

WPLYW OBECNOŚCI NIEWIELKIEJ ILOŚCI CIEKŁEGO SREBRA NA SPIEKANIE AKTYWOWANE SZKIELETÓW WOLFRAMOWYCH O DUŻEJ POROWATOŚCI

Danuta Wójcik-Grzybek¹⁾, Krystyna Frydman¹⁾, Kazimierz Kaliszuk¹⁾,
Dariusz Zasada²⁾

W pracy badano wpływ niewielkiej ilości ciekłego srebra na spiekanie aktywowane szkieletów wolframowych o dużej porowatości, przeznaczonych na kompozyty typu W-Ag. Badania prowadzono dla różnych zawartości Ag i różnych parametrów spiekania. Wykonano analizy strukturalne i badania składu chemicznego spieczonych szkieletów wolframowych. Zaproponowano wyjaśnienie oddziaływania srebra w oparciu o zjawiska spiekania z fazą ciekłą.

1. WPROWADZENIE

W latach 70-tych opracowano w ITME i opatentowano sposób wytwarzania porowatych szkieletów metalicznych [1]. Umożliwiło to wdrożenie do produkcji technologii nakładek stykowych z materiałów kompozytowych W-Ag przeznaczonych na styki elektryczne różnych zastosowań [2-4].

Wytwarzanie styków z kompozytowych materiałów W-Ag bazuje głównie na nasycaniu spieczonego, porowatego szkieletu wolframowego syciwem o żądanym składzie chemicznym. Kluczowym problemem powyższych technologii jest uzyskanie szkieletu wolframowego o założonych parametrach, które pozwolą uzyskać nie tylko materiał o określonym składzie chemicznym, ale także właściwej strukturze i twardości, umożliwiających pracę kompozytu w warunkach łuku elektrycznego. Najbardziej pożądanymi cechami spieczonego szkieletu są:

- określona i powtarzalna porowatość otwarta, z którą wiąże się końcowy skład chemiczny kompozytu,
- brak porów zamkniętych,
- drobnoziarnista struktura,

¹⁾ Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, 01-919 Warszawa, ul. Wólczyńska 133
e-mail: grzybe_d@sp.itme.edu.pl

²⁾ Wojskowa Akademia Techniczna, 00-908 Warszawa, ul. Kaliskiego 2

- możliwie niewielkie średnice kapilar pomiędzy ziarnami wolframu, co wpływa korzystnie na przebieg procesów erozyjnych (małe średnice kapilar obniżają ubytek materiału poprzez zmniejszanie parowania składnika niskotopliwego oraz zapobieganie odrywaniu się słabiej spieczonych ziaren dzięki wysokiemu ciśnieniu kapilarnemu cieczy),
- odpowiedni stopień spieczenia ziaren wolframu dostosowany do późniejszych warunków pracy kompozytu.

Uzyskanie powyższych parametrów jest możliwe poprzez właściwy dobór materiałów wyjściowych, dodatków aktywujących spiekanie oraz parametrów obróbki termicznej. Szczególnie skomplikowane jest wytwarzanie szkieletu wolframowego o słabo spieczonych ziarnach i dużej porowatości, jaki jest wymagany dla materiału W-Ag50, zwłaszcza dla niektórych zastosowań. Duży problem technologiczny stanowi uzyskanie powtarzalnej porowatości wytwarzanych szkieletów. W opracowanych technologiach nakładek stykowych z materiałów W-Ag25 i W-Ag50 jako dodatek stabilizujący zastosowano srebro. Wybrano ten metal z następujących powodów:

- srebro i wolfram wykazują całkowity brak rozpuszczalności wzajemnej, natomiast srebro w stanie ciekłym doskonale zwilża wolfram [5, 6],
- srebro bardzo nieznacznie rozpuszcza nikiel stosowany jako aktywator w procesach spiekania wolframu [5,6].

Niewielki dodatek srebra nie powinien zatem zakłócać procesu aktywacji spiekania wolframu. Ponadto, ponieważ w dalszym etapie wytwarzania szkieletu wolframowego będzie nasycany srebrem, jego obecność nie wpłynie negatywnie na własności kompozytu.

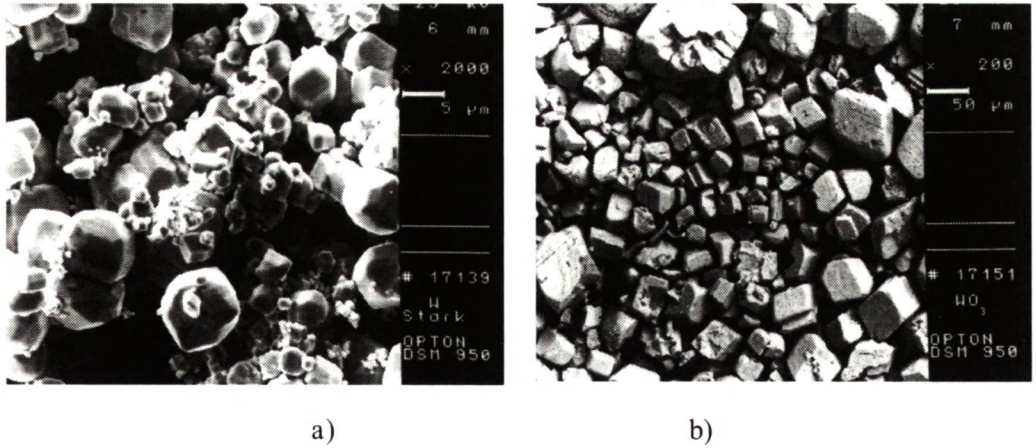
Celem niniejszej pracy jest próba wyjaśnienia mechanizmu oddziaływania srebra oraz wpływu jego zawartości na proces spiekania szkieletów wolframowych.

2. BADANIA WŁASNE

W przypadku badanych kompozytów materiał wyjściowy stanowiły proszki wolframu i trójtlenku wolframu. Jako dodatek aktywujący spiekanie stosowano nikiel wprowadzany w postaci uwodnionego azotanu niklu (II). Proces termiczny, któremu podlegają wypraski obejmował:

- rozkład środka poślizgowego,
- wydzielanie wody krystalicznej z $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
- redukcję $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ do NiO ,
- redukcję NiO ,
- trójstopniową redukcję WO_3 ,
- spiekanie wolframu.

Do badań użyto proszku wolframu o średniej wielkości ziarna $1,24 \mu\text{m}$ (Rys.1.a.) oraz proszku trójtlenku wolframu o średniej wielkości ziarna $26 \mu\text{m}$ (Rys.1.b.) (obydwa proszki firmy Starck).



Rys. 1. Morfologia proszku: a) W, b) WO_3 .

Fig. 1. Morphology of: a) W powder, b) WO_3 powder.

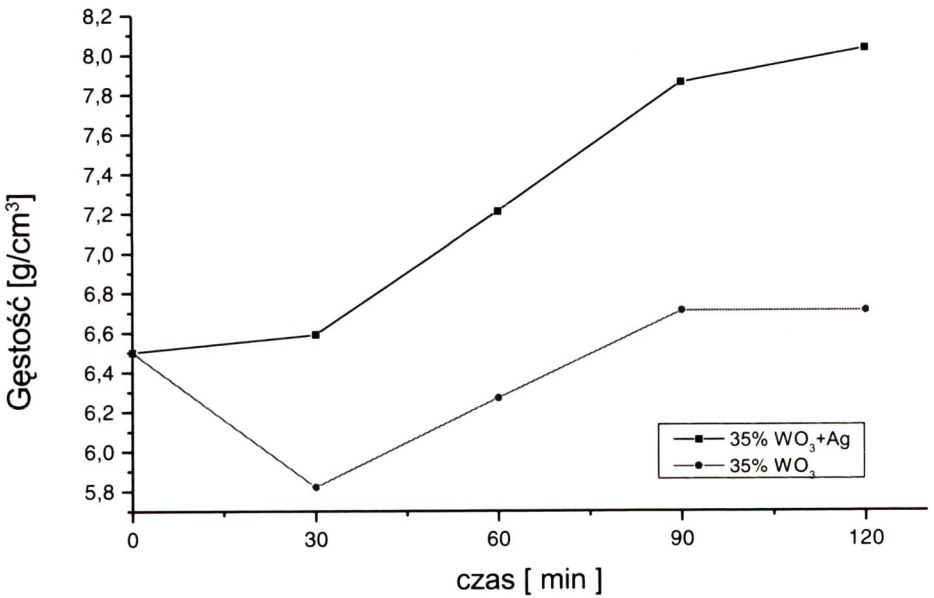
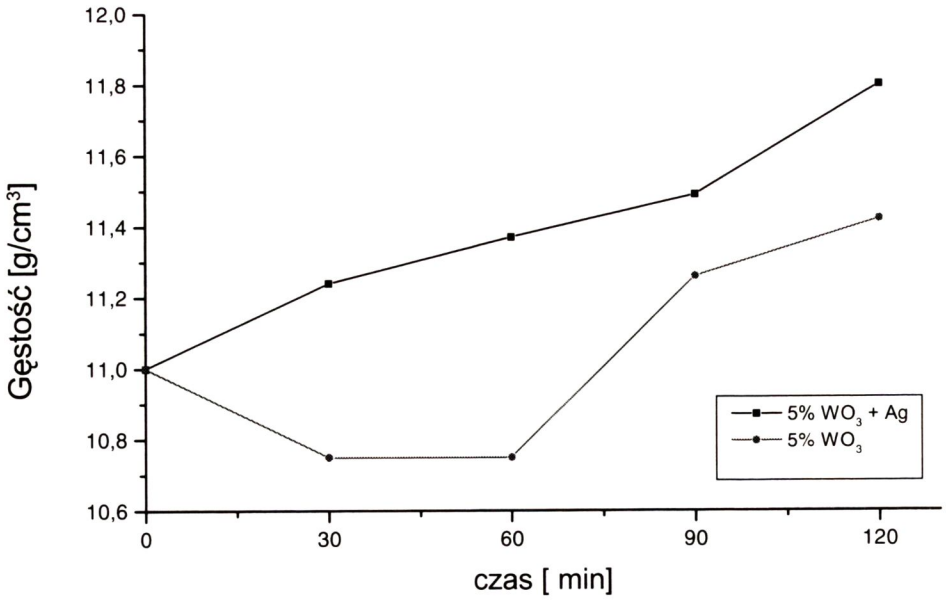
W celu wyznaczenia krzywych spiekania szkieletów wolframowych przeznaczonych na kompozyty W-Ag25 i W-Ag50, z proszków przygotowano mieszaniny o różnym składzie chemicznym (Tab. 1).

Tabela 1. Skład chemiczny badanych mieszanin.

Table 1. Chemical composition of used powder mixtures.

Rodzaj składnika	Mieszanina Ia	Mieszanina Ib	Mieszanina IIa	Mieszanina IIb
	Zawartość składnika [% wag.]	Zawartość składnika [% wag.]	Zawartość składnika [% wag.]	Zawartość składnika [% wag.]
W	94	94,5	64	64,5
WO_3	5	5	35	35
Ni	0,5	0,5	0,5	0,5
Ag	0,5	-	0,5	-

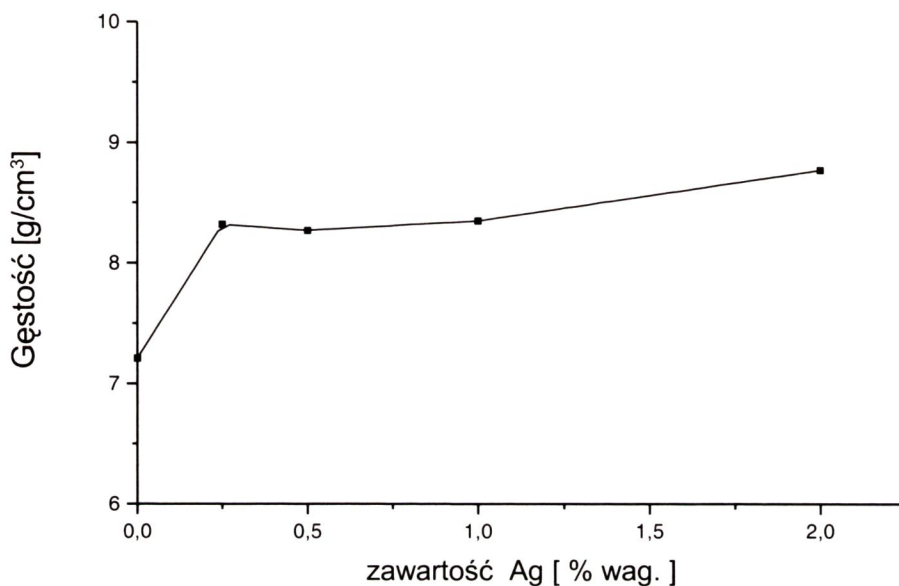
Z przygotowanych mieszanin na prasie mechanicznej Stockes sprasowano próbki, które następnie spiekano w atmosferze suchego wodoru, w temperaturze 1373 K. Czasy spiekania wynosiły 30; 60; 90; 120 min. Krzywe spiekania uzyskane dla badanych materiałów przedstawia Rys.2.



Rys. 2. Krzywe spiekania: a) mieszaniny I, b) mieszaniny II.

Fig. 2. Density of tungsten skeleton vs sintering time: a) mixture I, b) mixture II.

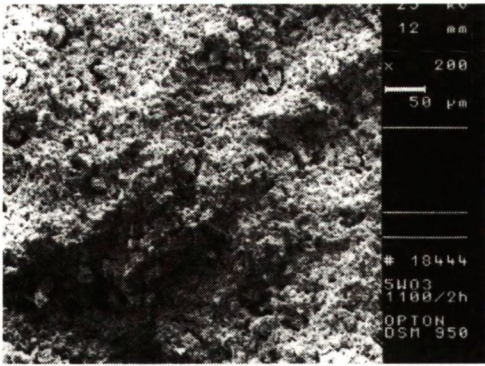
Badanie wpływu zawartości srebra na proces spiekania przeprowadzono dla mieszanin zawierających odpowiednio: 0; 0,25; 0,5; 1,0; 2,0 % wag. Ag. Ze względu na fakt, że największe problemy z uzyskaniem powtarzalnych parametrów występują podczas spiekania szkieletów o dużej porowatości, badania ograniczono dla mieszaniny zawierającej 35 % WO_3 , (przeznaczonej na kompozyt W-Ag50). Z przygotowanych mieszanin proszków o różnej zawartości srebra sprasowano próbki, które następnie spiekano w atmosferze suchego wodoru, w temperaturze 1323 K. Zależność gęstości spieczonych szkieletów wolframowych od zawartości srebra przedstawia Rys.3.



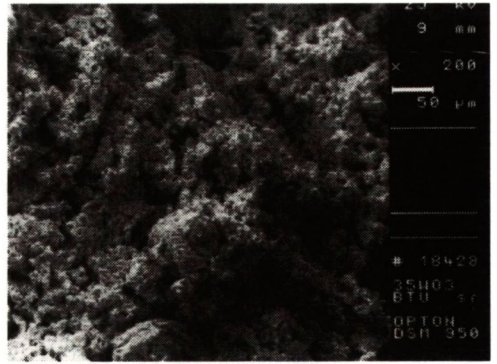
Rys. 3. Zależność gęstości szkieletu wolframowego od zawartości srebra.

Fig. 3. Density of tungsten skeleton vs Ag contents.

Dla wykonanych próbek przeprowadzone zostały badania struktury materiału metodą mikroskopii skaningowej na mikroskopie DSM-950 firmy OPTON. Wykonano także analizę składu chemicznego i powierzchniowy rozkład pierwiastków metodą mikroanalizy rentgenowskiej przy użyciu analizatora DX4-EDAX współpracującego z mikroskopem skaningowym PHILIPS XL30. Obserwacje ww. struktury przeprowadzono na przelomach wykonanych próbek, a analizę składu chemicznego zarówno na przelomach jak i na zglądach metalograficznych. Strukturę spieczonych szkieletów wolframowych, analizę składu chemicznego i powierzchniowe rozkłady pierwiastków przedstawiają poniższe rysunki (Rys.4.-11.).



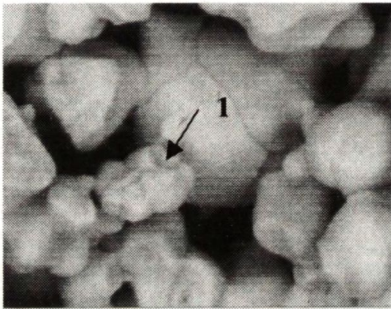
a)



b)

Rys.4. Struktura szkieletu wolframowego po spiekaniu w 1373 K: a) otrzymanego z mieszanki I, b) otrzymanego z mieszanki II; (przełomy).

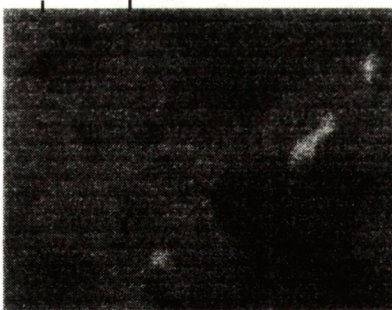
Fig.4. Structure of tungsten skeleton after sintering at 1373 K: a) made of mixture I, b) made of mixture II; (fractures).



Lab1 kV:20 Tilt: 10
10000x 2 μm



AgL kV:20 Tilt: 0
10000x 2 μm



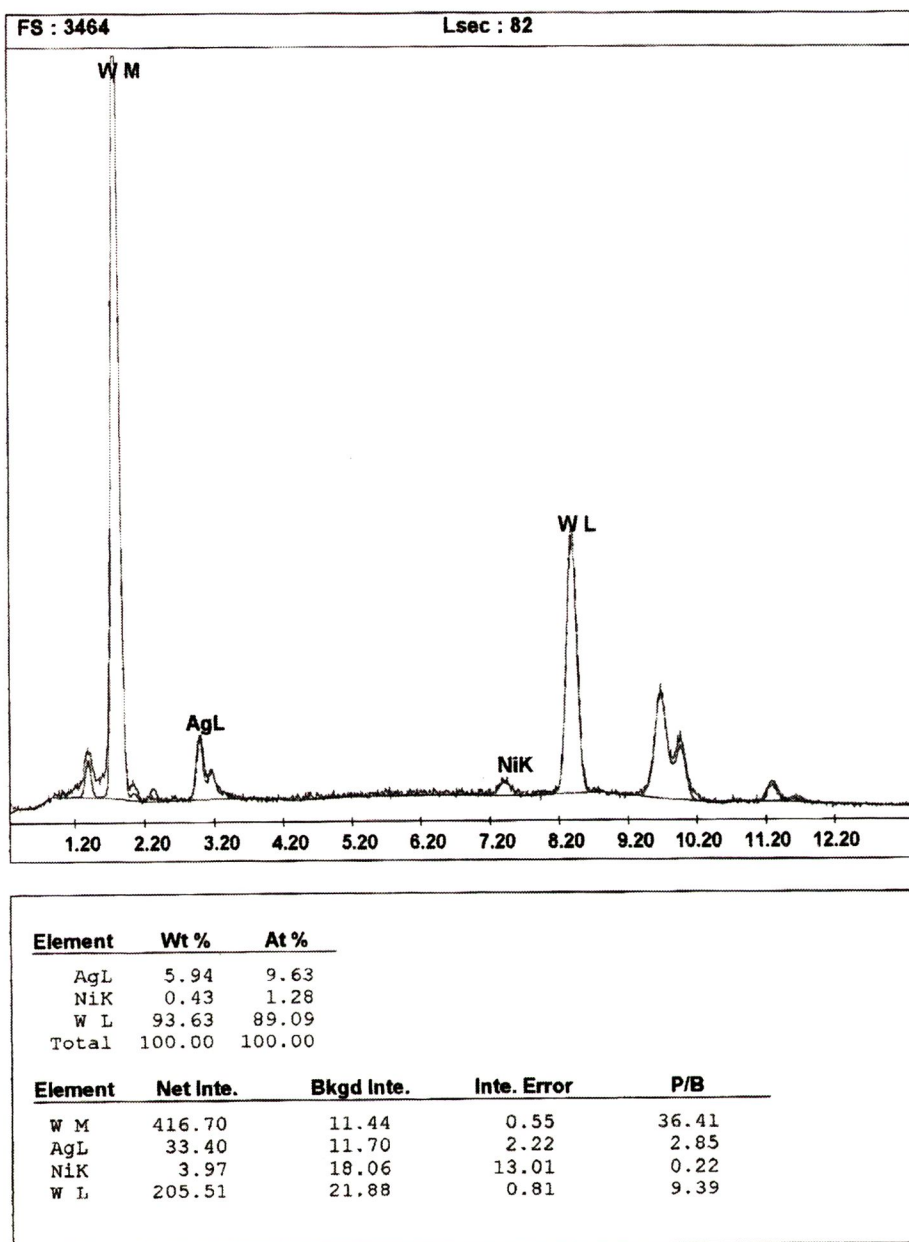
NiK kV:20 Tilt: 0
10000x 2 μm



WM kV:20 Tilt: 0
10000x 2 μm

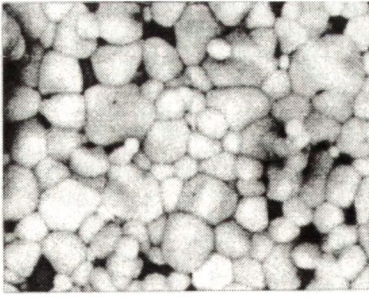
Rys.5. Powierzchniowy rozkład pierwiastków w próbce z mieszanki Ia (przełom).

Fig.5. Distribution maps of elements in the sample made of mixture Ia (fracture).



Rys. 6. Analiza punktowa składu chemicznego w punkcie 1. z Rys.5.

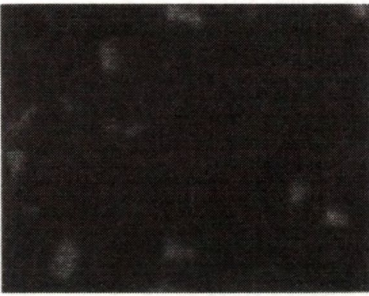
Fig. 6. Local chemical analysis in point 1. of Fig.5th.



Labl kV:20 Tilt: 0
10000x ——— 2 μm



AgL kV:20 Tilt: 0
10000x ——— 2 μm

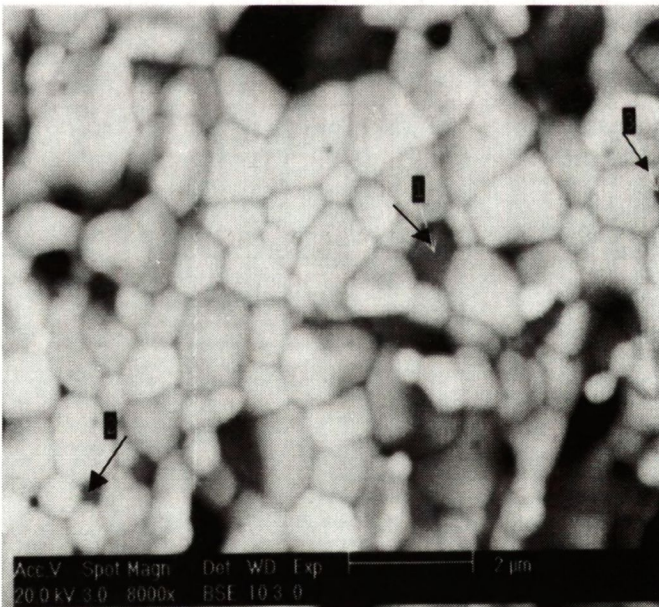


NiK kV:20 Tilt: 0
10000x ——— 2 μm



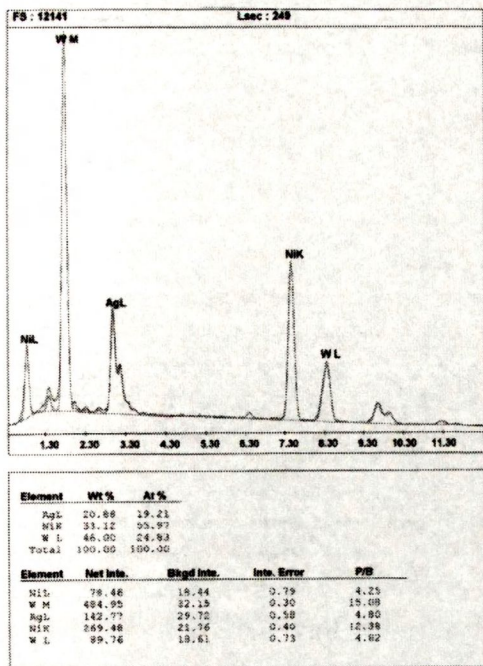
W M kV:20 Tilt: 0
10000x ——— 2 μm

Rys. 7. Powierzchniowy rozkład pierwiastków w próbce z mieszaniny IIa (przełom).
Fig. 7. Distribution maps of elements in the sample made of mixture IIa fracture).

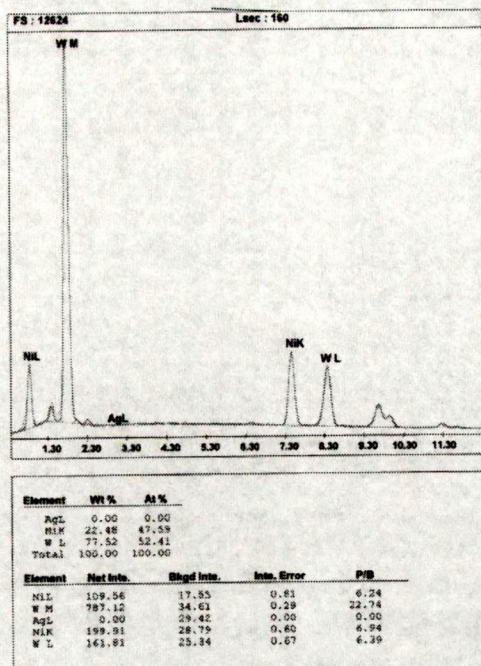


Acc.V Spot Magn Det WD Exp
20.0 kV 3.0 8000x BSE 10.3 0 ——— 2 μm

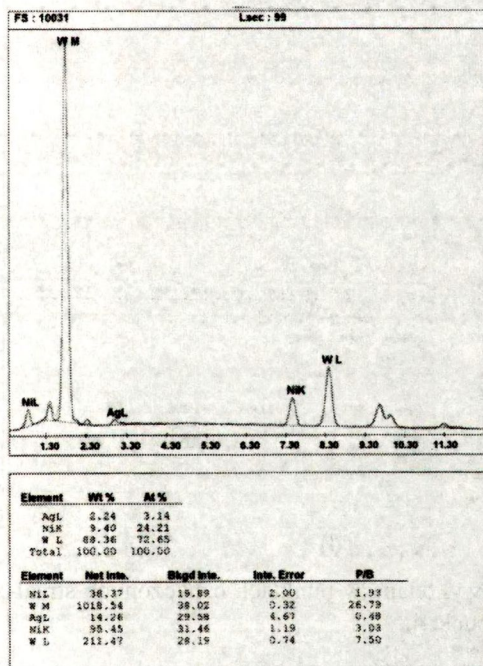
Rys. 8. Mikrostruktura wolframu wtórnego (powstałego po redukcji WO_3).
Fig. 8. Microstructure of secondary tungsten (obtained after reduction WO_3).



a)



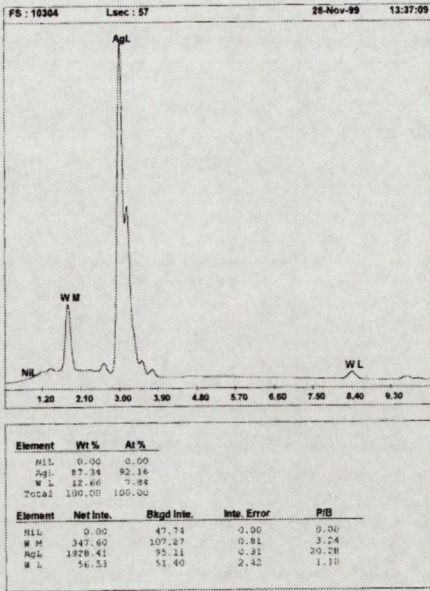
b)



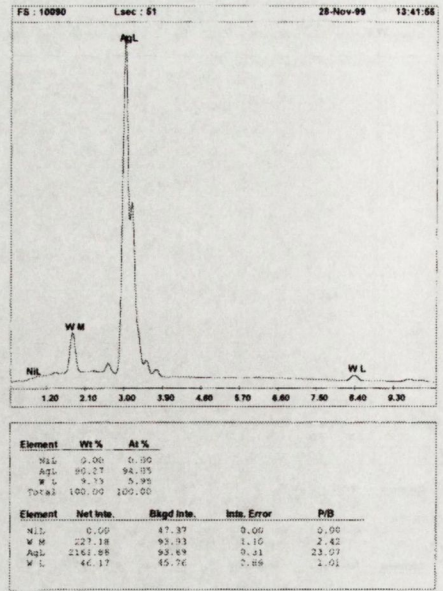
c)

Rys. 9. Analiza punktowa składu chemicznego wykonana w miejscach oznaczonych strzałką na Rys.8.: a) punkt 1, b) punkt 2, c) punkt 3.

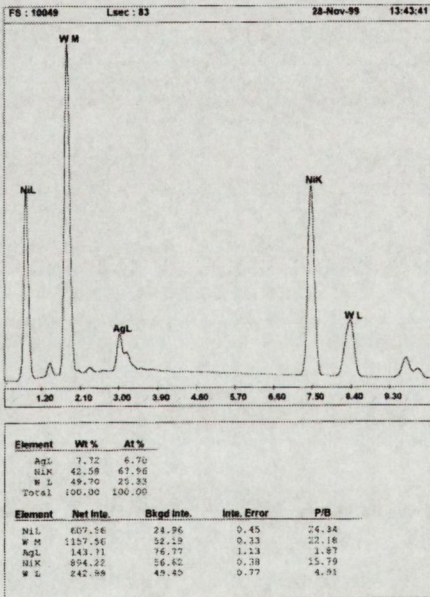
Fig. 9. Local chemical analysis in points of Fig.8th.



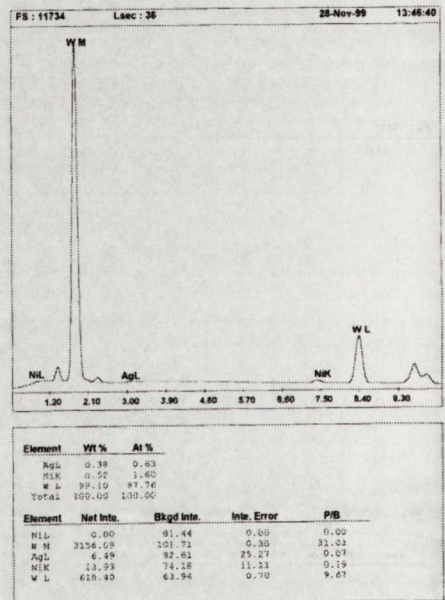
a)



b)



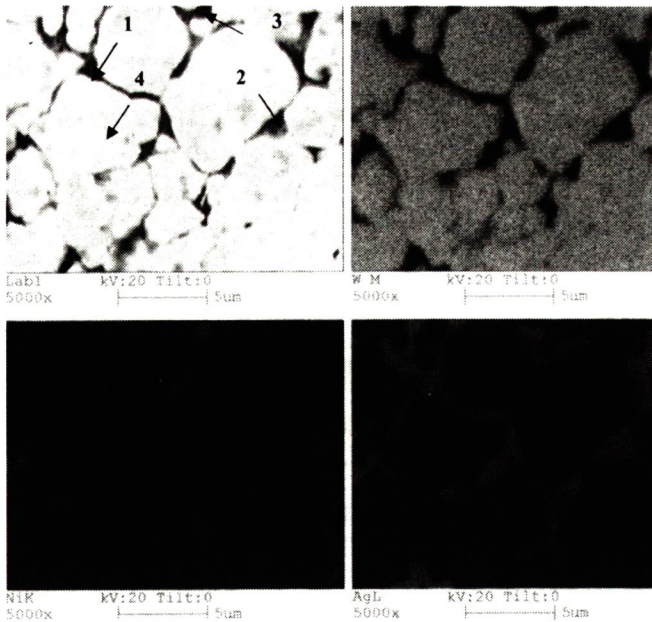
c)



d)

Rys. 10. Analiza punktowa składu chemicznego wykonana w punktach oznaczonych strzałką na Rys.11: a) punkt 1; b) punkt 2; c) punkt 3; d) punkt 4.

Fig. 10. Local chemical analysis in points of Fig.11th.



Rys. 11. Powierzchniowy rozkład pierwiastków w próbce zawierającej 2% wag. Ag (zgląd).
Fig. 11. Distribution maps of elements in sample contains 2% Ag (polished section).

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Na podstawie przytoczonych krzywych spiekania (Rys.2.) można zaobserwować wyraźny wpływ dodatku srebra na gęstość otrzymywanych szkieletów wolframowych. Dodatek srebra w ilości 0,5 % wag. powoduje w obu przypadkach wzrost gęstości po spiekaniu. Charakterystyczne jest, że dla materiałów nie zawierających srebra, dla krótkich czasów spiekania, następuje obniżenie gęstości po spiekaniu w stosunku do gęstości wypraski. Różnica ta jest większa dla mieszaniny zawierającej 35 % WO_3 , co jest związane z większym ubytkiem masy po procesie redukcji trójtlenku wolframu i wzrostem objętości spowodowanym wysokim ciśnieniem pary wodnej powstającej w wyniku reakcji (mieszanina II zawiera 7-krotnie więcej tlenu niż mieszanina I). Dopiero wydłużenie czasu spiekania do 90 minut powoduje, że gęstość spieczonego szkieletu wolframowego jest wyższa niż gęstość wyprasek. Efektu obniżenia gęstości nie obserwuje się po dodaniu do mieszaniny wyjściowej srebra w ilości 0,5 % wag. W obu badanych przypadkach gęstość szkieletu wolframowego po spiekaniu była wyższa niż gęstość wyprasek nawet dla krótkich czasów spiekania.

Analiza krzywej przedstawiającej zależność gęstości szkieletu wolframowego od zawartości srebra (Rys.3.) pozwala stwierdzić, że nawet dodatek Ag w ilości 0,25 %

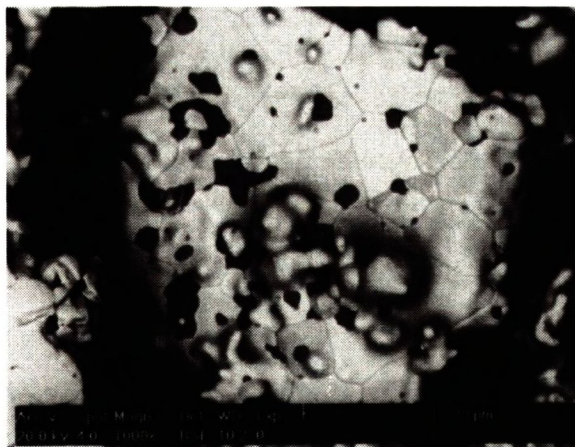
wag. powoduje istotny wzrost gęstości materiału po spiekaniu: z $7,2 \text{ g/cm}^3$ do $8,3 \text{ g/cm}^3$. Dalsze zwiększanie zawartości srebra do 2 % powoduje wolniejszy wzrost gęstości - w badanym przedziale zawartości Ag - do $8,8 \text{ g/cm}^3$.

Należy zwrócić uwagę, że gęstość szkieletu wolframowego przy dodatku srebra 0,25 % i 0,5 % uzyskuje się na tym samym poziomie.

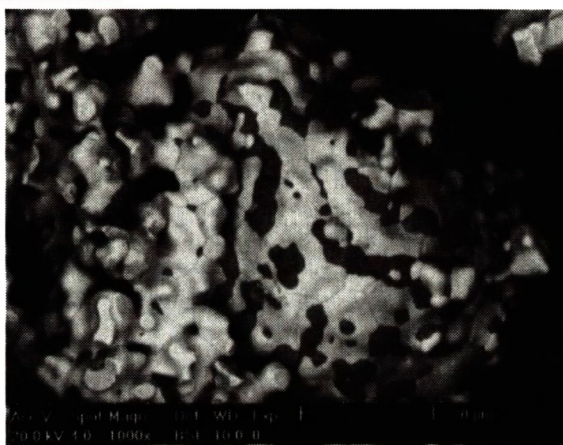
Dla badanych materiałów wykonano dokładne obserwacje struktury zarówno na przełomach, jak i na zglądach metalograficznych. Wykazały one, że w materiałach zawierających 0,5 % wag. srebra gromadzi się ono w postaci niewielkich, pojedynczych skupisk pomiędzy ziarnami wolframu, co powoduje lokalne podwyższenie koncentracji tego pierwiastka. Podobne skupiska tworzy nikiel, przy czym charakterystyczne jest, że pierwiastki te gromadzą się w różnych miejscach (Rys.5.-8.). Skupiska Ag oraz Ni widoczne są na obrazach uzyskanych w wiązce elektronów odbitych w postaci ciemniejszych obszarów (liczby atomowe Ni, Ag, W wynoszą odpowiednio 28, 47, 74). Skupiska srebra i niklu obserwowano najczęściej we wtórnych ziarnach wolframu (powstałych z redukcji WO_3). W przypadku 2 % zawartości srebra powierzchniowy rozkład pierwiastków ujawnia, że srebro otacza ziarna wolframu i gromadzi się w porach między nimi (Rys.11.).

Aktywujący wpływ niklu na spiekanie wolframu tłumaczy się wzajemną rozpuszczalnością pierwiastków, która umożliwia szybszą migrację atomów wolframu [7-9]. O ile w układzie W-Ni mamy do czynienia ze wzajemną rozpuszczalnością pierwiastków, o tyle srebro i wolfram wykazują całkowity brak rozpuszczalności wzajemnej [5]. Przeprowadzone badania pozwalają przypuszczać, że wprowadzenie srebra do wyjściowej mieszaniny proszków przyspiesza proces spiekania szkieletu wolframowego. Wydaje się, że zjawisko to można wyjaśnić spiekaniem z fazą ciekłą.

Powstające z rozkładu Ag_2O srebro "in statu nascendi" osadza się na powierzchni ziaren wolframu, a podczas nagrzewania powyżej 1233 K przechodzi w stan ciekły, zwilżając wolfram. Napięcie powierzchniowe ciekłego srebra powoduje jego spływanie z miejsc wypukłych na wklęsłe, szczególnie o małym promieniu krzywizny, i wpływanie w miejsca styku ziaren wolframu oraz w szczeliny i mikropory wtórnych ziaren wolframu. W tych najwęższych szczelinach pojawia się wysokie ciśnienie kapilarne powodujące zbliżanie się do siebie powierzchni ziaren wolframu, lokalnie na odległości rzędu odległości atomowych, co umożliwia międzyziarnową wymianę atomów wolframu i inicjację spiekania. Z powodu małej ilości Ag zjawisko to jest trudne do zaobserwowania podczas badań mikroskopowych. Lokowanie się fazy ciekłej we wtórnych ziarnach wolframu jest bardzo dobrze widoczne na przykładzie spiekania wolframu w obecności niewielkiej ilości fazy ciekłej Cu-Ni (Rys.12.).



a)



b)

Rys. 12. Mikrostruktura wolframu wtórnego spiekaneego z udziałem niewielkiej ilości fazy ciekłej Cu-Ni.

Fig. 12. Microstructure of secondary tungsten sintered with participation a small amount Cu-Ni liquid phase.

Innym mechanizmem, charakterystycznym dla układów o całkowitym braku rozpuszczalności składników, powodującym przegrupowanie atomów jest lepkościowe płynięcie cieczy. Zagęszczanie w takim układzie zachodzi przez przemieszczanie się cząstek fazy stałej pod wpływem napięcia powierzchniowego cieczy. Ruch ciekłego srebra po powierzchniach ziaren wolframu powoduje również przemieszczanie atomów niklu - "wymiwanie" z jednych miejsc i osadzanie w innych. Uwodniony azotan niklu (II) i produkty jego rozkładu pokrywają dość równomiernie powierzchnię ziaren wolframu, natomiast obserwacje struktury po spiekaniu dowodzą, że nikiel tworzy lokalne skupiska (Rys.5., 7.). Musi zachodzić zatem jego przemieszczanie.

Proces spiekania uzależniony jest także od ruchów atomów na małych odległościach - rzędu odległości atomowej - połączonych z przemieszczaniem materiału. Ten typ ruchów spowodowany jest również procesami zdrowienia i rekrytalizacji, jakim podlega zgnieciony w czasie prasowania wolfram poddany procesowi spiekania [7]. Obecność ciekłego srebra w mikroobszarach międzyziarnowych wspomaga proces migracji atomów wolframu. Zwiększenie ilości wprowadzonego srebra do 2 % wag.

powoduje, że pokrywa ono całkowicie ziarna wolframu i wypełnia małe pory między nimi. Intensyfikacja procesu spiekania z fazą ciekłą jaka zachodzi w tych obszarach znajduje odbicie w wyższej gęstości spieczonego szkieletu wolframowego: dla 0,5 % Ag gęstość wynosiła 8,3 g/cm³, a dla 2 % Ag - 8,8 g/cm³.

Występowanie niklu w postaci lokalnych skupisk, ujawnionych zarówno w materiale zawierającym 0,5 % Ag jak i 2 % Ag dowodzi, że nie zaszło jego całkowite rozpuszczenie w wolframie. Wynika to z faktu, że omawiane procesy spiekania przeprowadzane są poniżej temperatury topnienia niklu, zatem procesy dyfuzji i rozpuszczania w układzie W-Ni przebiegają w stanie stałym.

4. WNIOSKI

1. Wprowadzenie do wyjściowej mieszaniny proszków srebra w ilości 0,25 % wag. powoduje wzrost gęstości szkieletów wolframowych po spiekaniu z 7,2 g/cm³ do 8,3 g/cm³. Dalsze zwiększanie zawartości wprowadzanego srebra do 2 % wag. powoduje niewielki wzrost gęstości - do 8,8 g/cm³.

2. Efektem wprowadzenia do mieszaniny 0,5 % wag. Ag jest wyższa gęstość spieczonych szkieletów wolframowych w stosunku do próbek nie zawierających srebra. Wzrost gęstości po spiekaniu obserwuje się zarówno w próbkach o małej jak i dużej porowatości.

3. W szkieletach wolframowych zawierających srebro nie obserwuje się obniżenia gęstości, nawet dla krótkich czasów spiekania. Oznacza to, że aktywujące działanie srebra zapobiega niekorzystnemu oddziaływaniu wysokiej prężności pary wodnej powstającej w wyniku reakcji redukcji WO₃ wodorem, przez co wpływa stabilizująco na proces spiekania.

4. Obecność niewielkiej ilości fazy ciekłej w procesie spiekania szkieletów wolframowych ma korzystny wpływ na stabilizację tego procesu i zmniejszenie rozrzutu najważniejszych parametrów spieczonego szkieletu: porowatości i wytrzymałości.

5. Zastosowanie srebra jako fazy ciekłej jest optymalnym rozwiązaniem, ponieważ w ten sposób nie wprowadza się obcego materiału, który mógłby zmienić własności łączeniowe kompozytu stykowego W-Ag.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Bziawa K., Senkara J.: Sposób wytwarzania porowatych materiałów metalicznych. Opis patentowy Nr 128096, 1983
- [2] Kaliszuk K., Senkara J. i in.: Opracowanie technologii i uruchomienie seryjnej produkcji nakładek stykowych W-Ag do wyłącznika FB produkcji EMA ELESTER: Sprawozdanie z pracy nb. Warszawa: ITME, 1985

- [3] Kaliszuk K., Frydman K., Wójcik-Grzybek D. i in.: Styki do wyłączników powietrznych LA 630 według ujednoczonego wzoru: Sprawozdanie z pracy nb. Warszawa: ITME, 1996
- [4] Kaliszuk K., Frydman K., Wójcik-Grzybek D.: Uruchomienie produkcji nakładek stykowych z kompozytu W-Ag25 do styków opalnych dla FAE APENA S.A.: Sprawozdanie z pracy nb. Warszawa: ITME, 1997
- [5] Binary alloy phase diagrams: ASM International the Materials Information Society, 1990
- [6] Senkara J.: Sterowanie energią adhezji pomiędzy molibdenem i wolframem a ciekłymi metalami w procesach spajania. Warszawa: WPW 1993
- [7] Rutkowski W.: Projektowanie właściwości wyrobów spiekanych z proszków i włókien. Warszawa: PWN 1977, 158-174
- [8] German R.M.: Phase diagrams in liquid phase sintering treatments. Journal of Materials, August 1986, 26-29
- [9] Nikolić Z.S.: Modeling and simulation of diffusion phenomena during liquid phase sintering. Science of Sintering 28, Spec. Issue, 1996
- [10] Senkara J: Analiza zjawiska wtórnego spiekania kompozytowych materiałów stykowych typu metal-metal w łuku elektrycznym. Materiały Elektroniczne 3, 1987, 7-15

THE INFLUENCE OF PRESENCE A SMALL AMOUNT OF LIQUID SILVER ON ACTIVATED SINTERING OF HIGH POROSITY TUNGSTEN SKELETONS

SUMMARY

The investigation of influence of a small amount of liquid silver on the activated sintering the high porosity tungsten skeleton is presented in this paper. The investigations were made for different contents of silver and different sintering parameters. The structural analysis and the chemical compose of the sintered tungsten skeleton were made. The explanation of influence of silver on activated sintering on the basis of liquid phase sintering phenomena is proposed.