



Agata Ciuman-Krzemień*, Lidia Burzyńska, Marek Galanty

Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Metali Nieżelaznych, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland

* Corresponding author. E-mail: ack@poczta.fm

Otrzymano (Received) 30.01.2008

WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI KOMPOZYTOWYCH STYKÓW ELEKTRYCZNYCH NA OSNOWIE SREBRA UMACNIANYCH TiB_2 , SiC ORAZ WO_2

Przedstawiono prosty sposób otrzymywania kompozytowych styków elektrycznych srebro-ceramika. Jako osnowę kompozytów zastosowano proszek srebra o unikalnych właściwościach, uzyskany metodą katodowej redukcji jonów Ag^+ z $AgCl$ w ogniwie $Zn|0,5MH_2SO_4, AgCl|Ag$. Metoda ta pozwala na recykling surowców wtórnych lub odpadowych zawierających srebro. Istnieje ponadto możliwość użycia w charakterze anody złomu cynkowego, stalowego bądź też aluminiowego. Fazę umacniającą stanowiły ceramiczne proszki borku tytanu, węgla krzemu lub dwutlenku wolframu. Srebro łączono z ceramiką na drodze metalurgii proszków (mieszanie-prasowanie-spiekanie). Kompozyty prasowano pod ciśnieniem 500 MPa, a następnie spiekano w temperaturze 850°C przez 45 minut w atmosferze argonu. Zbadano wpływ składu na właściwości mechaniczne i elektryczne otrzymywanych kompozytów. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem zawartości dodatków ceramicznych do srebra obserwuje się pogorszenie zgęszczalności prasowanych próbek. Dodatek ceramiki do proszku srebra zapobiega jednak występowaniu pęcznienia wyprasek, w porównaniu z kształtką srebrową, podczas procesu ich spiekania. Istnieje korelacja pomiędzy gęstością względną spieków srebro-ceramika, a ich twardością oraz przewodnictwem właściwym. Otrzymane styki kompozytowe srebro-ceramika charakteryzują się wysokim przewodnictwem właściwym (nawet ponad 40 MS/m) i niską rezystancją przejścia (malejącą ze wzrostem siły docisku i niezależną od wielkości przyłożonego prądu elektrycznego). Uzyskano materiały o małej porowatości otwartej.

Słowa kluczowe: katodowa redukcja trudno rozpuszczalnych osadów, proszek srebra, metalurgia proszków, kompozyty srebro-ceramika, borek tytanu, węgiel krzemu, dwutlenek wolframu, styki elektryczne

SELECTED PROPERTIES OF Ag-BASED COMPOSITE CONTACTS REINFORCED WITH TiB_2 , SiC , AND WO_2

The simple method for producing silver-ceramics composite contacts was presented. The composite matrix comprises powdered silver that has unique properties, which is obtained in a cathodic reduction of Ag^+ -ions with $AgCl$ in the $Zn|0.5MH_2SO_4, AgCl|Ag$ cell. This method enables the recycling of secondary or waste raw materials that contain silver. It is also allowed to use zinc, steel, or aluminum scrap as the anode. The reinforcing phase consists of ceramic powder materials - titanium boride, silicon carbide, or tungsten dioxide. Silver was combined with ceramic materials using powder metallurgy technologies (mixing-pressing-sintering). The composites were pressed under 500 MPa of pressure and subsequently sintered at 850°C for 45 minutes in an argon atmosphere. The effect of the chemical composition of the obtained composites on the mechanical and electrical properties was examined. The increase of the content of the ceramic additives in the silver composites is accompanied with the deterioration of the compressibility of pressed samples. The addition of ceramics in powdered silver prevents compact growth during the sintering process, as compared to a silver compact. There exists a correlation between the relative density of silver-ceramics sinters and their hardness and electrical conductivity. The obtained silver-ceramics composite contacts have a high electrical conductivity (even above 40 MS/m) and low contact resistance (decreasing with growing contact force and independent of the applied current). The open porosity of the obtained materials is low.

Keywords: cathodic reduction of solid compounds, silver powder, powder metallurgy, silver-ceramics composites, titanium boride, silicon carbides, tungsten dioxide, electrical contacts

WPROWADZENIE

Materiały stosowane do wyrobu styków elektrycznych powinny charakteryzować się odpowiednio dobrą kombinacją właściwości mechanicznych i elektrycznych. Z tego powodu do ich wytwarzania znakomicie nadają się kompozyty, czyli tworzywa łączące

w sobie składniki o różnych właściwościach, co pozwala na uzyskanie unikatowego składu i struktury. W praktyce przemysłowej, ze względu na najwyższe wśród metali przewodnictwo, dominującym materiałem używanym do produkcji styków jest srebro. Stosuje się

je przede wszystkim w postaci stopów lub kompozytów. Kompozytowe materiały stykowe na osnowie srebra można umacniać ceramiką. Rodzaj i ilość dodatku ceramicznego dobiera się w taki sposób, aby spadek przewodnictwa elektrycznego otrzymanego materiału, w porównaniu z czystym srebrem, był możliwie jak najmniejszy, a właściwości mechaniczne korzystniejsze oraz aby zużycie pod wpływem erozyjnego działania łuku elektrycznego było mniejsze.

Kompozyty srebro-ceramika najprościej i najszybciej można otrzymać bezodpadowymi metodami metalurgii proszków (na przykład mieszanie-prasowanie-spiekanie). Pozwalają one na uzyskiwanie kompozytów o równomiernym rozmieszczeniu cząstek ceramicznych w srebrzej osnowie, co korzystnie rzutuje na właściwości elektryczne.

Dobór odpowiedniego proszku srebra bezpośrednio rzutuje na właściwości otrzymanego kompozytu srebro-ceramika. Proszek srebra powinien być nie tylko drobnoziarnisty, ale też wymagana jest od niego wysoka plastyczność oraz bardzo dobra prasowalność. Wszystkie te żądania spełnia proszek uzyskiwany na drodze katodowej redukcji jonów Ag⁺ z AgCl w ogniwie. Metoda ta została opracowana w Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie [1]. Otrzymany proszek posiada nie tylko drobne ziarno (około 1 μm), ale także jest o wiele lepiej prasowalny w porównaniu z innymi proszkami srebra (na przykład z elektrolitycznym) [2, 3]. Dodatkową zaletą tego procesu jest możliwość dokładnego określenia momentu zakończenia procesu redukcji jonów Ag⁺ (z przebiegu krzywych natężenia prądu, potencjału katody lub napięcia ogniwa w funkcji czasu). Metoda ta prowadzi do uzyskania drobnoziarnistego proszku srebra, przy czym istnieje możliwość sterowania wielkością otrzymanych ziaren dzięki odpowiedniemu doborowi elektrolitu stosowanego w ogniwie. Co więcej, metodę katodowej redukcji AgCl w ogniwie można z powodzeniem wykorzystywać do recyklingu odpadów zawierających srebro. Dodatkowym atutem tej metody jest możliwość użycia w charakterze anody złomu cynkowego, stalowego bądź też aluminiowego.

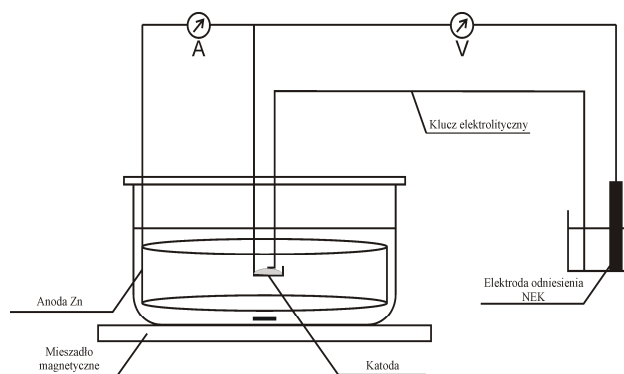
Wzrost twardości oraz wytrzymałości czystego srebra zrealizować można poprzez utworzenie kompozytu na jego osnowie z dodatkiem dyspersyjnych cząstek charakteryzujących się wysoką twardością. Znakomicie do tego celu nadają się ceramiczne proszki borku tytanu, węgla krzemu oraz dwutlenku wolframu. Borek tytanu jest obiecującym materiałem ceramicznym posiadającym unikatową kombinację właściwości: wysoką twardość (mikrotwardość HK_{0,1} wynosi 35 GPa według skali twardości Knoop) i wytrzymałość na zginanie (350÷575 MPa), stosunkowo małą gęstość (4,52 g/cm³) oraz wysoką przewodność cieplną (λ w T = 297 K wynosi 24÷60 W/m·K) [4] i co najważniejsze najniższą wśród ceramicznych materiałów supertwardych oporność elektryczną, wynoszącą w temperaturze pokojowej

9 μΩ · cm [5]. Z kolei węgiel krzemu to supertwardy materiał ceramiczny posiadający mikrotwardość HK_{0,1} wynoszącą 30 GPa [4]. Ponadto jest to materiał stosunkowo lekki w porównaniu do srebra. Jego gęstość wynosi 3,2 g/cm³. Węgiel krzemu cechuje się wysokotemperaturową wytrzymałością i odpornością na ścieranie [6]. Z ważniejszych właściwości mechanicznych można jeszcze podać wytrzymałość na zginanie, która w temperaturze 297 K równa jest 650÷750 MPa, a w 1700 K wynosi 550÷650 MPa [4].

W przedstawianej pracy zastosowano proszek srebra otrzymany na drodze katodowej redukcji jonów Ag⁺ z AgCl w ogniwie Zn|0,5MH₂SO₄,AgCl|Ag jako osnowę do produkcji kompozytowych styków elektrycznych srebro-ceramika. Celem pracy był dobór optymalnych parametrów procesów pozwalający na jednoczesne zagospodarowanie roztworów odpadowych zawierających srebro i na otrzymanie gotowego wyrobu o korzystnych właściwościach użytkowych.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

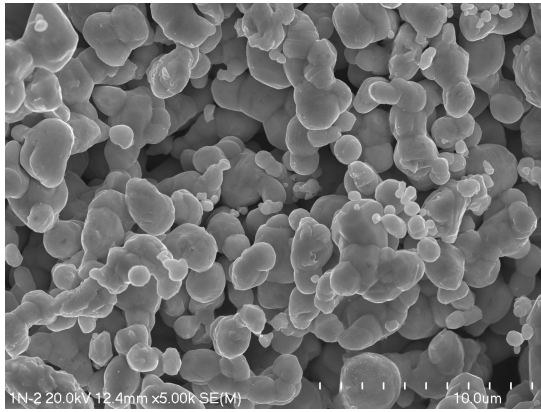
Proszek srebra otrzymywano w ogniwie Zn|0,5MH₂SO₄,AgCl|Ag. Osad AgCl umieszczony na przewodzącej podkładce (płytki srebrna) stanowił katodę. Jako anodę zastosowano objemkę z blachy cynkowej. W trakcie procesu mierzono natężenie prądu płynącego w układzie w celu precyzyjnego określenia momentu zakończenia redukcji. Wyniki rejestrowano z wykorzystaniem multimetru cyfrowego typu METEX MXD - 4660A. Schemat układu pokazano na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat ogniwa

Fig. 1. Diagram of the cell

Na rysunku 2 przedstawiono mikrofotografię otrzymanego proszku srebra. Średnia cięciwa ziarna wynosi $1,08 \pm 0,56 \mu\text{m}$. Ziarna proszku przyjmują kształt kulistych cząstek, które połączone są ze sobą w większe aglomeraty, tworząc swojego rodzaju przestrzenną strukturę. Znajduje to odzwierciedlenie w wyglądzie makroskopowym tego proszku, bowiem zbija się on w granulki o średnicy do kilku milimetrów, które jednakże bardzo łatwo jest rozetrzeć w młynku, zatem właściwość ta nie stanowi przeszkody w procesie prasowania.



Rys. 2 Mikrofotografia skaningowa proszku srebra otrzymanego na drodze katodowej redukcji AgCl w roztworze kwasu siarkowego(VI) o stężeniu $0,5 \text{ mol/dm}^3$

Fig. 2. Scanning micrograph of the silver powder obtained through a cathodic reduction of AgCl in a 0.5 mol/dm^3 sulphuric acid(VI) solution

Proszek srebra mieszano następnie z proszkami ceramiki w moździerzu agatowym. Stosowano proszek TiB_2 o średniej wielkości ziaren około $10 \mu\text{m}$ i kształcie globularnym, proszek SiC o średniej wielkości ziaren około $4 \mu\text{m}$ i kształcie wielościennym oraz proszek WO_2 o średniej wielkości ziaren około $150 \mu\text{m}$ i kształcie włóknistym (agregaty). Przygotowano próbki o zawartości ceramiki 2, 5, 10, i 20% wag., które poddano prasowaniu jednostronnemu w zamkniętej matrycy na prasie hydraulicznej pod ciśnieniem 500 MPa . W celach porównawczych wykonano także wypraskę z czystego srebra. Wypraski spiekano w rurowym piecu sylitowym w temperaturze 850°C przez 45 minut w atmosferze argonu.

Metodą dwukrotnego ważenia w powietrzu i w wodzie wyznaczono wartości gęstości rzeczywistych i względnych otrzymanych wyprasek i spieków. Określono twardości Brinella spieków oraz zmierzono ich przewodnictwa właściwe metodą prądów wirowych na aparacie SIGMATEST 2.068. Dla spieku srebrowego oraz spieków Ag-SiC i Ag-WO_2 zawierających 2% wag. ceramiki wykonano pomiary rezystancji przejścia w zależności od zastosowanej siły docisku (30, 60 i 100 N) oraz wielkości przyłożonego natężenia prądu (20, 100, 200, 300 A). Dla tych samych spieków przy pomocy systemu komputerowej analizy obrazu Apheleon 3.2 wyznaczono porowatość otwartą jednej z powierzchni czołowych próbek.

WYNIKI BADAŃ I DISKUSJA

Gęstości rzeczywiste i względne

W tabeli 1 przedstawiono wartości gęstości rzeczywistych i względnych wyprasek kompozytowych srebro-ceramika. Porównanie zgęszczalności czystego srebra ze zgęszczalnością mieszanek o zróżnicowanej ilości użytej ceramiki prowadzi do wniosku, że dodatki

te pogarszają warunki prasowania. Wraz ze wzrostem zawartości każdego dodatku ceramicznego obserwuje się pogorszenie zgęszczalności i wyraźne zmniejszenie gęstości rzeczywistej po prasowaniu. Dla każdej zawartości ceramiki wartości gęstości względnych wyprasek były największe dla kompozytów Ag-TiB_2 , a najmniejsze dla Ag-SiC , co świadczy o najgorszej prasowalności kompozytów z węglikiem krzemu.

Sprasowane mieszanki proszków nie stanowią jeszcze jednolitej całości. Obserwowano osypywanie się proszku z zewnętrznych powierzchni wyprasek tym intensywniejsze, im wyższa była zawartość ceramiki. Szczególnie dla układu Ag-SiC duży dodatek ceramiki istotnie utrudniał uzyskanie wyprasek dobrej jakości. Konieczne było zatem przeprowadzenie spiekania prowadzącego do otrzymania materiałów zwartych, w których obserwuje się zespolenie poszczególnych ziaren proszku, a tym samym scalenie i ujednorodnienie wewnętrzne materiału. Na podstawie danych literaturowych [2, 3] wytypowano optymalne warunki procesu spiekania (850°C , 45 minut, atmosfera ochronna - argon). Wypraski otrzymane przez prasowanie pod bardzo wysokimi ciśnieniami charakteryzują się spadkiem gęstości po procesie spiekania, tzw. spęcznieniem materiału. W spiekach metalicznych z pęcznieniem mamy do czynienia w próbkach sprasowanych do gęstości względnej ponad 90%. Wyjątek stanowi srebro, u którego spadek gęstości wywołany procesem spiekania obserwuje się już przy gęstościach względnych wynoszących około 70% [7, 8].

Wartości gęstości rzeczywistych i względnych spieków zestawiono w tabeli 1. Podczas procesu spiekania zachowanie wypraski z proszku srebra, otrzymanego metodą katodowej redukcji AgCl , było przewidywalne. Gęstość względna spieku zmalała bowiem o około 15% w porównaniu do wartości odpowiadającej wyprasce. Natomiast w przypadku spieków kompozytowych srebro-ceramika nie zaobserwowano wystąpienia pęcznienia. Dla niektórych układów nastąpił nawet znaczący skurcz. Zwiększenie gęstości było szczególnie duże dla kompozytu Ag-SiC o najmniejszej zawartości ceramiki (2% wag.) oraz dla kompozytów Ag-WO_2 o zawartości 10 i 20% wag. dodatku dwutlenku wolframu. Stwierdza się zatem, że dodatek ceramiki zapobiega procesowi pęcznienia srebrowej osnowy. Jest to najprawdopodobniej spowodowane tym, że dodana ceramika utrudnia wzajemny kontakt ziaren proszku srebra oraz powoduje umocnienie materiału. W konsekwencji rozprężające się podczas spiekania w wysokich temperaturach gazy, zamknięte w porach wypraski, nie są w stanie odkształcić materiału tak, jak miało to miejsce w przypadku czystego srebra. Jednak znaczące różnice gęstości niektórych spieków i wyprasek (duży skurcz) są przypuszczalnie spowodowane tym, że w części materiału musiało dojść do nadtopienia i zalania porów, co związane jest najprawdopodobniej z istnieniem niskotopliwych eutektyk.

TABELA 1. Gęstości rzeczywiste i względne wyprasek oraz spieków kompozytowych srebro-ceramika

TABLE 1. Actual and relative densities of silver-ceramics composite compacts and sinters

% wag.	Gęstość rzeczywista wypraski $d, \text{g/cm}^3$	Gęstość względna wypraski $d_{wzgl}, \%$	Gęstość rzeczywista spieku $d, \text{g/cm}^3$	Gęstość względna spieku $d_{wzgl}, \%$
czyste Ag				
0	9,06 ±0,04	86,3 ±0,38	7,47 ±0,03	71,2 ±0,29
Ag-TiB ₂				
2	8,53 ±0,04	83,5 ±0,4	8,65 ±0,04	84,6 ±0,4
5	8,25 ±0,04	83,8 ±0,4	8,23 ±0,04	83,6 ±0,4
10	7,40 ±0,03	79,9 ±0,3	7,37 ±0,03	78,7 ±0,3
20	6,06 ±0,02	73,0 ±0,2	6,16 ±0,02	74,2 ±0,2
Ag-SiC				
2	8,10 ±0,04	80,7 ±0,4	8,78 ±0,04	87,5 ±0,4
5	7,48 ±0,03	79,4 ±0,3	7,73 ±0,03	82,0 ±0,3
10	6,46 ±0,02	75,5 ±0,2	6,47 ±0,02	74,7 ±0,2
20	4,83 ±0,01	66,9 ±0,1	4,89 ±0,01	67,8 ±0,1
Ag-WO ₂				
2	8,59 ±0,04	81,8 ±0,4	8,56 ±0,04	81,6 ±0,4
5	8,56 ±0,04	81,5 ±0,4	8,61 ±0,04	81,9 ±0,4
10	7,99 ±0,04	75,9 ±0,4	8,70 ±0,04	82,3 ±0,4
20	7,51 ±0,03	71,2 ±0,3	8,09 ±0,04	76,6 ±0,4
30	7,30 ±0,03	69,0 ±0,3	7,48 ±0,03	70,7 ±0,3

Twardość Brinella

Biorąc pod uwagę to, że badanie twardości spieków może być obarczone dużym błędem z powodu ich porowatości, pomiary twardości przeprowadzono metodą Brinella. Dzięki temu, że w metodzie tej stosowane są wgłębniki kulkowe, i to o dość dużej średnicy w stosunku do wielkości cząstek proszku, pozwala ona na uzyskanie „uśrednionych” wyników uwzględniających zwiększoną, wskutek porowatości, plastyczność spieku. Powtarzalność wyników jest mniejsza niż przy materiałach litych. Ich rozrzut wynosi 10÷15% [9].

Otrzymane wartości twardości Brinella spieków kompozytowych srebro-ceramika zebrano porównawczo w tabeli 2. Porównując kompozyty umacniane różnymi rodzajami ceramiki, zauważa się, że spieki Ag-WO₂ są najtwardsze w przypadku wszystkich zawartości fazy umacniającej. Wyjątek stanowi najniższa zawartość 2% wag., dla której twardość kompozytów Ag-WO₂ jest porównywalna do twardości Ag-TiB₂ oraz Ag-SiC o tej samej zawartości ceramiki. Ponadto otrzymane wartości twardości spieków w podobny sposób zależą od ilości ceramiki, jak miało to miejsce w przypadku gęstości względnych. Jest to zrozumiałe, ponieważ twardość wzrasta ze wzrostem gęstości materiału prasowanego. Drobne nieściśności wynikają najprawdopodobniej z niedoskonałości metody pomiarowej określania twardości.

Stosunkowo niską wartość twardości spieku srebrowego wyjaśnić można spęcznieniem podczas procesu spiekania, a także zejściem rekrytalizacji.

TABELA 2. Twardość Brinella spieków kompozytowych

TABLE 2. Brinell hardness of composite sinters

% wagowy ceramiki	HB
czyste Ag	
0	20 ±3
Ag-TiB ₂	
2	27 ±4
5	26 ±6
10	18 ±4
20	22 ±3
Ag-SiC	
2	28 ±3
5	23 ±3
10	21 ±5
20	11 ±2
Ag-WO ₂	
2	27 ±5
5	28 ±4
10	36 ±2
20	31 ±2
30	30 ±4

Przewodnictwo właściwe

Wartości przewodnictwa właściwego spieków kompozytowych zostały zamieszczone w tabeli 3. Zastosowanie ceramiki WO₂ pozwala na uzyskanie dużo wyższych wartości przewodnictwa niż dla kompozytów zawierających taki sam % wag. innego dodatku ceramicznego (TiB₂ lub SiC). Wyjątek stanowi tutaj kompozyt Ag-WO₂ z 2% wag. ceramiki, którego przewodnictwo właściwe jest minimalnie mniejsze od odpowiedniej wartości dla układu Ag-SiC i niewiele większe od przewodnictwa spieku Ag-TiB₂. Największe przewodnictwo właściwe posiada kompozyt Ag-SiC z dodatkiem 2% wag. ceramiki. Wynosi ono 46,10 ±2,30 MS/m. Porównując kompozyty Ag-SiC z Ag-TiB₂, stwierdza się wyższe wartości przewodnictwa dla układów z borkiem tytanu (z wyjątkiem wspomnianej zawartości 2% wag.).

Dla każdego układu wzrost zawartości dodatku ceramicznego pociąga za sobą spadek przewodnictwa właściwego, podobnie jak w przypadku gęstości rzeczywistych. Najprawdopodobniej jest to spowodowane dwoma czynnikami. Po pierwsze: tym lepiej dany kompozyt przewodzi prąd elektryczny, im jego gęstość rzeczywista jest większa. Wyższa gęstość oznacza bowiem materiał bardziej zwarty i mniej porowaty, co wpływa korzystnie na przewodzenie prądu elektrycznego. Po drugie: większa zawartość słabiej przewodzącej cera-

miki wpływa na obniżenie przewodnictwa elektrycznego układu. Zastanawiające jest to, że pomimo iż węgiel krzemu posiada o wiele wyższą oporność elektryczną ($10^5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ [4]) od borku tytanu ($9 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ [5]), to jednak wartości przewodnictwa właściwego kompozytów Ag-TiB₂ nie są, jak by się można tego spodziewać, znacząco wyższe niż kompozytów Ag-SiC. W niektórych omówionych przypadkach są nawet niższe. Najprawdopodobniej oznacza to, że wpływ na przewodnictwo kompozytu ma przede wszystkim gęstość otrzymanego spieku. Rodzaj zastosowanego dodatku ceramicznego nie wpływa zatem bezpośrednio, poprzez wartość oporności elektrycznej, na przewodnictwo właściwe kompozytu. Pośrednio jednak, poprzez stopień powstrzymywania pęcznienia srebrzej osnowy, oddziałuje na gęstość spieku, a tym samym na przewodnictwo kompozytu. Zatem, czy dany dodatek ceramiczny ma wyższą czy niższą oporność elektryczną okazuje się mniej ważne, istotne jest, czy w znaczący sposób zapobiega pęcznieniu srebrzej osnowy podczas procesu spiekania. Dla kompozytów zawierających 2 i 5% wag. TiB₂, 2% SiC oraz 2, 5 i 10% WO₂ zaobserwowano bardzo ciekawe zjawisko. Posiadają one przewodnictwa właściwe wyższe od wartości przewodnictwa dla próbek wykonanych z czystego srebra prasowanych pod tymi ciśnieniami. Najprawdopodobniej dzieje się tak dlatego, że próbka srebrza uległa wyraźnemu spęcznieniu podczas procesu spiekania i zmniejszyła swoją gęstość rzeczywistą.

TABELA 3. Wartości przewodnictwa właściwego spieków kompozytowych

TABLE 3. Electrical conductivity values for composite sinters

% wagowy ce- ramiki	Przewodnictwo właściwe z I strony próbki κ MS/m	Przewodnictwo właściwe z II strony próbki κ MS/m	Średnie prze- wodnictwo właściwe próbki κ MS/m
czyste Ag			
0	38,72	35,11	36,92 \pm 1,81
Ag-TiB ₂			
2	45,86	36,67	41,27 \pm 4,60
5	41,81	33,73	37,77 \pm 4,04
10	30,44	24,22	27,33 \pm 3,11
20	12,78	7,51	10,15 \pm 2,64
Ag-SiC			
2	48,40	43,79	46,10 \pm 2,30
5	35,32	31,28	33,30 \pm 2,02
10	21,88	18,06	19,97 \pm 1,91
20	5,53	5,53	5,53 \pm 0,00
Ag-WO ₂			
2	47,43	43,93	45,68 \pm 1,75
5	46,80	43,38	45,09 \pm 1,71
10	39,60	38,14	38,87 \pm 0,73
20	26,56	23,46	25,01 \pm 1,55
30	19,06	16,25	17,66 \pm 1,40

Podsumowując, uzyskane wartości przewodnictwa właściwego kompozytów srebro-ceramika na osnowie srebra otrzymanego na drodze katodowej redukcji AgCl w ogniwie Zn|0,5MH₂SO₄|AgCl|Ag mogą śmiało konkurować z wynikami innych materiałów stykowych. Na przykład kompozyty na osnowie srebra także otrzymanego przez katodową redukcję AgCl, ale z dodatkiem innego metalu, posiadają przewodnictwa co najwyżej sięgające wartości $\kappa \approx 39$ MS/m (kompozyt Ag-W o zawartości srebra $X_{Ag} = 0,87$) [2, 3]. Ponadto przewodnictwa właściwe otrzymanych metodą wewnętrznego utleniania kompozytowych materiałów stykowych opracowanych w Instytucie Metali Nieżelaznych w Gliwicach wynoszą odpowiednio: 45 MS/m dla kompozytu Ag-SnO₂-Bi₂O₃10 oraz 44,5 MS/m dla układu Ag-SnO₂-In₂O₃12 [10].

Rezystancja przejścia

Rezystancja przejścia mierzona była dla wybranych par spieków Ag oraz spieków kompozytowych srebro-ceramika. Poddane badaniom rezystancji przejścia próbki kompozytowe wytypowano pod kątem najwyższego przewodnictwa właściwego. Dla porównania zbadano także spiek z czystego srebra. W tabeli 4 podano wyniki pomiarów rezystancji przejścia badanych próbek w zależności od zastosowanej siły docisku oraz wielkości przyłożonego prądu. Uzyskane wartości rezystancji, jak można było przypuszczać, zmniejszają się wraz ze wzrostem siły docisku. Istnieje bowiem określona zależność między opornością przewężeniową¹ a wzajemnym dociskiem styków. Na samym początku stykają się razem wierzchołki najwyższych wzniesień na obu powierzchniach styków, przy czym pokryte są one cienką warstewką produktów korozji atmosferycznej. Przy zwiększaniu nacisku powierzchnia styku ulega powiększeniu, ale wierzchołki te nie ulegają odkształceniu plastycznemu. Jeżeli nacisk dalej się zwiększa, materiał ulega nieznacznemu odkształceniu, miejsca styku rozszerzają się, a warstewki ochronne ulegają rozerwaniu, przy czym jednocześnie powstają nowe miejsca styku pomiędzy małymi wierzchołkami. W końcu przy dostatecznie dużym obciążeniu powierzchnie styku obu elementów łączonych znacznie się powiększają, a miejsca styku ulegają wyraźnym plastycznym odkształceniom [11].

Dla żadnej z badanych próbek, przy danej sile docisku, nie zauważono natomiast zmian rezystancji przejścia w zależności od wielkości przyłożonego prądu elektrycznego. Rozrzuty pomiarów są wynikiem głównie metody pomiaru.

¹ Oporność styku R_k składa się z dwóch oporności, które występują niezależnie od siebie i podane są przez wzór

$$R_k = R_F + R_E \quad (1)$$

gdzie: R_F - oporność wywołana przez obecność na powierzchniach metalowych obcych warstewek, R_E - oporność związana z nierównością powierzchni styku nawet przy najbardziej starannie wykonanej obróbce (tzw. oporność przewężeniowa) [11].

TABELA 4. Wartości rezystancji przejścia badanych próbek w zależności od zastosowanej siły docisku oraz wielkości przyłożonego prądu

TABLE 4. Values of the contact resistance for studied specimens versus the applied contact force and the applied current

Opis próbki	Rezystancja przejścia, $\mu\Omega$			
	natężenie prądu 20 A	natężenie prądu 100 A	natężenie prądu 200 A	natężenie prądu 300 A
siła docisku 30 N				
czyste Ag	8,53 \pm 0,24	10,06 \pm 0,11	9,15 \pm 0,22	7,40 \pm 0,38
Ag + 2% wag. SiC	8,86 \pm 0,36	8,40 \pm 0,30	8,50 \pm 0,38	8,03 \pm 0,21
Ag + 2% wag. WO ₂	8,15 \pm 0,19	8,80 \pm 0,39	7,90 \pm 0,25	8,20 \pm 0,14
siła docisku 60 N				
czyste Ag	5,39 \pm 0,25	6,80 \pm 0,16	6,20 \pm 0,25	6,40 \pm 0,28
Ag + 2% wag. SiC	6,01 \pm 0,13	7,40 \pm 0,28	7,10 \pm 0,22	7,40 \pm 0,23
Ag + 2% wag. WO ₂	6,44 \pm 0,29	6,60 \pm 0,36	6,60 \pm 0,29	6,10 \pm 0,12
siła docisku 100 N				
czyste Ag	4,36 \pm 0,22	4,90 \pm 0,25	4,50 \pm 0,18	4,50 \pm 0,09
Ag + 2% wag. SiC	4,99 \pm 0,20	6,40 \pm 0,15	6,50 \pm 0,26	6,10 \pm 0,13
Ag + 2% wag. WO ₂	5,68 \pm 0,14	6,20 \pm 0,22	5,70 \pm 0,25	6,20 \pm 0,26

Kompozyt Ag-SiC zawierający 2% wag. dodatku przy sile docisku równej 30 N posiada porównywalne wartości rezystancji przejścia (niezależnie od wielkości przyłożonego prądu) do spieku Ag. Natomiast, gdy siły docisku wynoszą 60 oraz 100 N, rezystancje przejścia tego kompozytu są minimalnie wyższe od odpowiednich wartości dla spieku srebrowego.

Z kolei kompozyt Ag-WO₂ (2% wag. ceramiki) ma wartości rezystancji przejścia podobne jak spiek z czystego srebra przy siłach docisku 30 i 60 N oraz nieco wyższe wartości rezystancji (zbliżone do Ag-SiC 2% wag.) dla siły 100 N.

Wartości przewodnictwa właściwego zależą od rodzaju i ilości dodatku ceramicznego. Natomiast uzyskane zbliżone wartości rezystancji przejścia dla wszystkich badanych spieków (z czystego srebra oraz materiałów kompozytowych), niezależnie od rodzaju dodatku ceramicznego, zdają się świadczyć o znaczącym wpływie osnowy srebrowej na badaną rezystancję. Zjawisko to zdeterminowane jest najprawdopodobniej sposobem wytwarzania proszku Ag (katodowa redukcja AgCl w ogniwie).

Porowatość otwarta

Otrzymana wartość porowatości otwartej spieku srebrowego wyniosła 0,096%. Natomiast w przypadku spieków kompozytowych zawierających 2% wag. fazy umacniającej otrzymano wartości 0,051% dla kompozytu Ag-SiC oraz 0,151% dla układu Ag-WO₂. Jak widać,

wszystkie badane próbki cechowały się niską porowatością otwartą.

WNIOSKI

1. Wraz ze wzrostem zawartości dodatków ceramicznych do srebra następuje pogorszenie zgęszczalności prasowanych próbek kompozytowych.
2. Operacja spiekania wpłynęła pozytywnie na zgęszczalność kompozytów. Dodatek ceramiki do proszku srebra zapobiega pęcznieniu wyprasek podczas ich spiekania.
3. Istnieje korelacja pomiędzy gęstością względną spieków srebro-ceramika a ich twardością oraz przewodnictwem właściwym.
4. Możliwe jest otrzymanie styków kompozytowych srebro-ceramika o wysokim przewodnictwie właściwym (ponad 40 MS/m) i niskiej rezystancji przejścia (malejącej ze wzrostem siły docisku i niezależnej od wielkości przyłożonego prądu elektrycznego).
5. Zastosowanie metody metalurgii proszków (mieszanie-prasowanie-spiekanie) do otrzymywania spieków kompozytowych srebro-ceramika pozwala uzyskać wyroby o małej porowatości otwartej.

LITERATURA

- [1] Sędzimir J., Harańczyk I., Bogacz Z., Sposób odzyskiwania srebra z odpadowych roztworów zawierających związki srebra, Patent nr 153647 z dnia 10.03.1992.
- [2] Harańczyk I., Gacek S., Karwan-Baczewska J., Metallic composites based on silver powder cathodically reduced from AgCl, Powder Metallurgy 2002, 45, 4, 359-366.
- [3] Harańczyk I., Gacek S., Karwan-Baczewska J., Kompozyty metaliczne na osnowie srebra, Materiały Konferencji Metale Szlachetne, Fundacja Metale Nieżelazne - Tradycja i Rozwój, Niedzica 2001, 1-15.
- [4] Olszyna A.R., Ceramika supertwarda, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2001.
- [5] Williams W.S., Electrical properties of hard materials, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 1999, 17, 1-3, 21-26.
- [6] Dobrzański L.A., Metaloznawstwo z podstawami nauki o materiałach, WNT, Warszawa 1998.
- [7] Piszczek T., Stolarz S., Opór elektryczny proszków srebra w funkcji parametrów prasowania i spiekania, Metalurgia Proszków 1988, 21, 2, 57-64.
- [8] Piszczek T., Stolarz S., Opis procesu spiekania proszku srebra w oparciu o zmiany długości wyprasek, Metalurgia Proszków 1986, 19, 4, 119-124.
- [9] Rutkowski W., Projektowanie właściwości wyrobów spiekanych z proszków i włókien, PWN, Warszawa 1977.
- [10] Książek S., Małec W., Ciura L., Besztak B., Durst K., Rudnicki K., Dziemianko J., Heler J., Nowoczesne technologie przetwórstwa srebra i jego stopów stosowane w procesie wytwarzania spoiw twardych oraz materiałów stykowych, Materiały Konferencji Międzynarodowej „Przetwórstwo Metali Nieżelaznych. Technologie, urządzenia, materiały, zastosowania”, Zakopane 17-19 maja 2006, 53-66.
- [11] Stolarz S., Materiały na styki elektryczne, WNT, Warszawa 1968.

