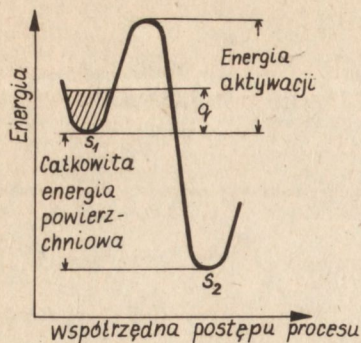


## Spiekanie aktywowane porowatego wolframu

### WPROWADZENIE

Istotną rolę we współczesnej technice odgrywają porowate tworzywa metaliczne oraz kompozyty na ich podstawie [1-3]. Mimo to w literaturze światowej stosunkowo niewiele uwagi poświęcono zagadnieniu spiekania w fazie stałej metali o wysokim stopniu porowatości. Metale VI grupy układu okresowego zajmują znaczące miejsce w tej grupie materiałów.

Technologie litych metali wysokotopliwych oparte są w przeważającej większości na metodach metalurgii proszków, przy czym stosowane jest spiekanie wysokotemperaturowe [4] lub rzadziej - spiekanie aktywowane dodatkami VIII grupy układu okresowego [5]. Dla najważniejszych metali trudno topliwych - wolframu i molibdenu - najlepszymi aktywatorami spiekania z punktu widzenia kinetyki procesu są pallad i nikiel, przy czym ze względów ekonomicznych w praktyce technologicznej stosuje się wyłącznie ten ostatni. Spiekanie W i Mo w obecności aktywatorów zachodzi już od temperatur 1200 + 1300 K [6]. Mechanizm aktywowania chemicznego spiekania metali trudno topliwych nie został jeszcze dostatecznie wyjaśniony, mimo iż poświęcono temu zagadnieniu szereg poważnych prac naukowych [6 - 14]. Dobrą ilustracją istoty zagadnienia jest rys. 1, na którym przedstawiono schemat energetyczny procesu spiekania wg [15]. Przejście układu ze stanu początkowego o dużej dyspersji do końcowego (materiał lity) wymaga pokonania bariery energetycznej. Aktywacja procesu, zmniejsza ją o wielkość symbolizowaną na rysunku przez  $q$ . Przykładowo dla wolframu dominującym mechanizmem skurczu jest dyfuzja po granicach ziarn. Energia aktywacji



Rys. 1. Schemat energetyczny procesu spiekania.  $S_1$  - stan początkowy,  $S_2$  - końcowy. Wielkość  $q$  charakteryzuje różnicę energii aktywacji dla spiekania konwencjonalnego i aktywowanego [15]

procesu wynosi 430 - 460 kJ/mol. Domieszka niklu zmienia podstawowy mechanizm spiekania. Główną rolę zaczyna odgrywać dyfuzja objętościowa atomów wolframu poprzez warstwę niklu, zwiększając się w porównaniu z czystym metalem aż o sześć rzędów. Energia aktywacji zmniejsza się w tym przypadku do ok. 280 kJ/mol [7]. Na proces spiekania mają wpływ nie tylko ilość i postać czynnika aktywującego chemicznie (w tym przypadku Ni), ale również aktywność spiekanych proszków, oraz atmosfera i sposób spiekania [5]. Pojęcie aktywności proszków nie jest oczywiście jednoznaczne. Z termodynamicznego punktu widzenia są nimi proszki metali posiadające nadmiar energii swobodnej, wynikającej z istnienia dużej ilości defektów strukturalnych i powierzchniowych, z rozmiaru ziarn, krzywizny powierzchni i jej rozwinięcia [19]. Wynika stąd wniosek, iż sposób wytwarzania porowatej struktury może mieć znaczący wpływ na proces spiekania. Zagadnienie to jest przedmiotem naszej pracy.

W technologiach porowatych materiałów trudno topliwych dla otrzymania porowatej struktury i wysokiego stopnia porowatości stosowane są najczęściej domieszki porotwórcze ulegające dysocjacji termicznej w trakcie spiekania [16]. W opracowanej przez autorów niniejszego artykułu technologii wykorzystano w tym samym celu proces redukcji tlenków metali podczas spiekania w atmosferze wodorowej [17, 18]. Wspólnym etapem obu wymienionych metod jest otrzymanie we wstępnej fazie porowatej struktury przed osiągnięciem właściwej temperatury spiekania aktywowanego. Termiczny rozkład "klasycznych" środków porotwórczych powoduje wydzielanie się podczas nagrzewania takich gazów jak  $NH_3$ ,  $Cl_2$ ,  $CO_2$ , czy tlenków azotu (w zależności od rodzaju zastosowanego środka), których pozostałości mogą wpływać na kinetykę procesu spiekania. Zastosowanie redukcji tlenków prowadzi z kolei do powstania w wyprasce pewnej ilości świeżo zredukowanego metalu.

W niniejszej pracy przedstawiono rezultaty badań nad wpływem sposobu wytwarzania porowatej struktury na kinetykę aktywowanego spiekania wolframu.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Zastosowano dwie metody wytwarzania porowatych struktur wolframowych poprzez termiczny rozkład środka porotwórczego i z zastosowaniem redukcji tlenku. Spośród szerokiej listy znanych "klasycznych" środków porotwórczych wybrano  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , opisywany już w literaturze [20]. Jest to sól nieorganiczna, której zarówno grupa amonowa jak i reszta kwasowa całkowicie się rozkładają z wydzieleniem gazów, nie zanieczyszczając materiału żadnymi pozostałościami. W drugiej metodzie do wytworzenia porowatego wolframu zastosowano  $\text{WO}_3$ . W tlenku tym wolfram jest na najwyższym możliwym dla niego stopniu utlenienia. Duży udział objętościowy tlenu, który w procesie redukcji zostaje usunięty, stwarza możliwość otrzymania materiału o znacznej porowatości.

Proszki wolframu i soli  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  lub  $\text{WO}_3$  mieszano w odpowiednich proporcjach w laboratoryjnym mieszalniku w ciągu 10 godz. Do każdego składu dodano 1% wag. proszku Ni w stosunku do spiekanego metalu. Charakterystykę proszków podano w tablicy 1, a dystrybuantę rozkładu wielkości ziarn na rys.2.

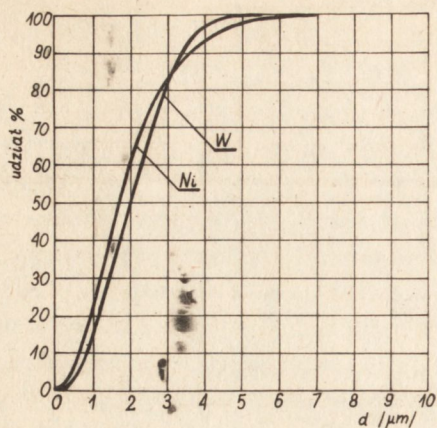
Tablica 1

Charakterystyka stosowanych proszków

Proszek	Sr. średn. ziarna $\mu\text{m}$	Kształt	Zaw. gł. składn. % wag.
Wolfram	2,12	nieregularny	min. 99,95
$\text{WO}_3$	frakcja $< 45^x$	płatkowy	min. 99,95
Nikiel	1,92	nieregularny	min. 99,99
$\text{NH}_4\text{HCO}_3$	frakcja $< 45^x$	nieregularny	cz. d. a.

<sup>x</sup> Wobec tendencji do tworzenia aglomeratów cząstek  $\text{WO}_3$  i higroskopijności  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  określenie średniej średnicy ziarn nie było możliwe. Proszki przesiano przez sito  $45 \mu\text{m}$ .

Mieszanki proszków prasowano w matrycy na prasie wytrzymałościowej o działaniu jednostronnym z precyzyjnym pomiarem wielkości nacisku. Wypraski miały kształt tabletek o średnicy 28 mm, wysokości 4 - 4,5 mm i gęstości względnej 50 - 60 %. Przedział gęstości względnej dobrano z myślą o zapewnieniu wytrzymałości mechanicznej wyprasek, a z drugiej strony o uniknięciu naprężeń i odkształceń plastycznych proszków, co mogłoby mieć wpływ na proces spiekania. Dla każdego składu dobierano doświadczalnie wielkość nacisku, tak aby uzyskać planowaną gęstość wypraski. Do mieszanek proszków wolframu i tlenku dodawało się przed prasowaniem minimalną ilość alkoholu poliwinylowego w charakterze środka poślizgowego. Wypraski spiekano w kołpakowym piecu oporowym w



Rys. 2. Rozkład wielkości średnic  $d$  cząstek proszków stosowanych metali (analyzer telewizyjny Quantimet 720).

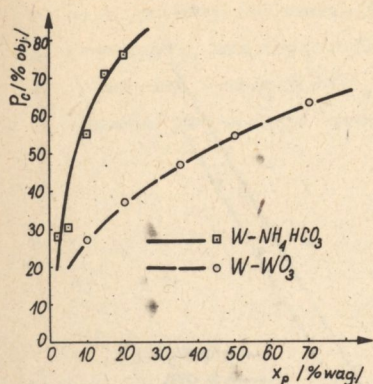
przepływie oczyszczonego wodoru (ok. 1 ppm  $O_2$ , punkt rosy 203 K). Temperatura spiekania wynosiła we wszystkich przypadkach 1523 K, czas 1 godz., a szybkość nagrzewania 15 K/min. Dla wyprasek spiekanych z  $NH_4HCO_3$  stosowano podczas nagrzewania 1 godz. przystanek temperaturowy przy 673 K, w czasie którego następowała dysocjacja termiczna soli. W metodzie związanej z zastosowaniem tlenku przeprowadzano redukcję trójstopniową [17]. Po spiekaniu pastylki ważono na wadze analitycznej, mierzono mikromierzem i na tej podstawie obliczano porowatość całkowitą, materiału  $P_c$  według wzoru (1):

$$P_c = \left( 1 - \frac{\tau}{\tau_t} \right) \times 100 \quad (1)$$

gdzie  $\tau$  - gęstość metalu porowatego,  
 $\tau_t$  - gęstość teoretyczna metalu litego.

## WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Rezultaty badań przedstawiono graficznie na rys. 3 w układzie współrzędnych zawartość |środka porotwórczego w wyprasce - porowatość całkowita po spiekaniu. Z wykresów wynika, iż niewielki dodatek wagowy  $NH_4HCO_3$  do proszku wolframu powoduje, w porównaniu z identycznym dodatkiem  $WO_3$ , znaczne zwiększenie porowatości. Jest to zrozumiałe po zestawieniu mas właściwych poszczególnych składników (tab. 2). Na podstawie rys. 3 nie można w świetle powyższego sądzić o wpływie sposobu wytwarzania porowatej struktury na spiekalność materiału. Ponadto w przypadku zastosowania redukcji objętość porów jest



Rys. 3. Porowatość całkowita  $P_c$  spieczonych próbek w funkcji zawartości wyjściowej  $x_p$  środka porotwórczego w wypraskach.

Tablica 2

Masy właściwe składników mieszanek

Składnik	Masa właściwa kg/m <sup>3</sup>
Wolfram	$19,3 \times 10^3$
WO <sub>3</sub>	$7,4 \times 10^3$
Nikiel	$8,9 \times 10^3$
NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	$1,6 \times 10^3$

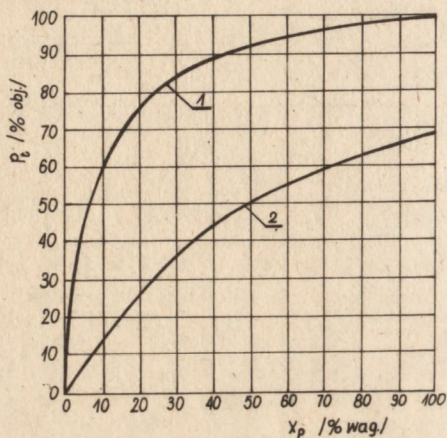
różnicą objętości tlenu i powstałego z niego metalu, odmiennie niż dla metody "klasycznej", gdzie objętość powstających w trakcie dysocjacji termicznej porów równa jest objętości substancji porotwórczej.

Na rys. 4 przedstawiono obliczone analitycznie zależności porowatości teoretycznej wolframu od rodzaju i zawartości środka porotwórczego w wyprasce przed spiekaniem. Przez określenie "porowatość teoretyczna" rozumie się tutaj porowatość materiału wynikającą wyłącznie z zastosowania określonego środka porotwórczego, przy założeniu braku porowatości po prasowaniu i skurczu po spiekaniu. Konstrukcja wykresów przedstawionych na rys. 4 umożliwia ocenę wkładu środka porotwórczego w porowatość całkowitą materiału po spiekaniu, którą jest wypadkową trzech głównych czynników:

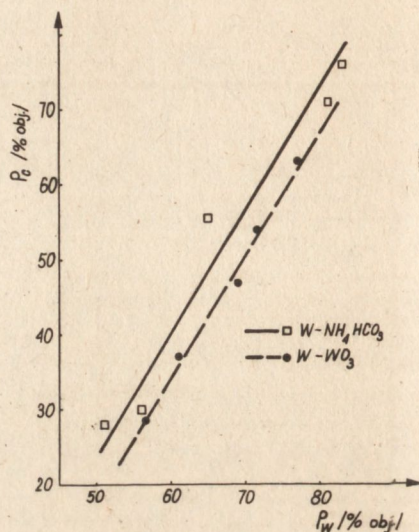
- porowatości po prasowaniu,
- zastosowania środka porotwórczego,
- skurczu materiału podczas spiekania.

W oparciu o wykresy z rys. 4 i rezultaty obliczeń porowatości wyprasek przed spiekaniem, przedstawiono dane empiryczne z rys. 3 w innym układzie współrzędnych: porowatość całkowita po spiekaniu - porowatość wyjściowa (rys. 5). Porowatość wyjściowa jest porowatością materiału w momencie początku spiekania i stanowi sumę porowatości po prasowaniu i porowatości wynikającej z zastosowania środka porotwórczego. Rysunek 5 umożliwia ocenę wpływu odmiennych metod wytwarzania porów na proces spiekania.

Analiza ostatniego rysunku pozwala na sformułowanie kilku interesujących wniosków. Dla obu przypadków zależności porowatości po spiekaniu od porowatości wyjściowej mają przebiegi prostoliniowe i są w przybliżeniu równoległe.



Rys. 4. Porowatość teoretyczna  $P_t$  w funkcji zawartości wyjściowej  $x_p$  środka porotwórczego. 1 -  $W-NH_4HCO_3$ , 2 -  $W-WO_3$ .



Rys. 5. Zależność porowatości całkowitej  $P_c$  spieczonych próbek od porowatości wyjściowej  $P_w$ .

Świadczy to o proporcjonalnym wpływie zawartości środków porotwórczych w wypraskach na końcową porowatość w analizowanym obszarze zmiennych, stwarzając możliwość płynnego sterowania własnościami materiału. Próbki otrzymane przy zastosowaniu metody redukcji  $WO_3$  spiekały się znacznie lepiej niż w przypadku użycia rozkładu soli, o czym świadczy wzajemne położenie względem siebie obu wykresów. Można wnioskować stąd, iż metoda wykorzystująca redukcję jest korzystniejsza, gdyż w jej wyniku powstaje materiał lepiej spieczony, co może mieć duże znaczenie w wielu praktycznych zagadnieniach np. przy produkcji materiałów stykowych.

Lepszą spiekalność w przypadku zastosowania metody redukcji wyjaśnić można wpływem świeżo zredukowanego metalu, cechującego się dużą ilością defektów i znacznym rozwinięciem powierzchni, a więc posiadającego nadmiar energii swobodnej.

## WNIOSKI

1. Sposób wytwarzania porowatego wolframu ma wpływ na kinetykę spiekania aktywowanego.
2. Porównanie dwóch metod wytwarzania porów: "klasycznej", opartej na roz-

kładzie termicznym  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  i redukcji celowo wprowadzonego tlenku  $\text{WO}_3$ , wykazało, iż z fenomenologicznego punktu widzenia proces spiekania aktywowanego nikiem porowatego wolframu jest korzystniejszy w przypadku metody wykorzystującej redukcję tlenku.

3. Przyczyną intensyfikacji procesu spiekania porowatych struktur powstałych w wyniku redukcji  $\text{WO}_3$  jest prawdopodobnie aktywność powierzchniowa świeżo powstałego metalu.

(Tekst dostarczono 10.IX.1981)

#### LITERATURA

1. Rothero G.R.: Powder Met., 21, 85, 1978.
2. Tracey V.: Int. J. Powd. Met. Powd. Technol. 12, 25, 1976.
3. Schreiner H.: "Materials in Electronic", Ed. Inst. Sci. Sint., Belgrad 1977, str. 67.
4. Stolarz S., Rutkowski W.: "Wolfram i molibden", PWT Warszawa 1961.
5. Uskoković D. i in.: "Aktiwirwannoje spiekanije", Belgrad 1974.
6. German R.M., Munir Z.A.: High Temp. Sci., 8, 276, 1976.
7. German R.M., Munir Z.A.: Met. Trans., A7, 1873, 1976.
8. Samsonev G.V. i in.: Phys. Sint., Spec. issue, 27, 1971.
9. Vaček J.: Planseebericht, Pulvermet. 7, 6, 1959.
10. Brophy J.H. i in.: "Powder Metallurgy", Ed. Leszynski, N. York 1961, str. 113.
11. Toth I.J., Lockington N.A.: J. Less-Common Met., 12, 353, 1967.
12. Gessinger G.H., Fischmeister H.F.: J. Less-Common Met., 27, 129, 1972.
13. Gessinger G.H., Fischmeister H.F.: Acte Met., 21, 5, 1973.
14. Geguzin Y.E.: Phys. Sint., Spec. issue, 217, 1971.
15. Uskoković D.: Sci. Sint., 7, 117, 1975.
16. Rutkowski W.: "Projektowanie wyrobów spiekanych z proszków i włókien", PWN Warszawa 1977.
17. Bziawa K., Senkara J.: Mat. Elektroniczne nr 2, 50, 1980.
18. Bziawa K., Senkara J.: Sci. Sint., 13, 7, 1981.
19. Hirschhorn J.S.: Powd. Met. Int., 2, 83, 1970.
20. Solcniin L., Tschernyshev L.: Porosk. Met., nr 10, 31, 1975.
21. Hansen M., Anderko K.: "Constitution of Binary Alloys", McGraw Hill, N. York 1958.