

## Badania nad otrzymaniem porowatego szkieletu wolframowego metodą spiekania aktywowanego

Wielostronne wymagania stawiane przez technikę wykonania nowoczesnych przyrządów rozdzielczych dużych mocy w stosunku do styków elektrycznych mogą być spełnione przez metal wykazujący dobrą przewodność elektryczną i cieplną, dużą twardość i odporność na ścieranie oraz niską skłonność na szczepianie się styków i tworzenie zgaru. Trudno jest znaleźć taki metal, który spełniałby jednocześnie wszystkie wymienione wymagania. Dlatego przy opracowywaniu technologii wytwarzania materiału na styki elektryczne bierze się pod uwagę kilka metali. Często stosuje się materiały o budowie złożonej. Twardy, sztywny szkielet, przenoszący przykładowe obciążenia mechanicznie, wypełniony jest materiałem o gorszych własnościach wytrzymałościowych, lecz za to dobrej przewodności cieplnej i elektrycznej.

Przykładem mogą tu być struktury wolframowe czy molibdenowe nasycone miedzią lub srebrem. Materiały o takiej budowie otrzymuje się metodami metalurgii proszków. Inne metody, ze względu na bardzo duże różnice temperatur topnienia i brak wzajemnej rozpuszczalności w stanie stałym i ciekłym składników, nie wchodzi w rachubę.

Szereg firm zagranicznych, zajmujących się metalami trudno topliwymi bądź też materiałami stykowymi opanowało produkcję pseudostopów W-Cu, W-Ag, Mo-Cu czy Mo-Ag. W prospektach takich firm, jak: Doduco, Heraeus, Metallwerk, Plansee, Kombinat Albert-Funk-Freiberg [3-7] można znaleźć dane dotyczące produkcji materiałów na styki elektryczne. Wszystkie te firmy wykonują na drodze metalurgii proszków styki do przyrządów rozdzielczych dużych mocy poprzez nasycanie szkieletów wykonanych z W, WC, Mo, różnymi materiałami, w zależności od wymaganych końcowych własności mechanicznych i elektrycznych.

W przemyśle elektronicznym materiały te stosowane są często na elektrody do zgrzewarek, np. do zamykania metalowych obudów diod czy tranzystorów. Również w Ośrodku Naukowo-Produkcyjnym Materiałów Półprzewodnikowych przeprowadzone badania potwierdziły, że nasycone styki elektryczne mają lepsze własności niż otrzymane inną metodą, tzn. poprzez prasowanie i spiekanie mieszaniny proszków o końcowym składzie chemicznym.

Procesy spiekania szkieletu wolframowego, jak również impregnacji gotowych szkieletów, zostały dosyć szeroko zbadane i opisane. Nie znaleziono natomiast opracowań na temat aktywowanego spiekania porowatych struktur wolframowych. Za stosowanie tu spiekania aktywowanego pozwoliłoby obniżyć znacznie temperatury spiekania i obniżyłoby koszty produkcji.

Do wytwarzania spiekanych materiałów używa się proszków o czystości 99,9%. W naszych badaniach do otrzymania szkieletu wolframowego użyto następujących proszków: wolframu o średniej wielkości cząstki wg Fishera 5  $\mu\text{m}$ , niklu o średniej wielkości cząstki wg Fishera 8  $\mu\text{m}$ , miedzi - wg Fishera 9  $\mu\text{m}$ .

Stosowano mieszaninę proszków o składzie chemicznym WNiCu37. Dodatek miedzi w ilości 37% wag. w drugim etapie procesu obróbki cieplnej zostanie odparowany. Dzięki temu otrzyma się wyrób o założonej porowatości, z porami otwartymi, których obecność w tej formie jest konieczna ze względu na późniejsze nasycanie. Dodatek niklu w ilości 1% wag. ma na celu aktywowanie procesu spiekania ostatecznego wolframu. Wiadomo, że nikiel rozpuszcza się w miedzi i w procesie spiekania wstępnego pozostaje w roztworze ciekłym, a w związku z tym nie obserwuje się istotnego jego wpływu na proces spiekania. Jednakże w drugim etapie, kiedy miedź zostanie odparowana, aktywujący wpływ niklu jest bardzo wyraźny. Dobór optymalnej zawartości aktywatora był przedmiotem wcześniejszych badań.

W pierwszym etapie prób badano wpływ ciśnienia prasowania na wielkość skurczu i stosunek gęstości spieku  $d_s$  do gęstości teoretycznej  $d_t$ :

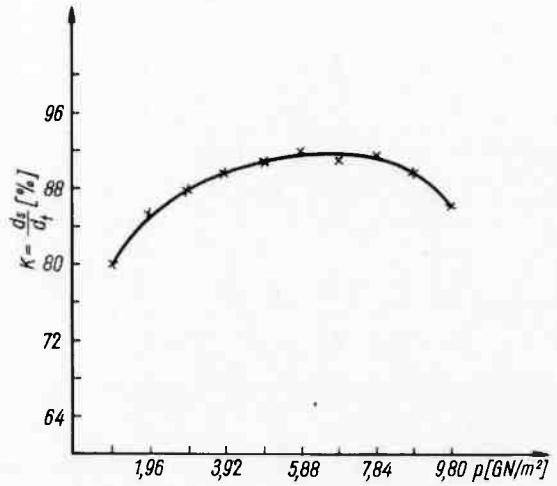
$$K = \frac{d_s}{d_t}$$

W tym celu proszki o założonym składzie chemicznym dokładnie wymieszano i sprasowano na precyzyjnej prasie mechanicznej, przy ciśnieniach od 0,98  $\text{GN/m}^2$  /1  $\text{T/cm}^2$ / do 9,8  $\text{GN/m}^2$  /10  $\text{T/cm}^2$ /. Sprasowane tabletki poddano spiekaniu wstępnemu, trwającemu 1 h w atmosferze czystego i suchego wodoru w temperaturze ok. 1620K, 1770K, 1870K. W czasie tego spiekania następuje redukcja powłok tlenkowych na cząstkach nie tylko na powierzchni kształtek, ale i w całej ich objętości, na skutek łatwej dyfuzji wodoru w spiekany materiał [1]. Jednocześnie świeżo zredukowane powierzchnie cząstek są bardziej "aktywne", ze względu na podwyższoną ruchliwość atomów. Dzięki temu uzyskuje się dobry styk między cząstkami, ułatwione jest tworzenie się trwałych mostków stykowych pomiędzy poszczególnymi cząstkami, co ma niemały wpływ na późniejszą obróbkę cieplną, połączoną z aktywnym działaniem niklu.

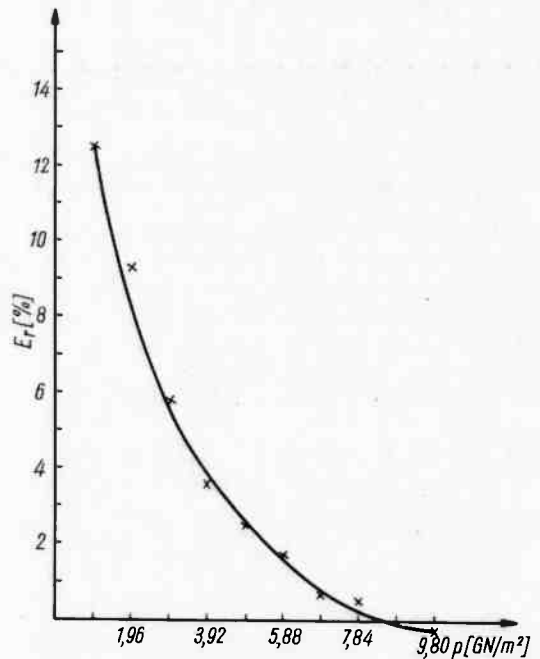
Pomiary skurczu i gęstości kształtek po spiekaniu w temperaturach 1620K i 1770K wykazywały dużą niepowtarzalność wyników. Wskazywałoby to na niekontrolowany przebieg procesu spiekania, wrażliwy na działanie innych ubocznych czynników. Dopiero spiekanie w temperaturze około 1870K pozwala na otrzymanie powtarzalnych wyników pozostających z sobą w pewnej zależności. Wyniki pomiaru stosunku gęstości spieku do gęstości teoretycznej - K oraz wielkości skurczu, w zależności od ciśnienia prasowania, przedstawiono na rys. 1 i 2.

Jak widać z wykresów wpływ ciśnienia prasowania na gęstość i wielkość skurczu promieniowego jest wyraźny. W miarę wzrostu ciśnienia prasowania do około 5,88  $\text{GN/m}^2$  zwiększa się wyraźnie gęstość spieku. W zakresie ciśnień prasowania 5,88 - 7,84  $\text{GN/m}^2$  gęstość spieku praktycznie się nie zmienia. Przy dalszym podwyższaniu ciśnienia prasowania gęstość spieku maleje z powodu "puchnięcia" próbek /rys.1/. Zjawisko to spowodowane jest przekroczeniem granicy plastyczności materiału podczas prasowania proszków. Na rys. 2 widać, że wzrost ciśnienia prasowania od 0,98 - 5,88  $\text{GN/m}^2$  powoduje szybkie zmniejszanie się wartości skurczu promieniowego. Po przekroczeniu ciśnienia prasowania 8,0  $\text{GN/m}^2$ , wartość skurczu obniża

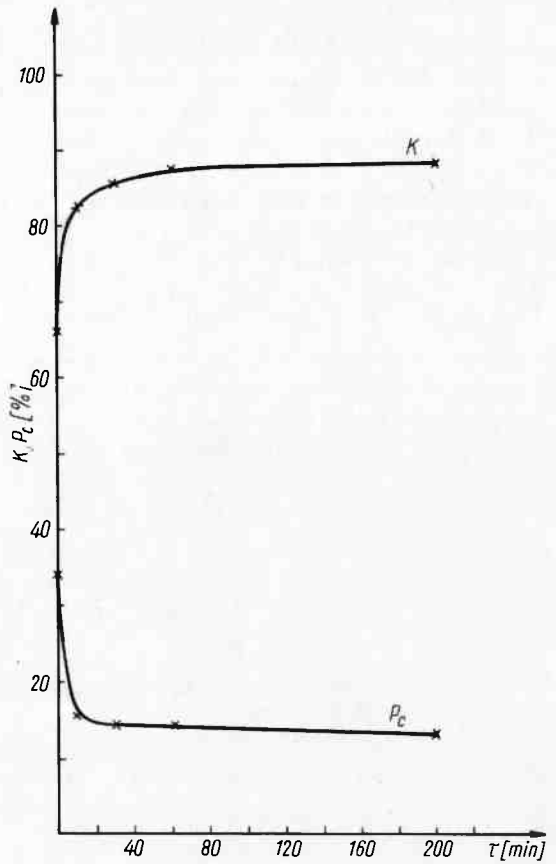
się do zera, a nawet zmienia znak na wartości ujemne /próbki "puchną"/. Efekt ten jest niepożądany i należy unikać go, gdyż prowadzi do wyraźnego obniżenia gęstości spieku /rys. 1/.



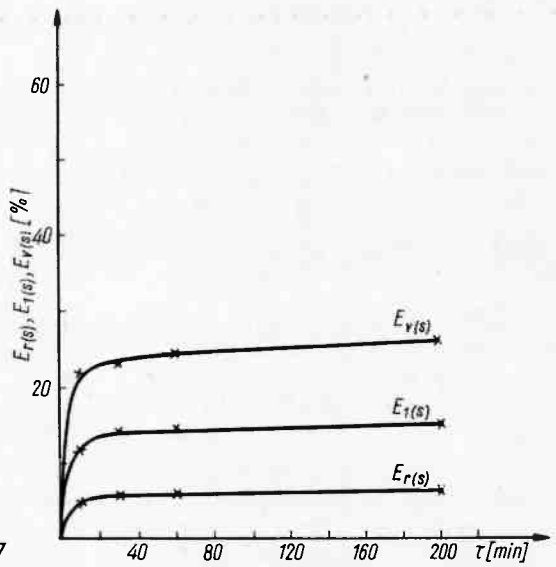
Rys. 1. Wpływ ciśnienia prasowania WN1Cu37 na stosunek K po spiekaniu w temperaturze 1870K w ciągu 1 godz.



Rys. 2. Wpływ ciśnienia prasowania WN1Cu37 na wielkość skurczu promieniowego  $E_r$  po spiekaniu w temperaturze ok. 1870K w ciągu 1 godz.



Rys. 4. Zależność wielkości stosunku  $K$  i porowatości całkowitej od czasu spiekania wstępnego spieku WNiCu37



Rys. 5. Zależność wielkości skurczu promieniowego  $E_r/s$ , osiowego  $E_t/s$  i objętościowego  $E_v/s$  od czasu spiekania wstępnego spieku WNiCu37

W drugim etapie pracy badano wpływ czasu spiekania wstępnego na własności fizykomechaniczne spieku WNi1Cu37. W tym celu wymieszane starannie proszki o powyższym składzie chemicznym sprasowano przy ciśnieniu  $2,94 \text{ GN/m}^2$  i poddano spiekaniu w atmosferze czystego i suchego wodoru w temperaturze około  $1870 \text{ K}$ . Jak już stwierdzono na podstawie wcześniejszych badań najodpowiedniejszą temperaturą spiekania wstępnego jest temperatura około  $1870 \text{ K}$ , kiedy to i miedź i nikiel są w fazie ciekłej. W wyniku podwyższonej ruchliwości atomów obydwu tych pierwiastków następuje dobre wymieszanie ich na drodze dyfuzji objętościowej i po skrzepnięciu w czasie chłodzenia całego materiału, w całej objętości rozłożony jest równomiernie roztwór stały Cu-Ni o stałym w przybliżeniu składzie chemicznym, co ma istotny wpływ na ogólne własności fizykomechaniczne spieku.

Nagrzewanie wyprasek prowadzono z szybkością około  $30^\circ\text{C}/\text{min}$ , a proces spiekania w ustalonej temperaturze prowadzono przez  $10 \text{ min}$ ,  $30 \text{ min}$ ,  $60 \text{ min}$  i  $200 \text{ min}$ . Po spiekaniu wykonano pomiary twardości HB, stosunku gęstości materiału spieczonego wstępnie do gęstości teoretycznej  $K$ , porowatości całkowitej  $P_C$ , wielkości skurczu: osiowego  $E_{l/s}$ , promieniowego  $E_r/s$  i objętościowego  $E_v/s$ . Wyniki, jako średnie arytmetyczne z kilku pomiarów, przedstawiono na rys. 3,4 i 5.

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że twardość spieku WNi1Cu37 początkowo /do czasu  $\tau = 60 \text{ min}$  - rys. 3/ wyraźnie wzrasta. Dłuższy czas spiekania nie powoduje istotnych zmian twardości.

Stosunek  $K$  w pierwszej fazie spiekania szybko wzrasta, natomiast dalsze spiekanie /  $\tau > 60 \text{ min}$ / nie wpływa na zmianę tej wartości. Związana z gęstością porowatość całkowita początkowo szybko maleje i po upływie czasu spiekania wstępnego  $60 \text{ min}$  praktycznie nie ulega zmianie. Wielkość skurczu w procesie spiekania wstępnego jest stosunkowo mała, gdyż nie obserwuje się aktywującego działania niklu, a obecność miedzi hamuje go w istotny sposób.

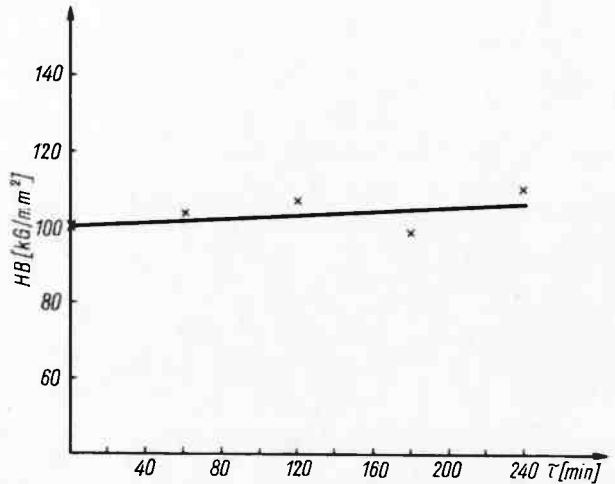
Na podstawie przeprowadzonych prac eksperymentalnych autorzy wybrali, jako najodpowiedniejszy czas spiekania wstępnego wyprasek -  $60 \text{ min}$ , stwierdzając, że założony stały czas spiekania w pierwszym etapie badań okazał się słusznym okresem prowadzenia procesu.

W celu otrzymania szkieletu wolframowego przygotowano spieki w sposób następujący: sprasowano proszek przy ciśnieniu  $2,94 \text{ GN/m}^2$ , a następnie wypraski spiekano wstępnie w temperaturze około  $1870 \text{ K}$  w czasie  $60 \text{ min}$ , w atmosferze czystego i suchego wodoru.

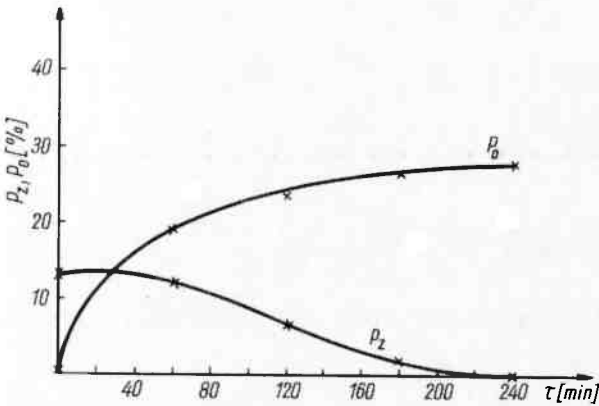
Na tak przygotowanych próbkach prowadzono badania wpływu czasu odparowywania miedzi na własności fizykomechaniczne szkieletu wolframowego i pozostałość miedzi w tym szkielecie.

Spieczony wstępnie materiał poddawano spiekaniu ostatecznemu w piecu próżniowym w temperaturze około  $1520 \text{ K}$ . W temperaturze tej zachodziły dwa podstawowe procesy: proces odparowywania miedzi oraz proces szybkiego zagęszczania wolframu przy aktywującym działaniu niklu. W temperaturze około  $1370 \text{ K}$  stop Cu-Ni topi się, miedź w próżni /ciśnienie około  $0,0867 \text{ N/m}^2$ / odparowuje, a nikiel pozostaje na granicach cząstek wolframu i będąc nośnikiem masy powoduje szybkie spiekanie się poszczególnych cząstek szkieletu. Odparowująca miedź, dzięki dużej prężności par, nie pozwala na zamknięcie porów w czasie szybkiego zagęszczania wolframu. Tworzy się drobna sieć połączonych kanalików, w które w późniejszym etapie nasycania będzie mógł, dzięki siłom kapilarnym, włynąć materiał impregnujący.

Spieczone wstępnie próbki poddano spiekaniu ostatecznemu w różnych czasach: 1 godz, 2 godz, 3 godz i 4 godz. Odpowiednio po tych czasach odparowywania miedzi w próżni wykonano pomiary twardości HB, porowatości otwartej  $P_o$ , porowatości zamkniętej  $P_z$ , wielkości skurczu: osiowego  $\epsilon_l/o/$ , promieniowego  $\epsilon_r/o/$  i objętościowego  $\epsilon_v/o/$ , ubytku masy  $U$  oraz pozostałości miedzi w szkielecie. Wyniki pomiarów przedstawiono na rys. 6, 7, 8 i 9.



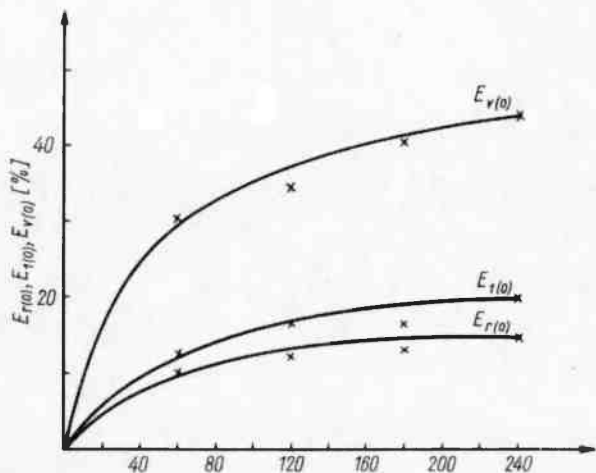
Rys. 6. Zależność twardości od czasu spiekania ostatecznego



Rys. 7. Zależność porowatości zamkniętej  $P_z$  i otwartej  $P_o$  od czasu spiekania ostatecznego

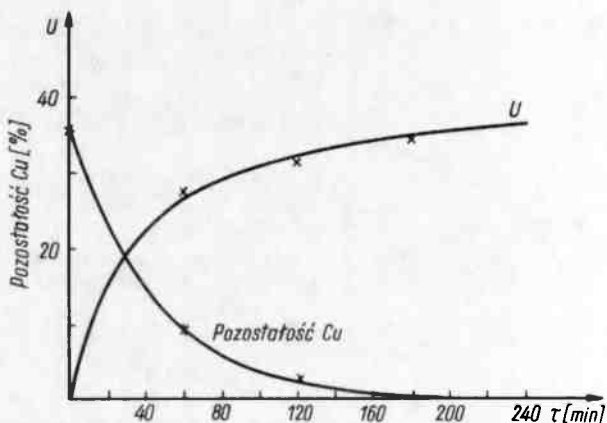
Jak widać na wykresach, ubytek masy w pierwszej godzinie odparowywania miedzi jest znaczny. Równocześnie rozpoczyna się aktywujące działanie niklu, a co za tym idzie, intensywne zagęszczanie wolframu; tworzą się trwałe mostki stykowe pomiędzy poszczególnymi cząstkami metalu podstawowego - wzrasta skurcz materiału /rys. 8/. Po tym okresie odparowywania miedzi mostki te są na tyle trwałe, że dalszy, w miarę upływu czasu, ubytek miedzi /coraz mniejszy/ nie powoduje już tak istotnego zagęszczania się osnowy i pozostają pory otwarte. Czas odparowywania miedzi dłuższy niż trzy godziny praktycznie nie wpływa na ilość miedzi szczątkowej /około 0,2% wag./, która zamknięta przez utworzone wokół mostki wolframu znajduje się w zamkniętych mikroobjętościach i nie ma możliwości wyparowania.

Dzięki zagęszczaniu się materiału maleje ilość ogólna porów, przy czym ilość porów zamkniętych po 3 godz. spiekania ostatecznego wynosi około 2%. Wokół poszczególnych porów zamkniętych mostki stykowe są już tak trwale utworzone, że nawet dłuższe wytrzymywanie materiału w temperaturze około 1520 K, przy obecności niklu, nie powoduje zmniejszenia ich ilości. Natomiast w miarę upływu czasu zwiększa się ilość porów otwartych i po 3 godz. wynosi 28-30% /rys. 7/.



Rys. 8. Zależność wielkości skurczu promieniowego  $E_{r/o}$ / osiowego  $E_{s/o}$ / i objętościowego  $E_{v/o}$ / od czasu spiekania ostatecznego

Rys. 9. Zależność ubytku masy  $U$  i pozostałości  $Cu$  w spieku od czasu spiekania ostatecznego



Twardość materiału bardzo nieznacznie wzrasta w trakcie procesu odparowywania miedzi. W pierwszej fazie stosunkowo duża ilość miedzi i słabe spieczenie materiału wpływają na stosunkowo niską twardość. W okresie późniejszym, co prawda, wzrasta stopień spieczenia wolframu, lecz równolegle odparowywana miedź zwiększa ilość porów otwartych i prowadzi do podwyższenia kruchości szkieletu, a także zwiększonego błęd pomiaru twardości. Określenie twardości szkieletu, przy porowatości rzędu 30%, jest bardzo utrudnione i niedokładne, ponieważ kulka twardościomierza może raz trafić na silny mostek między poszczególnymi cząstkami, a drugi raz trafić

na skupisko ujść kanalików i wtedy wyniki pomiarów twardości będą się bardzo różniły między sobą. Dlatego też podane na wykresie /rys. 6/ twardości materiału należy traktować jako dane orientacyjne, ponieważ ogólnie znane metody pomiaru twardości zakładają ciągłość i jednorodność badanego materiału.

Gęstość materiału spieczonego wstępnie określano metodą hydrostatyczną, zabezpieczając powierzchnię próbki przed nasiąkaniem wodą cienką powłoczką parafiny rozpuszczonej w trójchloroetylenie.

Porowatość zamkniętą w szkielecie wolframowym obliczano przez określenie gęstości pozomej spieku po spiekaniu ostatecznym, przy pomocy wagi hydrostatycznej. Pomiar wykonywano w czystym alkoholu etylowym, przy wypełnionych powyższym alkoholem porach. Porowatość otwartą określano przy pomocy wagi hydrostatycznej, wyliczając ją z różnicy wartości porowatości całkowitej i zamkniętej po odparowaniu miedzi.

Ubytek masy określano przy pomocy wagi analitycznej, ważąc próbki przed odparowaniem i po odparowaniu miedzi.

Pozostałość miedzi po procesie odparowywania określano przy pomocy analizy chemicznej.

## WNIOSKI

W wyniku przeprowadzonych badań opracowano technologię otrzymywania szkieletów wolframowych przeznaczonych do nasycania różnymi materiałami, a przede wszystkim takimi, których nie można dodawać przed procesem spiekania wstępnego w atmosferze wodoru, ze względu na ich własności geterujące, np. Cu-Zr, Cu-Ti.

- Powyższy sposób pozwala otrzymać na drodze metalurgii proszków szkielety wolframowe o założonej z góry porowatości do około 30% przy stosowaniu mieszaniny proszków WNiCu o zawartości miedzi 0-40% wag. Wyższa zawartość miedzi w wyprase nie gwarantuje otrzymania jednorodnej porowatości w strukturze końcowej, jak również stwarza niebezpieczeństwo przekroczenia dolnej granicy wytrzymałości mostka wolframowego i spowodowanie rozpadnięcia się całego szkieletu.

- Stosowanie różnych ciśnień prasowania proszku pozwoliło stwierdzić, że zagęszczanie mechaniczne cząstek metalu, przy ciśnieniu przewyższającym  $8,0 \text{ GN/m}^2$ , powoduje powstawanie zjawiska "puchnięcia" spieków, a co za tym idzie, zmniejszenia gęstości.

- Najkorzystniejszym czasem spiekania wstępного wyprasek z WNiCu w atmosferze czystego i suchego wodoru jest 60 min i temperatura około 1870 K.

- Najkorzystniejszym czasem odparowywania miedzi ze spieku WNiCu w piecu próżniowym jest czas 3 godz. i temperatura około 1520 K.

- Zastosowanie miedzi jako regulatora spiekania, pozwalającego na uzyskanie założonej struktury szkieletu, dało rezultaty pozytywne.

- Zastosowane w praktyce otrzymane szkielety wolframowe do nasycania różnymi materiałami wykazały w pełni swoją przydatność.



## Literatura

1. Rutkowski W.: Metalurgia proszków w nowoczesnej technice, Śląsk, Katowice. 1963.
  2. Stolarz S.: Materiały na styki elektryczne, WNT, Warszawa 1968.
  3. Katalog: Heraeus - Elektrische Kontakte.
  4. Katalog: Metallwerk Plansee.
  5. Prospekt: DODUCO - Cuwodor, Siwodur.
  6. Produktions-programm: Kombinat "Albert-Funk" - Freiberg.
  7. Prospekt: DODUCO - Elektrodenwerkstoffe für Widerstandsschweißungen und für die Funkenerosion.
  8. Гегузин И.: Физика спекания, Наука, Москва, 1967.
  9. Раничкина В.В.: О активированном спекании вольфрама с малыми добавками никеля, Порошковая металлургия, 2, 1967. /1-5/
  10. Uskokovic D., Mitkow M., Živanovic B., Ristic M.M.: Sintering of real nickel powders, III Konferencja Metalurgii Proszków, Mat. Konf., Część I, Zakopane 1971, s. 175-194.
- II. Гегузин Н., Кибеш В.И., Макаровски Х.А.: Исследование диффузии никеля на поверхности ПЮ монокристалла вольфрама методом переноса массы. Физика металлов и металловедение 33, 800-807, 1972.