

Analiza zjawiska wtórnego spiekania kompozytowych materiałów stykowych typu metal-metal w łuku elektrycznym

WSTĘP

Jednym z ważniejszych zastosowań trudnotopliwych metali nieżelaznych VI grupy układu okresowego pierwiastków, są styki elektryczne. W łącznikach, w których występuje łuk elektryczny w warunkach pracy znamionowej, dominują materiały na bazie Mo i W, zawierające ponadto drugą fazę o dobrym przewodnictwie elektrycznym i cieplnym /zazwyczaj Cu lub jej stopy/. Podstawowe składniki faz nie tworzą ze sobą roztworów w stanie stałym i ciekłym /1/.

Ze względów technologicznych do takich materiałów wprowadzane są zazwyczaj dodatki niklu lub /rzadziej/ kobaltu, niekiedy nawet rzędu kilku procentów wagowych, aktywujące spiekanie trudnotopliwego szkieletu i polepszające adhezję międzyfazową /2 - 5/. Charakteryzują się one powinowactwem do obu faz kompozytu: tworzą roztwory i fazy międzymetaliczne na styku ziarn wolframowych /6/, oraz rozcieńczone roztwory stałe z miedzią /1/.

Analiza zjawisk zachodzących w materiale stykowym w trakcie jego pracy stanowi ważny element etapu projektowania kompozytu. Tylko znajomość mechanizmów procesu erozji pozwala na takie opracowanie składu i struktury materiału, aby destrukcja styków, decydująca o czasie „życia” aparatu elektrycznego, była możliwie mała.

Bezpośrednia obserwacja zjawisk erozyjnych nie jest łatwą, zachodzą one bowiem w mikroobszarach w krótkich czasach w stanach odległych od równowagi, dla opisu których niezbędne są równania termodynamiki procesów nieodwracalnych: czasy istnienia łuku są rzędu kilku do kilkudziesięciu milisekund, temperatura plamki łuku /zwykle o średnicy kilkudziesięciu mikrometrów/ wynosi kilka tysięcy K, a w dodatku porusza się ona, niekiedy z dość znaczną szybkością, po powierzchni styku.

Z powodu wyżej wymienionych trudności, oczywistym sposobem podejścia do problemu od strony inżynierii materiałowej, jest metoda tworzenia modeli i ich weryfikacji z wynikami badań materiału po pracy. W niniejszym opracowaniu przedstawiono próbę analizy procesu spiekania, zachodzącego w warstwie przypowierzchniowej dwufazowych styków W-Cu i Mo-Cu, zawierających dodatek niklu.

BADANIA STRUKTURALNE MATERIAŁÓW PO PRACY ŁĄCZENIOWEJ

Przeprowadzono badania strukturalne dwufazowych styków W-Cu 30% z 1% dodatkiem Ni po próbie trwałości łączeniowej w niskonapięciowych stycznikach próżniowych. Materiał stykowy zawierał dodatkowo jeszcze domieszkę antymonu, ze względu na specyficzne dla łączenia w próżni zjawisko tzw. prądu ucięcia /chopping current/ /7/. Należy podkreślić, iż miedź tworzy z antymonem roztwory w stanie stałym i ciekłym, natomiast układ równowagi fazowej Sb-W nie jest znany /1/. Stwierdzono jednak, iż antymon w stosunku do wolframu wykazuje bardzo słabe powinowactwo /8/ tak, iż praktycznie możemy pominąć go w dalszych rozważaniach, tym bardziej, iż niniejsze badania stanowią jedynie ilustrację typowych zjawisk erozyjnych dla kompozytów metal trudnotopliwy - miedź.

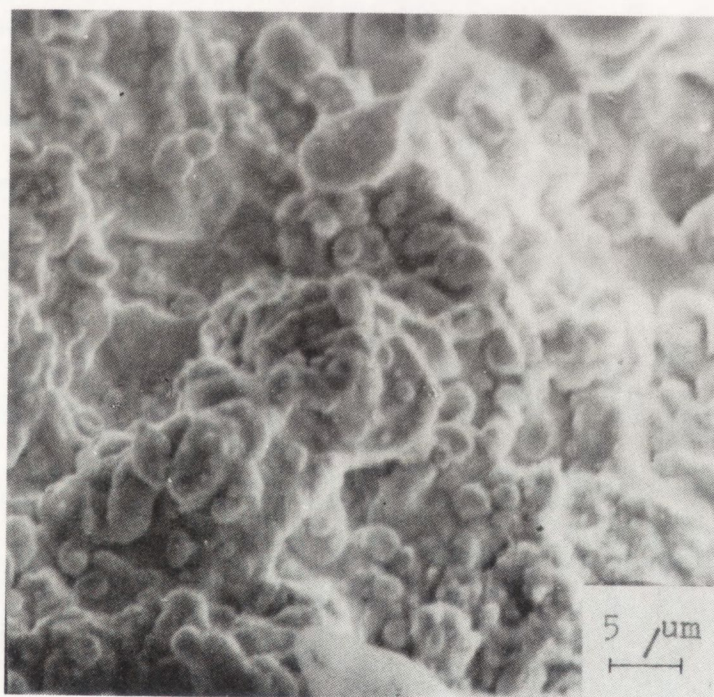
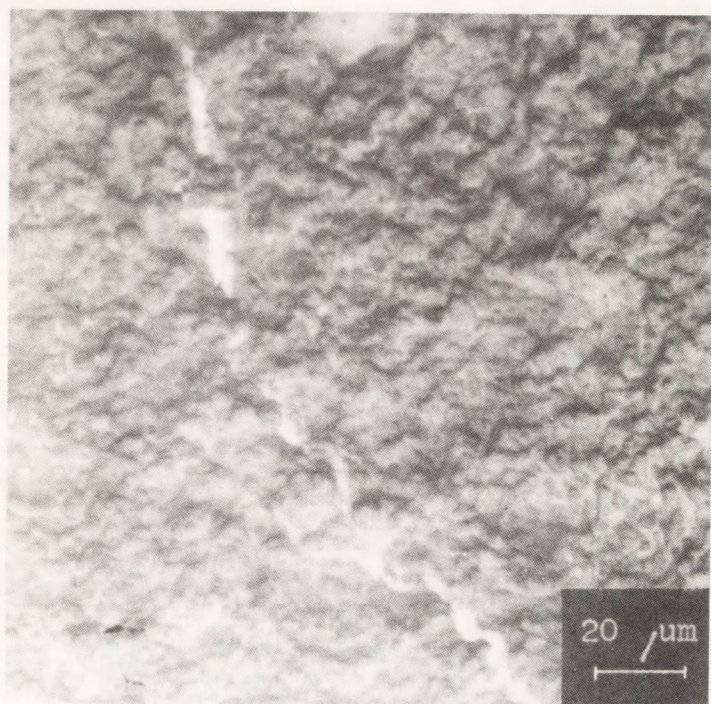
Badania trwałości łączeniowej wykonane zostały w zwarciowni OBR ORAM w Łodzi, przy parametrach: prąd 1,1 kA, napięcie manewrowe 1 kV/50 Hz, $\cos \varnothing$ 0,36, częstotliwość łączeń 600 1/h, odpowiadających kategorii AC 4 wg PN-73/E-6152.

Na rys. 1 przedstawiono typowe fragmenty powierzchni nakładki stykowej po wykonaniu 50 tys. łączeń w wyżej wymienionych warunkach. Powierzchnia jest rozwinięta, ziarna wolframu zaokrąglone, mocno spieczzone. Między nimi nie ma już fazy łatwotopliwej. Widoczne są głębokie pęknięcia: część z nich jest prostopadła do powierzchni styku, natomiast pozostałe tworzą z nią pewien kąt.

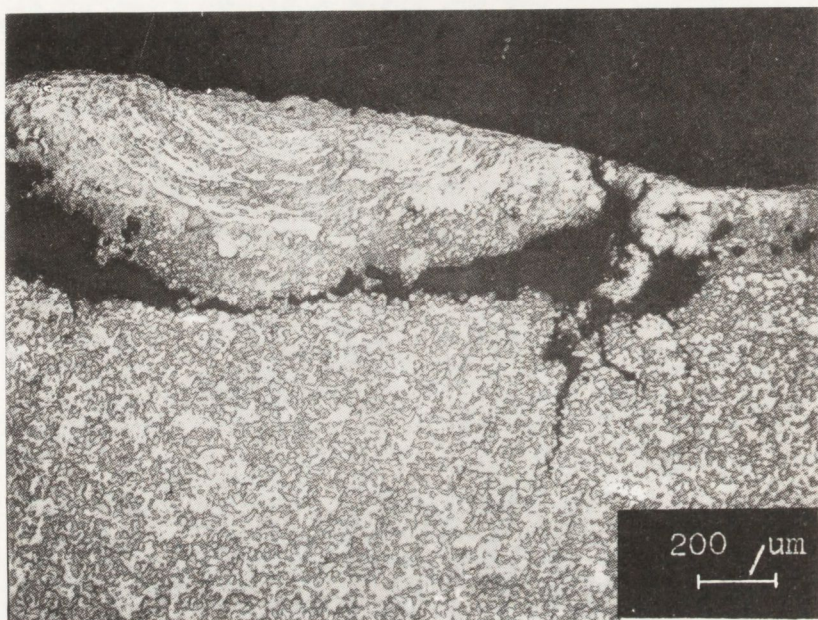
Rys. 2 przedstawia przekrój tej samej nakładki stykowej w pobliżu powierzchni roboczej. Wyraźnie widoczna jest „naskórkowa” warstwa o zmienionej strukturze. Składa się z charakterystycznych, łuskowatych fragmentów, wzbogaconych w wolfram, tworzący w wyniku spiekania wygięte, łukowate pasma. Warstwa ta oddzielona jest od nieuszkodzonej części kompozytu poziomymi szczelinami i może być łatwo oderwana i odrzucona w wyniku działania sił elektrodynamicznych.

ANALIZA PROCESU PAROWANIA CIEKŁEGO ROZTWORU Cu-Ni

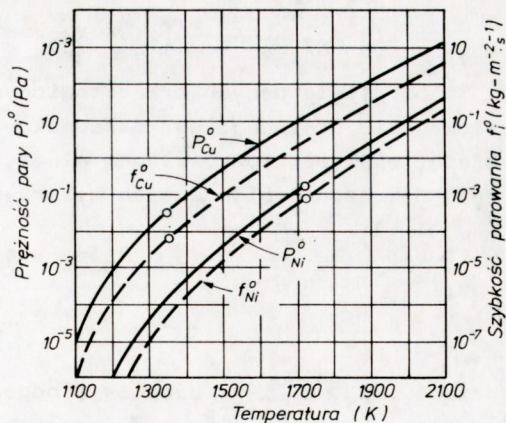
W strefie działania łuku elektrycznego na powierzchnię dwufazowej nakładki stykowej następuje przejście fazy łatwotopliwej w stan ciekły. Stwierdzono, iż zasadniczym mechanizmem erozji w powietrzu i w SF₆ tego rodzaju styków jest parowanie powstałej cieczy: ubytki masy materiału dość dobrze zgadzają się z oszacowaną ilością odparowanej fa-



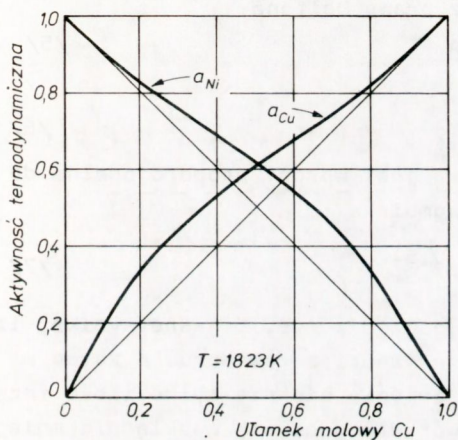
Rys. 1a, b. Typowe fragmenty powierzchni kompozytu W-Cu/Sb/ z dodatkiem Ni po próbie trwałości łączeniowej w próżni



Rys. 2. Przekrój nakładki stykowej z rys. 1, prostopadły do powierzchni roboczej. Wolfram widoczny w postaci jasnej fazy



Rys. 3. Prężność par i szybkość parowania czystej miedzi i niklu /10/



Rys. 4. Aktywność termodynamiczna składników ciekłego roztworu Cu-Ni, obliczona na podstawie równań /1/ i /2/

zy ciekłej, przy uwzględnieniu efektu Kelvin'a, wynikającego z zakrzywienia powierzchni /9/. Nie ulega wątpliwości, iż mechanizm ten dominuje również w przypadku styków próżniowych.

W naszym przypadku mamy do czynienia z rozcieńczonym roztworem Ni w Cu, znajdującym się w kapilarach trudnotopliwego szkieletu. Rozważmy zatem zmianę składu kompozytu w wyniku parowania cieczy, gdyż z powodu znacznej różnicy prężności par, proces parowania wolframu /lub molibdenu/ możemy pominąć. Na rys. 3 przedstawiono zależności prężności par i szybkości parowania od temperatury czystych składników ciekłego roztworu wg /10/. Wartości te dla miedzi są o około dwa rzędy większe.

Wiadomo również, iż ciekły roztwór Cu-Ni charakteryzuje się dodatnim odchyleniem od prawa Raoult'a; na rys. 4 przedstawiono aktywności termodynamiczne obu metali w funkcji składu roztworu w 1823 K, obliczone w oparciu o wzory Krupkowskiego, podane w /11/:

$$\lg \gamma_{Cu} = \frac{538,6}{T} /1 - x_{Cu}/^{1,5} \quad /1/$$

$$\lg \gamma_{Ni} = \frac{538,6}{T} \left[/1 - x_{Cu}/^{1,5} - 3,0/1 - x_{Cu}/^{0,5} + 2,0 \right] \quad /2/$$

Na podstawie danych przedstawionych na rys. 3 i 4, skonstruowano zależności: prężności par składników nad ciekłym roztworem od jego składu, oraz pomiędzy składem cieczy i równowagowym składem pary /rys. 5a, b/. W obliczeniach wykorzystano zależności:

$$p_i = a_i p^0 \quad /3/$$

$$x_i = \frac{p_i}{\sum p_i} \quad /4/$$

gdzie a_i , p_i , p^0 i x_i oznaczają odpowiednio aktywność, prężność pary czystego składnika i prężność parcjalaną nad roztworem, oraz ułamek molowy w fazie gazowej.

Pierwsza z nich jest zapisem prawa Raoult'a dla roztworów rzeczywistych, natomiast druga - wnioskiem z prawa Daltona:

$$p = \sum p_i \quad /5/$$

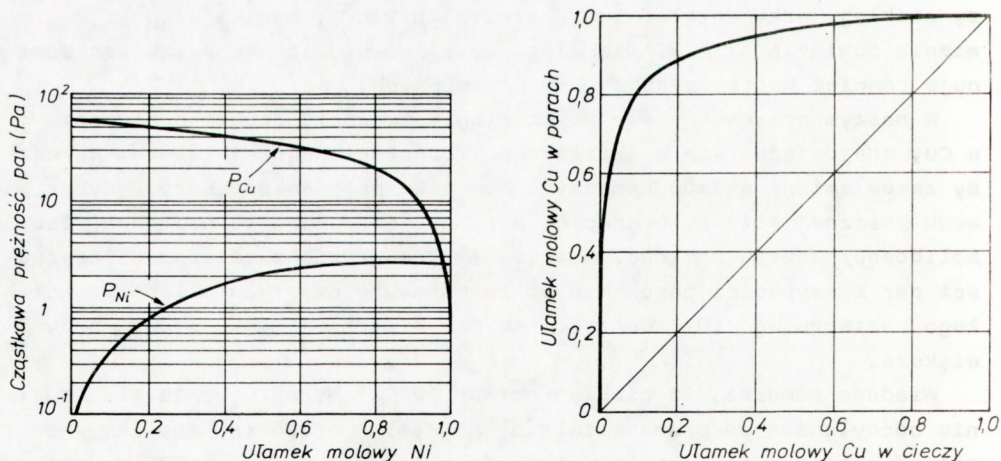
przy uwzględnieniu zależności:

$$p_i V = n_i RT \quad /6/$$

Jak wiadomo, prężność pary składnika jest wprost proporcjonalna do szybkości jego parowania f_i /prawo Langmuir'a/:

$$p_i = K f_i / \frac{2RT}{M} /^{0,5} \quad /7/$$

gdzie K jest stałą, a M masą atomową, a więc z rys. 5 jasno wynika, iż zdecydowanie dominować będzie parowanie miedzi z roztworu. A zatem w obszarze działania łuku elektrycznego zmienia się nie tylko ilość fazy ciekłej, ale i jej skład. Ciekły roztwór wzbogaca się w składnik mniej lotny - nikiel - aż do osiągnięcia jego blisko 100% stężenia.



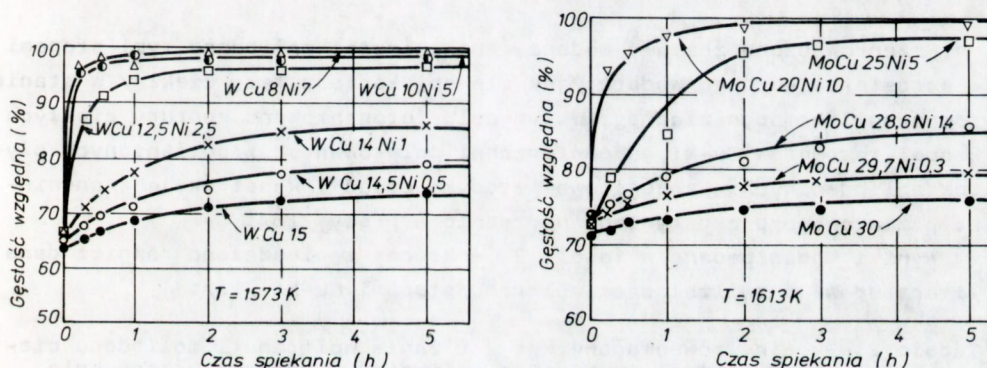
Rys. 5. Wyniki obliczeń dla ciekłego roztworu Cu-Ni w temp. 1823 K:
a - prężności parcjalne par nad roztworem,
b - zależność składu pary od składu roztworu

Wykonano badania kinetyki spiekania próbek W-CuNi i Mo-CuNi o zmiennej zawartości niklu w fazie ciekłej w przedziale 0-50% wag. i tym samym objętościowym udziale cieczy.

Założeniem eksperymentu było modelowanie zjawiska wtórnego spiekania kolejnych warstw kompozytu w kierunku od powierzchni w głąb materiału. Próbki wykonano z mieszanin proszków czystych składników /tab. 1/ w odpowiednich proporcjach, sprasowanych na pastylki o średnicy 15 i wysokości 7 mm, o zbliżonej gęstości.

Tabela 1. Podstawowa charakterystyka użytych proszków

Proszek	Udział gł. skł. % wag.	Frakcja μm	Metoda otrzymywania
W	99,95	< 5	redukcja WO_3
Mo	99,95	10-20	redukcja MoO_3
Cu	99,99	< 10	rozpylanie
Ni	99,98	< 10	elektroliza



Rys. 6. Gęstość względna próbek spiekanych w obecności fazy ciekłej w funkcji i czasu spiekania, a - kompozyt W-CuNi, b - kompozyt Mo-CuNi

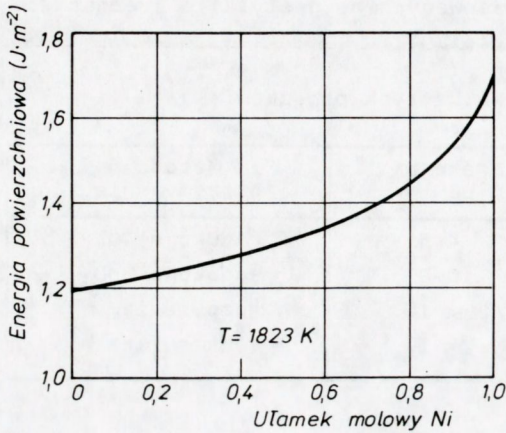
Próbki spiekano w atmosferze suchego wodoru /pkt. rosy 213 K/ w temperaturze 1573 K. Na rys. 6 przedstawiono otrzymane zależności gęstości względnej próbek od czasu spiekania dla różnych składów.

Wyniki wykazują, iż zarówno szybkość zagęszczania jak i osiągnięta gęstość końcowa w wyraźny sposób zależne są od składu fazy ciekłej /stężenia niklu/.

Niniejszy cykl badań prowadzony był w warunkach izotermicznych, należy jednak pamiętać, iż spiekanie - jak każdy proces aktywowany cieplnie - zależy zgodnie z prawem Arrhenius a w wykładniczy sposób od temperatury.

WŁASNOŚCI POWIERZCHNIOWE FAZ

W procesie spiekania z fazą ciekłą ważną rolę odgrywają zjawiska powierzchniowe na granicach faz. Na rys. 7 przedstawiono zależność energii powierzchniowej ciekłego roztworu Cu-Ni od stężenia niklu wg /12/.



Rys. 7. Energia powierzchniowa ciekłego stopu Cu-Ni /12/

Przeprowadzone zostały badania zwilżalności molibdenu tymi stopami w atmosferze suchego wodoru /jak dla spiekania z fazą ciekłą/ w stanie równowagi termodynamicznej. W tym celu fotografowano kontury ciekłych kropelek roztworów Cu-Ni na powierzchni polerowanych i odtlenionych płytek molibdenowych. Szczegółową metodykę badań i konstrukcję stanowiska pomiarowego przedstawiono uprzednio w pracy /15/.

Wyniki badań podano w tabeli 2, w której zamieszczono również dane literaturowe o zwilżalności wolframu stopami Cu-Ni /13/.

Tabela 2. Skrajny równowagowy kąt zwilżania wolframu i molibdenu ciekłymi stopami Cu-Ni. Dla molibdenu - badania własne, dla wolframu - wg /13/

Mo-CuNi					
Temperatura /K/	Cu	Cu-Ni1	Cu-Ni7,5	Cu-Ni20	
1473	20	16	11	-	
1533	14	0	0	0	
1593	0	0	0	0	
W-CuNi					
Temperatura /K/	Cu	Cu-Ni1	Cu-Ni3	Cu-Ni5	Cu-Ni10
1423	39	19	14	8	2
1523	29	12	9	2	0
1623	0	0	-	-	-

Z uwagi na wysoką energię łuku, fragment powierzchni kompozytu nagrzewa się w krótkim czasie do wysokiej temperatury: faza łatwotopliwa przechodzi w stan ciekły i zaczyna intensywnie parować. Pochłaniania przy tym energia chłodzi stopę łuku. W materiałach stykowych faza łatwotopliwa stanowi zwykle 30-50% objętości, a jej ubytki równoznaczne są z powstawaniem porów w materiale.

W wyniku parowania cieczy zmienia się zarówno jej ilość jak i skład. Wyczerpywanie się fazy ciekłej powoduje obniżenie skuteczności chłodzenia łuku, co prowadzi do wzrostu temperatury powierzchni styków.

W warstwie przylegającej do powierzchni mamy zatem do czynienia z dość skomplikowaną sytuacją, odpowiadającą spiekaniu układu dwufazowego z zanikającą fazą ciekłą w gradiencie temperatury. W dodatku jest to proces chemicznie aktywowany, przy czym stężenie aktywatora /niklu/ wzrasta w czasie. Zanik fazy ciekłej zachodzi wskutek parowania osnowy roztworu na granicy międzyfazowej ciecz - gaz /próżnia/, z czego wynika również wystąpienie gradientu stężenia aktywatora. Zjawiska te zachodzą bardzo szybko w mikroobszarach. Można je jednak rozpatrywać także w innym przedziale czasowym dla większej objętości materiału stykowego i wielokrotnych przejść stopy łuku elektrycznego.

Jak wynika z przytoczonych danych /rys. 7 i tab. 2/, wzrost stężenia niklu w roztworze zwiększa energię powierzchniową cieczy i polepsza zwilżalność wolframu i molibdenu. Obie tendencje powodują wzrost siły motorycznej F etapu przegrupowania cząstek, połączonych ciekłymi mostkami, zgodnie ze wzorem /14/.

$$F = 2 \pi \omega \cos \vartheta - \pi r^2 \Delta P \quad /8/$$

gdzie r jest promieniem zwilżania, ω - energią powierzchniową cieczy, ϑ - kątem między styczną do powierzchni cieczy na okręgu zwilżania i kierunkiem działania siły F , ΔP - ciśnieniem kapilarnym Laplace'a.

Dodatek niklu powoduje również zasadniczą zmianę jakościową: uruchomienie w układach W-Cu i Mo-Cu mechanizmów etapu rozpuszczania-osadzania, który z uwagi na zupełny brak rozpuszczalności składników nie mógł dotąd zachodzić.

Z fenomenologicznego punktu widzenia wpływ stężenia niklu w fazie ciekłej na proces spiekania kompozytów ilustruje rys. 6. Wpływa ono w dominujący sposób zarówno na kinetykę jak i gęstość końcową. Otrzymane wyniki są zgodne z wcześniejszymi rozważaniami.

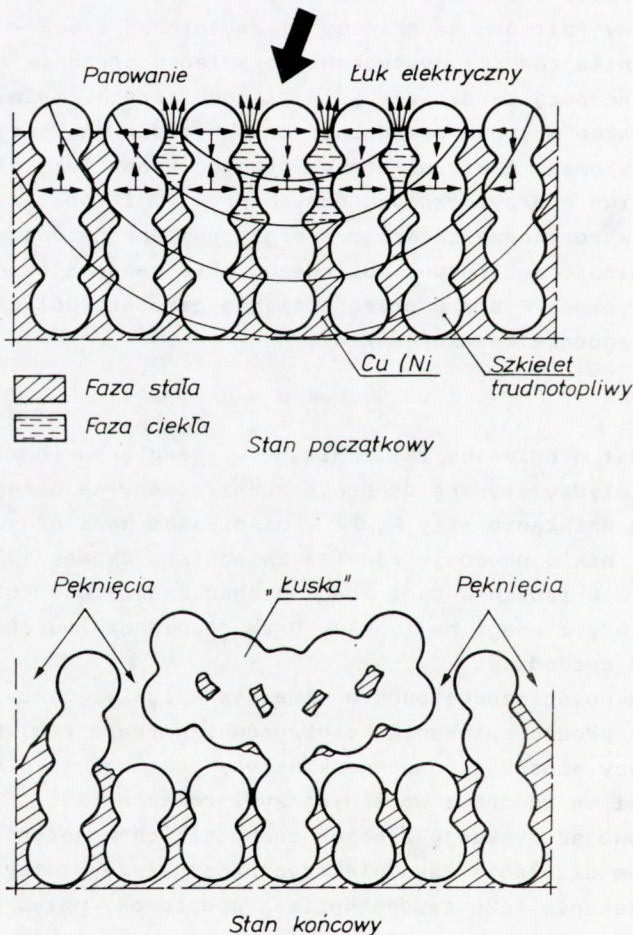
Podsumowując dyskusję zjawisk zachodzących w materiale stykowym pod wpływem działania łuku elektrycznego należy stwierdzić, iż na proces spiekania fazy trudnotopliwej podstawowy wpływ wywierają następujące czynniki:

- gradient temperatury wynikający z miejscowego nagrzewania się powierzchni styku,

- gradient stężenia niklu występujący wskutek intensywnego parowania miedzi z powierzchni roztworu,
- wzrost temperatury powierzchni postępujący w miarę wyczerpywania się fazy ciekłej.

Kierunek oddziaływania w czasie i przestrzeni wyżej wymienionych czynników jest jednakowy. Powodują one, iż w kierunku od powierzchni styku do wnętrza materiału występuje znaczna różnica intensywności spiekania szkieletu. Wynikiem występowania tego „gradientu spiekania” jest generacja pęknięć w materiale, tworzących charakterystyczne „łuski”, obserwowane na zdjęciach materiałów stykowych po pracy elektrycznej.

Na rys. 8 przedstawiono kapilarny model kompozytu metal trudnotopliwy - miedź z dodatkiem niklu, wyjaśniający mechanizm powstawania tych pęknięć. Zaznaczono przerywaną linią izotermę, stanowiącą przecięcia powierzchni ekwipotencjalnych skalarnego pola temperatury z



Rys. 8. Kapilarny model kompozytowego materiału stykowego metal trudnotopliwy - miedź z dodatkiem Ni, w strefie działania łuku elektrycznego

płaszczyznę rysunku. Wspomniane gradienty temperatury i stężenia niklu są prostopadłe do tych powierzchni. Strzałki symbolizują kierunek i intensywność spiekania ziarn fazy trudnotopliwej.

Rozważania powyższe uogólnić można zarówno na łączniki próżniowe, olejowe, powietrzne, jak i pracujące w atmosferze SF₆.

PODSUMOWANIE

Przeprowadzono analizę zjawisk zachodzących w warstwie powierzchniowej kompozytowych styków elektrycznych typu metal trudnotopliwy VI grupy układu okresowego - miedź, na podstawie obliczeń termodynamicznych i badań modelowych.

Wykazano, iż „technologiczny” dodatek niklu, niekiedy dość beztrojsko dodawany do materiału stykowego, wywiera znaczący wpływ na rozmiar i charakter erozji. W związku z tym zachodzi konieczność optymalizacji jego zawartości.

LITERATURA

1. Hansen M., Anderko K.: „Constitution of Binary Alloys”, McGraw Hill 1958, Elliott R.P.: „First Supplement”, McGraw Hill 1969, Shunk F.A.: „Second Supplement”, McGraw Hill 1969.
2. Schreiner H.: „Pulvermetallurgie Elektrischer Kontakte”, Springer Verlag 1964.
3. Keil A., Merl W., Vinaricky E.: „Elektrische Kontakte und ihre Werkstoffe”, Springer Verlag 1984.
4. Kothari N.C.: Powder Metallurgy International, 14 /1982/ 139.
5. Monn I., Lee J.: Powder Metallurgy, 22 /1979/ 5.
6. Gessinger G.H., Fischmeister H.F.: Journal of the Less-Common Metals, 27 /1972/ 129.
7. Selzer A.: IEEE Spectrum, 8 /1971/ 26.
8. Senkara J., Włosiński W.: Journal of Materials Science, 20 /1985/ 3597.
9. Gessinger G.H., Melton K.N.: Powder Metallurgy International 9 /1977/ 67.
10. Vakuuntechnische Tabellen und Diagramme, Ed. Leybold-Heraeus 1972.
11. Ptak W.: Archiwum Górnictwa i Hutnictwa, 2 /1954/ 71.
12. Chantadze D.W. i in.: Bulletin of the Georgian Academy of Sciences, 93 /1979/ 93.
13. Najdicz Yu.W. i in.: Порошковая Металлургия, nr 4 /1977/ 43.
14. Huppmann W.J., Riegger H.: Acta Metallurgica 23 /1975/ 965.
15. Senkara J.: Prace ITME, nr 10, 1983.

/Artykuł stanowi rozszerzony tekst referatu pod tym samym tytułem, wygłoszonego na Konferencji „Metale Niezależne '87”, która odbyła się w Krakowie 21-23 maja 1987 r./