

Stanisława Gacek¹, Irena Olszewska²

Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Metalurgii i Inżynierii Materiałowej, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

WPŁYW DYSPEKSYJNEJ FAZY MgO NA PRZEBIEG SPIEKANIA MATERIAŁU AgNi₂₀

Badano wpływ własności proszków wyjściowych srebra i niklu oraz oddziaływanie fazy tlenkowej MgO na przebieg procesu spiekania materiału AgNi₂₀, AgNi₂₀ z dodatkiem 0,5; 1,0; 2,0 i 4,0% objętościowych MgO do srebra. Stosowano różniące się własnościami proszki: srebra wytworzonego metodą elektrolizy oraz metodą chemicznego współstrącania i redukcji (tabele 1 i 2, rys. 1).

Do proszku srebra wprowadzano MgO poprzez:

- chemiczne osadzenie MgO na powierzchni elektrolitycznego proszku srebra,
- osadzenie MgO w całej objętości cząstek srebra dzięki równoczesnemu współstrącaniu i redukcji.

Wypraski o gęstościach względnych 60, 70, 80, 90% spiekano w atmosferze wodoru w temperaturze 1200 K w czasie 0,25; 0,5; 1; 4 i 8 godzin. Na podstawie pomiarów gęstości oraz wielkości ziarn srebra ustalono, jaki był charakter zmian gęstości i struktury spieków (rys. rys. 2-4).

Dodatek MgO osadzonego na powierzchni cząstek elektrolitycznego proszku srebra utrudniał ich wzajemny kontakt i:

- wpływał na zmniejszenie lub zanik pęcznienia występującego w pierwszym etapie spiekania,
- powodował zmianę intensywności i wielkości skurczu,
- wpływał hamująco na rozrost ziarn srebra (rys. rys. 2-4).

MgO rozmieszczony równomiernie w osnowie srebra, spieków otrzymanych z mieszanek współstrączanych:

- utrudniał przebieg spiekania,
- powodował zmniejszenie intensywności zarówno pęcznienia, jak i skurczu w pierwszym etapie spiekania,
- działał hamująco na rozrost ziarn srebra (rys. rys. 2-4).

Słowa kluczowe: styki elektryczne, spiekanie AgNi, cząstki MgO, mikrostruktura

THE IMPACT OF A DISPERSED PHASE OF MgO ON THE COURSE OF SINTERING A MATERIAL MADE OF AgNi₂₀

This paper deals with the impact exerted by initial substances of Ag and Ni powders owing to their specific properties, as well as of an oxide phase of MgO on the course of sintering a material made of AgNi₂₀ and of AgNi₂₀ with some MgO quantities added to silver, their rates being 0.5, 1.0, 2.0, and 4.0% by volume. The silver powders used in the investigations differed by their properties: one silver powder was manufactured using electrolysis, and the other one during a process of chemical co-precipitation and reduction (Tables 1, 2; Fig. 1).

MgO was incorporated into the Ag powder by:

- chemical settling MgO on the surface of the electrolytic Ag powder,
- settling MgO within the entire volume of Ag particles and by simultaneous co-precipitation and reduction.

The compacts showing relative density values of 60, 70, 80, and 90% were sintered in the hydrogen atmosphere, at 1200 K, during 0,25; 0,5; 1; 4; 8 hrs. The density values and sizes of Ag grains were measured, and the measurement results allowed for the determination of the nature of changes occurring in the density and structure of sinters (Figs 2-4).

MgO added to the Ag powder and settled on the particle surfaces of electrolytic powder made the mutual contact among the particles more difficult, and caused the following:

- the swelling process of sinters during its first phase was either reduced or it totally vanished,
- the intensity and magnitude of shrinkage was changed,
- the silver grain growth was retarded (Figs 2-4).

In case the magnesium oxide was uniformly distributed and arranged in the silver matrix of the sinters obtained from the co-precipitated mixes, then, it caused the following phenomena:

- the entire sintering process progressed more difficult,
- the intensity of both the swelling and the contraction was reduced during the first sintering phase,
- the silver grain growth was retarded (Figs 2-4).

Key words: electrical contact, sintered AgNi, particles MgO, microstructure

WPROWADZENIE

Materiały stykowe srebro-nikiel są wytwarzane technologią metalurgii proszków. Podczas spiekania wyprasek wykonanych z mieszanin proszków srebra i niklu

występuje zjawisko pęcznienia. Srebro i nikiel to metale, które nie tworzą roztworów stałych. W technice są stosowane materiały srebro-nikiel zawierające do 60% ni-

¹ dr inż., ² inż.

klu [1, 2, 7]. Zwiększenie zawartości niklu pogarsza przewodnictwo elektryczne, zwiększa twardość i odporność na utlenianie styków elektrycznych [2, 4, 7].

Strukturę i własności pseudostopów wytwarzanych technologią metalurgii proszków kształtuje się w całym procesie wytwarzania, poczynając od doboru składu chemicznego, kształtu i wielkości cząstek proszków wyjściowych, dokładnością ich wymieszania oraz parametrów procesu technologicznego. Bardzo ważną rolę odgrywają własności proszków wyjściowych [4, 5].

W materiałach stykowych zawierających powyżej 70% srebra są stosowane dodatki fazy tlenkowej [6], takie jak CdO, SnO₂, MgO. Dodatek MgO powoduje nieznaczne zmiany własności srebra [1, 3].

MATERIAŁY STOSOWANE DO BADAŃ

Celem pracy było zbadanie wpływu własności proszków wyjściowych oraz oddziaływanie dyspersyjnej fazy tlenkowej MgO na przebieg procesu spiekania materiałów srebro-nikiel.

Badania przeprowadzono dla materiału AgNi₂₀ z dodatkiem 0; 0,5; 1,0; 2,0 i 4,0% obj. MgO do srebra. W badaniach stosowano karbonylkowy proszek niklu o wielkości cząstek poniżej 10 µm, proszek srebra wytworzony metodą elektrolizy o wielkości cząstek poniżej 55 µm - Ag-E oraz proszek srebra wytworzony metodą chemicznego strącania i redukcji (Ag-S) (rys. 1).

Zastosowanie dwóch różnych proszków srebra stwarzało możliwość śledzenia odmiennie przebiegających procesów spiekania. Ponadto pozwalało na różne rozmieszczenie cząstek fazy umacniającej wprowadzanej przez: osadzenie cząstek MgO na powierzchniach cząstek elektrolitycznego proszku srebra lub osadzenie cząstek MgO w całej objętości cząstek srebra dzięki równoczesnemu chemicznemu współstrącaniu i redukcji.

WŁASNOŚCI PROSZKÓW

Stosowane w badaniach proszki srebra znacznie różniły się kształtem (rys. 1) i wielkością cząstek (tab. 1), powierzchnią właściwą (tab. 2), własnościami fizycznymi i technologicznymi.

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów powierzchni właściwej oraz badań na replikach obliczono: – w przypadku MgO na powierzchni cząstek elektrolitycznego proszku srebra:

średnia średnica cząstek MgO była około 0,4 µm, a średnia wielkość powierzchni srebra, na którą przypada 1 cząstka MgO to około 7; 5; 2; 1 µm² odpowiednio dla zawartości 0,5; 1,0; 2,0; 4,0% obj. MgO w mieszance końcowej.

W drugiej serii mieszanek wytwarzanych metodą chemicznego współstrącania i redukcji cząstki MgO by-

ły równomiernie rozmieszczone w całej objętości srebra. W wyniku badań na replikach przyjęto średnią wielkość cząstek MgO 0,05 µm.

Według wzoru Ashby'ego [3], określono średnią odległość między cząstkami fazy umacniającej srebra na około 0,3; 0,2; 0,15; 0,1 µm odpowiednio dla zawartości 0,5; 1,0; 2,0; 4,0% obj. w mieszance.

Cząstki srebra, otrzymane metodą chemicznego współstrącania, były znacznie drobniejsze w porównaniu z cząstkami elektrolitycznego proszku, a ponadto charakteryzowały się bardzo dużym stopniem rozwinięcia powierzchni (tabele 1 i 2).

TABELA 1. Rozkład wielkości cząstek proszków srebra
TABLE 1. Particle size of starting powders

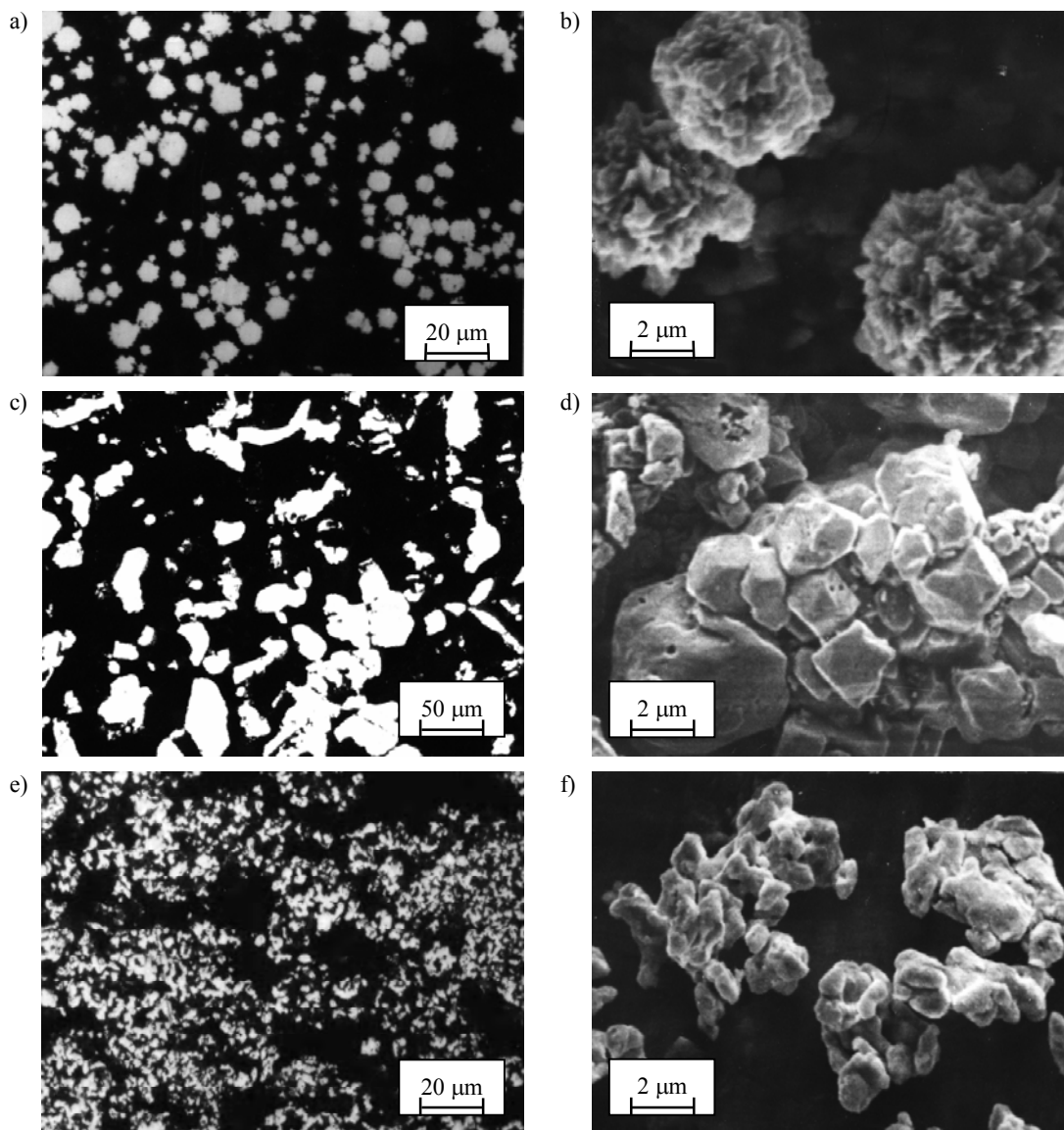
Proszek	Udział cząstek, % o wielkości, µm					
	0÷5	5÷10	10÷15	15÷20	20÷25	>25
Ag-E	2,5	4,0	6,5	8,0	8,0	71,0
Ag-S	6,0	21,0	27,0	13,0	8,0	25,0
Ag0,5MgO	7,0	29,0	30,5	11,5	7,5	14,5
Ag1,0MgO	15,0	46,5	12,5	7,5	4,0	14,5
Ag2,0MgO	32,5	50,0	6,5	4,5	2,0	4,5
Ag4,0MgO	22,5	55,0	8,0	5,5	4,5	4,5

TABELA 2. Powierzchnia właściwa
TABLE 2. Specific surface of starting powders

Srebro elektrolityczne Ag-E		Srebro strącane Ag-S	
	S, m ² /g		S, m ² /g
Ag-E	0,469	Ag-S	0,775
Ag0,5MgO	0,485	Ag0,5MgO	1,108
Ag1,0MgO	0,489	Ag1,0MgO	1,112
Ag2,0MgO	0,517	Ag2,0MgO	1,660
Ag4,0MgO	0,571	Ag4,0MgO	1,370
Ni	0,763	MgO	3,640
AgNi ₂₀ -4MgO	0,673	AgNi ₂₀ -4MgO	1,166
		AgNi ₂₀ -0,5MgO	0,986

PRASOWANIE

Do przygotowanych proszków srebra i proszków srebra z dodatkiem MgO dodano po 20% ciężarowych niklu. Proszki ujednorodniano w obrotowym mieszalniku typu „pijana beczka” przez 1 godzinę. Następnie wykonano wstępne próby prasowania, mające na celu ustalenie zależności gęstości od ciśnienia prasowania. Na podstawie tych zależności wyznaczono ciśnienia prasowania konieczne do uzyskania kształtek o założonych porowatościach: 40, 30, 20 i 10% (gęstościach względnych 60, 70, 80, 90%). Z każdej mieszanki prasowano kształtki cylindryczne o średnicy 10 mm i wysokości 6 mm.



Rys. 1. Morfologia cząstek proszków wyjściowych: a, b) nikiel karbonylkowy, c, d) srebro elektrolityczne Ag-E, e, f) srebro strącane Ag-S

Fig. 1. Microphotographs of the particles of sintering powders: a, b) carbonyl nickel powders, c, d) electrolytical silver powder Ag-E, e, f) precipitated and reduced silver powder Ag-S

TABELA 3. Porowatość wyprasek

TABLE 3. Porosity of the green compacts

Proszek srebra	% MgO	Porowatość, %							
		p_c - całkowita, p_o - otwarta; p_z - zamknięta							
		p_c 10%		p_c 20%		p_c 30%		p_c 40%	
		p_o , %	p_z , %	p_o , %	p_z , %	p_o , %	p_z , %	p_o , %	p_z , %
Elektrolityczny Ag-E	0,0	3,17	6,79	11,36	8,65	12,29	10,70	29,34	10,65
	0,5	3,83	6,17	10,90	9,09	19,76	10,25	27,95	12,00
	1,0	3,74	6,23	9,45	10,54	19,04	10,93	26,23	13,75
	2,0	3,30	6,70	8,97	11,00	17,55	12,40	21,89	18,10
	4,0	3,24	6,72	8,91	11,07	16,18	13,85	20,73	19,25
Strącany Ag-S	0,0	3,04	6,93	10,86	9,14	17,19	12,83	33,84	6,07
	0,5	4,55	5,39	12,90	7,10	21,92	8,08	28,50	10,56
	1,0	4,54	5,48	10,82	9,15	20,48	9,49	29,88	10,00
	2,0	3,27	6,75	10,52	9,50	18,87	11,14	26,00	14,00
	4,0	1,55	8,43	5,06	14,95	12,25	17,75	27,63	12,40

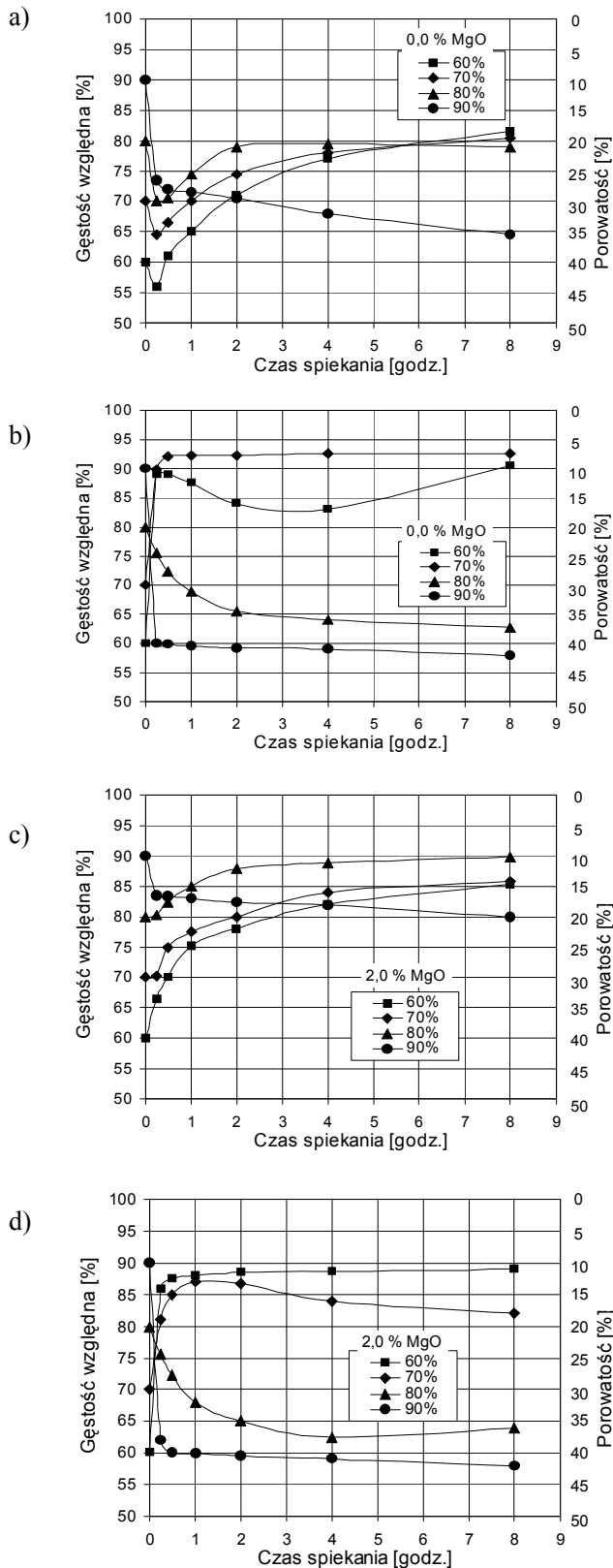
Opierając się na wynikach pomiarów wyznaczono gęstość, gęstość względną, porowatość całkowitą, otwartą i zamkniętą wytypowanych kształtek (tab. 3). Pomiary porowatości wykazały, że dodatek tlenku manganu powodował zmniejszenie udziału porów otwartych, a więc zwiększenie udziału porów zamkniętych w kształtkach po prasowaniu.

SPIEKANIE

Przeznaczone do badań kształtki spiekano w silitowym piecu rurowym w atmosferze wodoru. Do przedmuchiwania pieca stosowano azot. Próbkę spiekano w najwyższej, dopuszczalnej dla tego typu materiałów [1] temperaturze 1200 K (930°C).

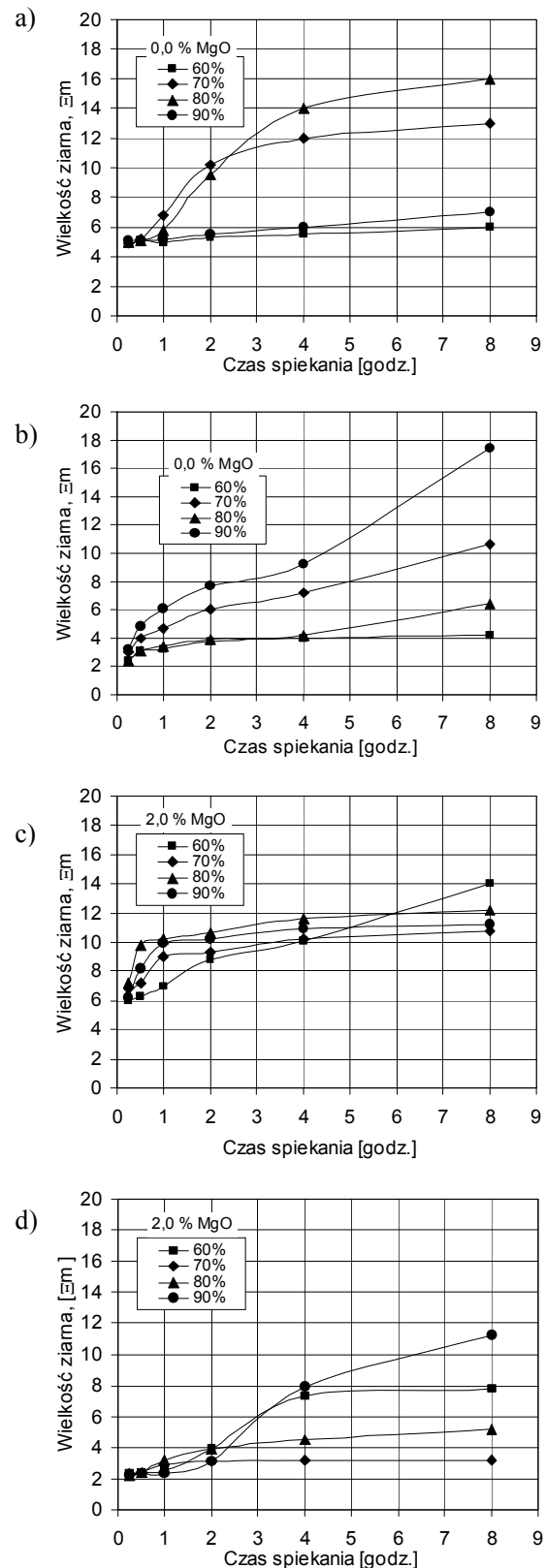
Wykonane badania gęstości wyprasek i spieków pozwoliły na uzyskanie pełnego obrazu przebiegu spiekania

nia materiałów AgNi₂₀ oraz wpływu fazy dyspersyjnej MgO.



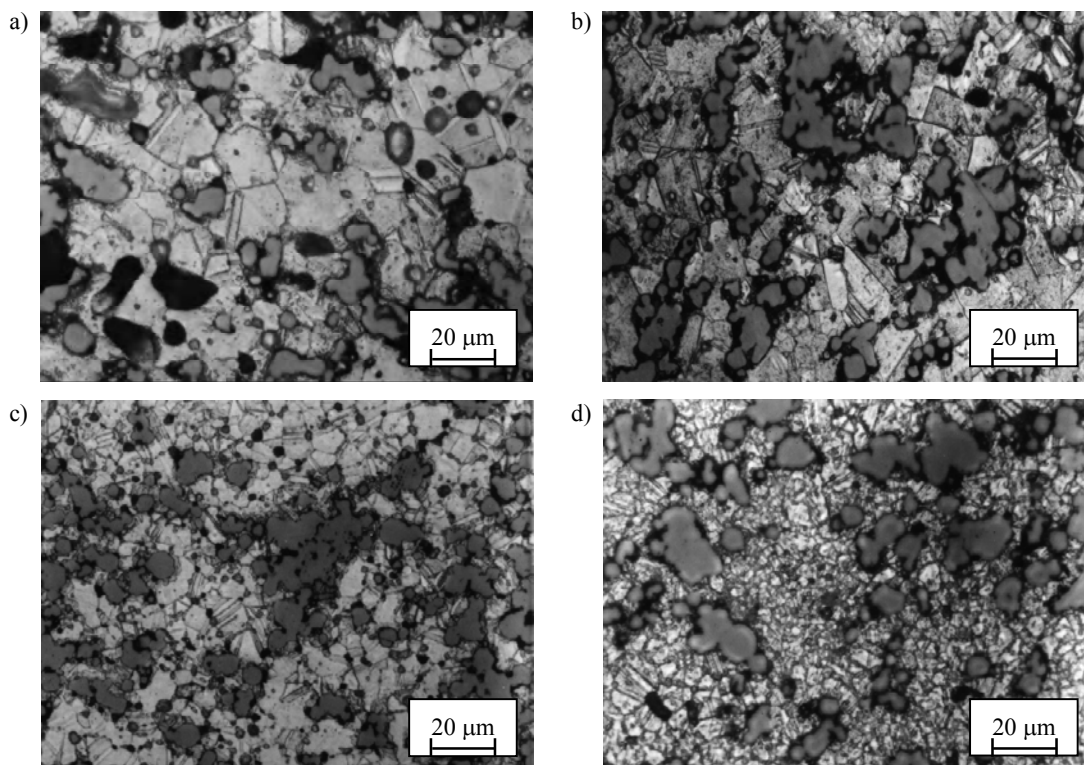
Rys. 2. Zmiany gęstości względnej od gęstości wyjściowej i czasu spiekania: a) AgNi20 - Ag-E, b) AgNi20 - Ag-S, c) AgNi20MgO 2% - Ag-E, d) AgNi20MgO 2% - Ag-S

Fig. 2. The dependence of relative density on the starting density and on time of sintering: a) AgNi20 - Ag-E, b) AgNi20 - Ag-S, c) AgNi20MgO 2% - Ag-E, d) AgNi20MgO 2% - Ag-S



Rys. 3. Zmiany wielkości ziarn srebra w spiekach od gęstości wyjściowej i czasu spiekania: a) AgNi20 - Ag-E, b) AgNi20 - Ag-S, c) AgNi20MgO 2% - Ag-E, d) AgNi20MgO 2% - Ag-S

Fig. 3. The dependence of mean grain size of silver matrix on the starting density and on time of sintering: a) AgNi20 - Ag-E, b) AgNi20 - Ag-S, c) AgNi20MgO 2% - Ag-E, d) AgNi20MgO 2% - Ag-S



Rys. 4. Struktura spieków (1200 K, 4 godz.): a) AgNi20 - Ag-E, b) AgNi20MgO 2% - Ag-E, c) AgNi20 - Ag-S, d) AgNi20MgO 2% - Ag-S

Fig. 4. The structure of sintered compacts (1200 K, 4 godz.): a) AgNi20 - Ag-E, b) AgNi20MgO 2% - Ag-E, c) AgNi20 - Ag-S, d) AgNi20MgO 2% - Ag-S

Wyodrębniono charakterystyczne typy przebiegu zmian gęstości podczas spiekania (rys. 2):

– w spiekach zawierających elektrolityczny proszek srebra:

- ze zmniejszeniem gęstości intensywnym w początkowym okresie i niewielkim w dalszym etapie spiekania,
- ze zmniejszeniem gęstości w początkowym etapie, a następnie wzrostem gęstości w miarę przedłużania czasu spiekania;

– w spiekach z mieszanek zawierających drobny strącający proszek srebra (rys. 2):

- z gwałtownym zmniejszeniem gęstości w początkowym okresie i dalszym nieznacznym jej obniżaniem w miarę przedłużania czasu spiekania,
- z ciągłym zmniejszaniem się gęstości,
- z początkowym wzrostem gęstości w krótkim czasie spiekania i następnym jej zmniejszaniem,
- z gwałtownym wzrostem w początkowym etapie i dalszym powolnym wzrostem w następnym etapie spiekania.

Parametrem decydującym o charakterze przebiegu zmian gęstości była porowatość początkowa wyprasek. Obniżenie tej porowatości wpływało na zwiększenie skłonności do pęcznienia spieków.

Dodatek tlenku magnezu osadzonego na powierzchni cząstek elektrolitycznego proszku srebra utrudniał ich wzajemny kontakt i:

- wpływał na zmniejszenie lub zanik pęcznienia, występującego w pierwszym etapie spiekania,
- powodował zmianę intensywności i wielkości skurczu,
- wpływał hamująco na rozrost ziarn srebra [5] (rys. rys. 2-4).

Tlenek magnezu rozmieszczony równomiernie w osnowie srebra spieków otrzymanych z mieszanek współstrącających:

- utrudniał przebieg spiekania,
- powodował zmniejszenie intensywności zarówno pęcznienia, jak i skurczu w początkowym okresie spiekania, działał hamująco na rozrost ziarn srebra [8] (rys. rys. 2-4).

Badania mikroskopowe spieków wskazują, że podczas spiekania srebra z niklem nie tworzyły się granice międzyfazowe, między sobą spiekały się jedynie stykające się ze sobą jednoimienne cząstki metali srebra ze srebrem, niklu z niklem.

Dodatek tlenku magnezu na przebieg spiekania można wiązać z utrudnieniem procesów dyfuzyjnych oraz umocnieniem osnowy zmniejszającym zarówno procesy skurczu, jak i pęcznienia.

Praca finansowana przez KBN w ramach działalności statutowej, umowa nr 11.11.110.491.

LITERATURA

- [1] Stolarz S., Materiały na styki elektryczne, WNT, Warszawa 1968, 171-179.
- [2] Elektricheskie kontakty i elektrody, Mat. III Konf. Materiały elektrokontaktne, Kijów 1974, 160-165.
- [3] Ashby M.F., Z. Metallkunde 1964, 5.
- [4] Gacek S., Własności materiałów AgNi₂₀ z dodatkiem dyspersyjnych cząstek MgO, Kompozyty (Composites) 2003, 3, 8, 370-375.
- [5] Gacek S., Wpływ dodatku tlenku magnezu i warunków wytwarzania na własności spieków AgNi₂₀, III Konferencja Metale szlachetne, Zakopane 2002, 88-96.
- [6] Książek S., Besztak K., Rudnicki K., Dziemianko J., Sadowski M., Kazana W., Durst K., Poloczek W., Druty z materiału AgSnO₂Bi₂O₃ stosowane do produkcji styków elektrycznych, Rudy i Metale Nieżelazne 1998, 43, 4, 185-190.
- [7] Besterčí M., Proházková V., Kovove Materiály 1974, 2, 12, 258-261.
- [8] Gacek S., Struktura spiekanych materiałów AgNi₂₀, Rudy i Metale Nieżelazne 1998, 43, 4, 190-195.

Recenzent
Katarzyna Pietrzak