

Badanie wpływu wielkości cząstek proszków na proces spiekania Mo i MoNi^{0,4}

WSTĘP

Na całym świecie dużo uwagi poświęca się obecnie badaniom wpływu niewielkich domieszek metalicznych na zmianę własności fizycznych spieków. Ten rodzaj aktywowania procesu spiekania stosuje się najczęściej przy otrzymywaniu wyrobów z materiałów trudnotopliwych /W, Mo/.

Jednym z pierwszych, który odkrył, że małe dodatki niklu obniżają temperaturę spiekania proszku wolframu, był J. Vacek [1]. Zjawisko to tłumaczył tworzeniem się wakansów podczas dyfuzji niklu do wolframu.

Szczegółowe badania nad zagęszczaniem wolframu z dodatkiem pierwiastków VIII grupy układu okresowego: Pd, Ni, Rh, Pt, Rn w temperaturze 1100°C przez 30 min i 16 h prowadził J. H. Brophy ze współpracownikami [2], [3]. Największy wpływ na spiekanie zaobserwowali w przypadku palladu, o następnie niklu itd. Na podstawie badań nad spiekaniem układu W-Ni autorzy zaproponowali następujące tłumaczenie tego zjawiska: Nikiel, /słabo rozpuszczający się w wolframie/ jest nośnikiem masy, dzięki czemu atomy wolframu mogą się szybko poruszać. Z pomiarów ilości niklu wymaganego do pełnego "pobudzenia" procesu spiekania, J. H. Brophy wywnioskował, że jednoatomowa warstwa niklu, równomiernie rozprowadzona po całej powierzchni cząstek wolframu, działa jako nośnik masy. Zaprogramowany mechanizm zagęszczania podobny jest do spiekania z udziałem fazy ciekłej z ciekłą warstewką ciekłego niklu spełniającego rolę elementu zwilżającego.

Zupełnie inny model zasugerował w swej pracy zespół I. Totha [4]. Przedstawił on teorię, że szybki rozrost szyjki, jaki ma miejsce pomiędzy cząstkami wolframu, jest spowodowany zwiększoną dyfuzją powierzchniową wolframu w warstwę powierzchniową bogatą w nikiel. W badaniach swoich nasycali wypraski wolframowe roztworem soli niklowych o znanym stężeniu. Uzyskali wyniki zgodne z pracą J. H. Brophy'ego [2], nie zaakceptowali jednak proponowanego przez niego modelu przenoszenia masy wolframu przez warstwę niklu.

W. Paniczkina w swojej pracy opisała badania nad spiekaniem wolframu z azotanem niklu [5]. Stwierdziła, że nie każda cząstka wolframu musi być pokryta warstwą azotanu niklu przed rozpoczęciem procesu spiekania, gdyż efekt ten osiąga się w czasie spiekania. Powstała na granicach ziaren nową fazę analizowała za pomocą mikroskopy elektronowej i stwierdziła, że jest to nasycony roztwór stały wolframu

w niklu. Nie zauważyła natomiast obecności tego ostatniego w ziarnach wolframu. Autorka przypuszczała, że w czasie spiekania przeważa dyfuzja objętościowa wolframu w nikiel.

Natomiast S. Jurca i inni badali spieki wolframu z niklem również za pomocą mikroanalizatora rentgenowskiego i z przebadanych 35 granic ziarnowych tylko na jednej wykryli istnienie fazy niklowej. Przypuszczali, że obserwowane wydzielienia albo nie są fazą bogatą w nikiel, albo są zbyt drobne, aby je można było zaobserwować [6].

Zespół S. Yläsaariego przeprowadził podobne badania i stwierdził, że cały nikiel, wprowadzony do wolframu, po przeprowadzonym procesie spiekania był usytuowany na granicach ziaren. Zawartość wolframu w niklu wynosiła 30% wag. [7].

G. Gessinger ze współpracownikami [8], w celu prześledzenia procesów dyfuzji powierzchniowej, naporowywali na wolfram warstewkę niklu o grubości $X=200 \text{ \AA}$ i wyżarzali w atmosferze wodoru. Zauważyli, że początkowo jednorodna i ciągła warstewka niklu po nagraniu do temperatury 1100°C uległa zniszczeniu, tworząc oddzielne wysepki. Badanie tych wysepek za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego pozwoliło im stwierdzić, że nikiel źle zwilża powierzchnię wolframu, a wartość skrajnego kąta zwilżania wynosi 35° . Stwierdzenie to jest sprzeczne z wynikami licznych badań, które wskazują na dobrą zwilżalność wolframu przez nikiel [4], [5], [7].

W innej pracy G. Gessinger i H. Fischmeister szeroko omówili problemy związane z aktywowaniem procesu spiekania wolframu niklem [9]. Na podstawie dużej ilości badań, które częściowo pokryły się z badaniami przedstawianymi we wcześniejszej pracy [8], wysunęli następujące wnioski:

- a/ nikiel nie potęguje ani nie "pobudza" samodyfuzji powierzchniowej wolframu,
- b/ nikiel źle zwilża wolfram /przy temperaturze 1200°C kąt zwilżania wynosi 35° /. Z tego powodu prawidłowe zwilżanie jest ograniczone do miejsc odpowiednich pod względem geometrycznym, a zwłaszcza do granic międzykrystalicznych,
- c/ równomierne rozprowadzenie niklu po całej powierzchni wolframu można otrzymać jedynie po uprzednim jego naporowaniu na wolfram,
- d/ nikiel koncentruje się w porach szkieletu wolframowego oraz w formie niklowych wysepek.

Jednakże w obydwu przytoczonych pracach autorzy nie wyjaśnili ostatecznie przyczyn zmiany jakości pokrycia wolframu niklem w zakresie temperatur $1100^\circ\text{C}-1200^\circ\text{C}$. W temperaturach tych nikiel znajduje się w postaci fazy stałej i nie można mówić o zmianie zwilżalności nim wolframu w klasycznym rozumieniu tego określenia. Być może o wartości kąta zwilżania w tej temperaturze decyduje dyfuzja powierzchniowa niklu i energia granic ziaren drobnoziarnistego wolframu. Powyższe opracowania nie wyjaśniają tych wątpliwości w sposób jednoznaczny.

Znacznie mniej jest prac poświęconych badaniu procesów spiekania aktywowanego molibdenu i również one są pełne sprzeczności, podobnie jak w przypadku wolframu.

W. W. Suchożak i inni porównują spiekalność dwóch różnych proszków molibdenu: standardowego o wielkości ziarna $10-14 \mu\text{m}$ i drobnoziarnistego o wielkości ziarna $1-2 \mu\text{m}$ [10].

Stwierdzili oni, że dla proszku drobnoziarnistego istnieje graniczna prasowalność. Otrzymanie wyprasek o gęstości poniżej 68% gęstości teoretycznej okazało się niemożliwe bez prasowania proszku bez zastosowania środków ułatwiających poślizg cząstek. Po przeprowadzonym procesie spiekania molibden miał gęstość około 94% gęstości teoretycznej.

W. W. Paniczkina i inni porównywali spiekalność proszku molibdenu z dodatkiem 0,5% Ni z aktywnym /duża dyspersyjność i utlenienie/ proszkiem molibdenu [11]. Część próbek spiekali w atmosferze wodoru w temperaturze 1200°C, część w próżni w temperaturze 1300 i 1400°C, a następnie w atmosferze wodoru w 1200°C. Okazało się, że próbki spiekane w próżni miały znacznie mniejszą gęstość od spiekanych w atmosferze wodoru, pomimo wyższej temperatury spiekania. Dopiero dodatkowe spiekanie w atmosferze wodoru pozwoliło otrzymać gęstość zbliżoną do tej, którą się uzyskuje po spiekaniu tylko w atmosferze wodoru.

J. Smith [12] spiekał proszek molibdenu o wielkości cząstek 2 μm i 6 μm z dodatkiem azotanu niklu. Najwyższą gęstość /92% gęstości teoretycznej/ osiągnął po spiekaniu proszku molibdenu o wielkości cząstek 2 μm z dodatkiem 0,75% wag. Ni. Mechanizm aktywowania procesu spiekania molibdenu autor wyjaśnił na gruncie dyfuzji molibdenu przez warstwę powierzchniową niklu. Proces ten jest około dwa razy większy niż samodyfuzja molibdenu.

I. CEL I ZAKRES PRACY

Na podstawie przytoczonej w skrócie literatury, dotyczącej aktywowania procesu spiekania za pomocą domieszek metalicznych, można stwierdzić, że wśród autorów brak jest jednomyślności co do teorii mechanizmu aktywowania procesu spiekania. Również zależność gęstości spieku od wielkości cząstki proszku wyjściowego nie jest szerzej omówiona i jednoznacznie zinterpretowana.

Celem niniejszej pracy jest wypełnienie tej luki i zbadania wpływu wielkości cząstki proszku molibdenu i proszku niklu na gęstość spieku i wielkość skurczu objętościowego podczas procesu spiekania. Przeprowadzono obserwacje współoddziaływania metalu podstawowego - molibdenu - z aktywatorem w czasie procesu spiekania w różnych temperaturach.

W celu zaktywowania procesu spiekania molibdenu, do proszku molibdenu dodawano proszek niklu. Zastosowano proszek niklu o dwóch różnych frakcjach oraz proszek molibdenu o trzech frakcjach. Należy jednak zaznaczyć, że autor pracy omawiając różne frakcje proszków miał na myśli wielkość cząstki proszku wyjściowego przed przystąpieniem do jego mieszania i prasowania. Uwaga ta jest o tyle celowa, że, jak wykazały wcześniejsze badania [13], nie należy utożsamiać określeń ziarno i cząstka. Niestusznym jest podawanie zależności własności fizyko mechanicznych spieków od wielkości ziarna wyjściowego bez uwzględnienia zmian struktury cząstki, ponieważ w czasie mieszania i prasowania następuje deagregacja obiektów wieloziernowych. Zwłaszcza w przypadku proszków otrzymywanych przez redukcję ich tlenków, a takim jest proszek molibdenu, mamy do czynienia z cząstkami wieloziernowymi. Podając parametry takiego proszku wyjściowego należy pamiętać, że są to własności przed wszelkimi operacjami, jak na przykład prasowanie. Zjawisko rozpadu cząstek wieloziernowych w procesie prasowania zostało jednoznacznie stwierdzone [13], jednakże wpływ wielkości cząstki wyjściowej na proces spiekania jest wyraźny, co zostanie wykazane w dalszej części niniejszej pracy.

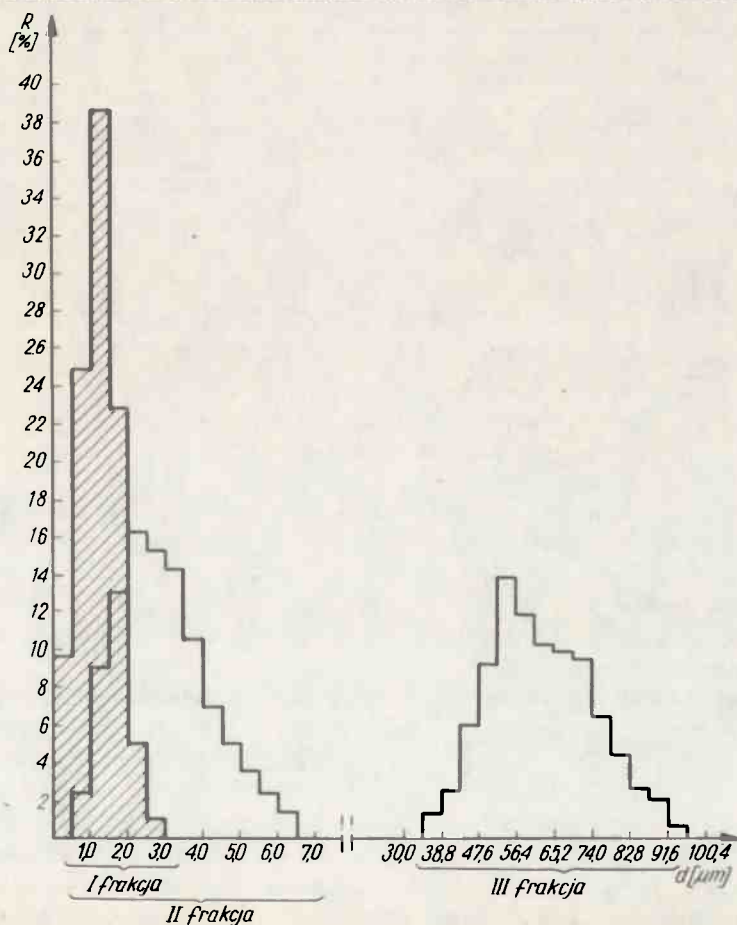
2. WYNIKI BADAŃ

2.1. Badanie materiałów wyjściowych

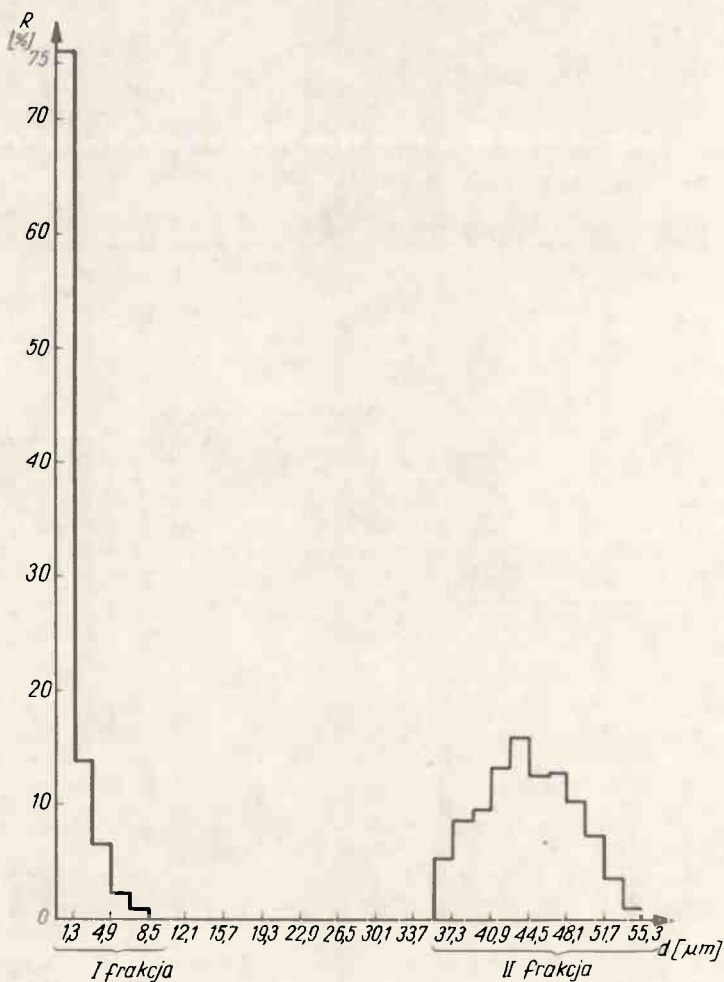
Do badań użyto proszków molibdenu i niklu. Niektóre ich parametry podano w tabelicy, a na rys. 1 i 2 przedstawiono procentowy udział ilości cząstek w poszczególnych przedziałach wielkości średnic mierzonych liniowo.

Charakterystyka proszków wyjściowych molibdenu i niklu

Rodzaj proszku	Średnia wielkość cząstki (μm)	Gęstość nasypowa (G/cm^3)	Powierzchnia właściwa (m^2/g)
Mo (I frakcja)	1,24	1,60	0,340
Mo (II frakcja)	3,21	1,94	0,361
Mo (III frakcja)	61,92	3,87	0,086
Ni (I frakcja)	1,32	1,23	0,412
Ni (II frakcja)	45,10	4,02	0,103



Rys. 1. Rozkład wielkości cząstek proszku molibdenu

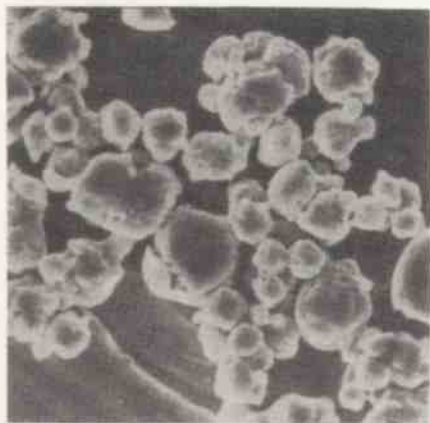


Rys. 2. Rozkład wielkości cząstek proszku niklu

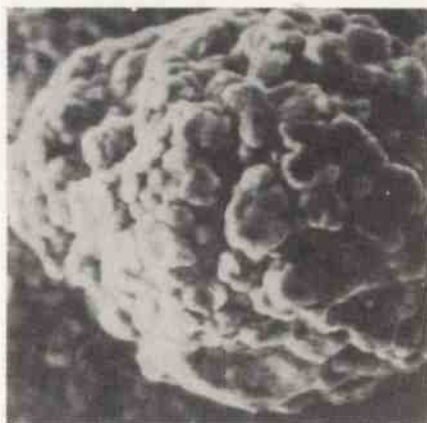
Rozkład wielkości cząstek oraz ich średnią wielkość określano za pomocą telewizyjnego analizatora obrazu typu Quantimet 720, gęstość nasypową – za pomocą wolumetru Scotta zgodnie z Polską Normą [16], powierzchnię właściwą proszków – metodą adsorpcji kryptonu według BET.

Kształt i strukturę cząstek badano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego typu JSM-2.

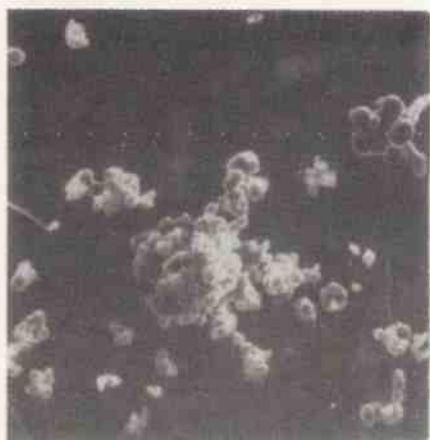
W celu umożliwienia wzajemnego porównania wielkości cząstek poszczególnych proszków, przyjęto jednakowe powiększenie 1200x. Wyniki obserwacji przedstawiono na rys. 3-7. Na rysunkach tych widać różnicę między wielkością i strukturą proszków z różnych frakcji. Obserwując strukturę proszku niklu /II frakcja - rys. 4/ można zobaczyć, że pojedyncza cząstka składa się z wielu ziaren. Proszek niklu /I frakcja - - rys. 3/ składa się z cząstek, których struktura jest zbliżona do ziaren podstawowych. Na podstawie badań mikroskopowych można w dużym przybliżeniu stwierdzić, że wielkość ziarna podstawowego niklu w obydwu frakcjach jest zbliżona. Struktura proszków



Rys. 3. Obraz proszku niklu /I frakcja/ /pow. 1200x/



Rys. 4. Obraz proszku niklu /II frakcja/ /pow. 1200x/



Rys. 5. Obraz proszku molibdenu /I frakcja/ /pow. 1200x/



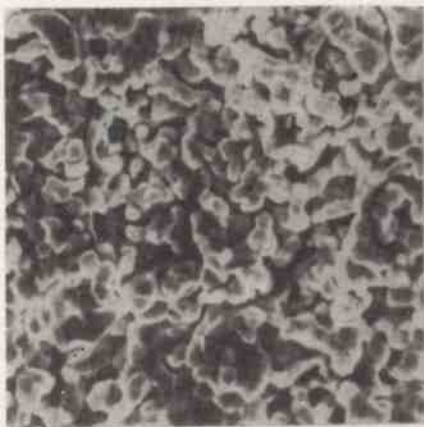
Rys. 6. Obraz proszku molibdenu /II frakcja/ /pow. 1200x/



Rys. 7. Obraz proszku molibdenu /III frakcja/ /pow. 1200x/



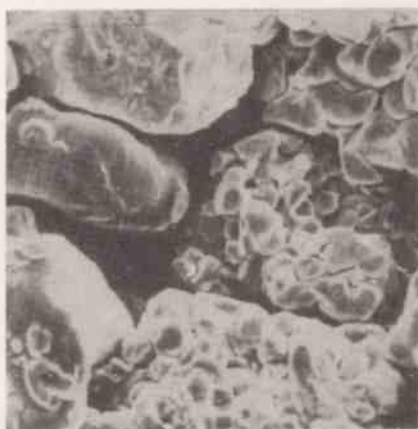
Rys. 11. Obraz przetomu molibdenu /I frakcja/ spiekane go przez 3 h w temperaturze 1000°C /pow. 600x/



Rys. 12. Obraz przełomu molibdenu /I frakcja/ spiekanego przez 3 h w temperaturze 1300°C /pow. 600x/



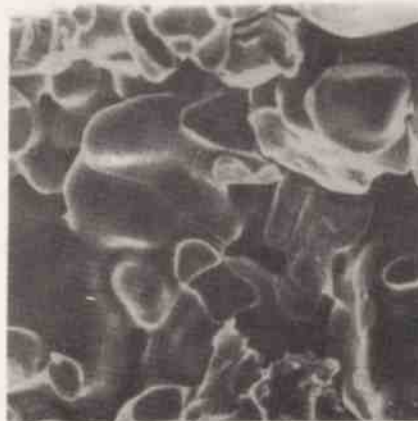
Rys. 13. Obraz przełomu molibdenu /I frakcja/ spiekanego przez 3h w temperaturze 1900°C /pow. 600x/



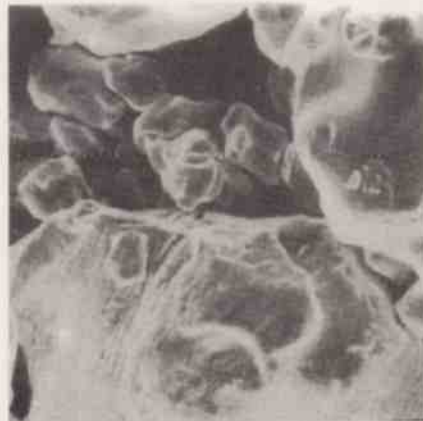
Rys. 14. Obraz przełomu molibdenu /III frakcja/ spiekanego przez 3 h w temperaturze 1000°C /pow. 600x/



Rys. 15. Obraz przełomu molibdenu /III frakcja/ spiekanego przez 3 h w temperaturze 1400°C /pow. 600x/



Rys. 16. Obraz przełomu molibdenu /III frakcja/ spiekanego przez 3 h w temperaturze 1900°C /pow. 600x/



Rys. 17. Obraz przełomu molibdenu /III frakcja/ spiekanego przez 6 h w temperaturze 1000°C /pow. 600x/

molibdenu /rys. 5-7/ zbliżona jest do cząstek jednoziarnowych i różnica pomiędzy frakcjami polega na różnej wielkości cząstek.

2.2. Badanie spieków

Opierając się na danych wynikających z literatury i badaniach własnych [14], [15] zdecydowano się na dodawanie do proszku molibdenu o trzech frakcjach ziarnistości, proszku niklu o dwóch frakcjach w ilości 0,4% at. Inne warunki otrzymywania spieków, jak np. temperaturę i czas spiekania, atmosferę, szybkość podwyższania temperatury wytypowano również na podstawie wcześniej przeprowadzonych badań [14], [15].

Po dokładnym wymieszaniu: proszków wyprasowano tabletki o wymiarach 15x8 mm w ten sposób, aby stopień ich zagęszczenia wynosił $60 \pm 0,4\%$ gęstości teoretycznej. Uzyskanie z proszku molibdenu o dużej wielkości cząstek /III frakcja/ tabletek o mniejszej gęstości było związane z dużymi trudnościami, ponieważ przy zagęszczaniu nie stosowano żadnych środków ułatwiających poślizg ziarn.

Otrzymane wypraski poddano procesowi spiekania w atmosferze czystego /zawartość tlenu 1-2 ppm/ i suchego /punkt rosy $-55 \pm -60^\circ\text{C}$ / wodoru przez 3 godziny, w zakresie temperatur $1000^\circ\text{C} \div 1900^\circ\text{C}$ stosując stałą szybkość nagrzewania $25^\circ/\text{min}$.

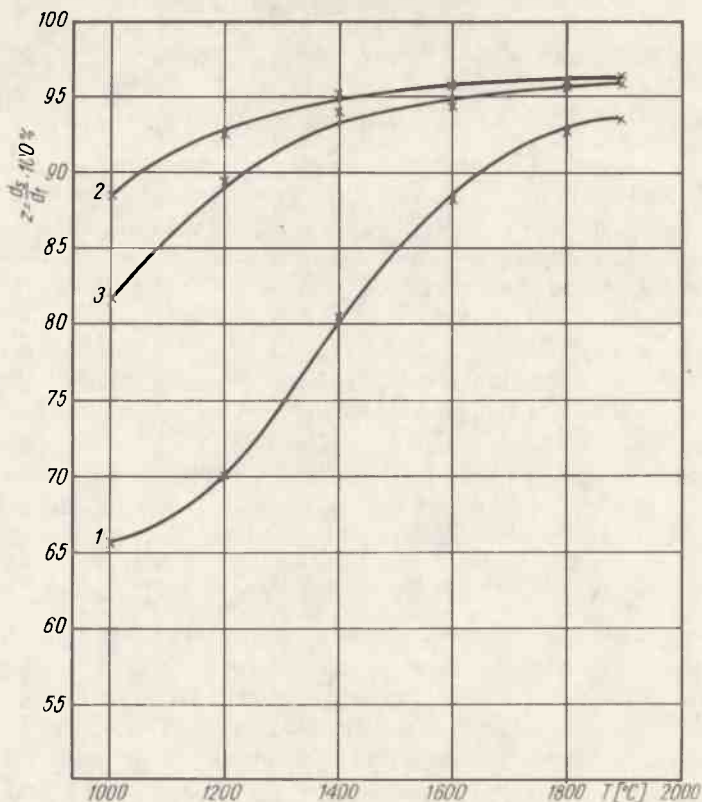
Wykresy zależności stopnia zagęszczenia molibdenu $Z = \frac{d_s}{d_t}$ / d_s - gęstość spieku,

d_t - gęstość teoretyczna spieku/ od temperatury i ziarnistości ilustrują rysunki 8-10. Przedstawiono na nich wpływ niklu dodawanego w dwóch frakcjach ziarnistości. We wszystkich przypadkach nikiel drobnocząstkowy intensywniej przyspieszał proces spiekania molibdenu niż grubocząstkowy. Bardzo wyraźna jest również różnica w spiekalności molibdenu w poszczególnych frakcjach. O ile czysty molibden I i II frakcji /rys. 8 i 9/ zagęszcza się intensywnie w miarę wzrostu temperatury, o tyle czysty molibden III frakcji /rys. 10/ niewiele zwiększa swoją gęstość wraz ze wzrostem temperatury. Dodatek 0,4% at. niklu również nie powoduje istotnego przyspieszenia procesu spiekania molibdenu grubocząstkowego. W tym przypadku różnica gęstości próbek spiekanych w temperaturze 1000 i 1900°C wynosi ok. 3% gęstości teoretycznej /rys.10/. Należy również zauważyć, że stopień zagęszczenia "Z" tabletek spiekanych przez 3 godziny w temperaturze 1000°C praktycznie nie różni się od gęstości wypraski i wynosi około 60% gęstości teoretycznej.

W przypadku grubocząstkowego proszku molibdenu próbki poddano powtórnemu spiekaniu w tych samych temperaturach przez dalsze 3 godziny. Łączny ich czas spiekania wynosił 6 godzin. Określono stopień zagęszczenia spieków po dodatkowym spiekaniu. Gęstość materiału spiekanego w temperaturze 1000°C zwiększyła się o ok. 0,5%, a spiekanego w temperaturze 1900°C - o ok. 1%. Tak więc przedłużenie czasu spiekania niewiele wpływa na zwiększenie stopnia zagęszczenia spieków.

Ogólnie można stwierdzić, że im drobniejszy jest proszek molibdenu, tym lepsza jest jego spiekalność, zarówno w przypadku czystego proszku, jak i domieszkowanego niklem.

Wielkość cząstek aktywatora /niklu/ wpływa również na proces zagęszczania molibdenu. Stwierdzono, że im jest drobniejszy proszek niklu, tym większy jest jego wpływ na zagęszczanie molibdenu. Największą gęstość otrzymano dodając drobny proszek niklu /I frakcja/. Największa różnica gęstości spieków, w zależności od ziarnistości aktywatora, zaznacza się po spiekaniu w zakresie temperatur od 1000 do ok. 1400°C . W momencie przejścia w przedział temperatur powyżej temperatury topnienia niklu / 1452°C /, wpływ wielkości cząstek maleje.



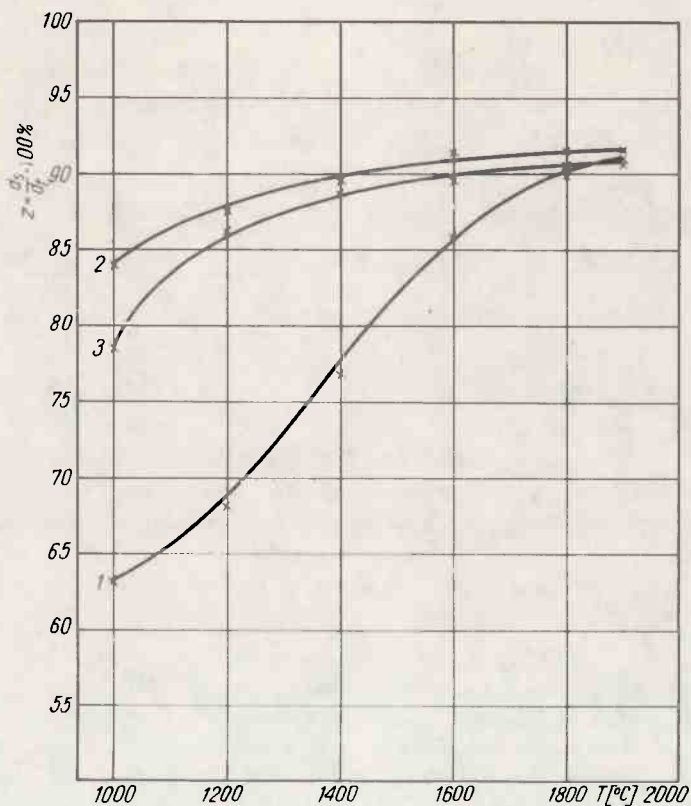
Rys. 8. Zależność stopnia zagęszczenia (Z) od temperatury spiekania i wielkości cząstek proszków wyjściowych:
 1 - Mo (I frakcja), 2 - MoNi^{0,4} (Mo - I frakcja, Ni - II frakcja), 3 - MoNi^{0,4}
 (Mo - I frakcja, Ni - II frakcja)

Równoległe z określaniem stopnia zagęszczenia materiału powstałego w wyniku procesu spiekania prowadzono obliczenia wielkości skurczu objętościowego. Stwierdzono, że charakter przebiegu krzywych zależności wielkości skurczu objętościowego od temperatury spiekania i ziarnistości proszku jest taki sam jak w przypadku zależności stopnia zagęszczenia od tych parametrów.

Obserwacje struktury spieków, prowadzone za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego na przełomach próbek, potwierdziły wcześniejsze badania stopnia zagęszczenia materiału. Na rysunkach 11, 12 i 13 przedstawiono obrazy przełomu czystego drobnocząstkowego molibdenu /I frakcja/ spiekanego przez 3 godziny w temperaturach 1000, 1400 i 1900°C.

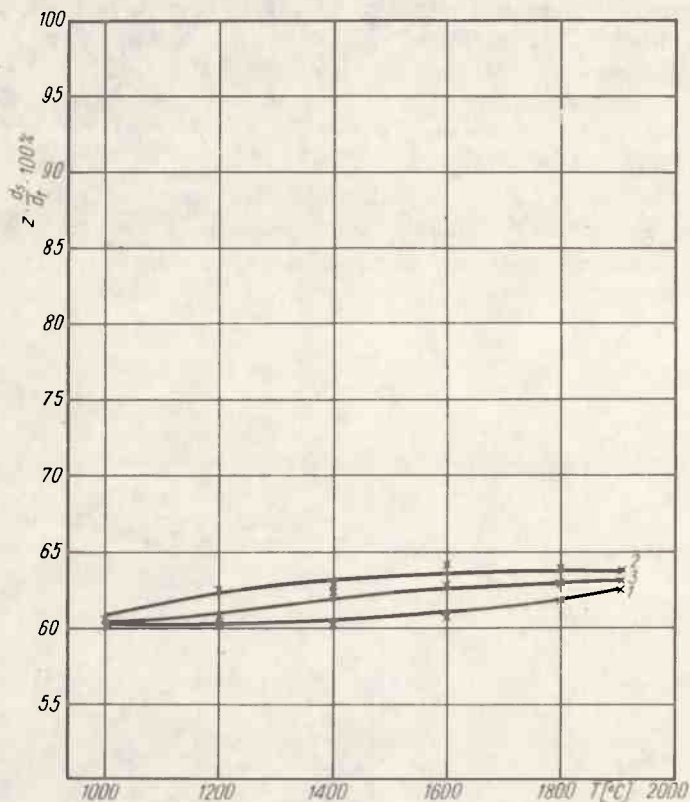
Porównując obrazy spieków wykonanych z tego samego materiału wyjściowego widzimy w zależności od temperatury spiekania wyraźną różnicę między strukturami. Im była wyższa temperatura spiekania, tym większe ziarna, mniejsza porowatość, a zatem lepsze spieczenie materiału. Na rysunku 13 są widoczne niewielkie pory zamknięte, w przeciwieństwie do molibdenu, który po spiekanii w niższych temperaturach /rys. 11 i 12/ ma jeszcze dużo porów otwartych. Rysunki 14, 15 i 16 ilustrują obrazy

przełomu czystego grubocząstkowego molibdenu /III frakcja/ spiekane przez 3 godziny w temperaturach 1000, 1400 i 1900°C. W tym przypadku różnica pomiędzy strukturami spieków otrzymanych w różnych temperaturach jest znacznie mniejsza. Na wszystkich trzech rysunkach jest widoczna duża ilość porów otwartych, obserwuje się słabe spieczenie materiału, wielkość ziaren prawie się nie różni. Jedynie próbki spiekane w temperaturze 1900°C mają bardziej jednorodną strukturę, ziarna są tu bardziej zaokrąglone /rys. 16/. Na rysunkach 17 i 18 przedstawiono obrazy przełomu czystego grubocząstkowego molibdenu /III frakcja/ spiekane przez 6 godzin w temperaturach 1000 i 1900°C. Okazuje się, że struktura przełomów jest podobna do struktur próbek wykonanych z grubocząstkowego molibdenu, spiekanych tylko przez 3 godziny.



Rys. 9. Zależność stopnia zagęszczenia (Z) od temperatury spiekania i wielkości cząstek proszków wyjściowych:
 1 - Mo (II frakcja), 2 - MoNi^{0,4} (Mo - II frakcja Ni - I frakcja), 3 - MoNi^{0,4} (Mo - II frakcja, Ni - II frakcja)

Porównując przedstawione trzy zestawy rysunków, łatwo zauważyć, że z punktu widzenia własności strukturalnych materiału, jest znacznie korzystniej wykonywać spieki z drobnocząstkowego proszku molibdenu. Tak więc badania wykonane za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego potwierdziły wyniki obliczeń stopnia zagęszczenia i wielkości skurczu objętościowego.



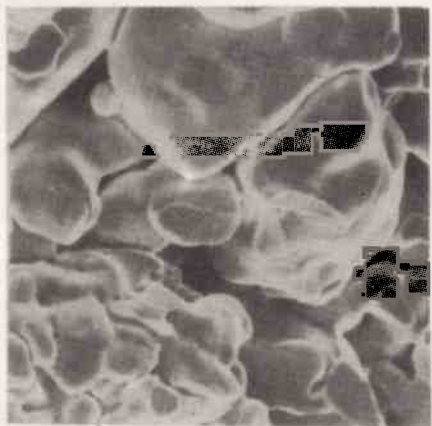
Rys. 10. Zależność stopnia zagęszczenia (Z) od temperatury spiekania i wielkości cząstek proszków wyjściowych:
 1 - Mo (III frakcja), 2 - $\text{MoNi}^{0,4}$ (Mo - III frakcja, Ni - I frakcja), 3 - $\text{MoNi}^{0,4}$ (Mo - III frakcja, Ni - II frakcja)

Wykonano również badania za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego przełamów spieków molibdenu z niklem spiekanych przez 3 godziny w temperaturze 1900°C . Na rysunku 19 i 20 przedstawiono obrazy przełomu spieków wykonanych z drobnocząstkowego proszku molibdenu /I frakcji/ i proszków niklu /I oraz II frakcji/. Rysunki 21 i 22 obrazują przełomy spieków wykonanych z grubocząstkowego proszku molibdenu /III frakcji/ i proszków niklu /I oraz II frakcji/.

Struktura spieku molibden-nikiel otrzymanego w temperaturze 1900°C jest uzależniona tylko od wielkości cząstek proszku wyjściowego molibdenu.

Spieki wykonane z drobnocząstkowego proszku molibdenu mają strukturę bardziej zwartą niż spieki z grubocząstkowego molibdenu. Wielkość cząstek proszku wyjściowego niklu nie wpływa na zmianę struktury molibdenu spiekanego w tej temperaturze.

Porównując struktury spieków otrzymanych z czystego molibdenu i molibdenu z niklem spiekanych w temperaturze 1900°C /rys. 13, 16, 20 i 21/ można zauważyć, że w przypadku drobnocząstkowego proszku molibdenu dodatek niklu zwiększa gęstość materiału, nie wpływa natomiast na zmniejszenie porowatości spieku wykonanego z grubocząstkowego proszku molibdenu.



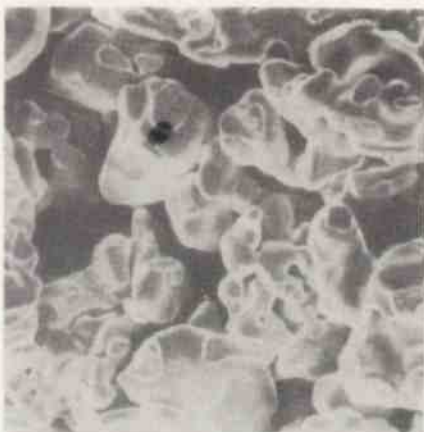
Rys. 18. Obraz przełomu molibdenu /III frakcja/ spiekanego przez 6 h w temperaturze 1900°C /pow. 600x/



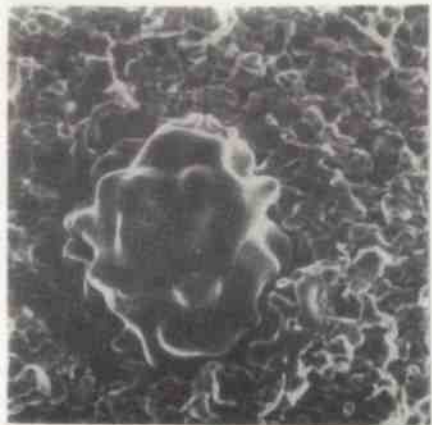
Rys. 19. Obraz przełomu molibdenu /I frakcja/ z dodatkiem niklu /I frakcja/ spiekanego przez 3 h w temperaturze 1900°C /pow. 300x/



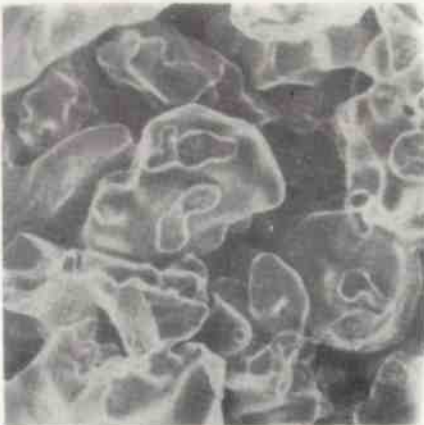
Rys. 20. Obraz przełomu molibdenu /I frakcja/ z dodatkiem niklu /II frakcja/ spiekanego przez 3 h w temperaturze 1900°C /pow. 300x/



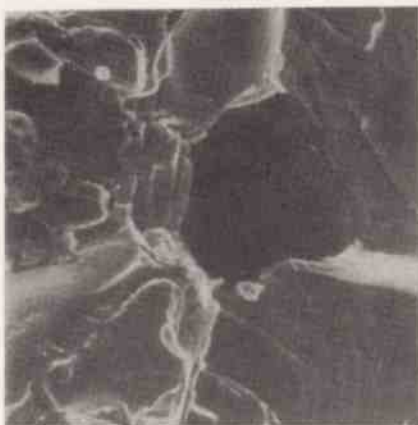
Rys. 21. Obraz przełomu molibdenu /III frakcja/ z dodatkiem niklu /I frakcja/ spiekanego przez 3 h w temperaturze 1900°C /pow. 300x/



Rys. 22. Obraz przełomu molibdenu /III frakcja/ z dodatkiem niklu /II frakcja/ spiekanego przez 3 h w temperaturze 1900°C /pow. 300x/



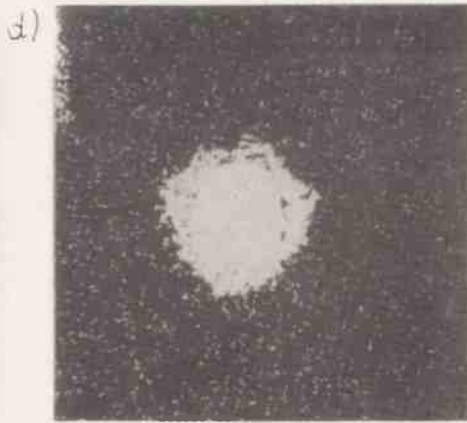
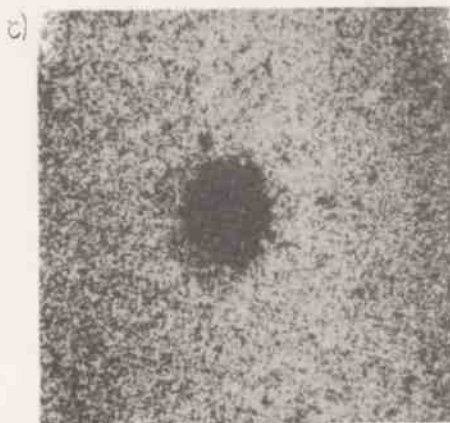
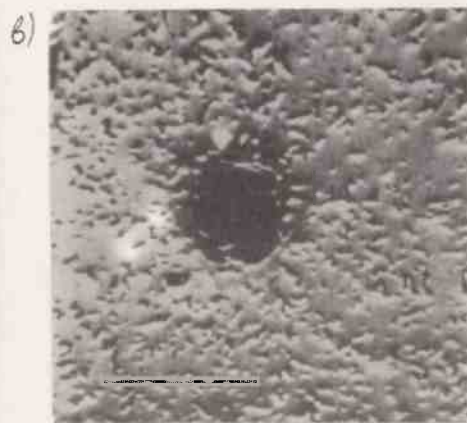
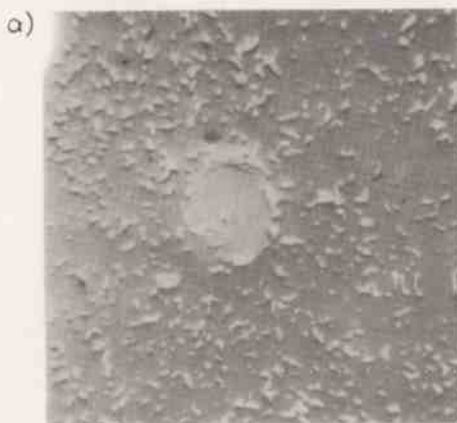
Rys. 23. Obraz przełomu molibdenu /I frakcja/ z dodatkiem niklu /II frakcja/ spiekanego przez 3 h w temperaturze 1000°C /pow. 600x/



Rys. 24. Obraz przekroju molibdenu /I frakcja/ z dodatkiem niklu /II frakcja/ spiekanego przez 3 h w temperaturze 1300°C /pow. 600x/



Rys. 25. Obraz przekroju molibdenu /I frakcja/ z dodatkiem niklu /II frakcja/ spiekanego przez 3 h w temperaturze 1900°C /pow. 600x/



Rys. 26. Obraz spieku molibdenu /I frakcja/ z dodatkiem niklu /II frakcja/ spiekanego przez 3 h w temperaturze 1000°C
 a - obraz reliefu powierzchni, b - obraz składu chemicznego,
 c - obraz rozmieszczenia molibdenu, d - obraz rozmieszczenia niklu

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Przeprowadzone badania i obserwacja zjawisk zachodzących podczas spiekania czystego molibdenu i molibdenu z dodatkiem niklu pozwoliły na wyobrażenie sobie mechanizmu aktywowania procesu spiekania proszku molibdenu. Jest on najbardziej widoczny w przypadku dodawania grubocząstkowego proszku niklu do drobnocząstkowego proszku molibdenu.

Prześledźmy jak zachodzi proces spiekania tego dwuskładnikowego materiału w poszczególnych etapach. Obserwacje były prowadzone za pomocą elektronowego mikroskopu skanningowego i mikroanalyzera rentgenowskiego. Na rysunkach 23-25 przedstawiono obrazy przelotów drobnocząstkowego molibdenu /I frakcji/ z dodatkiem grubocząstkowego niklu - /II frakcji/ spiekanych przez 3 godziny w temperaturach 1000, 1300 i 1900°C. Rysunki 26, 27, 28 i 29 obrazują wyniki przeprowadzonej za pomocą mikrosondy elektronowej obserwacji reliefu powierzchni, składu chemicznego, rozmieszczenia molibdenu i niklu w spiekach molibden-nikiel spiekanych w temperaturach 1000, 1200, 1300 i 1900°C. W niskiej temperaturze nikiel znajduje się pomiędzy cząstkami molibdenu w postaci dużych cząstek /rys. 23 i 26/. W miarę wzrostu temperatury spiekania zaczyna zwiększać się dyfuzja molibdenu do niklu. Już w temperaturze około 1200°C nikiel zaczyna dyfundować po powierzchni molibdenu /rys. 27/. Znajdujący się w postaci dużych cząstek nikiel zaczyna "rozpływać się", zmniejsza się jego objętość, w środku cząstki tworzy się por. Mechanizm ten ilustruje rys. 27c i d. Dalsze podwyższanie temperatury spiekania powoduje szybszą dyfuzję powierzchniową niklu. W temperaturze ok. 1300°C brak już jest niklu w postaci dużych cząstek. "Rozpłynął się" on po granicach ziarn molibdenu i pozostały po nim duże pory /rys. 24 i 28d/. Początkowo pory nie mają kształtu kulistego /rys. 28/. Ziarna molibdenu w miarę spiekania zbliżają do siebie swoje środki ciężkości i powodują stopniowe zmniejszanie się porów i ich zaokrąglanie. Jednocześnie spiek zmniejsza swoją objętość /jest to skurcz objętościowy/.

W końcowym stadium spiekania następuje prawie całkowita likwidacja porów, a ziarna materiału zaczynają się rozrastać /rys. 25 i 29/.

W miejscach, gdzie jest brak niklu między ziarnami molibdenu zaczyna zachodzić samodyfuzja tego metalu. Powstają mostki stykowe, których powierzchnia zwiększa się w miarę wzrostu temperatury spiekania. W pewnym momencie nikiel "rozpływa się" po granicach ziaren na drodze dyfuzji powierzchniowej. Jednakże nie może on przedyfundować na całą powierzchnię ziarna, ponieważ część porów została wcześniej zamknięta mostkami stykowymi powstałymi w wyniku samodyfuzji molibdenu. Ta część porów ulegnie zespoleniu, a następnie likwidacji dzięki mechanizmom charakterystycznym dla spiekania się ciał jednoskładnikowych bez udziału aktywatora.

W przypadku domieszkania proszku molibdenu drobnocząstkowym proszkiem niklu, jest on bardziej równomiernie rozłożony w całej objętości materiału, istnieje zatem większa ilość punktów stykowych molibden-nikiel, a co za tym idzie jest mniejsze prawdopodobieństwo utworzenia się mostków stykowych bez udziału aktywatora.

Grubocząstkowy proszek molibdenu, zarówno czysty, jak i z dodatkiem aktywatora, spieka się bardzo słabo. Duże cząstki po procesie mechanicznego zagęszczania /prasowania/ mają bardzo mało punktów stykowych. W całej objętości wypraski jest stosunkowo mało miejsc, w których mogą się tworzyć szyjki na drodze samodyfuzji lub dyfuzji molibdenu do niklu. Dlatego też proces spiekania takiej wypraski zachodzi bardzo wolno i wymaga bardzo długiego czasu.

WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań nad ustaleniem wpływu wielkości cząstek molibdenu i niklu oraz temperatury spiekania na stopień zagęszczenia molibdenu można wysnuć następujące wnioski:

1. Wielkość cząstek proszku molibdenu w decydujący sposób wpływa na proces zagęszczania materiału. Im cząstka proszku wyjściowego jest mniejsza, tym wyższą gęstość osiąga się po przeprowadzeniu procesu spiekania /rys. 6-10/.

2. Grubocząstkowy proszek molibdenu spieka się bardzo słabo. Nawet zastosowanie aktywatora, w postaci proszku niklu, niewiele zwiększa stopień jego zagęszczenia /rys. 10/.

3. Wielkość cząstek proszku niklu odgrywa decydującą rolę przy spiekaniu molibdenu w zakresie niższych temperatur /do ok. 1400°C /. W przypadku prowadzenia procesu spiekania w zakresie temperatur powyżej 1400°C szybkość zagęszczania i wielkość stopnia zagęszczenia nie są już tak uzależnione od wielkości cząstek wyjściowych aktywatora. Różnice stopnia zagęszczenia molibdenu z dodatkiem grubocząstkowego i drobnocząstkowego niklu maleją w miarę wzrostu temperatury spiekania /rys. 8/.

4. Wzrost temperatury spiekania w zakresie od 1000 do ok. 1400°C powoduje wyraźny wzrost skurczu objętościowego i stopnia zagęszczenia materiału. Powyżej tej granicy dalsze podwyższanie temperatury spiekania nie powoduje tak gwałtownego wzrostu gęstości w porównaniu z gęstością otrzymaną w 1400°C /rys. 9 i 8/.

5. W temperaturze około 1200°C , a więc w znacznie niższej niż temperatura topnienia niklu, rozpoczyna się zauważalna dyfuzja molibdenu do niklu /rys. 27c/ oraz dyfuzja powierzchniowa niklu po granicach ziaren molibdenu /rys. 27d/. Dzięki temu jest ułatwione tworzenie się mostków stykowych pomiędzy poszczególnymi ziarnami materiału.

6. W temperaturze około 1300°C zachodzi już tak intensywna dyfuzja powierzchniowa niklu, że praktycznie cała jego objętość znajduje się na granicach ziarn molibdenu /rys. 28d/.

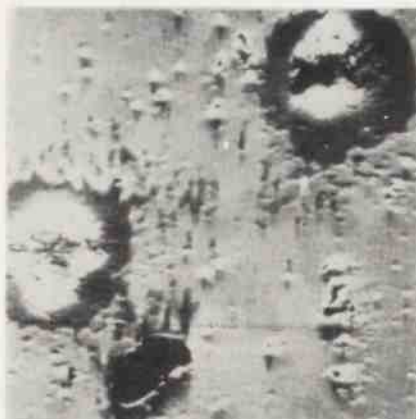
7. Aktywujący wpływ niklu na proces spiekania molibdenu zachodzi przede wszystkim dzięki intensywnej dyfuzji powierzchniowej niklu wzdłuż granic ziarn molibdenu i dlatego proces spiekania nie musi być prowadzony w temperaturze wyższej niż temperatura topnienia tego aktywatora.

Autor pracy składa serdeczne podziękowanie Z. Kubisowi, W. Zalewskiemu, M. Pawłowskiej, H. Kozłowskiej, A. Gładkiemu za pomoc przy realizacji założonego programu badań.

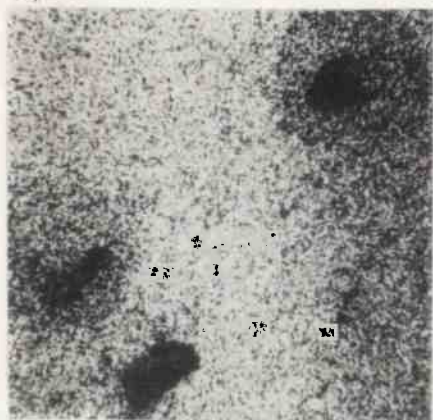
a)



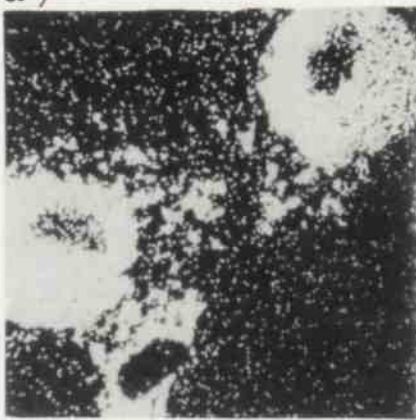
b)



c)



d)

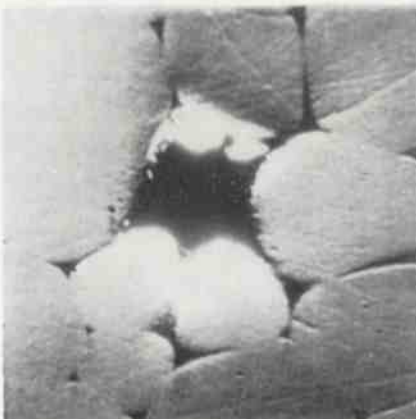


Rys. 27. Obraz spieku molibdenu /I frakcja/ z dodatkiem niklu
/II frakcja/ spiekanego przez 3 h w temperaturze 1200°C
a - obraz reliefu powierzchni, b - obraz składu chemicznego,
c - obraz rozmieszczenia molibdenu, d - obraz rozmieszczenia niklu,

a)



b)

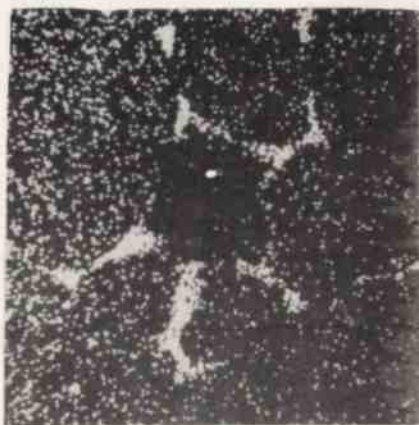


Rys. 28. Obraz spieku molibdenu /I frakcja/ z dodatkiem niklu
/II frakcja/ spiekanego przez 3 h w temperaturze 1300°C
a - obraz reliefu powierzchni, b - obraz składu chemicznego,
c - obraz rozmieszczenia molibdenu, d - obraz rozmieszczenia niklu

c)

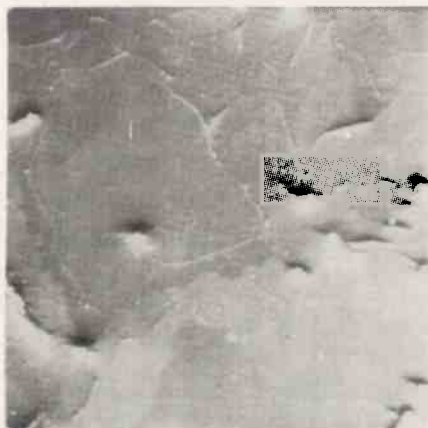


d)



Rys. 28. Obraz spieku molibdenu /I frakcja/ z dodatkiem niklu
/II frakcja/ spiekanego przez 3 h w temperaturze 1300°C
a - obraz reliefu powierzchni, b - obraz składu chemicznego,
c - obraz rozmieszczenia molibdenu, d - obraz rozmieszczenia niklu

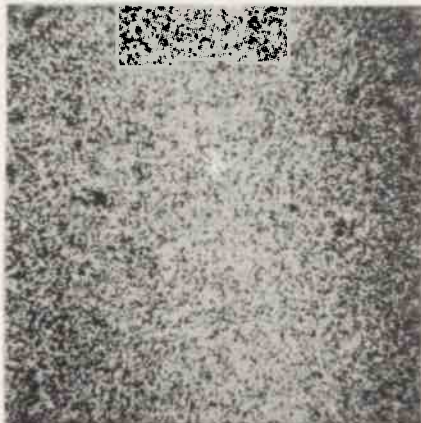
a)



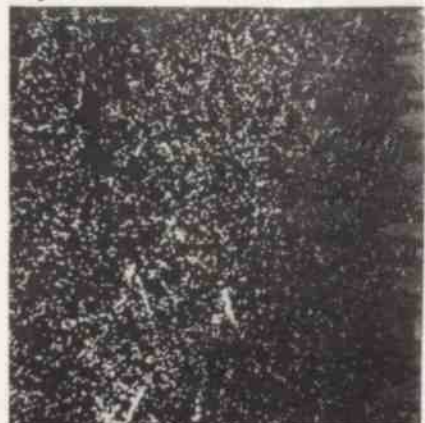
b)



c)



d)



Rys. 29. Obraz spieku molibdenu /I frakcja/ z dodatkiem niklu
/II frakcja/ spiekanego przez 3 h w temperaturze 1900°C
a - obraz reliefu powierzchni, b - obraz składu chemicznego,
c - obraz rozmieszczenia molibdenu, d - obraz rozmieszczenia niklu

Literatura

1. Vacek J.: *Planseeberichte für Pulvermetallurgie* 7, 1959, 6
2. Brophy J.H., Shepard L.A., Wulff J.: *Powder Metallurgy*, Interscience New York 1961, 113
3. Hayden H.W., Brophy J.H.: *J. of the Electrochemical Society* 110, 7, 1963, 805
4. Toth I.J., Lockington N.A.: *J. Less Common Metals* 12, 1967 353
5. Panickina V.V.: *Poroskovaja metallurgija* 2, 1967
6. Jurca S., Kolar D., Trontelj M.: III Konf. Met. Proszków, Zakopane 1971. *Materiały konf. cz. 1*, 247
7. Yläsaari S., Tikkanen M.H.: *Physics of Sintering* 3, 1, 1971, 47
8. Gessinger G.H., Fischmeister H.F.: III Konf. Met. Proszków, Zakopane, 1971. *Materiały konf. cz. 1*, 231
9. Gessinger G.H., Fischmeister H.F.: *Physics of Sintering*, Spec. issue 1971, 163
10. Suchożak V.V., Panickina V.V., Skorochod V.V.: *Poroskovaja metallurgija* 8, 1973
11. Panickina V.V., Skorochod V.V., Suchożak V.V.: *Trudy vsiesojuznoj nauczno-techničeskoj konf. po metallokeramičeskim materialaŋ i izdelijam*, Erewaŋ 1973, 134
12. Smith I.T.: *J. of Applied Physics* 36, 2, Feb. 1965, 595
13. Gładki A., Lejbrandt M.: *Symposium Met. Proszków, Baranów Sandomierski 1976. Materiały sympozjalne*, 203
14. Lejbrandt M.: *Prace ONPMP* 10, 1976
15. Lejbrandt M., Rutkowski W.: *Planseeberichte für Pulvermetallurgie*, 1976
16. PN-69/H-04930. *Badanie proszków metali. Oznaczanie gęstości nasypowej*