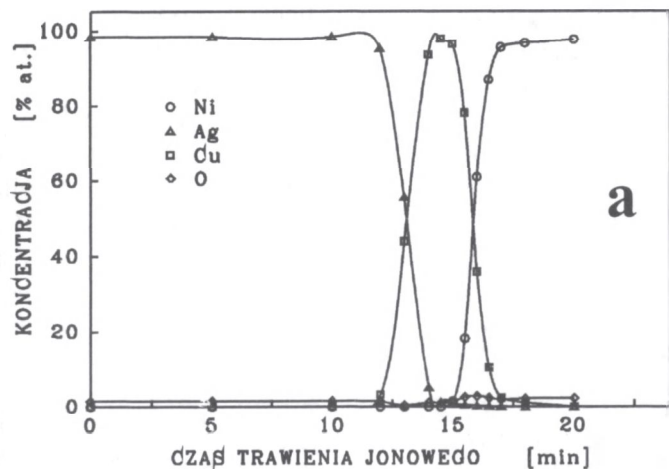
Rys. 7.4a przedstawia rozkład koncentracji srebra, miedzi, niklu i tlenu w próbce

<http://rcin.org.pl>



Ag-Cu-Ni nie wygrzewanej. Wygrzewanie próbki Ag-Cu-Ni spowodowało dyfuzję wzajemną w układach dwuskładnikowych

Rys. 7.3. Profile koncentracji Ag i Ni w próbce wygrzewanej w temperaturze 750 °C przez 0,5 h, badanej wcześniej metodami SIMS i RBS



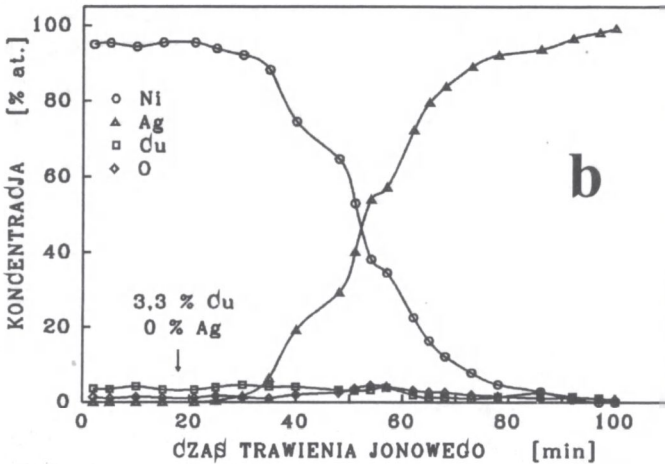
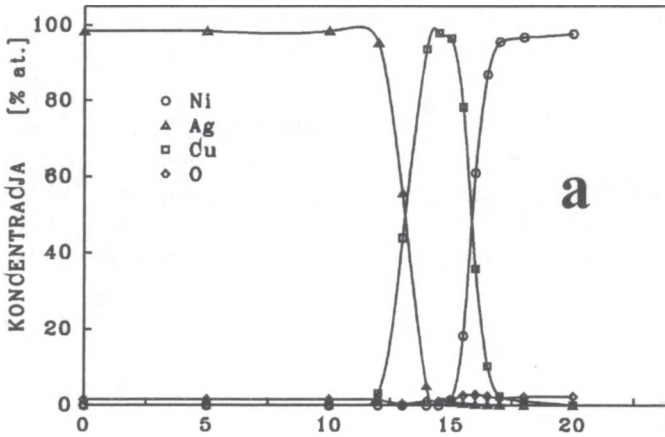
Ag-Cu i Cu-Ni oraz w układzie trójskładnikowym Ni-Cu-Ag, rys. 7.4b. Zawartość Cu w warstwie Ag w części profilu, odpowiadającej stałemu poziomowi Cu, wynosi 1,6 % at., przy czym maksymalna rozpuszczalność Cu w Ag w temperaturze 750 °C w warunkach równowagi wynosi 12 % atomowych [12].

Miedź z cenniejszej warstwy wydyfundowała w sposób uprzywilejowany do podłoża Ni. Maksymalna zawartość Cu, zarejestrowana po 13 min tra-

Rys. 7.4. Profile koncentracji Ag, Cu i Ni w próbce Ag-Cu-Ni: a) nie wygrzewanej, b) wygrzewanej w temperaturze 750 °C przez 1 h

wienia jonowego, wynosi 16,8 % atomowych. Uwzględniając, że erozja jonowa srebra zachodzi około 5 krotnie szybciej niż niklu, można zaobserwować, że większa ilość Cu przedyfundowała do podłoża niklowego.

Na rys. 7.5a pokazano profile koncentracji srebra, miedzi, niklu i tlenu w próbce Ni-Cu-Ag nie wygrzewanej, a na rys. 7.5b w próbce wygrzewanej w temperaturze 750 °C przez 1 h. W próbce nie wygrzewanej



można zaobserwować obecność tlenu, skoncentrowanego na granicy międzyfazowej Ag-Cu. Jego ilość znacznie przewyższa ilość tlenu na granicy Cu-Ni w próbce Ag-Cu-Ni. W wyniku wygrzewania profil tlenu w próbce Ni-Cu-Ag uległ "spłaszczeniu" wskutek dyfuzji.

W warstwie Ni próbki wygrzewanej w temperaturze 750 °C przez 1h pojawiła się Cu. Stały poziom Cu odpowiada około 3,5 % atomowych. Koncentracja

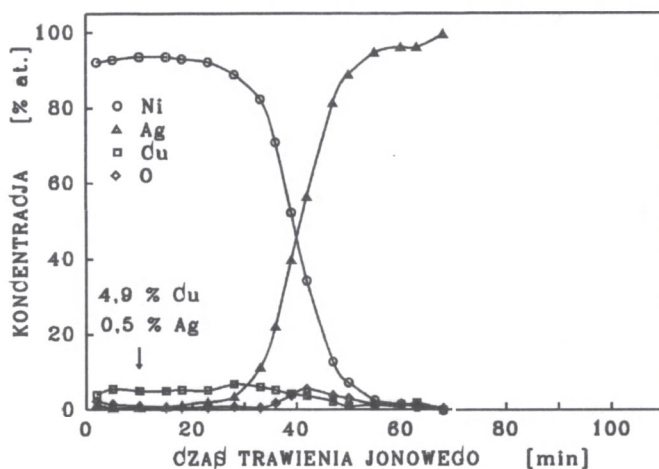
Rys. 7.5. Profile koncentracji Ag, Cu i Ni w próbce Ni-Cu-Ag: a) nie wygrzewanej, b) wygrzewanej w temperaturze 750 °C przez 1 h

Cu w fazie bogatej w srebro jest niższa aniżeli w fazie bogatej w Ni.

Na rys. 7.6 przedstawiono profile koncentracji srebra, miedzi, niklu i tlenu w próbce Ni-Cu-Ag wygrzewanej, badanej wcześniej metodami SIMS i RBS [25, 26]. Część profilu o stałej koncentracji Cu odpowiada około 5 % at. tego pierwiastka. W tym przypadku w warstwie bogatej w Ni, oprócz Cu, występuje także Ag i można zaobserwować uprzywilejowaną dyfuzję Cu do warstwy Ni.

W obszarach powierzchniowych próbek typu Ni-Ag i Ni-Cu-Ag zarejestrowano znaczne ilości srebra (nie zaznaczone na wykresach) - w próbkach Ni-Cu-Ag większe. Obecność Ag na powierzchniach próbek Ni-Ag może być związana z kontami-

8. Badania wytrzymałościowe złączy



Rys. 7.6. Profile koncentracji Ag, Cu i Ni w próbce Ni-Cu-Ag wygrzewanej w temperaturze 750 °C przez 0,5 h, badanej wcześniej metodami SIMS i RBS.

nacją powierzchni, powstała w czasie trawienia jonowego próbek Ag-Ni. Wydaje się to prawdopodobne, zważywszy, że jedna z analizowanych próbek Ni-Ag była badana wcześniej metodą RBS i badania te nie wykazały występowania Ag w obszarze powierzchniowym.

8. BADANIA WYTRZYMAŁOŚCIOWE ZŁĄCZY

Jak wykazały badania próbek warstwowych, przy spajaniu kryształów srebra i niklu formuje się granica międzyfazowa typu dyfuzyjnego, jeśli w obszarze międzyfazowym Ag-Ni występuje niewielka ilość miedzi, stanowiąca źródło zmienne. W związku z tym należy sądzić, że zgrzewanie dyfuzyjne polikryształów srebra i niklu spowoduje powstanie złącza o większej wytrzymałości w przypadku, gdy do obszaru międzyfazowego zostanie wprowadzona cienka warstwa Cu. W celu sprawdzenia tej zależności przygotowano dwie serie próbek do badań wytrzymałościowych, które różniły się jedynie obecnością lub brakiem trzeciego pierwiastka.

Próbki zostały przygotowane w następujący sposób. Pręt nikłowy o średnicy 7 mm i podobny pręt srebrny pocięto na elementy o długości 20 mm z tolerancją 0,01 mm. Powierzchnie czołowe oszlifowano. Powierzchnie czołowe elementów niklowych drugiej serii pokryto warstwą miedzi o grubości 1 μm metodą osadzania elektrolitycznego, podobnie jak płytki nikłowe do próbek warstwowych. Elementy nikłowe i srebrne (ich powierzchnie czołowe) zgrzewano w temperaturze 720 ± 10 °C w próżni 2,7 · 10⁻³ Pa przez 0,5 h pod ciśnieniem 4,9 MPa w zgrzewarce dyfuzyjnej firmy LEYBOLD-HERAEUS. Próbki zgrzewano w kasecie grafitowej, w seriach po 6 sztuk.

Wyniki prób rozciągania przedstawiono w tabeli 8.1. Próbki serii pierwszej - bez miedzi - oznaczono numerami 1-6, a serii drugiej - z miedzią - 7-12.

Dla wartości wytrzymałości na rozciąganie wyznaczono przedziały ufności (na poziomie ufności 0,95). Założono, że rozkłady wytrzymałości na rozciąganie są

<http://rcin.org.pl>

Tabela 8.1 Wyniki prób rozciągania.

Nr próbki	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Wartość średnia	Odchylenie standardowe
1	73	61	24
2	75		
3	25		
4	57		
5	92		
6	45		
7	83	112	18
8	115		
9	120		
10	114		
11	136		
12	102		

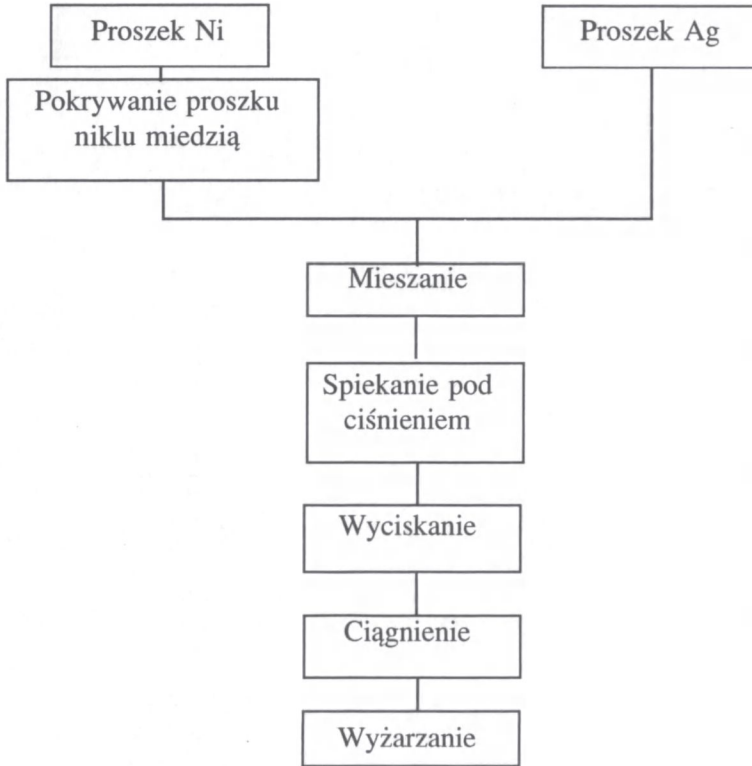
rozkładami zbliżonymi do rozkładu normalnego. Przedziały ufności dla średnich wyznaczono w oparciu o rozkład t Studenta, ponieważ serie były małe (liczebność prób, tzn. liczba pomiarów dla danej serii mniejsza od 30). W ten sposób oszacowano, że wytrzymałość na rozciąganie próbek bez miedzi wynosi 61 ± 25 MPa, a próbek z miedzią 112 ± 19 MPa.

Dla dwóch serii przeprowadzono test istotności dla wariancji. Test dla wariancji miał za zadanie sprawdzenie hipotezy o stopniu niejednorodności wartości wytrzymałości na rozciąganie. Weryfikacji hipotezy dokonano na poziomie istotności $\alpha=0,05$. Został przy tym wykorzystany test dla dwóch populacji generalnych, mających odpowiednio rozkłady normalne $N(m_1, \sigma_1)$ i $N(m_2, \sigma_2)$, gdzie parametry tych rozkładów są nieznane (m_1, m_2 - wartości średnie w danych rozkładach; σ_1, σ_2 - odchylenia standardowe w danych rozkładach). W omawianym teście korzysta się z rozkładu F Snedecora. Na podstawie wyników pomiarów sprawdzono hipotezę $H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$, wobec hipotezy alternatywnej $H_1: \sigma_1^2 > \sigma_2^2$. Hipoteza H_0 oznacza, że próbki z Cu w porównaniu z próbkami bez Cu nie różnią się istotnie niejednorodnością wytrzymałości. H_1 oznacza, że różnice są istotne. Statystyka

$$F = \frac{\hat{S}_1^2}{\hat{S}_2^2} \quad (8.1)$$

Obraz proszku Ni-Cu, otrzymany metodą SEM, przedstawia rys. 9.1. Średnia wielkość ziarna tego proszku, określona metodą mikroskopową, wynosi 5,85 μm .

Materiał o mikrostrukturze włóknistej w postaci drutu wytworzono wg schematu technologicznego przedstawionego na rys. 9.2.



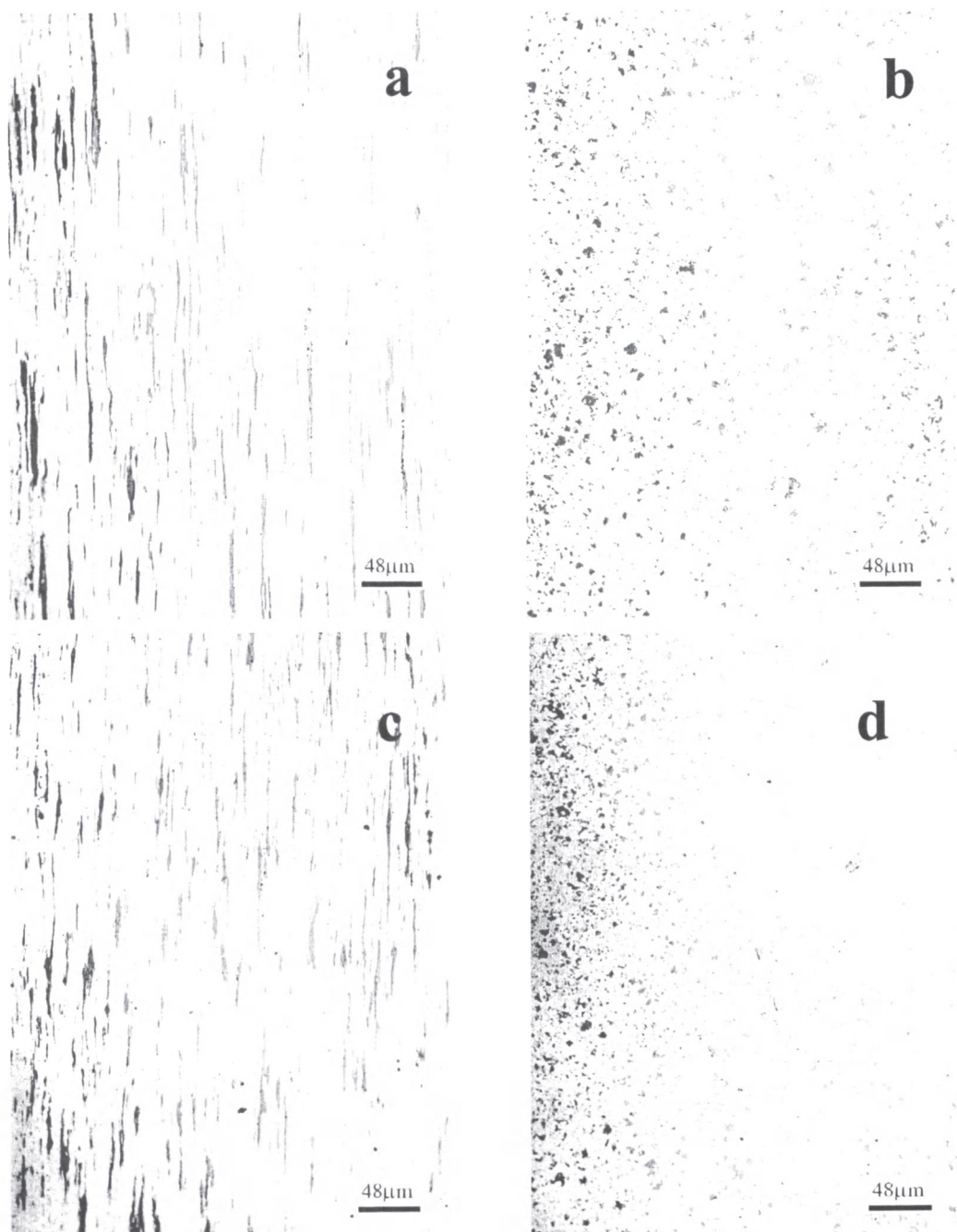
Rys. 9.2. Schemat technologiczny materiału stykowego Ag-Ni.

Pa w temperaturze 730 ± 5 °C. Czas obróbki cieplnej w tej temperaturze wynosił 0,5 h. Na rys. 9.3a i 9.3b przedstawiono mikrostrukturę drutu Ag-Ni przed wyżarzaniem, a na rys. 9.3c i 9.3d - po wyżarzeniu.

U. Mürrle i współpracownicy [27] zaobserwowali, że mikrostruktura materiału kompozytowego Ag-Ni₂₀ z włóknami ciągłymi traci stabilność w wyniku wyżarzania w temperaturze powyżej 700 °C - włókna Ni tracą ciągliwość, a ich fragmenty ulegają koagulacji i koalescencji. W celu sprawdzenia czy wyżarzanie materiału Ag-Ni, wytworzonego w ramach niniejszej pracy, nie spowodowało obniżenia stopnia dyspersji fazy Ni, przeprowadzono ilościowe badania mikrostruktury drutu przed i po obróbce cieplnej. Wyniki przedstawiono w tabelach 9.1, 9.2, 9.3 i 9.4.

Proszek kompozytowy Ni-Cu i proszek Ag mieszano w stosunku wagowym 1:9 w mieszalniku laboratoryjnym przez 10 h. Mieszaninę proszków spiekano pod ciśnieniem w matrycy grafitowej przez 1 h w temperaturze 770 °C w próżni.

Otrzymano spiek w kształcie walca o gęstości 9,62 g/cm³, co stanowi 93 % gęstości teoretycznej, który wyciskano na gorąco. Ciśnienie wyciskania wynosiło 709 MPa. Pręt poddano ciągnięciu, uzyskując drut o średnicy 2 mm, który wyżarzono w próżni $2,7 \cdot 10^{-3}$



Rys. 9.3. Mikrostruktura drutu Ag-Ni: a) przed wyżarzaniem, przekrój równoległy do osi drutu; b) przed wyżarzaniem, przekrój prostopadły do osi drutu; c) po wyżarzaniu, przekrój równoległy do osi drutu; d) po wyżarzaniu, przekrój prostopadły do osi drutu.

<http://rcin.org.pl>

Tabela 9.1 Wyniki ilościowych badań mikrostruktury drutu przed wyżarzeniem; przekrój równoległy do osi drutu.*Liczba obserwacji - 195*

Parametr	Wart. min.	Wart. max.	Wart. śr.	Suma	Wariancja	Odchylenie standardowe
Pole [mm ²]	1,81e-07	0,000625	7,42e-05	0,014468	1,00e-08	0,000100
Obwód [mm]	0,026934	0,336658	0,084241	16,43	0,003826	0,061851
D max [mm]	0,015167	0,195415	0,044817	8,739409	0,001101	0,033175
D min [mm]	0,000500	0,013518	0,003922	0,764873	6,42e-06	0,002533
W	0,017964	0,312585	0,110066	21,46	0,004271	0,065352

Tabela 9.2 Wyniki ilościowych badań mikrostruktury drutu przed wyżarzeniem; przekrój prostopadły do osi drutu.*Liczba obserwacji - 195*

Parametr	Wart. min.	Wart. max.	Wart. śr.	Suma	Wariancja	Odchylenie standardowe
Pole [mm ²]	5,44e-07	9,06e-05	1,24e-05	0,002413	2,53e-10	1,59e-05
Obwód [mm]	0,002303	0,066221	0,014453	2,818423	0,000130	0,011385
D max [mm]	0,001109	0,021516	0,005558	1,083861	1,34e-05	0,003662
D min [mm]	0,000576	0,013247	0,003059	0,596496	4,84e-06	0,002200
W	0,208621	0,980951	0,611743	119,29	0,031708	0,178067

Zastosowano test Kołmogorova - Smirnova do zweryfikowania hipotezy H_0 , że rozkłady powierzchni przekrojów podłużnych cząstek Ni w materiale przed wyżarzeniem i w materiale po wyżarzeniu są identyczne. Test ten wykazał, że na poziomie istotności $\alpha=0,05$ nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy H_0 .

Test Kołmogorova - Smirnova w odniesieniu do przekroju poprzecznego wykazał, że na poziomie istotności $\alpha=0,05$ nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy o identyczności rozkładów powierzchni przekrojów poprzecznych cząstek Ni w materiale przed wyżarzeniem i w materiale po wyżarzeniu.

Test Kołmogorova - Smirnova w odniesieniu do przekroju podłużnego wykazał również, iż na poziomie istotności $\alpha=0,05$ nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy H_0 , że rozkłady współczynnika wydłużenia względnego cząstek Ni

$$W = \frac{D_{\min}}{D_{\max}} \quad (9.1)$$

<http://rcin.org.pl>

9. Badania aplikacyjne

Tabela 9.3 Wyniki ilościowych badań mikrostruktury drutu po wyżarzeniu; przekrój równoległy do osi drutu.

Liczba obserwacji - 118

Parametr	Wart. min.	Wart. max.	Wart. śr.	Suma	Wariancja	Odchylenie standardowe
Pole [mm ²]	1,81e-07	0,000553	5,97e-05	0,007046	7,78e-09	8,82e-05
Obwód [mm]	0,008146	0,323710	0,071850	8,478333	0,003605	0,060039
D max [mm]	0,004030	0,161500	0,035242	4,158566	0,000865	0,029414
D min [mm]	0,000500	0,011172	0,003332	0,393156	4,61e-06	0,002148
W	0,017964	0,586850	0,129186	15,24	0,009270	0,096279

Tabela 9.4 Wyniki ilościowych badań mikrostruktury drutu po wyżarzeniu; przekrój równoległy do osi drutu

Liczba obserwacji - 102

Parametr	Wart. min.	Wart. max.	Wart. śr.	Suma	Wariancja	Odchylenie standardowe
Pole [mm ²]	4,53e-07	7,55e-05	9,91e-06	0,001010	1,72e-10	1,31e-05
Obwód [mm]	0,002056	0,059126	0,012476	1,272576	0,000103	0,010162
D max [mm]	0,000999	0,019384	0,004853	0,495007	1,10e-05	0,003313
D min [mm]	0,000519	0,011935	0,002680	0,271377	3,90e-06	0,001975
W	0,189656	0,891774	0,561960	57,32	0,026367	0,162380

(D_{\min} - średnica minimalna; D_{\max} - średnica maksymalna) w materiale przed i po wyżarzeniu są identyczne.

Badania ilościowe mikrostruktury materiału stykowego Ag-Ni10, wytworzonego zgodnie z zaproponowaną w pracy koncepcją, nie wykazały, ażeby wyżarzenie drutu w temperaturze 710 °C przez 0,5 h spowodowało koagulację lub zmianę stopnia dyspersji fazy Ni.

9.2. WYTWORZENIE NAKŁADEK STYKOWYCH

Materiał Ag-Ni10 w postaci drutu o średnicy 2 mm został poddany badaniom aplikacyjnym. W Zakładach Aparatury Manewrowej EMA-ELESTER w warunkach przemysłowych wykonano z tego materiału nakładki styków ruchomych i stałych do styczników typu SLA-7 II. Styki wykonano na zgrzewarce SCHLATTER w sposób

typowy [5], z tym wyjątkiem, że na styki stałe zastosowano drut o średnicy 2 mm zamiast 2,6 mm. Zastosowanie na styki stałe drutu o mniejszej średnicy pociągnęło za sobą konieczność zwiększenia wysokości odcinanego kawałka, w związku z tym w czasie kształtowania nakładek kompozyt był poddawany dużo większym niż przewidywane w technologii odkształceniom plastycznym. Mimo to, zgrzewanie materiału stykowego z podstawą styku i kształtowanie nakładek przebiegało bez zakłóceń.

Podstawowy wniosek z pierwszego etapu prób eksploatacyjnych, obejmującego produkcję styków, dotyczy właściwości plastycznych materiału. Są one bardzo dobre, ponieważ pozwoliły na prawidłowe ukształtowanie nakładek stykowych przy znacznie większych odkształceniach plastycznych niż przewidywane w technologii.

9.3. BADANIA ELEKTRYCZNE STYCZNIKÓW

Styki stałe i ruchome zainstalowano w torach głównych styczników SLA-7 II. Znamionowe dane techniczne stycznika SLA-7 II są następujące:

- | | |
|--------------------------------|---------------------------------------|
| - napięcie znamionowe izolacji | 660 V |
| - znamionowy prąd ciągły | 16 A |
| - trwałość łączeniowa AC-4 | 25·10 ³ cykli łączeniowych |
| - moc łączeniowa AC-4, 380 V | 4 kW |
| - napięcie sterownicze | 220 V, 50 Hz. |

Styczniki z nakładkami stykowymi z badanego materiału Ag-Ni poddano próbom.

Obejmowały one:

- sprawdzenie parametrów zestykowych (przechyty, docisku, czasu trwania i występowania odskoków styków, liczby odskoków oraz niejednorodności zamykania styków torów głównych),
- sprawdzenie napędu (napięcia przyciągania i odpadania zwory elektromagnesu),
- pomiary nagrzewania (przyrostów temperatury dla zacisków styków głównych, podstawy styku nieruchomego przy nakładce, uzwojenia cewki elektromagnesu),
- pomiary spadków napięcia (między zaciskami przyłączowymi torów głównych styczników),
- określenie trwałości łączeniowej (w kategorii użytkowania AC-4, 380 V),
- określenie dorywczej zdolności łączenia styczników w warunkach znamionowych mocy łączeniowych ($P_e=4$ kW, $I_e=8,7$ A i $U_e=380$ V oraz $P_e=4$ kW, $I_e=5$ A i $U_e=660$ V),
- określenie dorywczej zdolności łączenia styczników przy mocach wyższych od znamionowych.

Wyniki wszystkich prób były pozytywne, tzn. styczniki spełniły wymagania zawarte w dokumentacji technicznej w zakresie programu badań. W badaniach nagrzewania, trwałości łączeniowej i dorywczej zdolności łączenia otrzymano wyniki lepsze od wymaganych. Pełny raport z badań elektrycznych podano w opracowaniu OBR ORAM nr BBL11/185/91 [28]. W niniejszej pracy przedstawiono jedynie wyniki tych prób, które pozwalają ocenić cechy eksploatacyjne materiału nakładek.

9.3.1. Próba nagrzewania

Próbie nagrzewania przeprowadzono wg PN-71/E-06150 w temperaturze otoczenia 24 °C. Tory główne styczników połączono przewodami o przekroju 2,5 mm², o długości 1 m i obciążono prądem o natężeniu 16 A. Napędy styczników zasilono znamionowym napięciem sterowniczym o wartości 220 V, 50 Hz. Próba trwała do momentu ustalenia się temperatury.

Tabela 9.5. Wyniki próby nagrzewania.

Miejsce pomiaru		Przyrost temperatury [°C]			
		Stycznik nr 7946	Stycznik nr 7949	Stycznik nr 7950	Dopuszczalny przyrost temperatury*
Zaciski styków głównych	1	36	32	34	70
	3	40	35	37	
	5	37	33	34	
	2	21	29	30	
	4	34	31	32	
	6	32	30	31	
Podstawa styku nieruchomego przy nakładce	1	44	35	39	85
	3	44	37	44	
	5	43	36	38	
	2	35	27	30	
	4	34	29	35	
	6	32	29	39	
Uzwojenie cewki elektromagnesu		49,3	48,2	52,1	110

* Dopuszczalne przyrosty temperatury dla temperatury otoczenia 35 °C:

- dla zacisków styków głównych - wg PN-71/E-06150
- dla podstawy styku nieruchomego przy nakładce - przyrost temperatury dopuszczalny dla materiału komory stycznika
- dla uzwojenia cewki elektromagnesu - przyrost temperatury dopuszczalny dla drutów nawojowych DNE 130 wg PN-71/E-06150.

Przyrosty temperatury zacisków przyłączowych pomierzono przy użyciu miernika elektronicznego z sondą, a przyrosty temperatury uzwojenia cewek elektromagnesów napędowych wyznaczono metodą oporową. Wyniki próby przedstawiono w tabeli 9.5.

Określone w próbie nagrzewania przyrosty temperatury zacisków styków głównych i podstawy styku nieruchomego przy nakładce nie tylko były niższe od wartości dopuszczalnych, ale były mniejsze o około 10-15 °C od wartości uzyskiwanych

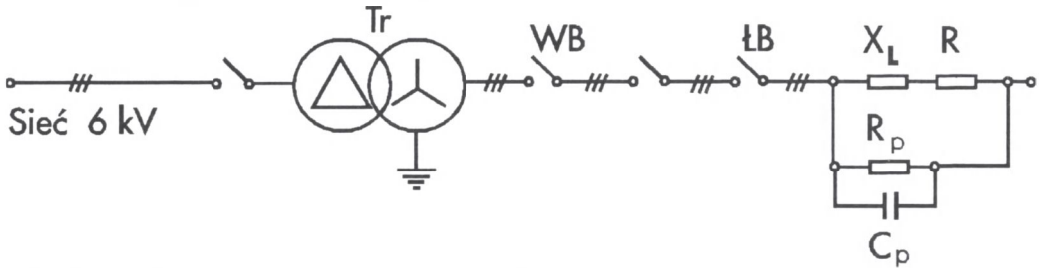
dla styczników SLA-7 II, pochodzących z produkcji seryjnej, badanych w takich samych warunkach [28].

9.3.2. Określenie trwałości łączeniowej

Badano styczniki nr 7946, 7951 i 7952 w kategorii użytkowania AC-4 przy $U_e=380$ V i $P_e=4$ kW, zgodnie z PN-71/E-06150. Parametry obwodu probierczego były następujące:

- prąd $I_{zat}=I_{wyt}=6 \cdot I_e=51$ A
- napięcie $U_{zat}=U_{wyt}=U_e=380$ V
- współczynnik mocy $\cos \phi=0,6$
- współczynnik przepięcia $\gamma=1,08$
- częstotliwość drgań własnych układu obciążenia $f_0=41,5$ kHz
- częstość łączeń 300 1/h.

Schemat układu probierczego przedstawiono na rys. 9.4.



Rys. 9.4. Schemat układu probierczego do badań trwałości łączeniowej.

- T_r - zespół trzech transformatorów 1-faz. 500 kVA
 WB - wyłącznik bezpieczeństwa
 ŁB - łącznik badany
 X_L, R, R_p - reaktancja indukcyjna, rezystancja i rezystancja tłumiąca obwodu probierczego
 C_p - pojemność bocznikująca

Styczniki wykonały bez uszkodzeń wymagane $25 \cdot 10^3$ cykli łączeniowych i nadawały się do dalszej pracy, zatem badanie trwałości łączeniowej kontynuowano. Po wykonaniu przez styczniki $30 \cdot 10^3$ cykli łączeniowych dwa z nich poddano próbie nagrzewania. Wyniki tej próby przedstawiono w tabeli 9.6. Temperatura otoczenia w czasie próby wynosiła 24 °C.

Wyniki próby wskazują, że najwyższe przyrosty temperatury, przekraczające wartości dopuszczalne, wystąpiły w biegunie czwartym stycznika nr 7946. W biegunie tym podczas dalszego badania trwałości łączeniowej upalił się mostek styku ruchomego po wykonaniu przez badany stycznik $36,5 \cdot 10^3$ cykli łączeniowych. Upalenie się

Tabela 9.6 Wyniki próby nagrzewania.

Miejsce pomiaru		Przyrost temperatury [°C]		
		Stycznik nr 7946	Stycznik nr 7951	Dopuszczalny przyrost temperatury
Zaciski styków głównych	1	56	46	80
	3	64	46	
	5	44	44	
	2	52	51	
	4	98	49	
	6	46	38	
Podstawa styku nieruchomego przy nakładce	1	60	48	95
	3	66	46	
	5	51	45	
	2	60	56	
	4	102	56	
	6	60	40	

połowy mostka styku ruchomego nastąpiło również w biegunie szóstym stycznika nr 7952, powodując szepienie styków po wykonaniu $38,8 \cdot 10^3$ cykli. Badanie stycznika nr 7951 zakończono po $42 \cdot 10^3$ cyklach łączeniowych, obserwując nadpalenie mostka styku ruchomego w biegunie czwartym.

Zaobserwowano, że nierównomierność zużywania się nakładek stykowych spowodowana była brakiem współosiowości zestyku nakładek (przesunięcie środków nakładek styku ruchomego względem nakładek styków nieruchomych). Nie stwierdzono rozwarstwiania się nakładek. Wyniki pomiarów spadków napięcia w torach badanych styczników, wykonane po 50 % i 100 % wymaganej trwałości łączeniowej ($12,5 \cdot 10^3$ cykli łączeniowych i $25 \cdot 10^3$ cykli łączeniowych) oraz wyniki badań wytrzymałości elektrycznej izolacji były pozytywne [28]. Trwałość łączeniowa badanych styczników była większa od wymaganych $25 \cdot 10^3$ cykli łączeniowych i średnio większa o 15 % od najlepszych wyników uzyskanych w 1991 roku dla styczników SLA-7 II produkowanych seryjnie.

9.3.3. Badania dorywczej zdolności łączenia

Badania dorywczej zdolności łączenia wykonano w warunkach znamionowych mocy łączeniowych oraz przy mocach wyższych od znamionowych, aż do uszkodzenia badanych styczników. Badania przeprowadzono w najcięższych warunkach łączeniowych, tzn. w kategorii użytkowania AC-4 dla podstawowego napięcia powszechnie stosowanego w przemyśle, tj. 380 V oraz dla najwyższego napięcia łączeniowego przypisanego stycznikom SLA, wynoszącego 660 V.

Przy napięciu łączeniowym $U_e=380$ V i $U_e=660$ V uzyskano pozytywne wyniki prób dorywczej zdolności łączenia dla mocy 4 kW, 5,5 kW i 7,5 kW. Przy mocach 9 kW i 11 kW wystąpiły zwarcia między torami styczników od wyłączeniowego łuku elektrycznego (zwarcie od strony zasilania na górnych biegunach stycznika). Oględziny styków po badaniach dorywczej zdolności łączenia nie wykazały rozwarstwień ani innych uszkodzeń nakładek stykowych.

Podsumowując wyniki prób dorywczej zdolności łączenia można uznać, że badany materiał stykowy Ag-Ni10 z dodatkiem miedzi jest odporny na działanie łuku elektrycznego, występującego w warunkach dorywczej zdolności łączenia. Wyniki prób dorywczej zdolności łączenia są lepsze od wartości znamionowych, ale porównywalne z wynikami dla styczników produkowanych seryjnie [28].

10. DYSKUSJA UZYSKANYCH WYNIKÓW I WNIOSKI KOŃCOWE

10.1. DYSKUSJA WYNIKÓW

Jednym z najistotniejszych problemów w technologii materiałów kompozytowych jest uzyskanie złącza międzyfazowego o odpowiednich właściwościach. To zagadnienie należy także do najważniejszych przy opracowywaniu technologii kompozytu Ag-Ni o mikrostrukturze włóknistej. Spajanie metali o nieznaczej z technologicznego punktu widzenia rozpuszczalności wzajemnej może być kłopotliwe, szczególnie gdy nie zostaną spełnione odpowiednie warunki, jak np. czystość powierzchni. W związku z tym dążenie do osiągnięcia wysokiej adhezji międzyfazowej w tradycyjnym materiale Ag-Ni, wytwarzanym metodami metalurgii proszków w połączeniu z obróbką plastyczną, wiąże się ze stosowaniem złożonych i kosztownych procesów, jak np. wyciskanie na gorąco, poprzedzone specjalnym przygotowaniem półproduktu.

Badania własne złącza srebro-nikiel, uformowanego zarówno w stanie stałym, jak i z udziałem fazy ciekłej, przeprowadzone metodą mikroanalizy rentgenowskiej, nie wykazały występowania strefy dyfuzyjnej (rys. 6.1, 6.2, 6.3). W pracy [29] przedstawiono wyniki badań metodą EDX złącza Ag-Ni, utworzonego w temperaturze 970 °C w atmosferze helu. Autorzy zinterpretowali swoje obserwacje jako świadczące o powstaniu granicy typu dyfuzyjnego. Jeśli zaszła dyfuzja srebra do niklu, to jej zasięg, na podstawie wykresu zamieszczonego w pracy [29], nie przekracza wielkości bliskiej 1 μm , zatem zdolność rozdzielcza zastosowanej metody badawczej nie jest wystarczająca do tego, ażeby zaprezentowane wyniki dowodziły powstania strefy dyfuzyjnej. Profil stężenia niklu wskazuje na dyfuzję niklu do srebra, jednak na jego kształt może istotnie wpływać zła jakość przygotowania powierzchni próbki do badań.

W niniejszej pracy była badana próbka po wygrzewaniu w temperaturze 1000 °C, a więc wyższej niż w pracy [29]. Czas wygrzewania wynosił 24,5 h. W artykule [29]

podano jedynie, że równowagowy kąt zwilżania ustalił się po 0,5 h wygrzewania i można przypuszczać, iż badano złącze, które uformowało się w tym okresie. W związku z tym strefa dyfuzyjna w złączu analizowanym w niniejszej pracy, szczególnie strefa bogata w srebro (Ag występowało w stanie ciekłym), powinna mieć większy zasięg. Pomimo to nie została ujawniona.

Wyniki badań złączy Ag-Ni uformowanych w stanie stałym, przeprowadzone metodą mikroanalizy rentgenowskiej, nie wykazały obecności strefy przejściowej o charakterze dyfuzyjnym. Nawet podwyższenie temperatury, w której tworzy się złącze, do 1000 °C, czemu odpowiada występowanie srebra w stanie ciekłym, i zastosowanie długich czasów wygrzewania nie pozwoliło na ujawnienie granicy typu dyfuzyjnego.

Powstanie złącza z warstwą przejściową jest uwarunkowane istnieniem siły motorycznej procesu i pokonaniem bariery aktywacyjnej. Dla kinetyki powstawania złącza ma znaczenie oddalenie układu od stanu równowagi termodynamicznej. Wprowadzenie do obszaru międzyfazowego Ag-Ni warstwy miedzi ma wpływ na formowanie się złącza w stanie stałym. Metodami mikroanalizy rentgenowskiej analizowano próbki warstwowe, do których miedź wprowadzono w postaci warstw o dwóch grubościach: 30 μm i 1 μm , które określono odpowiednio: "warstwa gruba" i "warstwa cienka". Warstwa gruba w zakresie temperatur od 620 °C do 730 °C stanowiła stałe źródło miedzi dla dyfuzji tego pierwiastka do srebra i do niklu, ponieważ po zakończeniu zgrzewania w obszarze międzyfazowym Ag-Ni pozostała warstwa czystej miedzi. Świadczą o tym profile koncentracji miedzi, srebra i niklu na rys. 6.5 i 6.6. Cienka warstwa Cu we wszystkich temperaturach prób stanowiła źródło zmienne, rys. 6.8, 6.9, 6.10, podobnie jak warstwa gruba w temperaturze 790 °C, rys. 6.7.

W próbkach warstwowych z miedzią po zgrzewaniu zaobserwowano strefy przejściowe. Uformowały się granice międzyfazowe typu dyfuzyjnego. Ilość wprowadzonej miedzi i warunki zgrzewania (temperatura i czas) określają czy warstwa pośrednia pełni rolę źródła stałego czy zmiennego, co niewątpliwie ma wpływ na procesy dyfuzyjne, związane z formowaniem się granicy międzyfazowej. Należy zauważyć, że w przypadku źródła zmiennego istnieje wzajemny związek pomiędzy ilościami miedzi, które przemieściły się do poszczególnych faz, tzn. istnieje wzajemna zależność pomiędzy kinetyką dyfuzji miedzi do fazy bogatej w srebro i do fazy bogatej w nikiel, a ponadto przebiegiem powstawania strefy przejściowej zaczynają rządzić prawa dyfuzji w układzie trójskładnikowym Ag-Cu-Ni.

W strefie przejściowej może powstać trójskładnikowa strefa dyfuzji, na co wskazuje potrójny układ równowagi fazowej Ag-Cu-Ni [16, 17]. Wyniki badań ilościowych zdają się wskazywać, że dyfuzji miedzi do srebra, gdy warstwa Cu jest cienka, towarzyszy dyfuzja niklu, rys. 6.11, 6.12, lecz nie znajduje to potwierdzenia w badaniach WDX, rys. 6.7b, a ponadto zarejestrowane ilości miedzi w fazie bogatej w srebro mieszczą się w zakresie błędów metody. Profile koncentracji miedzi, otrzymane metodą WDX, wskazują, że jeżeli zaszła dyfuzja niklu do fazy bogatej

w Ag, to na głębokości znacznie mniejsze od odczytanych z badań ilościowych EDX, rys. 6.9b, 6.8b.

W przypadku grubej warstwy miedzi w zakresie temperatur do 730 °C można wyróżnić dwie strefy dyfuzji wzajemnej: Cu-Ag i Cu-Ni, wobec czego należy analizować dyfuzję wzajemną w dwóch niezależnych od siebie układach podwójnych. Podjęto próbę ilościowego określenia dyfuzji miedzi do fazy Ag, gdy miedź występuje w postaci warstwy grubej. Wykorzystano przy tym dane literaturowe, opisujące dyfuzję w układzie dwuskładnikowym Ag-Cu. Przeanalizowano dyfuzję w fazie bogatej w srebro w układzie dwuskładnikowym, w którym półnieskończona faza Ag pozostaje w kontakcie z półnieskończoną fazą Cu. Dyfuzja w takim układzie, przy założeniu, że współczynnik dyfuzji wzajemnej $\tilde{D} = \text{const}$, może być opisana równaniem (10.1)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \tilde{D} \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (10.1)$$

(gdzie c oznacza koncentrację, t - czas, x - położenie).

Celem rozważań było określenie rozkładu koncentracji Cu w fazie bogatej w Ag. Zależność współczynnika dyfuzji wzajemnej od koncentracji dla fazy bogatej w srebro \tilde{D}_{Ag} może być w pierwszym przybliżeniu pominięta, ponieważ maksymalna rozpuszczalność w stanie stałym Cu w Ag w warunkach równowagi jest mała (np. w temperaturze 730 °C wynosi ~ 11% at.).

Przyjęto założenie o stałej granicy międzyfazowej, co można uzasadnić tym, że przemieszczenie granicy międzyfazowej po 1 h jest niewielkie (maksymalny czas zgrzewania dyfuzyjnego próbek warstwowych wynosi 1h). Rozwiązanie równania (10.1) przy warunkach granicznych

$$c(x,t)=0 \quad \text{dla} \quad 0 < x < \infty \quad \text{i} \quad t=0$$

$$c(x,t)=C_A \quad \text{dla} \quad x=0 \quad \text{i} \quad t=0$$

(C_A -maksymalna rozpuszczalność Cu w Ag w warunkach równowagi termodynamicznej) ma postać [30]:

$$c(x,t) = C_A \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{\tilde{D}t}} \right) \quad (10.2)$$

lub w innym zapisie

$$c(x,t) = C_A \cdot \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{\tilde{D}t}} \quad (10.3)$$

Warunek graniczny $C(I)=C_A$, dotyczący stałej koncentracji na granicy międzyfazowej Ag-Cu, został przyjęty także przez Murakami i de Fontaine'a przy analizie dyfuzji wzajemnej w fazie bogatej w Ag w układzie cienkowarstwowym Ag-Cu [31].

<http://rcin.org.pl>

10. Dyskusja uzyskanych wyników i wnioski końcowe

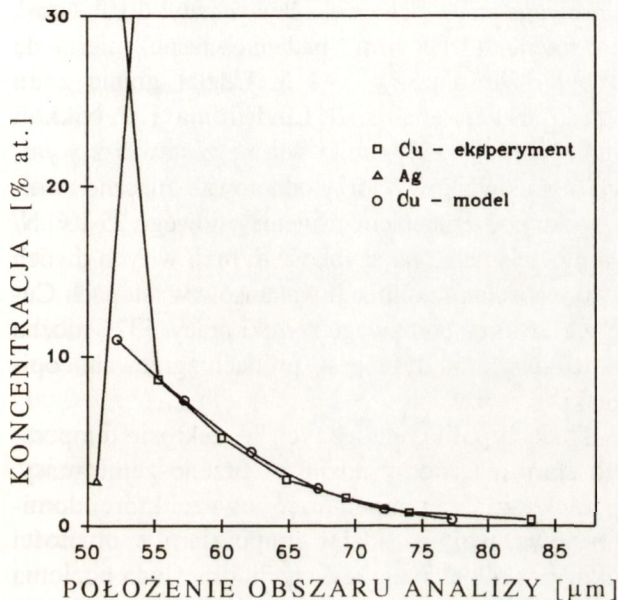
Obliczono koncentrację miedzi w różnych odległościach od granicy międzyfazowej Ag-Cu dla temperatury 730°C (1003 K) i czasu 3600 s wg (10.2).

W obliczeniach wykorzystano:

$\tilde{D}_{Ag} = 2 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ [31] i $C_A = 11 \%$ at.

(C_A - maksymalna rozpuszczalność Cu w Ag w danej temperaturze) [12].

Wartości funkcji błędu odczytano z tabeli [30].



Rys. 10.1. Schematyczny i modelowy profil koncentracji miedzi w fazie bogatej w srebro w próbce zgrzewanej w temperaturze 730°C przez 1h dla obszaru z grubą warstwą miedzi.

Otrzymane wartości koncentracji Cu na granicy międzyfazowej Ag-Cu w odległościach 5, 10, 15 i 25 μm od granicy międzyfazowej przedstawiono na wykresie, rys. 10.1. (Rysunek ten przedstawia powiększony fragment wykresu z rys. 6.6c). Wyniki obliczeń zestawiono z wartościami eksperymentalnymi, otrzymanymi metodą analizy ilościowej EDX. Porównując krzywe, można zaobserwować dobrą zgodność wartości modelowych i doświadczalnych. Zastosowany model jest w znacznej mierze uproszczony w stosunku do eksperymentu (założenie o stałej wartości \tilde{D}_{Ag} i stałej granicy międzyfazowej) i nie uwzględnia ciśnienia osiowego. Dobra zgodność wyników obliczeń z wynikami analizy EDX, odpowiadająca różnicom mieszczącym się w granicach błędu metody, wskazuje, że ciśnienie osiowe, zastosowane przy zgrzewaniu dyfuzyjnym próbek, nie miało istotnego wpływu na dyfuzję wzajemną w fazie bogatej w srebro, a poczynione założenia upraszczające mogły być przyjęte. Rozkłady koncentracji miedzi w fazie bogatej w Ag, otrzymane metodą eksperymentalną i obliczone z modelu, wykazały dobrą zgodność, jednak nie można wykluczyć pojawienia się istotnych różnic dla wyższych temperatur i dłuższych czasów zgrzewania.

Wpływ ciśnienia na kinetykę dyfuzji w różnych układach metali może być w znacznym stopniu zróżnicowany. R. Lindström i P. Nikkola [32], przeprowadzając

badania dyfuzji wzajemnej w układzie Cu-Ni w warunkach jednoosiowego ściskania w kierunku dyfuzji, zaobserwowali niewielkie zwolnienie dyfuzji. Względne obniżenie współczynnika dyfuzji wzajemnej pod wpływem ciśnienia $37 \cdot 10^5$ N/m² wynosiło kilka % [32]. Obniżenie szybkości dyfuzji uzasadnili anihilacją wakansów podczas wspina się dyslokacji. W eksperymentach przedstawionych w pracy [32] temperatura wynosiła 900 °C, a więc była wyższa od temperatur zgrzewania zastosowanych w niniejszej pracy o ponad 100 °C, natomiast zastosowane przez nich ciśnienia wynosiły: $6 \cdot 10^5$ N/m², $37 \cdot 10^5$ N/m² i $55 \cdot 10^5$ N/m², a więc ciśnienie $44 \cdot 10^5$ N/m² (badania własne) mieści się w tym zakresie. Czas zgrzewania był dużo dłuższy - 42 h. Udział granic ziarn w objętości materiału był bardzo niski, zatem analiza R. Lindströma i P. Nikkoli dotyczyła dyfuzji objętościowej. Autorzy pracy [32] wyniki własne zestawili z wynikami eksperymentów Gorskiego i współpracowników, którzy odnotowali znaczne zwolnienie dyfuzji wzajemnej w stopach Ag-Au pod działaniem ciśnienia osiowego $25 \cdot 10^5$ N/m² w temperaturze 900 °C. Różny wpływ ciśnienia na szybkość dyfuzji w tych dwóch układach uzasadnili odmiennymi efektywnościami anihilacji wakansów w stopach Cu-Ni i Ag-Au (większą w stopach Ag-Au). Biorąc pod uwagę wyniki pracy [32], można przypuszczać, że wpływ ciśnienia $44 \cdot 10^5$ N/m² na dyfuzję w próbkach zgrzewania opisanych w niniejszej pracy jest niewielki.

Przebieg dyfuzji wzajemnej w układach polikrystalicznych w zakresie temperatur, w których dyfuzja po granicach ziarn ma istotny udział w przenoszeniu masy, zależy od powierzchni właściwej granic ziarn. Na temperaturę, powyżej której dominującą rolę odgrywa dyfuzja objętościowa, wpływa udział granic ziarn w objętości materiału. Średnia wielkość ziarn niklu w próbkach zgrzewanych, określona poziomą średnicą Fereta F_x , wynosi 0,13 mm.

Na podstawie analizy map mechanizmów odkształceń plastycznych czystych metali o określonej wielkości ziarn można określić temperaturę graniczną dwóch zakresów. W pierwszym zakresie temperaturowym płynie plastyczne jest ograniczone dyfuzją sieciową (pełzanie Nabarro-Herringa), a w drugim dyfuzją po granicach ziarn (pełzanie Coble'a). Dla polikrystalicznego niklu o średniej wielkości ziarna 0,1 mm temperatura graniczna wynosi 1125 °C [33]. Temperatura graniczna zakresów, w których przeważają odmienne typy dyfuzji, może się znacznie różnić w przypadku atomów obcych. Należy jednak sądzić, że w rozważanym zakresie temperatur w badanych próbkach warstwowych istotnym mechanizmem przenoszenia masy w fazie Ni jest dyfuzja po granicach ziarn, tym bardziej, że średnice atomowe Ni i Cu są podobne (wynoszą odpowiednio 249 pm i 255,1 pm [9]).

Rozważając dyfuzję wzajemną w układzie Ag-Cu w fazie bogatej w srebro, można uznać, że w temperaturze powyżej 700 °C przeważa dyfuzja objętościowa. Świadczy o tym zestawienie wyników badań, dokonane przez M. Murakami i D. de Fontaine'a [31], obejmujące między innymi badania własne autorów, a uwzględniające dyfuzję w materiałach polikrystalicznych i monokrystalicznych. Mając na uwadze stosunkowo dużą średnią wielkość ziarna srebra w próbkach zgrzewanych, moż-

na przypuszczać, że zakres temperatur, w którym obserwuje się dominujący udział dyfuzji po granicach ziarn, leży poniżej eksperymentalnego zakresu temperatur.

Badania próbek warstwowych zgrzewanych dyfuzyjnie wykazały, że strefa dyfuzji miedzi do srebra, powstała po wprowadzeniu cienkiej warstwy miedzi do obszaru międzyfazowego Ag-Ni, jest znacznie rozleglejsza aniżeli strefa dyfuzji miedzi do niklu. Można to wyjaśnić, porównując współczynniki dyfuzji wzajemnej w układach Ag-Cu i Cu-Ni. Średni współczynnik dyfuzji wzajemnej w układzie Cu-Ni w fazie bogatej w Ni dla składu odpowiadającego 20 % Cu w temperaturze 920 °C wynosi $\tilde{D}_{Ni}=0,04 \cdot 10^{-15}$ m²/s [34]. Dla większych zawartości miedzi współczynnik dyfuzji wzajemnej jest wyższy i w fazie bogatej w miedź dla zawartości 5 % Ni w tej samej temperaturze wynosi $\tilde{D}_{Cu}=1,3 \cdot 10^{-15}$ m²/s [34]. Nawet w temperaturze 1000 °C \tilde{D}_{Cu} dla 0 % Ni wynosi tylko $6,09 \cdot 10^{-14}$ m²/s [35], a dla 5 % Ni - $4,53 \cdot 10^{-14}$ m²/s wg [35], albo $4,55 \cdot 10^{-14}$ m²/s wg [34]. Współczynnik dyfuzji wzajemnej w układzie Ag-Cu w fazie bogatej w srebro w temperaturze 900 °C wynosi $\tilde{D}_{Ag}=9,2 \cdot 10^{-14}$ m²/s [31].

Przytoczone dane, opisujące dyfuzję objętościową, wskazują, że współczynnik dyfuzji wzajemnej w układzie Cu-Ni w fazie bogatej w nikiel jest o ~ 3 rzędy wielkości niższy niż współczynnik dyfuzji wzajemnej w układzie Ag-Cu w fazie bogatej w Ag. Co prawda w rozważanym układzie ze zmiennym źródłem miedzi na procesy dyfuzyjne w fazie bogatej w Ag powinna wpływać także obecność Ni, a na procesy dyfuzyjne w fazie bogatej w Ni - obecność Ag, jednak w dostępnej literaturze nie ma danych na temat dyfuzji w układzie trójskładnikowym Ag-Cu-Ni. Ponadto należy pamiętać o istotnym udziale dyfuzji po granicach ziarn w fazie bogatej w Ni w rozważanym zakresie temperatur.

Wyniki badań próbek warstwowych metodami mikroanalizy rentgenowskiej jednoznacznie dowodzą, że zasięg dyfuzji miedzi do srebra, zarówno przy stałym jak i zmiennym źródle miedzi, jest znacznie większy aniżeli miedzi do niklu w przypadku, gdy dominującym mechanizmem przenoszenia masy jest dyfuzja objętościowa.

Badania próbek warstwowych zgrzewanych dyfuzyjnie wykazały, że zasięg dyfuzji miedzi do srebra jest większy niż do niklu, jednak dyfuzja miedzi z warstwy stanowiącej źródło zmienne do niklu jest uprzywilejowana ilościowo w zakresie temperatur do 730 °C. Można to wyjaśnić, porównując układy równowagi fazowej Ag-Cu i Cu-Ni. Rozpuszczalność Cu w Ni jest nieograniczona, natomiast Cu w Ag w dużym stopniu ograniczona.

Dyfuzja miedzi do srebra w danych warunkach zgrzewania zależy od tego, czy warstwa miedzi stanowi źródło stałe czy zmienne. Można to zaobserwować, zestawiając wykresy przedstawiające rozkłady koncentracji Cu w obszarach z grubą i cienką warstwą miedzi, rys. 6.5c i 6.8c oraz 6.6c i 6.12. Porównanie rys. 6.12 i 6.11 pozwala zauważyć, że ilość miedzi, która przemieściła się do srebra zależy od ilości, która została wprowadzona do obszaru międzyfazowego, gdy jest ona mniejsza od ilości granicznej. Ilość graniczna odpowiada takiej grubości warstwy Cu, powyżej której w obszarze międzyfazowym po zgrzewaniu pozostaje strefa czystej miedzi.

Obserwacja ta, możliwa dzięki badaniom ilościowym EDX, jest bardzo istotna z technologicznego punktu widzenia. Jak już była o tym mowa w rozdz. 3.2., zasięg oraz skład chemiczny i fazowy strefy przejściowej mają istotny wpływ na przewodność elektryczną i plastyczność materiału kompozytowego - właściwości, które należą do najważniejszych ze względu na wymagania eksploatacyjne i technologię wytwarzania nakładek stykowych.

Badania wykazały, że zasięg oraz skład chemiczny i fazowy strefy przejściowej zależą od ilości miedzi. Ilość wprowadzonego dodatku powinna być mniejsza od granicznej. Gdy miedź jest wprowadzana w postaci warstwy naniesionej na proszek niklu, optymalna ilość Cu zależy od jego powierzchni właściwej, dla określonego udziału wagowego miedzi w proszku kompozytowym, ponieważ temu samemu udziałowi wagowemu może odpowiadać różna grubość warstwy Cu w obszarze międzofazowym Ag-Ni. Poza tym w procesach spiekania istotną rolę odgrywa dyfuzja powierzchniowa.

Badania dyfuzji w układach cienkowarstwowych były skoncentrowane na dwóch głównych zagadnieniach. Analizy miały na celu ujawnienie ewentualnych stref dyfuzyjnych w układach podwójnych Ag-Ni i określenie wpływu warstwy pośredniej miedzi na wymianę atomów pomiędzy fazą Ni i Ag w układach potrójnych.

Jak już była o tym mowa w pracy [25], wzajemna penetracja w układzie podwójnym o bardzo małej wzajemnej rozpuszczalności składników, takim jak Ni-Ag, zachodzi najprawdopodobniej wyłącznie na skutek wzrostu ziarn poszczególnych faz, przy czym proces ten może być ograniczony do rozrostu ziarn własnych poszczególnych warstw metalicznych, ale może mieć miejsce także zarodkowanie i wzrost ziarn jednej fazy w objętości drugiej. W tym przypadku atomy obce w dostatecznej liczbie musiałyby migrować do nowo powstających ziarn, co byłoby uwarunkowane dyfuzją po granicach ziarn.

Badania wzajemnego oddziaływania polikrystalicznych warstw metali, które tworzą układy równowagi fazowej o bardzo małej wzajemnej rozpuszczalności w stanie stałym (do ~ 0,1 % at.) zdają się wskazywać, że wymiana atomów pomiędzy warstwami odbywa się drogą dyfuzji po granicach ziarn [36]. Baglin i współpracownicy [36] zaobserwowali rozległą wzajemną penetrację polikrystalicznych warstw chromu (105 nm) i miedzi (105 nm) po wygrzewaniu w temperaturach z zakresu od 550 °C do 750 °C. Obecność w warstwach ziarn drugiego metalu, ujawniona metodą SEM, wskazywała na zarodkowanie i wzrost obcych ziarn w obrębie warstwy macierzystej. Autorzy pracy [36] wysunęli hipotezę, iż drugi składnik był dostarczany do fazy macierzystej drogą dyfuzji po granicach ziarn. Obserwacje SEM powierzchni próbki warstwowej Ni-Ag wygrzewanej w temperaturze 650 °C i analogicznej próbki wygrzewanej w temperaturze 750 °C przez 0,5 h, badanych w niniejszej pracy, nie wykazały występowania ziarn Ag w warstwie Ni. Jednak profile koncentracji AES wskazują, że wzajemne wymieszanie warstw Ni-Ag było ograniczone do przygranicznej strefy warstwy Ni, o grubości mniejszej niż grubość warstwy Ni. Gdyby

nawet zjawisko analogiczne do opisywanego przez J. Baglina i współpracowników [36] występowało w badanych próbkach Ni-Ag, to nie byłoby wykrycia metodą SEM, ponieważ ziarna Ag w fazie Ni znajdowałyby się jedynie w głębi warstwy Ni.

W układach warstwowych Ni-Cu-Ag zaobserwowano stałą koncentrację Cu w warstwie Ni, co wskazuje, że dominującym typem dyfuzji jest dyfuzja po granicach ziarn. Było to do przewidzenia w związku z dużym udziałem objętości granic ziarn w objętości fazy Ni, odpowiadającym stosunkowo małej średniej wielkości ziarna niklu, oraz zakresem temperatur należącym do przedziału od 0,5 do 0,6 temperatury topnienia niklu.

Wyniki badań AES dowodzą, iż miedź na powierzchni rozdziału faz w układzie Ag-Cu-Ni ma istotny wpływ na mechanizm oddziaływania międzyfazowego Ag-Ni. W układzie trójskładnikowym, w odróżnieniu od układu dwuskładnikowego, pojawiła się strefa dyfuzji po granicach ziarn. Dyfuzja po granicach ziarn, charakterystyczna dla cienkich warstw polikrystalicznych o dużej powierzchni właściwej granic ziarn, niewątpliwie nie będzie miała tak istotnego znaczenia w układzie objętościowym. Pomimo to, miedź musi mieć wpływ na mechanizm formowania się złącza Ag-Ni także w układzie, w którym faza Ni charakteryzuje się większą średnią wielkością ziarna i nie występuje w postaci cienkiej warstwy.

Obserwacje poczynione w badaniach metodą SIMS przy współudziale metody RBS [25, 26] znalazły pełne potwierdzenie w wynikach badań metodą AES. Ponadto metoda AES pozwoliła ocenić wpływ mikrostruktury faz w układach warstwowych na mechanizm procesów dyfuzyjnych z udziałem miedzi. Zarówno faza Ni jak i Ag występuje w dwóch wariantach - albo w postaci cienkiej warstwy o mikrostrukturze drobnoziarnistej, albo w postaci gruboziarnistej płytki podłoża.

Profile koncentracji srebra i niklu na granicy międzyfazowej w obydwu typach próbek warstwowych dwuskładnikowych są analogiczne, rys. 7.1 oraz 7.2 i 7.3. Profile koncentracji miedzi w próbkach trójskładnikowych wykazują zasadnicze różnice (rys. 7.4 oraz 7.5 i 7.6). Kształt krzywych jest związany z kinetyką dyfuzji miedzi. Dyfuzja miedzi do cienkiej warstwy Ni zachodzi dużo szybciej aniżeli do podłoża Ni, ponieważ udział dyfuzji po granicach ziarn w przenoszeniu masy w drobnoziarnistej warstwie powierzchniowej jest znacznie większy niż w gruboziarnistym podłożu. Można zaobserwować, że w obydwu typach próbek większa ilość miedzi przemieściła się do fazy Ni, rys. 7.4b i 7.5b, co wynika zapewne z nieograniczonej rozpuszczalności Cu w Ni, przy niewielkiej rozpuszczalności Cu w Ag. Jest to zgodne z wynikami badań próbek warstwowych zgrzewanych dyfuzyjnie i ma duże znaczenie technologiczne.

Uprzywilejowana w sensie ilościowym dyfuzja miedzi do srebra w materiale stykowym Ag-Ni byłaby niekorzystna ze względu na ujemny wpływ na przewodność elektryczną fazy niskotopliwej, a co za tym idzie także materiału kompozytowego. Należy zauważyć, że w próbce Ni-Cu-Ag z cienką warstwą niklu, badanej jedynie metodą AES (rys. 7.5b) nie stwierdzono dyfuzji srebra po granicach ziarn niklu do

powierzchni. Ponadto poziom miedzi w cienkiej warstwie Ni jest niższy aniżeli w analogicznej próbce badanej metodą SIMS i RBS (rys. 7.5b i 7.6). Należy sądzić, że jest to związane z odmienną mikrostrukturą początkową warstw Ni w porównywanych próbkach. Należy zauważyć, że o ile próbki Ni-Ag i Ni-Cu-Ag wygrzewane w temperaturze 750 °C, badane metodą SIMS i AES, charakteryzują się istotnie różną wielkością ziarna Ni [25], o tyle w próbkach Ni-Ag i Ni-Cu-Ag, wygrzewanych w tej samej temperaturze, badanych tylko metodą AES, nie można zaobserwować istotnych różnic w wielkości ziarn warstwy powierzchniowej.

Wyniki badań metodą mikroanalizy ilościowej EDX wskazujące, że dyfuzji miedzi do srebra może towarzyszyć dyfuzja niklu, nie znalazły potwierdzenia w wynikach dla próbek cienkowarstwowych (rys. 7.4). Może to być spowodowane niedostateczną czułością metody AES przy określaniu zawartości niklu w srebrze. Minimalna możliwa do wykrycia zawartość niklu w fazie bogatej w srebro wynosi ok. 0,5 % at., natomiast srebra w fazie bogatej w nikiel - setne części % atomowego.

Badania próbek warstwowych nie ujawniły granic międzyfazowych typu dyfuzyjnego w układach dwuskładnikowych Ag-Ni, zatem nie ma podstaw do twierdzenia, że mechanizmem oddziaływania międzyfazowego, prowadzący do powstania złącza w konwencjonalnym materiale stykowym Ag-Ni, jest dyfuzja objętościowa.

Analiza granic międzyfazowych z warstwą Cu dowodzi, że z obecnością miedzi wiąże się powstanie stref dyfuzji. Skład chemiczny i fazowy oraz zasięg strefy przejściowej zależą od ilości miedzi wprowadzonej do obszaru rozdziału faz w kompozycie Ag-Ni. Na kinetykę dyfuzji w strefach przejściowych można w pewnym zakresie wpływać przez zastosowanie określonego ciśnienia przy zgrzewaniu lub spiekaniu. Podwyższeniu ciśnienia odpowiada obniżenie szybkości dyfuzji w układzie Cu-Ni.

Porównawcze badania wytrzymałościowe próbek Ag-Ni wykazały wyższość złączy, które uformowały się przy udziale miedzi. Prawie dwukrotnie wyższa wytrzymałość świadczy o istotnym wpływie dodatku na właściwości materiału kompozytowego Ag-Ni. Zastosowanie miedzi jest sposobem na wytworzenie złączy międzyfazowych o znacznie większej wytrzymałości, przy zachowaniu parametrów zgrzewania - temperatury, czasu i ciśnienia. Wynika z tego, że wprowadzenie do obszaru międzyfazowego Ag-Ni warstwy miedzi ma istotne znaczenie technologiczne.

Próby aplikacyjne drutu Ag-Ni10 wykazały, że materiał srebro-nikiel z dodatkiem miedzi ma wysokie walory eksploatacyjne. Charakteryzuje się bardzo dobrą plastycznością. Jego zdolność do odkształceń plastycznych jest na tyle wysoka, że pozwala na kształtowanie nakładek stykowych na zgrzewarkach SCHLATTER przy większym niż przewiduje technologia stopniu odkształcenia (może być stosowany drut o mniejszej średnicy).

Właściwości stykowe materiału Ag-Ni10 z dodatkiem 0,6 % Cu zostały zweryfikowane w badaniach elektrycznych. Przeprowadzono próby elektryczne styczników z nakładkami stykowymi z badanego materiału. Były to typowe próby kontrolne, stosowane rutynowo przez producenta aparatów elektrycznych. Badania styczników

z nakładkami z materiału Ag-Ni z dodatkiem Cu, wykonanego w ramach niniejszej pracy, wykazały pełną przydatność materiału do montażu i eksploatacji w stycznikach produkowanych przez Zakłady Aparatury Manewrowej EMA-ELESTER. Wyniki prób nagrzewania i trwałości łączeniowej były lepsze aniżeli dla styczników z nakładkami z drutu importowanego, nie zawierającego dodatku miedzi (zgodnie z informacją przekazaną przez specjalistów z OBR ORAM). Trwałość łączeniowa była większa o 15 % (w porównaniu z najlepszymi wynikami z okresu roku). O wysokiej trwałości łączeniowej styczników, w których zainstalowano nakładki stykowe z materiału wytworzonego w ramach niniejszej pracy, niewątpliwie decyduje jakość materiału stykowego. Należy sądzić, że dobra plastyczność materiału Ag-Ni z dodatkiem Cu jest związana z uformowaniem się złączy srebro-nikiel o odpowiednich właściwościach. Wysoka zdolność do odkształceń plastycznych materiału stykowego pozwala na ukształtowanie nakładek pozbawionych wad, takich jak np. pęknięcia. Jest to korzystne między innymi ze względu na przewodnictwo materiału (dobre wyniki próby nagrzewania). Można przypuszczać, że obecność miedzi ma wpływ na mechanizm oddziaływania łuku elektrycznego z materiałem nakładki, lecz zagadnienie to wymaga szczegółowych badań.

Wyniki prób aplikacyjnych wskazują, że materiał stykowy Ag-Ni z dodatkiem Cu, po opracowaniu technologii, stanie się konkurencyjny w stosunku do materiału importowanego.

10.2. WNIOSKI KOŃCOWE

1. Analiza granic międzyfazowych Ag-Ni z miedzią dowodzi, że z obecnością miedzi wiąże się powstanie strefy dyfuzji objętościowej.
2. Warstwa pośrednia miedzi w obszarze międzyfazowym Ag-Ni, stanowiąca źródło zmienne, ma wpływ na mechanizm oddziaływania międzyfazowego, a złącze międzyfazowe Ag-Ni, w którym dzięki obecności miedzi powstała strefa przejściowa, charakteryzuje się wyższą wytrzymałością.
3. Ilość miedzi, spełniającej rolę modyfikatora oddziaływania międzyfazowego w materiale kompozytowym Ag-Ni, ma wpływ na zasięg, skład chemiczny i fazowy strefy przejściowej.
4. W układzie warstwowym Ag-Cu-Ni, w którym zaszła dyfuzja w fazie stałej, większy jest zasięg dyfuzji miedzi do srebra niż do niklu, bez względu na to czy warstwa miedzi miała charakter źródła stałego, czy zmiennego.
5. Większy jest zasięg dyfuzji miedzi do srebra, jednak większa ilość miedzi ze źródła zmiennego przemieszcza się do fazy niklowej.
6. Próby aplikacyjne drutu kompozytowego Ag-Ni10 z dodatkiem 0,6 % wag. Cu, wykonane na urządzeniach przemysłowych, wykazały, że materiał charakteryzuje się dużą zdolnością do odkształceń plastycznych.

7. Styczniki SLA-7II z nakładkami stykowymi z kompozytu Ag-Ni10 z dodatkiem 0,6 % wag. Cu charakteryzują się wyższą trwałością łączeniową i mniejszą skłonnością do nagrzewania się, w porównaniu ze stycznikami produkowanymi seryjnie.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Singleton M., Nash P.: The Ag-Ni (silver-nickel) system. Bull. Alloy Phase Diagrams 1987, 8, 119-121
- [2] Singleton M., Nash P.: Ag-Ni (silver-nickel) in: Binary alloy phase diagrams, Massalski T. B. (ed). 2nd ed., ASM International, Metals Park, Ohio, 1990, 64-66 pp.
- [3] Wehr A., Wójcik-Grzybek D., Senkara J.: Rozwój materiałów stykowych z grupy kompozytów Ag-Ni. Sprawozdanie ITME, 1989 (nie publikowane)
- [4] Michal R., Saeger K. E.: Metallurgical aspects of silver-based contact materials for air-break switching devices for power engineering. IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology 1989, 12, 71-81
- [5] Dulaska-Wehr A., Idczak B.: Drut Ag-Ni jako materiał stykowy do styczników powietrznych. Materiały Elektroniczne 1990, 1, 14-20
- [6] Senkara J.: Sterowanie energią adhezji pomiędzy molibdenem i wolframem a ciekłymi metalami w procesach spajania. Prace naukowe. Mechanika z. 156, WPW, 1993
- [7] Mattox D. M., Rigney D. A.: Adhesion processes in technological applications in: Panel of interfacial bonding and adhesion. Aspen, USA, 11-16.08.1985. Mater. Sci. Eng. 1986, 83, 177-188, pp. 189-195
- [8] Stolarz S., Kurzeja J., Wojtasik K.: Das Gefüge der Bruchfläche von plastisch verformten Silber-Nickel-Sinterwerkstoffen. Planseeberichte für Pulvermetallurgie. 1979, 27, 154-161
- [9] American Institute of Physics Handbook, ed. D. E. Gray [et al.]. 3rd ed., New York, American Institute of Physics, 1972
- [10] Diagrammy sostojanija metalličeskich sistem 1989. XXXIV, Moskva 1990
- [11] Diagrammy sostojanija metalličeskich sistem 1986. XXXI, Moskva 1987
- [12] Massalski T. B. (ed.): Binary alloy phase diagrams. 2nd ed., ASM International, Metals Park, Ohio, 1990, 28-29 pp.
- [13] Chakrabarti D. J., Laughlin D. E., Chen S. W., Chang Y. A.: Cu-Ni (copper-nickel) in: ibid., 1442, 1444-1446 pp.
- [14] Malyšev V. M., Rumjančev D. V.: Srebro. Izd. Metallurgija, 1987
- [15] Masterov V. A., Saksonov Ju. V.: Srebro. Splavy i bimetally na ego osnove. Izd. Metallurgija, 1979
- [16] Dvojnye i mnogokomponentnye sistemy na osnove medi. Spravočnik. Moskva, Izd. Nauka, 1979

Bibliografia

- [17] Siewert T. A., Heine R. W.: Recent look at Ag-Cu-Ni system. *Metallurgical Transactions A*, 1977, 8A, 515-518
- [18] Hill A., Wallach E. R.: Modelling solid-state diffusion bonding. *Acta Metall.* 1989, 37, 2425-2437
- [19] Barcz A.: Metody jonowe (SIMS,RBS) w badaniu półprzewodników. *Prace ITE CEMI* 1990, 3, 89-98
- [20] Gupta D., Campbell D. R., Ho P. S.: Grain boundary diffusion in: Thin film-interdiffusion and reactions, Poate J. M., Tu K.-N., Mayer J. W. (eds.). New York, Wiley, 1978, pp. 161-242
- [21] Ryś J.: *Metalografia ilościowa*. Kraków, AGH, 1983
- [22] Tammann G., Oelson W.: Dependence of concentration of saturated mixed crystals on temperature. *Z. Anorg. Chem.* 1930, 186, 264-266
- [23] Bukaluk A.: AES depth profile studies of interdiffusion in the Ag-Cu bilayer and multilayer thin films. *Phys. Stat. Sol. (a)* 1990, 118, 99-107
- [24] Davis L., McDonald N., Palmberg P. W., Riach G., Weber E.: *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*. Eden Praire, 1976, USA
- [25] Wehr A., Barcz A.: Atomic transport in layered polycrystalline films of Ni-Ag and Ni-Cu-Ag. *J. Mat. Sci. Let.* 1993, 12, 1920-1922
- [26] Wehr A., Barcz A.: Penetracja wzajemna w układach warstwowych nikiel - srebro i nikiel - miedź - srebro. *Materiały Elektroniczne* 21, 1993, 2, 46-53
- [27] Mürrle U., Exner H. E., Stöckel D.: Gefügeinstabilität von Silber-Nickel-Faserverbundwerkstoffen. *Metall* 1980, 34, 617-621
- [28] Sandomierska E., Grzybowski Z., Głowacki S.: Badanie styczników SLA-7 II z nakładkami z materiału AGNIK. Opracowanie BBL 11/185/91. Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Aparatury Manewrowej ORAM. Łódź, 1991
- [29] Nagesh V. K., Pask J. A.: Wetting of nickel by silver. *J. Mat. Sci.* 1983, 18, 2665-2670
- [30] Crank J.: *The mathematics of diffusion*. 2nd ed., Oxford, Clarendon Press, 1975
- [31] Murakami M., de Fontaine D.: X-ray diffraction study of interdiffusion in bimetallic Ag/Cu thin films. *Journal of Applied Physics* 1976, 47, 2857-2861
- [32] Lindström R., Nikkola P.: Chemical interdiffusion under uniaxial stress in copper-nickel alloys. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1980, 58, 251-257
- [33] Frost H. J., Ashby M. F.: *Deformation - mechanism maps. The plasticity and creep of metals and ceramics*. Oxford, Pergamon Press, 1982
- [34] *Diffusion Data*, 1972, 6
- [35] Heumann T., Damköhler R.: Bestimmung gemeinsamer und partieller Diffusionskoeffizienten in Kupferreichen unendlichen Halbräumen. *Zeitschrift für Metallkunde* 1978, 69, 364-369
- [36] Baglin J. E. E., Poate J. M.: Metal-metal interdiffusion in: Thin film-interdiffusion and reactions, Poate J. M., Tu K.-N., Mayer J. W. (eds.). New York, Wiley, 1978, 305-357 pp.

PODZIĘKOWANIA

Składam serdeczne podziękowanie panu doc. drowi hab. inż. Janowi Kowalczykowi, promotorowi mojej rozprawy doktorskiej, za inspirujące konsultacje i cenne uwagi.

Pragnę wyrazić wdzięczność panu drowi hab. inż. Jackowi Senkarze za twórcze dyskusje podczas realizacji pracy.

Dziękuję panu inż. Kazimierzowi Kaliszukowi oraz wszystkim koleżankom i kolegom, którzy przyczynili się do powstania tej rozprawy.

Anna Wehr

INFLUENCE OF COPPER ON SILVER-NICKEL INTERFACIAL JOINTS

Summary

A new method to manufacture silver-nickel fibre composite material with specific interfacial joint properties is presented in this paper. This material is manufactured using powder metallurgy and plastic deformation.

The method consists of forming diffusion interphase boundaries by introducing an additional metal into the interfaces. Copper was selected as the added metal, due to its physical properties and based on the application.

The paper presents an analysis of the diffusion processes in a ternary Ag-Cu-Ni system and a binary Ag-Ni system. Additionally, investigations comprise a mechanical strength test of the interfacial joints and exploitation testing. Exploitation testing consisted of manufacturing of Cu-added silver-nickel wire, creation of contacts on an existing production line and electrical performance testing of these contacts that had been assembled into contactors.

ВЛИЯНИЕ МЕДИ НА МЕЖФАЗНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕРЕБРО-НИКЕЛЬ

Содержание

В работе представлен оригинальный метод получения межфазных соединений с соответствующими свойствами в композиционном материале серебро-никель, полученным методом порошковой металлургии с последующей пластической обработкой. Суть метода заключается в формировании межфазных границ диффузионного типа как результат добавления нового элемента в межфазный район. Базируя на анализе свойств и имея в виду применение композита, как добавочный элемент избрана медь.

В статье содержится анализ диффузионных процессов в тройной и двойной системах Ag-Cu-Ni и Ag-Ni, исследования прочности и аппликационные. Последние состояли из производства материала Ag-Ni с добавкой Cu, получения контактов в промышленных условиях, а также электрические испытания аппаратов с этими контактами.

