Stanisława Gacek[1]
Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Metalurgii i Inżynierii Materiałowej, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

ZMIANY GĘSTOŚCI I STRUKTURY PODCZAS SPIEKANIA MATERIAŁÓW WIELOSKŁADNIKOWYCH MIEDŹ-SREBRO-NIKIEL

Zaprezentowano wybrane wyniki badań gęstości oraz struktury kształtek miedzi, srebra i niklu podczas spiekania. W badaniach stosowano mieszaniny proszków elementarnych różniące się składem chemicznym oraz własnościami proszków. Kształtki o gęstości względnej 70% spiekano w temperaturze 750, 800 i 850°C w ciągu 15, 60, 120 minut. Podczas dogrzewania i w pierwszym etapie spiekania izotermicznego obserwuje się pęcznienie spieków. Po tym etapie następuje skurcz spieków. Intensywność zmian gęstości zależy od składu chemicznego i warunków spiekania. Struktura badanych spieków jest bardzo zróżnicowana pod względem dyspersji i składu chemicznego występujących dwu- i trójskładnikowych faz.

CHANGES IN THE DENSITY AND STRUCTURE OF MULTI-COMPONENT MATERIALS CONTAINING COPPER, SILVER, AND NICKEL, GENERATED WHILE SINTERING THEM

Products containing copper, silver, and nickel may be transformed into materials that unite favourable properties of their individual components. It is possible to form the structure and properties of sintered products provided that we profoundly understand the processes taking place whilst sintering a given group of materials, and that we are able to define how various factors influence the manufacturing process of a final product with a pre-determined chemical composition.

In the paper, selected results of investigations on the density and structure of copper, silver, and nickel profiles while sintering them are presented. Mixtures of elementary powders were investigated. The chemical composition and characteristics of initial powders differed (Fig. 1). The profiles of a density of 70% were sintered at 750, 800 and 850°C, the sintering duration times were 15, 60 and 120 minutes. Whilst warming up and during the first phase of isothermal sintering, sinters swell. Thereafter, sinters shrink. The intensity of changes in density depends on the chemical composition and sintering conditions (Figs 2, 3). The structures of sinters investigated are highly differentiated with regard to the phase size and chemical composition of two- and three-component phases involved (Fig. 4). The kinetics of sintering multi-component materials depends on diffusion processes that take place during the sintering procedure. Upon sintering in the solid phase at 750°C, diffusion processes caused that two-component solutions of copper and silver, and of copper and nickel were produced (Fig. 5a-c).

While sintering at 800 and 850°C, i.e. above the temperature of eutectic conversion, diffusion processes cause solid solutions to be manufactured, as well as to a liquid by-product. Within the structure of a three-component profile of copper, silver, and nickel, two structural components appear upon completion of sintering at t = 850°C. If the sintering duration is prolonged, grains expand (Fig. 5d-j).

WPROWADZENIE

Czyste srebro z powodu niskiej twardości praktycznie nie znajduje zastosowania. Stosuje się je najczęś-ciej w stopach lub wieloskładnikowych wyrobach spiekanych. Materiały zawierające miedź, nikiel i srebro mogą stać się tworzywami łączącymi w sobie pozytywne cechy poszczególnych, tworzących je składników.

Kształtowanie struktury i właściwości wyrobów spiekanych jest możliwe tylko dzięki dogłębnej znajomości procesów zachodzących w czasie spiekania danej grupy materiałów, a także poprzez określenie wpływu różnych czynników w procesie wytwarzania wyrobu o założonym składzie chemicznym [1, 2].

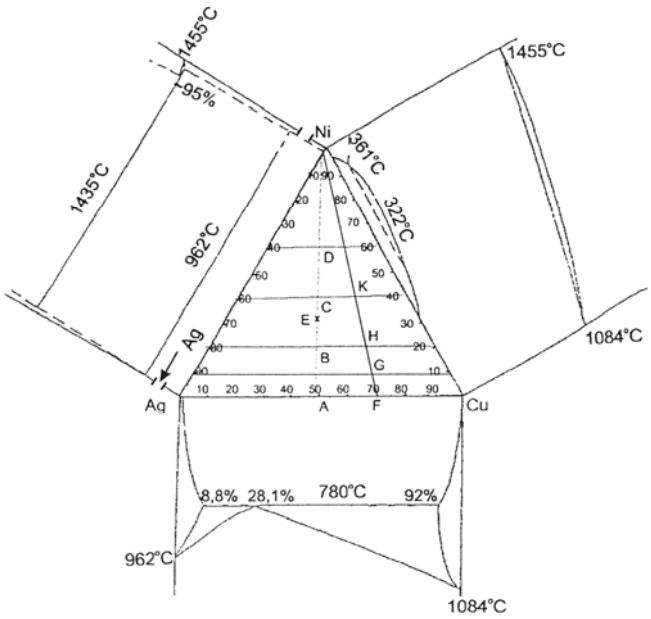
CEL I ZAKRES BADAŃ

Zasadniczym celem pracy było przeanalizowanie wpływu składu chemicznego oraz warunków spiekania na strukturę i własności spieków miedzi, niklu i srebra. Zaprezentowano w niej wybrane wyniki badań gęstości oraz mikrostruktury kształtek miedzi, srebra i niklu podczas spiekania w temperaturze 750, 800 i 850°C w ciągu 15, 60 i 120 minut. Zmiany te są wynikiem procesów zachodzących w badanych warunkach.

Materiały do badań

Do badań stosowano: elektrolityczny proszek srebra < 56 μm, elektrolityczny proszek miedzi < 40 μm oraz karbonylkowy proszek niklu. Skład chemiczny stosowanych mieszanek proszków zaznaczono na diagramie (rys. 1). Kształtki do badań prasowano jednostronnie w matrycy prostokątnej. Stosowano ciśnienia prasowania zapewniające uzyskanie kształtek o gęstości względnej 70 ±1%. Wypraski spiekano w piecu silitowym w atmo-sferze wodoru w temperaturze 750, 800, 850°C przez 15, 60 oraz 120 minut.

[1] dr inż.



Rys. 1. Diagram składu chemicznego stosowanych mieszanek proszków. A - CuAg50, B - (CuAg50)Ni20, C - (CuAg50)Ni40, D - (CuAg50)Ni60, E - Cu33,3Ag33,3Ni33,3, F - CuAg30, G - (CuAg30)Ni10, H - (CuAg50)Ni20, K - (CuAg30)Ni40

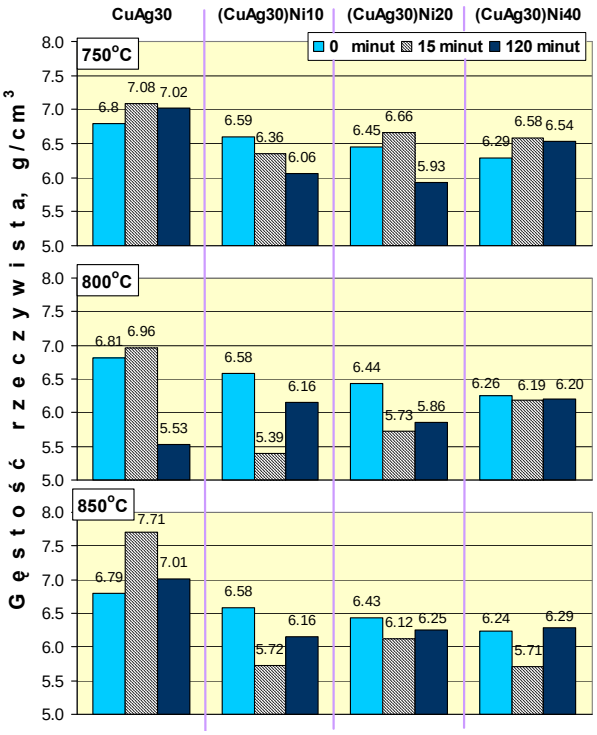
Fig. 1. Diagrammatic representation of chemical compositions of the applied powder mixtures

BADANIA WŁASNOŚCI I STRUKTURY SPIEKÓW

Jak wynika z wykresów zamieszczonych na rysunkach 2 i 3, podczas spiekania stwierdzono pęcznienie większości próbek. Przebieg zmian gęstości podczas spiekania jest taki, że w początkowym okresie spiekania gęstość próbek zmniejsza się, po pewnym czasie próbki zaczynają się kurczyć. Zmiany te są wynikiem nakładania się procesów zachodzących podczas spiekania w danych warunkach.

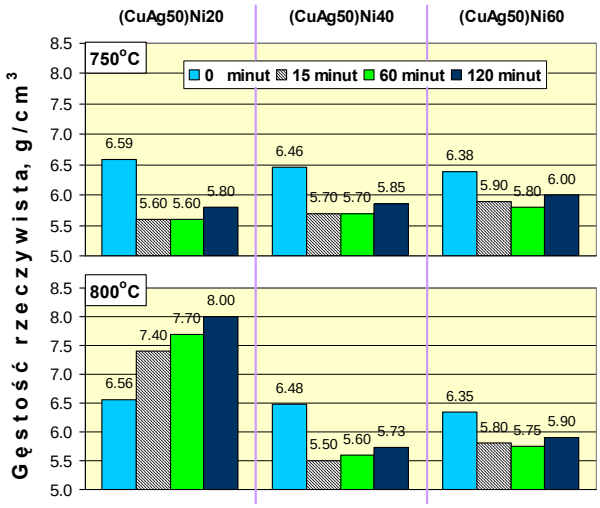
Wykonane badania dylatometryczne kształtek miedzi, srebra i niklu wykazały, że w czasie dogrzewania do temperatury spiekania izotermicznego występuje pęcznienie próbek oraz pojawiają się punkty krytyczne, świadczące o powstawaniu roztworów stałych [2]. Pęcznienie próbek obserwowano także podczas spiekania. Zjawisko to występuje często podczas spiekania materiałów plastycznych, dla których to w początkowym etapie spiekania, w wyniku intensywnych procesów płynięcia materiału, następuje szybkie zamykanie się porów przy powierzchni próbki. Gazy zamknięte w ich wnętrzu wywołują pęcznienie spieków.

W przypadku spiekania mieszaniny proszków metali, które wykazują: brak rozpuszczalności w stanie stałym (jak w przypadku pary srebro-nikiel), całkowitą, nieograniczoną rozpuszczalność w stanie stałym (srebro-miedź), na krzywych obrazujących zależność skurczu od zawartości poszczególnych składników mogą wystąpić pewne ekstrema związane z powstawaniem nowych faz [3]. Własności tego rodzaju spieków wieloskładnikowych zależą od stopnia ujednorodnienia w obszarze powstałych roztworów stałych, porowatości, stanu powierzchni międzyfazowych, kształtu i wielkości poszczególnych składników oraz struktury.



Rys. 2. Gęstość wyprasek i spieków (CuAg30)Ni w zależności od składu chemicznego i warunków spiekania

Fig. 2. Green densities and as-sintered densities of (CuAg30)Ni

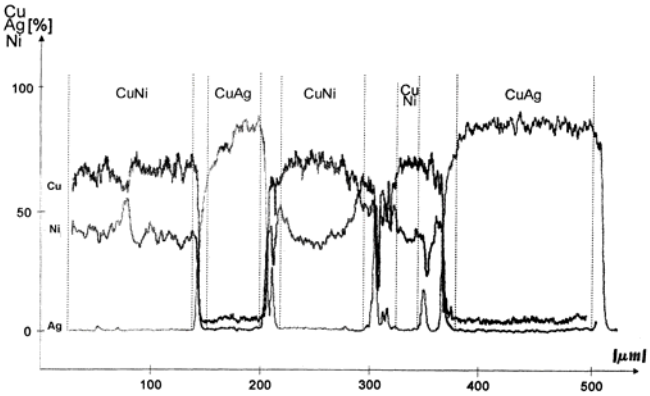


Rys. 3. Gęstość wyprasek i spieków(CuAg50)Ni w zależności od składu chemicznego i warunków spiekania

Fig. 3. Green densities and as-sintered densities of (CuAg50)Ni material

Kinetykę spiekania materiałów wieloskładnikowych warunkują procesy dyfuzyjne zachodzące podczas spiekania. Spiekanie badanych kształtek w temperaturze 750°C było spiekaniem w stanie stałym [5]. Procesy dyfuzyjne doprowadziły do powstania roztworów stałych dwuskładnikowych miedzi i srebra oraz miedzi i niklu, co potwierdzają badania wykonane na mikro-

analizatorze rentgenowskim (rys. 4) oraz mikrofotografie struktury (rys. 5a-c).

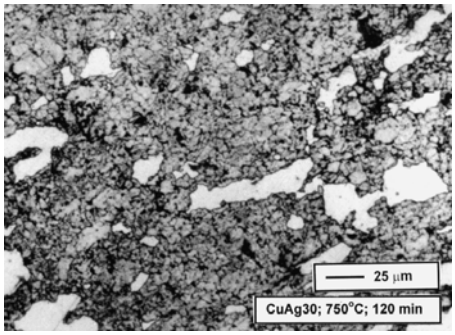


Rys. 4. Rozmieszczenie pierwiastków wzdłuż linii na próbce (CuAg50)-Ni20 spiekanej w temperaturze 750°C, 120 minut

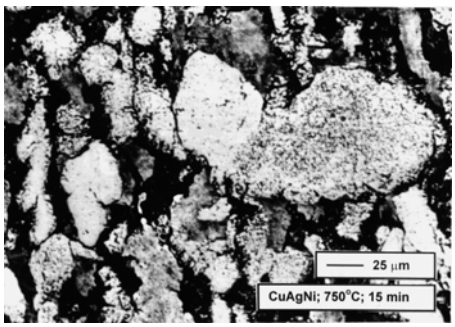
Fig. 4. Distribution of elements in (CuAg50)Ni20 specimen after sintering at 750°C for 120 min

a)

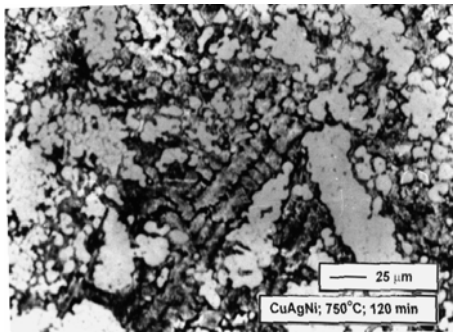
b)



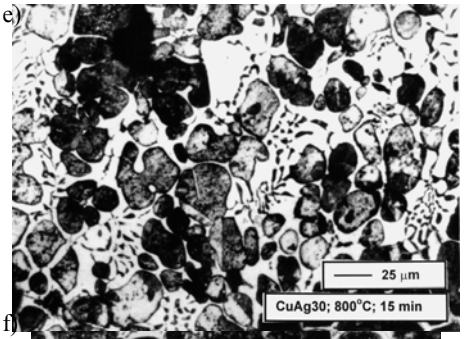
c)



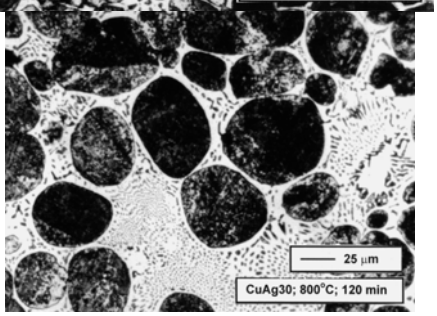
d)



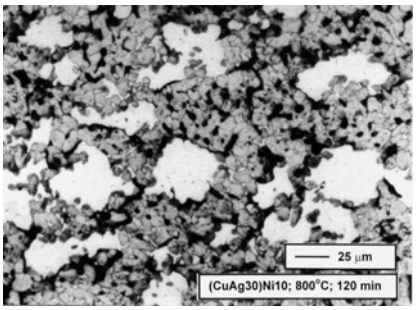
e)



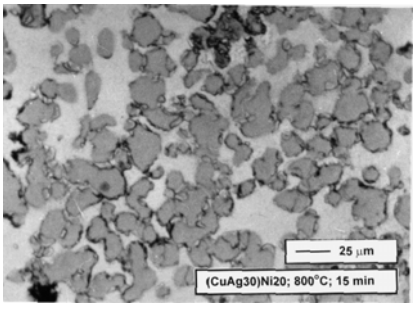
f)



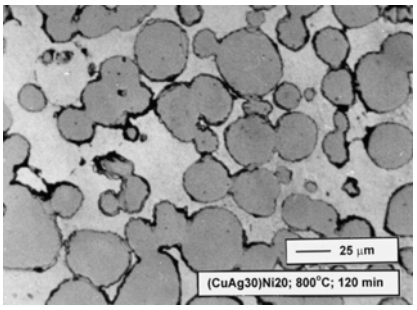
g)



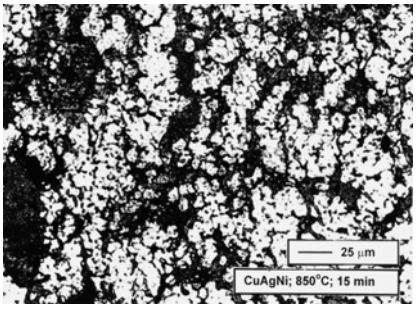
h)

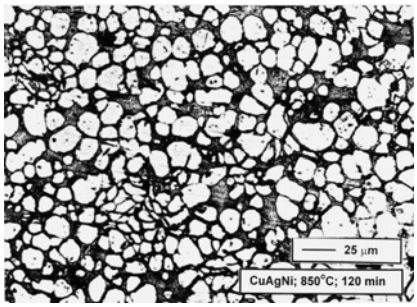


i)



j)





Rys. 5. Mikrostruktury spieków CuAgNi
Fig. 5. Structures of sintered CuAgNi

W strukturze spieków obserwuje się poszczególne roztwory stałe miedzi i srebra, miedzi i niklu oraz wyraźne pory pochodzenia dyfuzyjnego wywołane efek-tem Kirkendalla. Zjawisko to jest jedną z przyczyn pęcznienia materiałów dwuskładnikowych, występującego podczas spiekania materiałów tworzących roztwory stałe, składające się z pierwiastków różniących się współczynnikiem dyfuzji, jak np. w przypadku materiałów miedź-nikiel.

Jak wynika z wykresu równowagi miedź-srebro (rys. 1), w czasie spiekania w temperaturze 800 i 850°C, a więc powyżej temperatury przemiany eutektycznej, procesy dyfuzyjne doprowadzają do powstania roztworów stałych, do pojawienia się cieczy - o czym świadczy eutektyka, która występuje w strukturze próbki CuAg30 spiekanej w temperaturze 800°C (rys. 5d, e).

Proces spiekania materiałów trójskładnikowych miedź-srebro-nikiel w temperaturze 800 i 850°C znacznie się komplikuje. Obserwacje struktury pozwalają przypuszczać, że nikiel ulega rozpuszczeniu w fazie ciekłej, którą stanowi roztwór srebra i miedzi, powodując powstanie porów w obszarach zajmowanych przez nikiel (rys. 5f). Rysunek 5f przedstawia mikro-strukturę próbki (CuAg30)Ni10 po spiekaniu w tem-peraturze 800°C przez 120 minut. Podczas spiekania w temperaturze 800°C kształtek (CuAg30)Ni20 można było obserwować zjawiska związane z rozpuszczaniem się fazy stałej w cieczy, następne jej wydzielanie oraz rozrost cząstek fazy stałej w miarę upływu czasu spiekania (rys. 5g, h).

PODSUMOWANIE

Podczas dogrzewania i w pierwszym etapie spiekania izotermicznego obserwuje się intensywne pęcznienie spieków. W pierwszym etapie spiekania izotermicznego zwiększa się gęstość spieków po początkowym jej obniżeniu. Intensywność zmian zależy od składu chemicznego i warunków spiekania. Struktura badanych spieków jest bardzo zróżnicowana. W spiekach występują zróżnicowane pod względem składu chemicznego składniki strukturalne dwuskładnikowe oraz trójskładnikowe.

Struktura badanych próbek trójskładnikowych, zawierających miedź, srebro i nikiel, po spiekaniu w temperaturze 850°C znacznie różni się od spiekanych w temperaturze 750 i 800°C. Już po krótkim 15-minutowym spiekaniu w strukturze obserwuje się dwa składniki strukturalne (rys. 5i). W miarę przedłużania czasu spiekania obserwuje się rozrost ziarn (rys. 5j).

Praca wykonana w ramach badań własnych, finansowanych przez KBN, umowa nr 10.10.110.238.

LITERATURA

[1] Schatt W., Wieters K.P., Powder Metallurgy Processing and Materials, VDI Verlag GmbH, Düsseldorf 1994.
[2] Stolarz S., Materiały na styki elektryczne, WNT, Warszawa 1968.
[3] Randall M. German, Sintering Theory and Practice, Wiley-Intersciense Publication, New York 1976.
[4] Bukat A., Rutkowski W., Teoretyczne podstawy procesu spiekania, Wyd. Śląsk, Katowice 1974.
[5] Owen E., Rogers J., Binary Alloy Phase Diagrams, London 1989.

Recenzent
Zygmunt Nitkiewicz