

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
im. Stanisława Staszica w Krakowie

Wydział Metali Nieżelaznych
Zakład Chemii Fizycznej i Elektrochemii



ROZPRAWA DOKTORSKA

*Wpływ dodatków TiB_2 , SiC oraz WO_2
na właściwości mechaniczne i elektryczne
kompozytów typu srebro-ceramika*

mgr inż. Agata Ciuman – Krzemień

*Promotor:
Prof. dr hab. Lidia Burzyńska*

Kraków 2007

Składam serdeczne podziękowania Pani Profesor Lidii Burzyńskiej za opiekę naukową oraz wsparcie podczas realizacji niniejszej pracy.

Bardzo dziękuję także Pani Dr Irenie Harańczyk oraz Panu Dr inż. Markowi Galantemu za zaangażowanie, ogromną pomoc i cenne wskazówki poczynione w toku powstawania tej pracy.

Agata Ciuman – Krzemień

Spis treści

Spis treści.....	1
Wykaz symboli.....	5
1. Wprowadzenie.....	8
2. Część literaturowa.....	10
2.1 Elektrochemiczne metody otrzymywania proszku srebra.....	10
2.1.1 Otrzymywanie proszku srebra na drodze katodowej redukcji trudno rozpuszczalnych osadów w ogniwie.....	11
2.1.1.1 Własności kompozytowych układów dwumetalicznych na osnowie srebra otrzymanego na drodze katodowej redukcji chlorku srebra.....	16
2.1.2 Elektrolityczne otrzymywanie proszku srebra na drodze katodowej redukcji trudno rozpuszczalnych osadów.....	20
2.1.3 Elektrolityczne otrzymywanie srebra na drodze katodowej redukcji trudno rozpuszczalnych osadów z zastosowaniem okresowej zmiany kierunku przepływu prądu (PCR).....	21
2.2 Charakterystyka wytypowanych ceramicznych cząstek umacniających.....	22
2.2.1 Borek tytanu TiB_2	22
2.2.2 Węglik krzemu SiC	24
2.2.3 Dwutlenek wolframu WO_2	24
2.3 Wytwarzanie kompozytów w procesach metalurgii proszków.....	26
2.3.1 Otrzymywanie kompozytów na drodze prasowania-spiekania-kalibrowania.....	27
2.3.1.1 Wytwarzanie proszków.....	27
2.3.1.2 Wykonywanie mieszanek.....	28
2.3.1.3 Prasowanie i zjawiska zachodzące podczas prasowania.....	28
2.3.1.4 Spiekanie i zjawiska zachodzące podczas spiekania.....	30
2.3.1.4.1 Zjawiska zachodzące podczas prasowania i spiekania proszku srebra.....	33
2.3.1.5 Kalibrowanie spieków.....	35
2.3.2 Otrzymywanie kompozytów przez nasycanie spieków porowatych ciekłymi metalami.....	35
2.3.3 Utlenianie wewnętrzne spieków.....	36

2.3.4 Bezprądowe nakładanie powłok metalicznych na cząstki ceramiczne i prasowanie na gorąco.....	36
2.4 Charakterystyka kompozytów na osnowie srebra.....	37
2.4.1 Definicja styku elektrycznego.....	37
2.4.2 Klasyfikacja materiałów stykowych zawierających srebro.....	38
2.4.2.1 Kompozyty na osnowie srebra umacniane czystym pierwiastkiem lub węglikiem.....	40
2.4.2.1.1 Kompozyty srebro-wolfram.....	40
2.4.2.1.2 Kompozyty srebro-molibden.....	41
2.4.2.1.3 Kompozyty srebro-węglik.....	42
2.4.2.1.4 Kompozyty srebro-nikiel.....	44
2.4.2.1.5 Kompozyty srebro-żelazo.....	47
2.4.2.1.6 Kompozyty srebro-grafit.....	48
2.4.2.2 Kompozyty na osnowie srebra umacniane dyspersyjnymi cząstkami tlenków.....	49
2.4.2.2.1 Kompozyty Ag-CdO.....	49
2.4.2.2.2 Kompozyty Ag-SnO ₂	50
2.4.2.2.3 Kompozyty Ag-ZnO.....	50
2.4.2.2.4 Kompozyty Ag-CuO.....	51
2.4.2.2.5 Kompozyty Ag-PbO.....	51
2.4.2.3 Kompozyty wieloskładnikowe.....	52
2.4.2.3.1 Kompozyty miedź-srebro-nikiel.....	52
2.4.2.3.2 Kompozyty srebro-wolfram-grafit oraz srebro-węglik wolframu-grafit.....	53
3. Tezy i cel pracy.....	55
4. Metodyka badań.....	56
4.1 Otrzymywanie proszku Ag.....	56
4.2 Elektroliza z zastosowaniem PCR.....	57
4.3 Wytwarzanie kompozytów.....	59
5. Wyniki badań i ich dyskusja.....	64
5.1 Otrzymywanie proszku srebra na drodze katodowej redukcji AgCl w ogniwie Zn H ₂ SO ₄ ,AgCl Ag.....	64
5.1.1 Zależność natężenia prądu od czasu.....	64

5.1.2 Zależność potencjału katody od czasu.....	76
5.1.3 Zależność napięcia ogniwa od czasu.....	84
5.1.4 Stopień redukcji i katodowa wydajność prądowa.....	84
5.1.5 Obserwacje strukturalne.....	86
5.2 Elektrolityczne otrzymywanie srebra na drodze katodowej redukcji AgCl z zastosowaniem okresowej zmiany kierunku przepływu prądu (PCR).....	89
5.2.1 Zależność potencjału elektrody Ag AgCl,H ₂ SO ₄ od czasu.....	89
5.2.2 Zależność katodowej wydajności prądowej od parametrów procesu.	98
5.2.3 Obserwacje strukturalne.....	100
5.3 Gęstości rzeczywiste i względne otrzymanych kompozytów po procesach prasowania i spiekania.....	105
5.3.1 Gęstości proszku srebra po procesach prasowania i spiekania.....	105
5.3.1.1 Gęstości rzeczywiste wyprasek Ag.....	105
5.3.1.2 Gęstości względne wyprasek Ag.....	109
5.3.1.3 Gęstości rzeczywiste i względne spieków Ag.....	111
5.3.2 Gęstości kompozytów Ag-TiB ₂ po procesach prasowania i spiekania.....	113
5.3.2.1 Gęstości rzeczywiste wyprasek Ag-TiB ₂	113
5.3.2.2 Gęstości względne wyprasek Ag-TiB ₂	116
5.3.2.3 Gęstości rzeczywiste i względne spieków Ag-TiB ₂	118
5.3.3 Gęstości kompozytów Ag-SiC po procesach prasowania i spiekania.	121
5.3.3.1 Gęstości rzeczywiste wyprasek Ag-SiC.....	121
5.3.3.2 Gęstości względne wyprasek Ag-SiC.....	124
5.3.3.3 Gęstości rzeczywiste i względne spieków Ag-SiC.....	125
5.3.4 Gęstości kompozytów Ag-WO ₂ po procesach prasowania i spiekania.....	129
5.3.4.1 Gęstości rzeczywiste i względne wyprasek Ag-WO ₂	129
5.3.4.2 Gęstości rzeczywiste i względne spieków Ag-WO ₂	131
5.4 Twardość Brinella spieków kompozytowych.....	133
5.4.1 Twardość wyprasek i spieków Ag.....	133
5.4.2 Twardość kompozytów Ag-TiB ₂	135
5.4.3 Twardość kompozytów Ag-SiC.....	137
5.4.4 Twardość kompozytów Ag-WO ₂	139

5.5 Przewodnictwo właściwe spieków.....	140
5.5.1 Przewodnictwo właściwe spieków Ag.....	140
5.5.2 Przewodnictwo właściwe kompozytów Ag-TiB ₂	141
5.5.3 Przewodnictwo właściwe kompozytów Ag-SiC.....	144
5.5.4 Przewodnictwo właściwe kompozytów Ag-WO ₂	147
5.6 Rezystancja przejścia spieków Ag oraz kompozytów Ag-TiB ₂ , Ag-SiC i Ag-WO ₂	149
5.7 Obserwacje strukturalne spieków kompozytowych.....	154
5.7.1 Mikrostruktura kompozytów Ag-TiB ₂	154
5.7.2 Mikrostruktura kompozytów Ag-SiC.....	160
5.7.3 Mikrostruktura kompozytów Ag-WO ₂	166
5.8 Określenie porowatości otwartej spieków Ag oraz wybranych spieków kompozytowych Ag-TiB ₂ , Ag-SiC i Ag-WO ₂	171
5.9 Analiza fazowa spieków kompozytowych.....	173
5.9.1 Analiza fazowa kompozytów Ag-TiB ₂	173
5.9.2 Analiza fazowa kompozytów Ag-SiC.....	177
5.9.3 Analiza fazowa kompozytów Ag-WO ₂	180
6. Wnioski końcowe.....	186
Literatura cytowana.....	188

Wykaz symboli

- Δc_p — ciepło molowe pod stałym ciśnieniem [J/mol · K]
- D_k — średnica kulki [mm]
- D_x — średnica odcisku [mm]
- d — gęstość rzeczywista próbki [g/cm³]
- d_{Ag} — gęstość czystego srebra w stanie litym [g/cm³]
- d_{cer} — gęstość ceramiki w stanie litym [g/cm³]
- d_{hkl} — odległość międzypłaszczyznowa [nm]
- d_{pow} — gęstość powietrza [g/cm³]
- d_t — gęstość teoretyczna [g/cm³]
- d_{wody} — gęstość wody (w danej temperaturze) [g/cm³]
- d_{wzgl} — gęstość względna próbki [%]
- E — potencjał elektrody [V]
- E_0 — potencjał stacjonarny elektrody ClAgCl, H₂SO₄ przy braku przepływu prądu z zewnątrz [V]
- E_{max} — maksymalny potencjał elektrody [V]
- E_{pl} — potencjał plateau redukcji Ag⁺ [V]
- $E_{pl\ koń}$ — potencjał plateau redukcji H⁺ i Ag⁺ [V]
- $(E_{pl\ koń})_{rw}$ — potencjał anodowego roztwarzania srebra odpowiadający końcowi procesowi [V]
- $(E_{pl})_{rw}$ — potencjał anodowego roztwarzania srebra [V]
- $E_{równ}$ — potencjał równowagowy elektrody [V]
- F — siła obciążająca [N]
- ΔG — entalpia swobodna [kJ/mol]
- ΔH — entalpia [kJ/mol]
- HB — twardość Brinella

η_k	—	katodowa wydajność prądu [%]
η_k	—	nad napięcie katodowe [V]
I	—	natężenie prądu [A]
$I_{do\acute{s}w.}$	—	względna intensywność pików [%]
I_{JCPDS}	—	intensywność pików z karty identyfikacyjnej (JCPDS) substancji wzorcowej [%]
i_{lim}	—	gęstość katodowego prądu granicznego [A/cm^2]
I_{max}	—	maksymalne natężenie prądu [A]
i_{max}	—	maksymalna gęstość prądu [A/cm^2]
$I_{\acute{s}r}$	—	średnie natężenie prądu [A]
$i_{\acute{s}r}$	—	średnia gęstość prądu [A/cm^2]
k	—	zmiana gęstości
κ	—	przewodnictwo właściwe próbki [MS/m]
m_1	—	początkowa masa próbki [g]
m_2	—	masa próbki (zaizolowanej lakierem) w powietrzu [g]
m_3	—	pozorna masa próbki (zaizolowanej lakierem) w wodzie [g]
M_{Ag}	—	masa Ag z prawa Faraday'a [g]
m_{Ag}	—	naważka czystego srebra [g]
m_{Ag}	—	masa Ag po redukcji [g]
m_{Ag}^0	—	masa Ag w AgCl [g]
$m_{Ag(rw)}$	—	masa srebra roztworzonego w okresie rewersyjnym z prawa Faraday'a [g]
$m_{Ag(w)}$	—	masa srebra otrzymanego w okresie roboczym z prawa Faraday'a [g]
m_{cer}	—	naważka dodatku ceramicznego [g]
p	—	ciśnienie prasowania [MPa]
Q	—	ilość kulombów [C]

R_E	—	oporność przewężeniowa [Ω]
R_F	—	oporność wywołana przez obecność na powierzchniach metalowych obcych warstwek [Ω]
R_k	—	oporność styku [Ω]
S	—	powierzchnia reakcji [cm^2]
ΔS	—	entropia [$\text{J/mol} \cdot \text{K}$]
T	—	temperatura [$^{\circ}\text{C}$]
t/t_r	—	czas zredukowany
t_r	—	czas redukcji [s]
t_{pom}	—	czas pomiaru [s]
t_{rw}	—	okres rewersyjny elektrolizy prowadzonej techniką PCR [s]
t_w	—	okres roboczy elektrolizy prowadzonej techniką PCR [s]
U	—	napięcie ogniwa [V]
X	—	stopień redukcji [%]

1. Wprowadzenie

Materiały stosowane do wyrobu styków elektrycznych powinny charakteryzować się odpowiednio dobraną 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 stosowanym do produkcji styków jest oczywiście srebro. Stosuje się je w czystej postaci albo stopów lub też właśnie kompozytów. Kompozytowe materiały stykowe na podstawie 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. Połączenie srebra z materiałami ceramicznymi możliwe jest do przeprowadzenia w prostych operacjach metalurgii proszków (prasowanie-spiekanie). Umożliwiają one bezpośrednie otrzymywanie gotowych wyrobów bez potrzeby kosztownej obróbki mechanicznej.

W związku ze wzrostem zapotrzebowania na srebro, a także stale rosnącymi cenami metali, coraz większe znaczenie nabiera opracowanie prostych metod recyklingu. W Polsce, ze względu na skład krajowych złóż, w procesach rafinacji miedzi powstają duże ilości roztworów odpadowych zawierających srebro. Niestety słabo rozwinięte przetwórstwo powoduje, że prawie całą produkcję srebra sprzedaje się w postaci nieprzetworzonego metalu. Celowym zatem byłoby opracowanie prostej metody przetwarzania surowca wtórnego lub odpadu, za pomocą kilku nieskomplikowanych procesów, w gotowy wyrób o własnościach użytkowych. Istnieje możliwość odzysku srebra z roztworów odpadowych na drodze katodowej redukcji trudno rozpuszczalnej soli AgCl w ogniwie. Metoda ta prowadzi do uzyskania drobnoziarnistego proszku srebra, przy czym istnieje możliwość sterowania wielkością otrzymanych ziaren dzięki odpowiedniemu doborowi stosowanego w ogniwie elektrolitu. Ze względu na specyfikę procesu otrzymany proszek srebra jest wysokiej czystości. Można go z powodzeniem wykorzystywać jako osnowę kompozytów i łatwo łączyć z innymi materiałami na drodze metalurgii proszków. Dodatek ceramiki o

odpowiednich właściwościach, a także dobór parametrów procesów, pozwala na uzyskiwanie materiałów kompozytowych mogących znaleźć zastosowanie jako styki elektryczne. Charakteryzują się one bowiem dobrymi właściwościami elektrycznymi.

Podana metoda katodowej redukcji AgCl nadaje się również doskonale do odzysku srebra ze zużytych roztworów stosowanych do obróbki materiałów światłoczułych, a także ze stałych odpadów zawierających srebro, na przykład złomowanych urządzeń elektronicznych. Może zatem znaleźć zastosowanie nie tylko w warunkach krajowych.

Istnieje zatem możliwość recyklingu odpadów zawierających srebro w sposób prowadzący do prostego otrzymywania kompozytowych styków elektrycznych. Przy czym prowadzone procesy wymagają stosunkowo małych nakładów materiałów i energii.

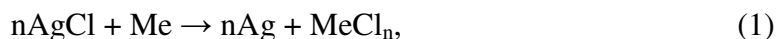
2. Część literaturowa

2.1 Elektrochemiczne metody otrzymywania proszku srebra

W krajowych złożach miedzionośnych srebro zajmuje czołową pozycję wśród pierwiastków towarzyszących. Jego średnia zawartość wynosi 70g/t w skałach serii złożowej [1]. W związku z tym Polska jest jednym z czołowych producentów srebra, w 2001 roku KGHM Polska Miedź S. A. uplasował się na drugim miejscu na świecie z produkcją 1163 ton srebra [2]. W procesie elektrorafinacji srebra powstają znaczne ilości roztworów odpadowych. Problem ten dotyczy również innych gałęzi przemysłu, takich jak galwanizernie, czy przemysł fotograficzny [3].

Jedną z metod odzysku metali z roztworów odpadowych jest proces cementacji. W przypadku stężonych roztworów proces redukcji prowadzi się bezpośrednio przy użyciu metalu o potencjale bardziej elektroujemnym od odzyskiwanego [4]. W Głogowie wycementowuje się srebro proszkiem miedzi. Otrzymany produkt, zawierający również resztę nie przereagowanej miedzi, zawraca się do pieca Kaldo. Metoda ta nie daje więc możliwości bezpośredniego otrzymania czystego srebra i wyprowadzenia go z obiegu. Co miesiąc wycofuje się około 20 m³ elektrolitu zawierającego 2 t srebra [5]. Oznacza to, że w skali rocznej ponad 20 t wycementowanego srebra wraca na początek cyklu technologicznego. Do wytrącenia tej ilości srebra potrzeba ponad 7 t proszku miedzi. Dodatkowym problemem jest konieczność zagospodarowania, pozostającego po cementacji, roztworu azotanowego zawierającego, niekiedy znacznie, ponad 70 g miedzi na litr [6].

Jeżeli roztwory są rozcieńczone, wówczas konieczne jest wstępne wytrącenie trudnorozpuszczalnego związku odzyskiwanego metalu. Proces cementacji w tego rodzaju układzie, polegający na bezpośrednim zmieszaniu trudnorozpuszczalnego związku z wiórami lub pyłem metalu cementującego, prowadzi do otrzymania półproduktu wzbogaconego w metal odzyskiwany. Wymaga on dalszej rafinacji prowadzonej najczęściej metodami ogniowymi. W Trzebini rafinowano, dostarczany z zewnątrz, metal dore. Srebro odzyskiwano z wycofywanych roztworów, wytrącając je w postaci chlorku, który następnie redukowano (cementacja) wiórkami cynku lub aluminium zgodnie z reakcją:



w wyniku której metal – reduktor przechodzi do roztworu, a srebro wydziela się w postaci metalicznej [3]. Otrzymywany produkt, zawierający zwykle znacznie ponad 90% srebra, dołączano do kolejnych partii metalu dore kierowanych do rafinacji. Tak więc również tutaj srebro wracało do procesu technologicznego, lecz w środkowym jego etapie [6].

Cementacja srebra zawartego w AgCl stwarza szereg problemów. Celem uniknięcia hydrolizy, powstających w trakcie reakcji soli Zn lub Al, prowadzi się proces w zakwaszonych roztworach. W efekcie równoległe z cementacją przebiega kwasowe roztwarzanie. Zwiększa to zużycie metalu cementującego oraz kwasu, jak również powoduje powstawanie szkodliwego oparu, kąpieli rozpylanej przez wydzielający się wodór [6].

Poważną wadą tej metody jest brak dostrzegalnego sygnału zakończenia cementacji. Nadmierne wydłużanie procesu (aby mieć pewność, że całość AgCl została zredukowana) powoduje spowolnienie cyklu technologicznego. Niekorzystne jest również stosowanie stechiometrycznego nadmiaru metalu wytrącającego, którego część pozostając w produkcie cementacji pogarsza jego jakość [6].

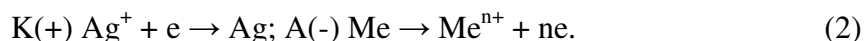
Zbyt wczesne przerwanie cementacji lub niedobór metalu cementującego powodują, że otrzymany produkt zawiera resztę nieprzereagowanego AgCl. W trakcie przetapiania, w temperaturze ponad 1000°C, AgCl szybko odparowuje i przechodzi do fazy gazowej (p_{AgCl} jest rzędu 10^{-2} atmosfery), następnie zaś kondensuje tworząc trudny do uchwycenia, subtelny pył. Mogą się z tym wiązać znaczne straty srebra [6, 7].

2.1.1 Otrzymywanie proszku srebra na drodze katodowej redukcji trudno rozpuszczalnych osadów w ogniwie

W związku ze złożonością opisanych wyżej procesów odzysku metali z rozcieńczonych roztworów odpadowych w Zakładzie Chemii Fizycznej i Elektrochemii na Wydziale Metali Nieżelaznych AGH została opracowana nowa technologia, umożliwiająca otrzymanie jednoetapowo wysokiej czystości produktu [3].

Polega ona na tym, że redukcja zachodzi w ogniwie, w którym osad chlorku srebra kontaktuje się z katodą wykonaną z materiału nie biorącego bezpośredniego udziału w reakcji elektrodowej, będącego przewodnikiem elektronowym.

Najkorzystniejszym jest wykonanie katody ze srebra, można ją sporządzić również z innych metali szlachetnych lub z grafitu. Anodę stanowi metal o potencjale bardziej elektroujemnym od srebra. Dodatkowym atutem tej metody jest możliwość użycia w charakterze anody złomu cynkowego, aluminium, bądź też żelaznego. Jako elektrolit stosuje się roztwór dowolnego kwasu lub soli, które nie tworzą trudno rozpuszczalnych osadów z jonami metalu reduktora. W metodzie tej mamy do czynienia z tak zwaną cementacją pośrednią, bowiem osad AgCl nie styka się bezpośrednio z metalem cementującym. Chlorek srebra jest wówczas redukowany na katodzie kosztem roztwarzającego się na anodzie metalu cementującego:



Proces można prowadzić w zakresie temperatur 290 – 360 K. Stwierdzono dużą zależność szybkości procesu od stężenia, rodzaju elektrolitu i geometrii układu [3].

W trakcie trwania procesu łatwo można mierzyć zmiany natężenia prądu, potencjału katody, czy też napięcia w funkcji czasu redukcji. Z tego względu, że jedna z elektrod jest II rodzaju proces charakteryzuje się stabilnością prądu i potencjału. Poważną wadą tradycyjnie stosowanych metod jest brak dostrzegalnego sygnału zakończenia cementacji. Natomiast w ogniwie zakończeniu procesu odpowiada gwałtowny spadek mierzonej wielkości do wartości charakterystycznej, odpowiadającej wydzielaniu gazowego wodoru na srebrze. Fakt ten umożliwia dokładne uchwycenie momentu zakończenia redukcji, co wpływa wysoce korzystnie na ekonomiczne aspekty procesu. Pozwala bowiem ograniczyć czas procesu do niezbędnego minimum, a otrzymany produkt jest praktycznie wolny od nieprzereagowanego AgCl. Unika się również, istniejącej w przypadku bezpośredniej cementacji, potrzeby stosowania stechiometrycznego nadmiaru metalu cementującego, którego resztki stanowią niepożądaną domieszkę otrzymanywanego srebra. Jedną z głównych korzyści prowadzenia cementacji w takim układzie jest więc otrzymywanie srebra wysokiej czystości.

Badania katodowej redukcji AgCl w ogniwie prowadzono w roztworach o różnym stężeniu HCl, NaCl, a także NH₄Cl, NH₄OH, Na₂SO₄ oraz H₂SO₄ [3, 6, 8-11]. Badano również wpływ temperatury. Mierzono natężenie prądu, potencjał katody, oznaczano masę zredukowanego srebra oraz masę roztwarzanego aluminium. Na podstawie uzyskanych danych doświadczalnych wyliczono katodową i anodową wydajność prądu, stopień redukcji AgCl oraz udział korozji z depolaryzacją wodorową w roztwarzaniu anody. We wszystkich doświadczeniach stopień redukcji AgCl zawierał

się w granicach 98,5 do 99,5%. Katodowa wydajność prądu wynosiła 96 do 100%. Anodowa wydajność prądu wahała się w granicach 110 do 120%. Jedynie w przypadku stosowania 1M kwasu solnego, w temperaturach 20 oraz 60°C, anodowe wydajności prądu były znacznie wyższe (odpowiednio 160 oraz około 600%) [8, 9]. Wysokie anodowe wydajności prądu wskazują na znaczny udział korozji Al z depolaryzacją wodorową, przebiegającej niezależnie od reakcji w ogniwie.

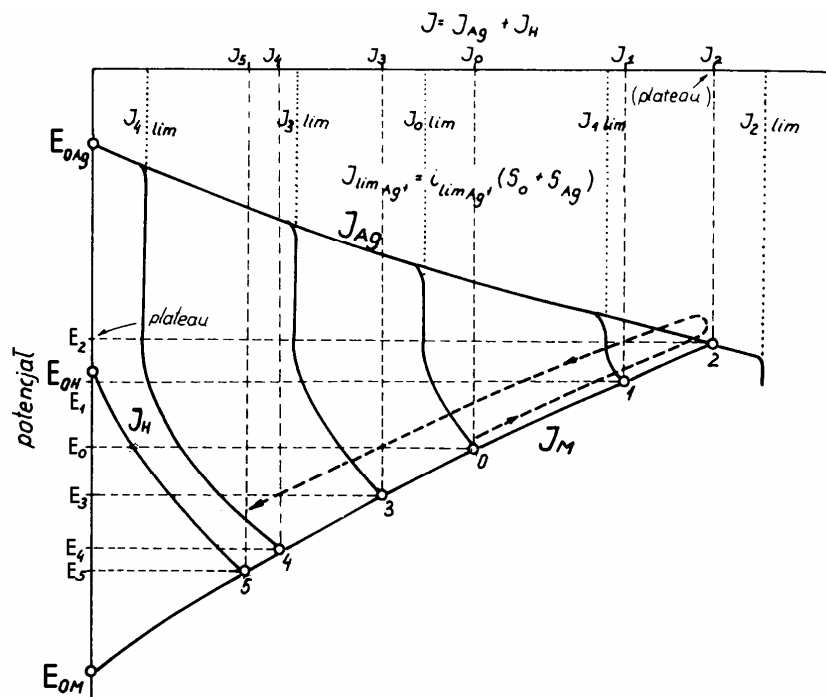
Autorzy stwierdzili [6, 11, 12], że informacji na temat mechanizmu w przypadku procesu cementacji metalu obecnego w trudnorozpuszczalnym związku dostarcza analiza przebiegu krzywych natężenia prądu w funkcji czasu ($I = f(t)$) oraz potencjału katody w funkcji czasu ($E = \varphi(t)$). W przypadku trudno rozpuszczalnych związków srebra proces redukcji jonów Ag^+ musi być poprzedzony ich przejściem do elektrolitu. W otwartym ogniwie stężenie jonów srebra w warstwie elektrolitu bezpośrednio przylegającej do elektrody *AgCl/przewodnik elektronowy* wynika z iloczynu rozpuszczalności trudno rozpuszczalnej soli.¹ Wiadomo, że stężenie jonów srebra jest bardzo niskie. Stąd proces redukcji po zamknięciu ogniwa przebiega w obszarze dyfuzyjnym, zostają osiągnięte warunki prądu granicznego. Oznacza to, że szybkość cementacji jest proporcjonalna do gęstości katodowego prądu granicznego i_{lim} . Szybkość cementacji, którą wyraża I natężenie prądu płynącego w ogniwie, jest równa iloczynowi $i_{lim}S$. Symbol S oznacza wielkość powierzchni metalu, na której przebiega reakcja $\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$.

Stężenie jonów srebra, warunkujące gęstość katodowego prądu granicznego i_{lim} , jest w przybliżeniu stałe (stacjonarne). Jest ono uwarunkowane różnicą szybkości roztwarzania AgCl oraz szybkości katodowego wydzielania srebra. Natomiast powierzchnia reakcji S (powierzchnia ziaren Ag pojawiających się w miejscu zanikających, mikronowych lub submikronowych, ziaren AgCl) zwiększa się szybko w miarę postępu reakcji. Rzeczywista powierzchnia katody zwiększa się o powierzchnię nowo tworzących się ziaren srebra. W efekcie rośnie szybkość cementacji $I = i_{lim}S$.

Na rys.1 przedstawiono hipotetyczny przebieg krzywych polaryzacyjnych oraz jego zmiany zachodzące w wyniku biegu reakcji cementacji. Punkty przecięcia krzywych katodowych (redukcji jonów Ag^+ oraz jonów H^+) z krzywą anodową (roztwarzanie aluminium lub cynku) wyznaczają wartości natężenia prądu w ogniwie

¹ Rozpuszczalność AgCl praktycznie nie zależy od rodzaju i stężenia zastosowanego elektrolitu, o ile nie są obecne w nim jony chlorkowe (wyjątek stanowią roztwory o własnościach kompleksujących np. amoniakalne) [13].

oraz potencjału elektrod (chlorosrebrowej i metalicznej). Początkowo natężenie prądu w ogniwie stanowi sumę $I_{0, lim} + I_H$. W miarę upływu czasu natężenie prądu wzrasta. Powodem tego jest wzrost powierzchni katody pociągający za sobą wzrost I_{lim} . Stopniowo udział reakcji redukcji jonów H^+ w procesie katodowym maleje. Stąd potencjał zwartych ze sobą elektrod przesuwa się w kierunku wartości bardziej elektrododatnich. Dzieje się tak aż do osiągnięcia wartości „plateau” natężenia prądu oraz potencjału (I_2 oraz E_2). Czynnikiem ograniczającym szybkość procesu staje się wtedy kinetyka reakcji elektrodowych (tzw. kontrola aktywacyjna). Reakcja cementacji przebiega wówczas ze stałą szybkością, również potencjał nie ulega zmianie, aż do zakończenia redukcji $AgCl$. Wówczas stężenie Ag^+ oraz prąd graniczny tych jonów, spadają praktycznie do zera. Efektem tego są skokowe spadki natężenia prądu oraz potencjału. Ich wartości (I_5 oraz E_5) są teraz wyznaczone szybkością, przebiegającej w ogniwie, reakcji kwasowego roztwarzania metalu anody.



Rys. 1 Hipotetyczny przebieg krzywych polaryzacyjnych katodowej redukcji jonów Ag^+ z $AgCl$ w ogniwie [12]

Stwierdzono, że przewodnictwo właściwe elektrolitów wpływa na kinetykę badanego procesu cementacji [9].

Otrzymany na drodze katodowej redukcji proszek srebra jest wysokiej czystości, praktycznie wolny od nieprzereagowanego $AgCl$, dzięki uzyskaniu wyraźnego sygnału zakończenia procesu redukcji. Ponadto badania produktu redukcji trudnorozpuszczalnego związku wykazały, że charakteryzuje się on wieloma

właściami odróżniającymi go od otrzymywanych metodami tradycyjnymi (elektroliza [14], napyłanie [15], rozdrabnianie [16]). Do najważniejszych zalet należą drobnoziarnistość (kilka μm) oraz dobra prasowalność.

Obserwacje mikrofotografii [9, 17] wykonanych za pomocą mikroskopu skaningowego wskazują, że proszek srebra, powstały przez redukcję AgCl w obecności HCl lub H_2SO_4 , zbudowany jest z bardzo drobnych krystalitów połączonych w większe konglomeraty. Ponieważ wyjściowy osad chlorku srebra składa się z mikronowych lub submikronowych kulistych cząstek złożonych z dużo mniejszych elementarnych kryształów, stwierdzono, że srebro otrzymane na drodze katodowej redukcji AgCl zachowuje kształt ziaren wyjściowego osadu chlorku srebra.

Zaobserwowano, że strefa redukcji Ag/AgCl przesuwa się od powierzchni katody w głąb warstwy proszku. Fakt ten zdaje się przemawiać za tym, że kryształy srebra zaczynają wzrastać na cząstkach stykających się z katodą. Przeprowadzone doświadczenie w warunkach braku dostępu światła pozwoliło na wykluczenie możliwości, że cząstki te tworzą się w rezultacie fotochemicznego rozkładu AgCl .

Prowadzi to do wniosku, że cząstki AgCl mające kontakt z katodą stanowią początkowe miejsca krystalizacji Ag (zarodkowanie heterogeniczne). Tłumaczyłoby to zarówno zachowanie kształtu cząstek AgCl przez powstające ziarna srebra, jak również kierunek ruchu strefy redukcji.

Struktura i wielkość ziaren proszku srebra otrzymanego z roztworów amoniakalnych różni się bardzo wyraźnie. W roztworach tych rozpuszczalność AgCl jest o kilka rzędów wielkości większa niż w innych elektrolitach i zarodkowanie jest łatwiejsze, co prowadzi do otrzymania produktu o budowie dendrytycznej, podobnie jak w przypadku srebra elektrolitycznego [9, 17].

Wzrost temperatury oraz zwiększenie stężenia elektrolitów powodują powstawanie drobniejszego osadu srebra. Efekt ten zaobserwowano w roztworach kwasu solnego i kwasu siarkowego [9].

2.1.1.1 Własności kompozytowych układów dwumetalicznych na osnowie srebra otrzymanego na drodze katodowej redukcji chlorku srebra

Badano układy dwumetaliczne Ag-W, Ag-Mo, Ag-Sn i Ag-Fe [18, 19], w których srebro stanowiło materiał wiążący, wnosząc ponad to do kompozytu dobre przewodnictwo elektryczne. Wolfram i molibden, trudno topliwe metale, dodano w celu zwiększenia twardości kształtek. W przypadku połączenia cyny, odznaczającej się plastycznością oraz niską temperaturą topnienia, ze srebrem brano pod uwagę możliwość wykorzystania kompozytu jako materiału spoinowego w urządzeniach elektrycznych i elektronicznych. Natomiast żelazo dodano w celu uzyskania materiału dobrze przewodzącego prąd, a zarazem posiadającego własności magnetyczne. Do produkcji kompozytów posłużono się proszkiem srebra otrzymanym przez katodową redukcję AgCl w ogniwie All1M HCl, AgCl|Ag. Mieszanki proszków prasowano pod ciśnieniem 500 [MPa]. W tab. 1 podano wartości otrzymanych gęstości względnych w zależności od zawartości srebra wyrażonej w ułamkach molowych. W przypadku układów zawierających wolfram, molibden lub żelazo, gęstość względna kształtki wzrasta wraz ze wzrostem zawartości srebra, przy czym wielkość tych przyrostów jest właściwa dla danego układu. Dla cyny zaobserwowano zależność odwrotną, ze wzrostem zawartości srebra gęstość względna kształtki malała.

Kształtki Ag-W i Ag-Fe (a także kształtki z czystych metali Ag, W oraz Fe sprasowane pod ciśnieniem 500 [MPa]) były spiekane w atmosferze wodoru w ciągu godziny w temperaturze 1123 K. Stwierdzono, że dla czystego srebra następuje w tych warunkach obniżenie gęstości względnej od 89,7 do 66,6%, w przypadku wolframu zmian takich nie zauważono, a gęstość względna żelaza wzrosła z 81,2 do 82,6%. W spiekach dwumetalicznych zmiana gęstości zależy od zawartości srebra (tab. 2). W układzie **Ag-W** przy zawartości srebra niższej od $X_{Ag} = 0,7$ gęstości względne kształtek po prasowaniu i spiekaniu nie różnią się. Przy wysokich zawartościach srebra ($\sim 0,9$) gęstość względna spieków stopniowo maleje. W przypadku **Ag-Fe** spadek gęstości względnej układu następuje już przy $X_{Ag} = 0,5$. Postawiono hipotezę, że pęcznienie próbek o odpowiednio wysokim udziale srebra, następuje w wyniku rozprężania powietrza, które pozostało w porach kształtki.

Tabela 1.

Gęstość względna kształtek Ag-Sn, Ag-Fe, Ag-Mo, Ag-W [18, 19]

Ułamek molowy srebra X_{Ag}	Gęstość względna d_{wzgl} [%]
Kompozyt Ag-Sn	
0,00	99
0,10	99
0,24	98
0,49	97
0,76	94
0,90	91
Kompozyt Ag-Fe	
0,00	81
0,06	82
0,13	84
0,24	85
0,35	86
0,72	87
0,82	91
0,88	90
Kompozyt Ag-Mo	
0,00	66
0,06	68
0,25	73
0,38	75
0,65	81
0,69	82
0,79	84
0,86	86
0,92	88
Kompozyt Ag-W	
0,00	60
0,22	68
0,35	71
0,46	73
0,50	74
0,71	80
0,82	84
0,89	86
0,94	88

Tabela 2.

Gęstość względna spieków Ag-Fe, Ag-W [18, 19]

Ułamek molowy srebra X_{Ag}	Gęstość względna d_{wzgl} [%]
Kompozyt Ag-Fe	
0,00	83
0,06	83
0,13	84
0,24	88
0,35	88
0,54	83
0,65	79
1,00	66
Kompozyt Ag-W	
0,00	59
0,22	63
0,35	69
0,46	69
0,49	76
0,69	81
0,71	81
0,73	80
0,79	83
0,82	81
0,86	83
0,89	82
0,92	73
1,00	66

W oparciu o pomiary oporu właściwego próbek wykonane metodą czteropunktową, zmiennoprądową wyznaczono wartości przewodnictwa właściwego kompozytów (tab. 3). W przypadku spieków **Ag-W** w początkowym zakresie następuje szybki wzrost przewodnictwa właściwego ze wzrostem zawartości srebra. Dla wyższych udziałów srebra w spiekach obserwuje się wolniejszy wzrost przewodnictwa. Postawiono hipotezę, że o przewodnictwie układu decydują nie tylko przewodnictwa właściwe komponentów, ale również gęstość względna spieku. Przy niskich zawartościach srebra spiek Ag-W charakteryzuje się kruchością i porowatością, w związku z czym jego opór jest duży. W miarę wypełniania kształtki plastycznym i

dobrze przewodzącym srebrem, opór ten zaczyna szybko spadać. Przy udziałach molowych srebra od $\sim 0,7$ do $\sim 0,9$ wzrost przewodnictwa właściwego ulega spowolnieniu ze względu na nieznaczne zmiany gęstości względnej spieków. Analiza wyników przewodnictwa właściwego spieków **Ag-Fe** o udziałach molowych srebra do $\sim 0,5$ (tab. 3) pozwala zauważyć, że przewodnictwo właściwe spieków Ag-Fe jest wyższe niż Ag-W, pomimo że przewodnictwo właściwe litego wolframu (17,5 [MS/m]) jest większe niż litego żelaza (8,2 [MS/m]). Jednak gęstości względne spieków Ag-Fe są w tym zakresie wyższe od gęstości Ag-W. Przewodnictwo właściwe litej cyny (8,8 [MS/m]) jest o połowę niższe od litego wolframu. Wartości przewodnictwa układu **Ag-Sn** są także niższe niż spieku Ag-W. Wydaje się zatem, że w zakresie ułamków molowych $X_{Ag} = 0,8 - 0,95$, ważniejszą rolę odgrywa wartość przewodnictwa, a nie gęstość.

Tabela 3.

Przewodnictwo właściwe kompozytów Ag-W, Ag-Sn i Ag-Fe [18, 19]

Ułamek molowy srebra X_{Ag}	Przewodnictwo właściwe κ [MS/m]
Kompozyt Ag-W	
0,02	0,5
0,38	7,5
0,62	25,5
0,73	32,5
0,77	36,0
0,87	38,5
Kompozyt Ag-Sn	
0,77	24,0
0,85	28,5
0,88	34,5
0,94	36,0
Kompozyt Ag-Fe	
0,05	15,0
0,20	20,0
0,66	24,5

Tabela 4.

Twardość Brinella spieków Ag-W [18, 19]

Ułamek molowy srebra X_{Ag}	Twardość Brinella HB
0,00	51
0,46	46
0,65	41
0,71	42
0,86	22
0,92	34

Próbki spieków Ag-W poddano orientacyjnym pomiarom twardości metodą Brinella. Wyniki przedstawiono w tab. 4.

Prowadzono wstępne badania przydatności proszku srebra otrzymanego przez katodową redukcję AgCl w ogniwie do wytwarzania spieków mogących znaleźć zastosowanie do produkcji styków elektrycznych [17]. Mieszanki zawierające srebro i

20% niklu karbonylkowego² sprasowywano w wyniku czego powstawały kształtki o gęstości względnej około 70 i 80%, które następnie spiekano w atmosferze wodoru w temperaturze 930°C przez 1 i 2 godziny. Wyniki zmian gęstości przedstawiono w tab. 5. Kształtki o wyjściowej gęstości względnej 80% podczas spiekania ulegają pęcznieniu i gęstość maleje nawet poniżej 70%. Natomiast kształtki o wyjściowej gęstości względnej równej 69% podczas spiekania zmniejszają swoją objętość i gęstość osiąga wartość ponad 90%.

Tabela 5.
Gęstości względne kształtek oraz spieków AgNi20 [17]

Gęstość względna po prasowaniu [%]	Gęstość względna po spiekaniu przez 1 h [%]	Gęstość względna po spiekaniu przez 2 h [%]
80,0	69,1	66,5
69,1	90,3	92,5

Sporządzono także mieszaniny proszków srebra i miedzi zawierające po 50% wag. składników, które wykonano trzema sposobami:

1. zmieszano proszek srebra otrzymany na drodze katodowej redukcji AgCl z elektrolitycznym proszkiem miedzi;
2. mieszaninę srebra i miedzi uzyskano przez równoczesną katodową redukcję AgCl i CuCl;
3. mieszaninę srebra i miedzi uzyskano przez katodową redukcję CuCl zmieszanego z proszkiem srebra otrzymanym wcześniej na drodze katodowej redukcji AgCl.

Kształtki prasowano pod ciśnieniem 500 [MPa], a następnie spiekano w atmosferze wodoru w temperaturze 750°C przez 120 minut. Uzyskane wyniki przedstawiono w tab. 6.

Tabela 6.
Gęstości rzeczywiste i względne kształtek oraz spieków CuAg50 [17]

Rodzaj mieszaniny	Gęstość rzeczywista po prasowaniu [g/cm ³]	Gęstość względna po prasowaniu [%]	Gęstość rzeczywista po spiekaniu [g/cm ³]	Gęstość względna po spiekaniu [%]
1.	8,00	82,9	7,90	82,5
2.	8,03	83,2	8,06	83,5
3.	8,57	88,7	7,94	82,5

² Nikiel o dużej czystości uzyskuje się metodą karbonylkową Mondy. W metodzie tej nikiel zawarty w niklu surowym przeprowadza się działaniem CO w temperaturze 350 K w łatwo lotny karbonyłek niklu Ni(CO)₄, który poddaje się następnie rozkładowi na czysty nikiel i CO₂ w temperaturze ok. 450 K [13].

Wykonana analiza zdjęć mikrostruktury spieków wydaje się wskazywać na najlepsze ujednorodnienie materiału w przypadku równoczesnej redukcji AgCl oraz CuCl.

Badano również mieszaniny proszków miedzi, srebra i niklu zawierające równe zawartości składników. Stosowano elektrolityczny proszek miedzi oraz proszek niklu karbonylowego. Kształtki prasowano pod ciśnieniem 300 [MPa], wyżarzano w temperaturze 500°C w ciągu 30 minut, a następnie spiekano w atmosferze wodoru w temperaturze 850°C w ciągu 120 minut. Wyniki przedstawiono w tab. 7.

Tabela 7.
Własności kształtek CuAgNi [17]

Gęstość rzeczywista po prasowaniu [g/cm ³]	Gęstość rzeczywista po wyżarzaniu [g/cm ³]	Ubytek masy po wyżarzaniu [%]	Gęstość rzeczywista po spiekaniu [g/cm ³]	Twardość po spiekaniu HB
7,13	6,34	0,13	7,6	28

Po wyżarzeniu w temperaturze 500°C stwierdzono pęcznienie oraz ubytek masy kształtek na skutek rozkładu i odparowania lotnych związków znajdujących się w proszkach wyjściowych. W temperaturze 850°C w wyniku procesów dyfuzyjnych dochodzi do utworzenia układu trójfazowego: roztwór stały srebra z miedzią, roztwór stały miedzi z niklem oraz roztwór trójskładnikowy miedzi, srebra i niklu.

2.1.2 Elektrolityczne otrzymywanie proszku srebra na drodze katodowej redukcji trudno rozpuszczalnych osadów

Katodową redukcję AgCl można także prowadzić na drodze elektrolizy przy użyciu nieroztwarzalnej anody [12]. W tego rodzaju układzie na katodzie przebiega redukcja jonów srebra, pojawiających się w roztworze w wyniku rozpuszczania AgCl zgodnie z iloczynem rozpuszczalności, zaś na anodzie wydziela się tlen. W roztworach chlorkowych, w przypadku dużych natężeń prądu i odpowiadającym im wysokim potencjałom anody, może również dojść do niepożądanego wydzielania chloru. Zaletą tej metody jest możliwość wyboru i ustalenia natężenia prądu lub potencjału redukcji AgCl (proces galwano lub potencjostatyczny).

W przeprowadzonych procesach galwanostatycznych średnia wartość stopnia redukcji nie zależała od parametrów procesu i wynosiła $98,5 \pm 0,7\%$. Ze wzrostem

gęstości prądu obniżała się natomiast katodowa wydajność redukcji AgCl, co wiązało się ze wzrostem udziału wydzielania wodoru w procesie katodowym.

Wartość narzucanego potencjału katody (w granicach +150 do -150 [mV] względem NEW) podczas potencjostaticznie prowadzonej redukcji AgCl nie miała wpływu na stopień redukcji AgCl, który średnio wynosił $97,9 \pm 1,2\%$. Natomiast wydajność prądowa tego procesu obniżała się, w tym zakresie potencjałów, od 100 do około 60%, ponieważ udział procesu wydzielania wodoru, w sumarycznej reakcji katodowej, rośnie w miarę obniżania potencjału.

2.1.3 Elektrolityczne otrzymywanie srebra na drodze katodowej redukcji trudno rozpuszczalnych osadów z zastosowaniem okresowej zmiany kierunku przepływu prądu (PCR)

PCR (z ang. Periodic Current Reversal) oznacza prowadzenie procesu elektrolizy w warunkach periodycznej zmiany kierunku przepływu prądu. Technika PCR polega na identycznym, jak podczas elektrolizy z zastosowaniem prądu stałego, przebiegu reakcji elektrodowych w stosunkowo długim czasie (t_w). Następnie, na krótki okres (t_{rw}) odwraca się kierunek przepływu prądu (anoda staje się katodą, katoda – anodą). Głównymi parametrami określającymi wskaźniki procesu są stosunek i suma okresów roboczego (t_w) i odwrotnego (t_{rw}) kierunku przepływu prądu. Zastosowanie PCR prowadzi do obniżenia wydajności procesu. Jest to zrozumiałe, gdyż część metalu osadzonego w procesie katodowym, roztwarza się w okresie odwrotnego kierunku przepływu prądu. Stosowanie PCR prowadzi do uzyskania osadu katodowego o bardziej równomiernej powierzchni, gdyż w okresach odwrotnego kierunku przepływu prądu, w pierwszej kolejności roztwarzają się na katodzie „wierzchołki” nierówności [20].

Zawarty w literaturze opis renowacji znalezisk archeologicznych [21] wydaje się świadczyć o tym, że istnieje możliwość uzyskania srebra w postaci litej w elektrolitycznym procesie katodowej redukcji AgCl. Należałoby prowadzić elektrolizę galwanostaticznie w warunkach periodycznej zmiany kierunku przepływu prądu. Proces ten wymagałby odpowiedniego doboru parametrów elektrolizy (stosunku czasu roboczego do rewersyjnego, natężenia prądu), a także grubości warstewki trudno rozpuszczalnego związku, rodzaju podkładki i ewentualnego dodatku związków powierzchniowo czynnych.

2.2 Charakterystyka wytypowanych ceramicznych cząstek umacniających

Do badań wybrano cząstki ceramiczne: TiB₂, SiC oraz WO₂. Wyboru dokonano na podstawie mikrotwardości oraz oporności elektrycznej.

2.2.1 Borek tytanu TiB₂

Z wielu ceramicznych materiałów zbrojących, mogących mieć zastosowanie jako umocnienie kompozytów, cząstki TiB₂ są szczególnie atrakcyjne (tab. 8). Z danych literaturowych wiadomo bowiem, że TiB₂ jest materiałem, który posiada unikatową kombinację własności, a mianowicie: wysoką twardość (mikrotwardość HK_{0,1} wynosi 35 [GPa] według skali twardości Knoop [22]) 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]) [23] i co najważniejsze najniższą spośród ceramicznych materiałów supertwardych oporność elektryczną wynoszącą w temperaturze pokojowej 9 [$\mu\Omega \cdot \text{cm}$] [24]. Dla porównania oporność srebra równa jest 1,6 [$\mu\Omega \cdot \text{cm}$], a tytanu 40 [$\mu\Omega \cdot \text{cm}$] [25]. W strukturze borku tytanu atomy boru układają się w heksagonalne warstwy o takiej samej strukturze jak warstwy w sieci przestrzennej grafitu. Są one rozmieszczone na przemian z warstwami tytanu. Borek tytanu wykazuje własności metaliczne i dlatego jego przewodność właściwa zbliżona jest do metali [26, 27]. Jest on materiałem umożliwiającym przepływ wysokich prądów przez układ [24]. Wydaje się, że wszystkie te własności sprawiają, że TiB₂ powinien być znakomitym materiałem wykorzystywanym przy produkcji styków elektrycznych na osnowie srebra.

Ponadto TiB₂ cechuje się odpornością na korozję [24]. Jednak z uwagi na to, że borek tytanu zachowuje się podobnie jak metale, w zakresie temperatur 20-100°C w roztworach kwaśnych, nawet rozcieńczonych, ulega roztwarzaniu zgodnie z reakcją:

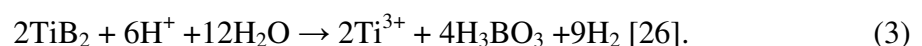


Tabela 8.
Wybrane właściwości borku tytanu TiB₂ [23]

Właściwości strukturalne	
Struktura krystalograficzna	heksagonalna
Parametry sieci [nm]	a = 0,30; c = 0,32
Gęstość [g • cm ⁻³]	4,52
Właściwości cieplne	
Temperatura topnienia [K]	3173
Współczynnik rozszerzalności termicznej α [10 ⁶ K ⁻¹]	6,39
Współczynnik przewodnictwa cieplnego [W • m ⁻¹ • K ⁻¹]	25,96
Właściwości elektryczne	
Oporność elektryczna [$\mu\Omega$ • cm]	9
Właściwości mechaniczne	
Moduł Younga [GPa]	370
Mikrotwardość [GPa]	34,8
Odporność na utlenianie [K]	1373-1973

Tabela 9.
Wybrane właściwości węgla krzemu SiC [23]

Odmiana	α -SiC	β -SiC
Właściwości strukturalne		
Struktura krystalograficzna	heksagonalna	regularna
Parametry sieci [nm]	a = 0,31; c = 8,31	a = 0,44
Gęstość [g • cm ⁻³]	3,20	3,22
Właściwości cieplne		
Temperatura topnienia [K]	2473	2573(d)*
Współczynnik rozszerzalności termicznej α [10 ⁶ K ⁻¹]	5,68	4,50
Współczynnik przewodnictwa cieplnego [W • m ⁻¹ • K ⁻¹]	15,49	60
Właściwości elektryczne		
Oporność elektryczna [$\mu\Omega$ • cm]	10 ⁵	10 ⁵
Właściwości mechaniczne		
Moduł Younga [GPa]	480	470
Mikrotwardość [GPa]	35,0	26,0
Odporność na utlenianie [K]	1673-1973	1873

* rozkład termiczny

2.2.2 Węglik krzemu SiC

Węglik krzemu krystalizuje w układzie regularnym (odmiana β -niskotemperaturowa) lub w układzie heksagonalnym (odmiana α -wysokotemperaturowa) z wieloma politypami. W strukturze węglika krzemu wiązania atomów krzemu i węgla występują w stanie hybrydyzacji σsp^3 . Obydwa pierwiastki niewiele się różnią elektroujemnością (0,7 według skali Paulinga), wskutek czego wiązanie uzyskuje składową jonową (12%). Powoduje to, że węglik krzemu ma zarówno właściwości typowe dla półprzewodnika, jak i materiału supertwardego [23]. Szerokość strefy wzbronionej ΔE wynosi, w zależności od politypu, 3,02 (6H); 3,35 (2H); 2,39 (3C) [eV]. Natomiast koncentracja nośników w półprzewodniku samoistnym w temperaturze 300 K równa jest 10^{16} - 10^{19} [cm⁻³]. Ruchliwość elektronów w 300 K wynosi 1000 (3C) oraz 200-300 (6H) [cm²/V·s] [23]. Węglik krzemu cechuje się wysokotemperaturową wytrzymałością i odpornością na ścieranie [28]. Zwraca uwagę wyjątkowa twardość tego materiału, bowiem (według skali twardości Knoop) jego mikrotwardość $HK_{0,1}$ wynosi 30 [GPa] [22]. Z ważniejszych własności 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]. Wybrane właściwości węglika krzemu zestawiono w tab. 9.

Węglik krzemu odznacza się bardzo wysoką odpornością na działanie czynników chemicznych [29]. Nie reaguje z kwasami³, natomiast wykazuje pewną wrażliwość na działanie zasad. Roztworzeniu ulega w środowisku stopionych soli sodu i potasu. Utlenia się w temperaturach powyżej 1673 K, gdyż przed wpływem tlenu w niższej temperaturze chroni go tworząca się na powierzchni cienka warstwa krzemionki.

2.2.3 Dwutlenek wolframu WO₂

Dwutlenek wolframu [25] ma postać brązowej substancji krystalicznej. W porównaniu do TiB₂ oraz SiC posiada on stosunkowo niską temperaturę topnienia wynoszącą 1500°C, natomiast jego temperatura wrzenia jest równa 1730°C. Dwutlenek wolframu jest trwały na powietrzu, ale w wysokich temp. (500°C) utlenia się do

³ Heksagonalny węglik krzemu (α -SiC) jest odporny na działanie kwasów, z wyjątkiem H₃PO₄ [26].

trójtlenku. Posiada on gęstość, bardzo zbliżoną do gęstości srebra metalicznego, wynoszącą 10,8 [g/cm³].

Dwutlenek wolframu jest nieznacznie rozpuszczalny w kwasie solnym oraz w kwasie siarkowym(VI) [30].

2.3 Wytwarzanie kompozytów w procesach metalurgii proszków

Metalurgia proszków jest technologią wytwarzania wyrobów i półwyrobów ze sproszkowanych metali, mieszanek metali, mieszanek metali z niemetalami lub z ceramiką [31]. Dzięki niej otrzymuje się materiały, których inną technologią nie można uzyskać. Ponadto istnieje możliwość sterowania właściwościami fizycznymi i chemicznymi wyrobów w szerokim zakresie. Możliwe jest uzyskanie materiału o określonej, zaprojektowanej i wolnej od segregacji strukturze, o kontrolowanej niejednorodności lub o kontrolowanej anizotropii.

Wytwarzanie materiałów i wyrobów kompozytowych o osnowach metalicznych prowadzi się głównie metodami odlewniczymi oraz metalurgii proszków [32].

Kompozyty otrzymane w procesach metalurgii proszków charakteryzują się szeregiem korzystnych właściwości, z których do najważniejszych należą:

- mogą być wytwarzane z dużą zawartością fazy zbrojącej nawet do 55% (odlewane praktycznie do 20%), co jest wykorzystywane przy wytwarzaniu kompozytów o szczególnie dużej sztywności lub wyjątkowo niskiej rozszerzalności cieplnej,
- powstawanie kruchych granic międzyfazowych pomiędzy ceramicznym zbrojeniem a metaliczną osnową jest minimalizowane dzięki prowadzeniu procesów głównie w „stanie stałym”,
- drobnokrystaliczna mikrostruktura kompozytów zapewniająca lepsze własności mechaniczne w temperaturach otoczenia i w temperaturach podwyższonych, a także wyższą odporność na zużycie, uzyskiwana jest dzięki otrzymywaniu proszków z fazy ciekłej, np. przez rozpylanie, w warunkach dużych szybkości studzenia [32].

Procesy metalurgii proszków są bardziej złożone, bardziej różnorodne i kosztowniejsze niż odlewnicze. W efekcie cena jednostkowa takiego kompozytu przewyższa cenę jednostkową kompozytu odlewanego o takim samym składzie [32].

Procesy metalurgii proszków stosowane do wytwarzania kompozytów obejmują następujące podstawowe etapy:

1. wytwarzanie proszków,
2. przygotowanie mieszanek,

3. zagęszczanie, formowanie,
4. spiekanie,
5. operacje dogęszczania,
6. operacje uzupełniające [32].

Materiały kompozytowe na osnowie srebra wytwarzane są za pomocą metalurgii proszków kilkoma sposobami. Do najważniejszych należą:

- prasowanie mieszanek proszków, spiekanie i kalibrowanie,
- nasycanie spieków porowatych ciekłymi metalami,
- utlenianie wewnętrzne spieków,
- bezprądowe nakładanie powłok metalicznych na cząstkach ceramicznych i prasowanie na gorąco [33-35].

Każda z wymienionych metod daje nieco odmienne własności i korzyści, jednak w praktyce jedną z najczęściej stosowanych jest prasowanie-spiekanie-kalibrowanie i dlatego zostanie ona szerzej omówiona [33].

2.3.1 Otrzymywanie kompozytów na drodze prasowania-spiekania-kalibrowania

2.3.1.1 Wytwarzanie proszków

Proszki stosowane do wyrobu materiałów kompozytowych wytwarzane są różnymi metodami, które najogólniej podzielić można na fizykochemiczne i mechaniczne [15, 33].

Do metod fizykochemicznych między innymi należą:

- redukcja związków metali w wysokich temperaturach,
- elektrolityczne wytwarzanie proszków metali,
- otrzymywanie proszków metali w reakcji cementacji [15, 32, 33].

Do metod mechanicznych wytwarzania proszków zalicza się przede wszystkim rozdrabnianie (kruszenie i mielenie) oraz rozpylanie ciekłego metalu [15, 32, 33].

Własności proszków wywierają decydujący wpływ na jakość wyrobów otrzymywanych metodą metalurgii proszków. W szczególności takie cechy fizyczne jak kształt, struktura i wielkość ziaren oraz związane z nimi własności technologiczne jak

gęstość nasypowa, sypkość, a przede wszystkim porowatość, mają duże znaczenie przy prasowaniu proszków [33].

2.3.1.2 Wykonywanie mieszanek

Przed formowaniem kompozytowych kształtek składniki kompozytu poddaje się operacji mieszania w celu uzyskania homogenicznej mieszaniny [32].

2.3.1.3 Prasowanie i zjawiska zachodzące podczas prasowania

Prasowanie można określić jako metodę zwiększania gęstości proszku (zgęszczanie) i równoczesne nadanie trwałego kształtu (formowanie) przy zastosowaniu siły działającej na proszek w zamkniętej matrycy. Ta zamknięta matryca musi mieć co najmniej jeden ruchomy stempel przekazujący działanie siły nacisku powodującej prasowanie. Stempel wciskany jest przez dowolne urządzenie (prasę) mechaniczne lub hydrauliczne i przenosząc ciśnienie na luźno zasypyany proszek powoduje jego stosowne zgęszczanie i przyjęcie kształtu wykroju matrycy. Ulegając zgęszczaniu, proszek zmniejsza częstokroć dwu, a nawet wielokrotnie zajmowaną w matrycy objętość [15].

Przy luźnym zasypaniu ułożenie cząstek proszku jest dowolne (nie zwarte), styki pomiędzy poszczególnymi cząstkami są bez mała punktowe, a w każdym razie stykają się one w sposób ograniczony. Ponadto na skutek tarcia tworzą się luźne mostki powodujące powstawanie luk w masie proszku. Pomędzy poszczególnymi ziarnami proszku, jak i pomiędzy proszkiem a ścianami matrycy i stempla, istnieje znaczne tarcie. Te dwa rodzaje tarcia powodują, że ciśnienie nie rozchodzi się równomiernie w prasowanym proszku, zgodnie z prawem Pascala, lecz jest na ogół w różnych częściach wypraski różne [15].

W czasie prasowania proszku zachodzi kolejno lub równolegle wiele zjawisk. Są to:

1. zbliżanie ziaren proszków na odległość umożliwiającą działanie sił adhezji,
2. powiększanie powierzchni styku ziaren proszku przez wzajemne ich zbliżenie,
3. powiększanie powierzchni styku ziaren przez odkształcenie trwałe,
4. mechaniczne zazębienie się proszków, szczególnie o rozbudowanej powierzchni i kształcie,

5. usuwanie powłok tlenkowych na powierzchni ziaren przez ich zdzieranie, kruszenie i przebijanie błonek zaadsorbowanych gazów, co w rezultacie prowadzi do uzyskania „czystych” powierzchni proszku,
6. lokalne powstawanie wysokich temperatur w punktach, gdzie działa bardzo wysokie ciśnienie,
7. gniot proszku, powodujący przy proszkach plastycznych ich odkształcenie i umocnienie, przy kruchych pękanie i kruszenie [15].

Ze względu na zmienny przekrój cząstki proszku w kierunku równoległym do działań siły ściskającej, w poszczególnych cząstkach zachodzą równocześnie różne zjawiska, np. odkształcenia sprężyste i plastyczne w różnych miejscach, zależnie od rzeczywistego ciśnienia działającego lokalnie [15].

Wyodrębnić można dwa etapy procesu prasowania. Etap pierwszy, w którym nie występuje odkształcenie sprężyste i plastyczne lub kruszenie proszków nieplastycznych i etap drugi, w którym zjawiska te występują. Ścisłe rozgraniczenie tych etapów jest bardzo trudne. Oba wymienione okresy często zachodzą na siebie, zwłaszcza przy prasowaniu proszków metali plastycznych [15, 33].

W początkowym okresie prasowania, przy dość niskich ciśnieniach można zaobserwować następujące zjawiska:

- załamywanie się i likwidacja mostków,
- częściowe zapełnianie mniejszymi ziarnami proszków luk pomiędzy ziarnami większymi – na zasadzie poślizgów,
- możliwe najściślejsze ułożenie się cząstek proszku, dzięki możliwym obrotom względnym i poślizgowi, ograniczane przez stan swobody [15].

W drugim okresie wobec możliwie gęstego upakowania, dalszy ruch cząstek proszku nie jest możliwy, wobec czego następują odkształcenia sprężyste i plastyczne lub, przy proszkach twardych i kruchych, kruszenie (rozdrabnianie) proszków. Z faktu stałego współistnienia odkształcenia sprężystego i plastycznego (lub pękania proszków) wynika często obserwowane zjawisko, tzw. powrót. Jest to powiększenie się wymiaru wypraski po usunięciu działania matrycy, czyli po wyjęciu wypraski. Stwierdzić wówczas można, że wymiary wzdłuż osi i w przekroju powiększają się, a kształtka nie da się już włożyć z powrotem do matrycy. Wielkość powrotu zależy od dwu czynników, mianowicie od miejscowych odkształceń sprężystych i od wytrzymałości styków cząstek proszków. Jeżeli wytrzymałość styków jest duża, a odkształcenie

nieznaczne, to powrót będzie również mały. Duże powiększenie wymiaru uzyskuje się przy słabej więzi pomiędzy cząstkami i znacznym odkształceniu sprężystym [15].

Skutkiem prasowania jest zagęszczenie proszku proporcjonalne do wielkości zastosowanego ciśnienia. Zgęszczalnością proszku nazywa się jego podatność na tworzenie wyprasek o dużej gęstości w ustalonych warunkach prasowania. Obrazują to tzw. krzywe zgęszczalności proszku, czyli zależności funkcyjne gęstości od ciśnienia prasowania. Zgęszczalność proszku, a tym samym przebieg krzywych, zależy głównie od:

- plastyczności materiału, z którego został wykonany proszek,
- twardości tego materiału,
- składu zastosowanego materiału proszkowego (proszek jednoskładnikowy lub mieszanina różnych proszków),
- charakterystyki proszku wynikającej z metody jego otrzymywania (wielkość i kształt ziaren, rozkład wielkości cząstek, powierzchnia właściwa proszku),
- zawartości dodatków stopowych, w przypadku proszków wykonanych ze stopów metali, powodujących np. umocnienie,
- kształtu zastosowanej przy prasowaniu matrycy [15, 36, 37].

Im materiał, z którego został wykonany proszek, jest bardziej plastyczny, tym zgęszczalność tego proszku jest większa. Najtrudniej prasuje się twarde i kruche drobnoziarniste proszki, lecz także złożony kształt i rozwinięta powierzchnia cząstek wpływają zazwyczaj niekorzystnie na zgęszczalność proszku [15, 36, 37].

2.3.1.4 Spiekanie i zjawiska zachodzące podczas spiekania

Proszek sprasowany bądź też uformowany w jakikolwiek inny sposób, nie stanowi jednolitej całości, pomimo wzajemnych sił przyciągania, działających pomiędzy cząstkami oraz pomimo mechanicznego zazębienia. Jest to ciągle jeszcze konglomerat ziarenek, pomiędzy którymi istnieją tylko większe lub mniejsze miejsca styku, zależnie od rodzaju prasowania. Dlatego konieczne jest przeprowadzenie operacji zespalania proszku w podwyższonych temperaturach umożliwiających przemieszczanie się atomów [33].

Spiekanie jest to proces wygrzewania wypraski w temperaturze⁴, w której zachodzą w materiale ilościowe i jakościowe zmiany styków cząstek, przebiegające na skutek transportu materiału. Spiekanie odbywa się z reguły poniżej temperatury topnienia przeważającego składnika, w czasie spiekania może jednak wystąpić przejściowo lub stale faza ciekła, powstała z niskotopliwych składników eutektyk itp. Stąd dzielimy spiekanie na spiekanie z fazą ciekłą i spiekanie w fazie stałej [15].

W wyniku spiekania otrzymuje się materiał zwarty, choć często nie pozbawiony porowatości. Uzyskiwana przez spiekanie mikrostruktura, a co za tym idzie i właściwości spieku, mogą być albo podobne do właściwości materiału uzyskanego konwencjonalnymi metodami (o tym samym składzie chemicznym), albo też różne, nie dające się osiągnąć innymi metodami. Jako składniki struktury może występować jedna faza lub wiele faz, niezależnie od warunków wzajemnej rozpuszczalności. Zarówno spiekanie w stanie stałym, jak i spiekanie z występującą stale czy przejściowo fazą ciekłą mogą w rezultacie dawać struktury jednorodne lub niejednorodne. Badając mikrostrukturę spieków, a także ich właściwości, stwierdzić można zespolenie się poszczególnych ziaren proszku, tworzących kompozyt o szcążkowej zazwyczaj porowatości, nowych granicach ziaren krystalitów i o właściwościach różnych od właściwości fizycznych wyprasek [15].

Podczas spiekania zmieniają się wymiary liniowe wyprasek i fizykochemiczne własności spieków. Skurcz i zmiana własności następują w wyniku całego szeregu następujących fizycznych i chemicznych procesów:

1. zwiększenie ruchliwości atomów,
2. zmiana powierzchni styku cząstek (stosunek powierzchni styku do powierzchni całkowitej zazwyczaj wzrasta),
3. usunięcie naprężeń w miejscach styku,
4. rekrytalizacja,
5. przemieszczanie cząstek,
6. zmiana sumarycznej powierzchni cząstek,
7. zmiana właściwości mechanicznych na skutek ilościowych i jakościowych przemian strukturalnych [15, 33].

Procesy te związane są ze zmianami jakościowymi (styk czystych powierzchni metalowych zamiast styku powierzchni utlenionych, zmniejszenie lub usunięcie

⁴ Temperatura spiekania waha się na ogół w zakresie 2/3 – 4/5 temperatury topnienia przeważającego składnika [15].

naprężeń, zmiana powierzchni styku) lub ze zmianami ilościowymi (skurcz i rekrytalizacja) [33].

Z wymienionych powyżej zjawisk, jedne wpływać mogą na powiększenie, a inne na zmniejszenie powierzchni styku cząstek. Głównym procesem, zwiększającym powierzchnię styku przy spiekaniu jest przemieszczanie się atomów. Do zjawisk zwiększających powierzchnię styku należą ponadto usuwanie naprężeń i zmiany w samych cząstkach. Wynik spiekania jest wypadkową działania tych procesów [15].

Temperatura spiekania jest bardzo istotnym parametrem procesu spiekania. Powoduje ona zwiększenie ruchliwości atomów (osłabienie sił przyciągania), powiększenie objętości, wzrost współczynnika rozszerzalności cieplnej i innych [15].

Ruchliwość atomów powierzchniowych cząstek jest znacznie większa od ruchliwości atomów położonych wewnątrz ziaren, a to ze względu na sąsiedztwo mniejszej liczby atomów. Stąd też procesy spiekania (przemieszczania atomów i transportu materiału) rozpoczynają się na ogół od powierzchni cząstek. Ruchliwością atomów powierzchniowych można wytłumaczyć wiele zjawisk, np. obniżenie temperatury topnienia wraz ze zwiększeniem dyspersji proszku, zwiększenie szybkości rozpuszczania i samej rozpuszczalności ze wzrostem dyspersji itp. [15].

Obecnie przyjmuje się na ogół, że dla materiałów mających temperaturę rekrytalizacji wyższą od temperatury otoczenia można w procesie spiekania wyodrębnić trzy etapy o różnym dominującym mechanizmie zespalania:

- etap pierwszy (temperatura otoczenia i wyżej), kiedy działają siły adhezji,
- etap drugi (od $\frac{1}{4}$ bezwzględnej temperatury topnienia i wyżej), kiedy działają siły dyfuzji powierzchniowej,
- etap trzeci (od $\frac{2}{3}$ bezwzględnej temperatury topnienia i wyżej), kiedy działa dyfuzja przestrzenna [33].

Powiększenie się zwartości i wytrzymałości spieku podczas spiekania jest uzależnione od następujących czynników: sił przyciągania, napięcia powierzchniowego, dyfuzji, plastyczności, temperatury, czasu spiekania itd. [33].

Gęstość spieku lub stopień zagęszczenia zależy od użytego ciśnienia, temperatury i czasu spiekania. Wzrost gęstości spieku uzewnętrznia się jego skurczem. Skurcz liniowy zależnie od warunków prasowania i spiekania, dochodzić może do około 30%, a objętościowy nawet ponad 50% pierwotnej objętości. Stwierdzono przy tym pewną nieprawidłowość. Mianowicie prasówki otrzymane przy użyciu bardzo wysokich ciśnień wykazują po spiekaniu spadek gęstości proporcjonalny do wzrostu

temperatury spiekania. Zjawisko to, zwane spęceniem, spowodowane jest między innymi przez obecność gazów w wyprasce, które zagęszczone bardzo silnie i zamknięte pomiędzy ziarnami zaczynają rozpręzać się przy wyższych temperaturach [33].

2.3.1.4.1 Zjawiska zachodzące podczas prasowania i spiekania proszku srebra

Dla proszku srebra elektrolitycznego badano zależność elektrycznego oporu właściwego, gęstości oraz struktury materiału od ciśnienia prasowania, temperatury i czasu spiekania [38]. Średnia wielkość ziarna proszku srebra wynosiła około 15 [μm]. Proszek ten prasowano bez dodawania środków poślizgowych pod różnymi ciśnieniami w zakresie od 49 do 245 [MPa], a następnie spiekano w przedziale temperatur 500-800°C w czasie 10 do 120 minut w atmosferze argonu. Zjawiska zachodzące w czasie spiekania proszków srebra są zdeterminowane ciśnieniem prasowania. Okazuje się, że wraz ze wzrostem ciśnienia prasowania następuje spadek wartości oporu elektrycznego (czas spiekania 60 minut). Jednak wielkość tego spadku w istotny sposób zależy od temperatury spiekania. Analizując zależność elektrycznego oporu właściwego w funkcji temperatury spiekania (czas spiekania 60 minut) okazuje się, że próbki prasowane pod ciśnieniami 49 i 98 [MPa] wykazują spadek oporu wraz ze wzrostem temperatury spiekania. Natomiast próbki prasowane pod ciśnieniami 147 i 245 [MPa] wykazują wzrost oporu wraz ze wzrostem temperatury spiekania. Stwierdzono także, że wszystkie badane próbki zmniejszają swoją gęstość wraz ze wzrostem temperatury spiekania (czas spiekania 60 minut). Struktura badanego materiału wykazuje wyraźną różnicę porowatości próbek zależnie od ciśnienia prasowania. W próbkach prasowanych pod ciśnieniem 98 [MPa] obecne w materiale pory tworzą kanaliki, które mają ujście na zewnętrznych powierzchniach spieku. Występują ponadto pory, z którymi kontaktuje się duża ilość granic ziaren. Natomiast w próbce prasowanej pod ciśnieniem 245 [MPa] pory są zamknięte i odizolowane od powierzchni spieku. Analizując zależność względnych wartości oporu elektrycznego od czasu spiekania we współrzędnych logarytmicznych, dla różnych temperatur, okazuje się, że charakter uzyskanych zależności ściśle zależy od ciśnienia prasowania. Po obliczeniu współczynników regresji poszczególnych prostych okazało się, że dla ciśnienia prasowania równego 49 [MPa] znak współczynnika regresji jest dodatni, zaś dla ciśnienia 245 [MPa] – ujemny. Wartości energii aktywacji obliczone ze zmian wartości oporu elektrycznego wyniosły odpowiednio: 78 i 228 [kJ/mol]. Wartości energii aktywacji dla spiekanych proszków

srebra były wielokrotnie obliczane z wykorzystaniem różnych mechanizmów transportu masy [39]. W odniesieniu do niższych ciśnień prasowania (wysokoporowate spieki) posiada zastosowanie model Missola i Narbutta stwierdzający, że spęczniecie spieków srebra jest efektem dominacji zjawiska dyfuzji po granicach ziaren przy równoczesnym występowaniu dużej ilości granic ziaren wokół poru. Wartość energii aktywacji obliczona ze zmian wartości oporu elektrycznego potwierdza ten wniosek. W zakresie wyższych ciśnień prasowania (powyżej 100 [MPa]) dominującym zjawiskiem w procesie spiekania wyprasek z proszku srebra wydaje się być dyfuzja powierzchniowa, o czym świadczy obliczona wartość energii aktywacji. Stwierdzono, że utrata przez pory kontaktu z powierzchnią próbek nie jest warunkiem koniecznym do wystąpienia pęcznienia spieku.

Badano [40, 41] zależność zmiany długości wyprasek z elektrolitycznego proszku srebra od parametrów spiekania. Próbkę przygotowywano w sposób identyczny jak w pracy [38], z tą różnicą, że spiekanie prowadzono w atmosferze wodoru. Zmiany wymiarów geometrycznych wyprasek podczas spiekania stanowią integralny efekt zjawiska transportu masy. Zwiększanie objętości kształtek z proszków metali w procesie spiekania zwykle się tłumaczy efektem rozszerzalności gazów zamkniętych w porach podczas prasowania. Podczas gdy, w spiekach innych metali spęczniecie występują w próbkach sprasowanych do gęstości powyżej 90% gęstości litego metalu, to w przypadku spieków z proszku srebra zwiększenie objętości następuje już w granicach gęstości rzędu 70%. W procesie spiekania sprasowanych proszków srebra można wyróżnić trzy zasadnicze stadia: rozszerzalność, skurcz i spęczniecie. Wykonane dylatogramy pokazały, że próbka prasowana ciśnieniem 98 [MPa] wykazuje w temperaturze około 450°C maksimum wydłużenia, a następnie ulega szybkiemu kurczeniu się. Natomiast próbka prasowana ciśnieniem 245 [MPa] nie wykazuje wcale skurczu. Stwierdzono, że podstawowym parametrem determinującym przebieg procesu spiekania proszków srebra jest ciśnienie prasowania, którego wpływ jest szczególnie widoczny w początkowym stadium spiekania. Natomiast na końcową gęstość spieku znacznie większy wpływ wywiera temperatura i czas spiekania, aniżeli ciśnienie prasowania przed spiekaniem. Wartość energii aktywacji określona na podstawie danych eksperymentalnych wyniosła około 320 [kJ/mol] i jest ona w granicach błęd pomiaru niezależna od ciśnienia prasowania przed spiekaniem oraz od czasu spiekania. Podobne wyniki dla energii aktywacji wyliczone ze zmian wymiarów wyprasek z proszku srebra uzyskali autorzy pracy [42].

2.3.1.5 Kalibrowanie spieków

Kalibrowanie spieków to końcowe prasowanie dla uzyskania ostatecznych wymiarów w granicach wymaganych tolerancji i odpowiedniej gładkości powierzchni. Jest to operacja kończąca proces technologiczny otrzymywania spieków metali i niektórych cermetali, pozwalająca uzyskać wymiary z dokładnością do około 0,005 [mm] (po spiekaniu do około 0,015 [mm]) na powierzchniach równoległych do osi kalibrowania. Prostopadłe do kierunku prasowania powierzchnie ulegają jedynie nieznacznemu wygładzaniu dzięki naciskowi powodującemu usunięcie chropowatości powstałych w wyniku spiekania [15].

Kalibrowanie jest właściwie operacją ponownego prasowania spieku (podobnie jak i operacje mające na celu zwiększenie gęstości), ale celem jest tutaj osiągnięcie dokładnych wymiarów, po zmianach zachodzących w procesie spiekania. Dotyczy to w pierwszym rzędzie zewnętrznych powierzchni kształtek [15].

Dodatkowymi następstwami kalibrowania jest wzrost twardości powierzchni, który może być dość znaczny (kilkadziesiąt procent), a w wypadku materiałów porowatych – częściowe zmniejszenie porowatości [15].

2.3.2 Otrzymywanie kompozytów przez nasycanie spieków porowatych ciekłymi metalami

Metoda nasycania polega na tym, że porowaty spieczony szkielet, mający dużą ilość wzajemnie połączonych porów, jest wypełniony innym metalem o niższej temperaturze topnienia za pomocą nasycania. Nasycanie przeprowadza się w temperaturze wyższej od temperatury topnienia metalu nasycającego, lecz niższej od temperatury topnienia materiału szkieletowego. W zależności od warunków nasycania metal nasycający wypełnia całkowicie lub częściowo pory tworzywa szkieletowego i daje materiał o złożonej strukturze. Takie materiały mają własności fizyczne i mechaniczne zbliżone do metali litych [33].

2.3.3 Utlenianie wewnętrzne spieków

Metoda utleniania wewnętrznego polega na wyżarzaniu utleniającym spieków w określonych warunkach, przy których następuje utlenianie jednego składnika, a metal osnowy pozostaje nieutleniony. Metoda ta została z powodzeniem zastosowana do wytworzenia materiałów stykowych zarówno spiekanych jak i odlewanych [33].

2.3.4 Bezprądowe nakładanie powłok metalicznych na cząstki ceramiczne i prasowanie na gorąco

Połączenie dwóch metod – bezprądowego nakładania powłok metalicznych (np. Cu lub Ag) na cząstkach ceramicznych⁵, a następnie prasowanie na gorąco otrzymanego kompozytu, zapewnia bardzo dobre własności mechaniczne i elektryczne takiego materiału. Osnowa Cu lub Ag zapewnia wysokie przewodnictwo cieplne i elektryczne, natomiast cząstki dyspersyjne – wysoką wytrzymałość. Układ taki jest stabilny chemicznie w podwyższonych temperaturach [26, 35, 43-46].

Powyższą metodę można zastosować nie tylko w przypadku cząstek dyspersyjnych, lecz także dla wiskersów oraz krótkich włókien.

⁵ Chemiczne nakładanie powłok czystych metali takich jak nikiel, miedź, srebro, złoto, kobalt, żelazo, cyna, platyna, pallad lub stopów niklu, kobaltu i żelaza można prowadzić na powierzchniach metalicznych, ceramicznych i na plastykach [35].

2.4 Charakterystyka kompozytów na osnowie srebra

Z danych literaturowych [17-19, 26, 31, 33-35, 43-48] wynika, że kompozyty na osnowie srebra stosowane są głównie jako materiały stykowe. W związku z powyższym wydaje się celowym zdefiniowanie styku elektrycznego.

2.4.1 Definicja styku elektrycznego

Na podstawie analizy działania układu elektrycznego można ustalić następującą definicję styku elektrycznego: *styki elektryczne są to materiały, których główne działanie polega na zamknięciu obwodu prądu elektrycznego, przewodzeniu prądu i w końcu na otwarciu zamkniętego obwodu, czyli jego przerwaniu* [33]. Materiały stykowe po większej liczbie łączeń, po dłuższych przerwach wyłączenia lub po dłuższym przewodzeniu prądu nie powinny zmieniać swoich własności. Poza tym styki muszą mieć możliwie długi okres trwałości przy możliwie niskich stratach materiałowych.

W celu spełnienia podstawowych wymagań użytkowych styki elektryczne muszą charakteryzować się określonymi własnościami fizycznymi, chemicznymi i mechanicznymi. Do ważniejszych własności fizycznych styków należą: przewodność elektryczna i cieplna, temperatura topnienia i wrzenia, ciepło parowania, ciepło właściwe, gęstość i inne. Główne własności chemiczne styków z punktu widzenia ich eksploatacji, to powinowactwo chemiczne do gazów, par, pyłów znajdujących się w atmosferze i szybkość reakcji w warunkach pracy styków. Z ważniejszych własności mechanicznych, które decydują o jakości materiałów stykowych należy wymienić odporność na ścieranie, udarność, wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie, twardość. Poza tym najważniejszymi własnościami technologicznymi o charakterze elektrycznym są odporność na zużycie pod wpływem iskrzenia i łuku elektrycznego, przenoszenie materiału przy prądzie stałym⁶, rozrywanie mostków topienia, skłonność do zespawania się i szepiania, obrabialność oraz własności lutownicze.

Specyficzne warunki pracy styków powodują, że materiały stykowe powinny wykazywać następujące własności:

⁶ Przenoszenie materiału – zjawisko występujące przy łączeniu prądu stałego, które polega na przenoszeniu materiału z jednego styku na drugi, tworząc w wyniku tego na jednej powierzchni wżery i wgłębienia a na drugiej wzniesienia [33].

- wysoką przewodność elektryczną i cieplną, zapobiegającą w danych warunkach, nadmiernemu wzrostowi temperatury styków,
- dużą odporność na zużycie mechaniczne,
- wysoką temperaturę topnienia, zapewniającą dobrą odporność na szepianie i zespawywanie,
- odporność na korozję w różnych ośrodkach,
- zdolność do łączenia z innymi materiałami przez lutowanie lub zgrzewanie.

Styki wykonuje się z czystych metali, stopów lub kompozytów. W przemyśle elektrycznym w większości wykorzystuje się styki zawierające srebro, bądź to w formie czystego metalu lub jego stopu albo proszku srebra z dodatkami metalicznymi, niemetalicznymi lub ceramicznymi w przypadku styków otrzymywanych na drodze metalurgii proszków. Pozostałe materiały stykowe zawierają miedź i materiały na bazie miedzi, a także platynowce, wolfram, molibden [33, 34, 49].

Tabela 10.
Własności fizyczne srebra [25, 50]

oporność właściwa	1,6 [$\mu\Omega \cdot \text{cm}$]
współczynnik przewodzenia ciepła	430 [$\text{W/m} \cdot \text{K}$]
temperatura topnienia	1234,93 [K]
temperatura wrzenia	2435 [K]
ciepło parowania	2473,40 [kJ/kg]
ciepło właściwe	0,234 [kJ/kg · K]
gęstość	10490 [kg/m^3]

2.4.2 Klasyfikacja materiałów stykowych zawierających srebro

Z wszystkich pierwiastków mogących znaleźć zastosowanie jako materiały stykowe tylko niewielka część jest używana w praktyce. Specjalne miejsce w tej grupie zajmuje **srebro**, dzięki odpowiednim własnościom fizycznym (tab. 10). Srebro jest metalem szlachetnym o dużej odporności chemicznej. Jedną z ważniejszych własności srebra jest jego odporność na utlenianie, spowodowana tym, że tlenek srebra Ag_2O jest nietrwały przy wyższych temperaturach i ulega dysocjacji termicznej. Z tego też względu powierzchnia styków ze srebra jest praktycznie zawsze wolna od tlenku.

Natomiast srebro nie jest odporne na działanie par siarki lub par zawierających siarkę, np. H_2S , SO_2 . W takim przypadku srebro pokrywa się najpierw cienką, a później grubszą warstwą siarczku srebra. Warstwy siarczku srebra są niekorzystne, ponieważ nie przewodzą prądu, wobec czego oporność stykowa⁷ ulega znacznemu zwiększeniu.

Srebro należy do najbardziej plastycznych metali. Daje się przerabiać plastycznie zarówno na gorąco jak i na zimno przez walcowanie, ciągnięcie i tłoczenie na blachy, taśmy, druty i inne kształtowniki.

Srebro stosowane jest z powodzeniem jako uniwersalny materiał stykowy dla prądów o natężeniu powyżej 0,5 [A]. W powietrznych stycznikach dla prądów od 10 do 100 [A] srebro jest najbardziej korzystne, ze względu na dobrą odporność na iskrzenie. W stycznikach na wyższe prądy niebezpieczeństwo iskrzenia jest większe i dlatego stosowane są inne, bardziej odporne na zużycie, materiały stykowe lub też stosowane są układy dwufazowe $Ag|W-Cu$ lub $Ag|W-Ag$. W wyłącznikach olejowych styki z czystego srebra okazały się nieprzydatne.

W praktyce użytkowej czyste srebro często posiada za niską twardość. Z tego powodu ma ono zastosowanie tylko tam, gdzie nie jest narażone na szybkie zużycie. Najkorzystniej jest zwiększyć twardość przez dodatek innych pierwiastków w takiej ilości, aby nie obniżyć znacznie przewodności elektrycznej czystego srebra.

Głównymi składnikami **stopów srebra** są przede wszystkim miedź, kadm, cynk, mangan, nikiel i pallad. Jako mniej ważne składniki stopów srebra należy wymienić antymon, cynę, chrom, magnez i aluminium. Do składników stosowanych w rzadkich, specjalnych przypadkach, należy beryl i tal.

Stosowanie dodatków stopowych powoduje wzrost twardości i wytrzymałości stopu na rozciąganie oraz obniżenie przewodności elektrycznej i cieplnej. Niektóre dodatki mają na celu podwyższenie odporności na działanie odczynników chemicznych. Np. przez zastosowanie stopu srebro-pallad zmniejsza się wyraźnie skłonność srebra do tworzenia siarczku w atmosferze zawierającej siarkę. Przez dodatek kadmu zmniejsza się skłonność do zespawywania i szepiania się styków srebrowych, a przy określonych warunkach łączenia obwodu może następować nawet wygaszanie łuku elektrycznego powstającego między stykami. Z kolei dodatki niklu i miedzi w ilościach do 3% powodują wyraźne utwardzenie srebra [33].

⁷ Oporność stykowa (rezystancja przejścia, rezystancja zestykowa) jest to dodatkowo pojawiający się opór w miejscu zetknięcia się styków [33].

W **kompozytach na osnowie srebra** faza umacniająca tworzy odrębne cząstki, które są rozproszone w srebrzej osnowie. Faza umacniająca polepsza własności osnowy tzn. wzrasta twardość kompozytu oraz zmniejsza się powierzchnia kontaktu srebra ze srebrem, co w sposób znaczący zmniejsza skłonność styku do zespawiania i szepiania. Podobnie jak w przypadku stopów srebra obecność fazy umacniającej w kompozycie obniża przewodnictwo materiału [34].

Kompozyty na osnowie srebra podzielić można na dwie grupy, w których fazę umacniającą stanowi:

- czysty pierwiastek lub węglík,
- tlenek.

W obu przypadkach wraz ze wzrostem zawartości fazy umacniającej w objętości kompozytu, wzrasta jego twardość i maleje przewodnictwo elektryczne [34].

2.4.2.1 Kompozyty na osnowie srebra umacniane czystym pierwiastkiem lub węglíkiem

W tym przypadku faza rozproszona pełni rolę umocnienia i polepsza własności mechaniczne srebrzej osnowy. Sprzyja także wzrostowi własności elektrycznych takich jak odporność na zespawywanie. Fazą umacniającą mogą być wolfram, węglík wolframu, molibden, nikiel, żelazo, grafit oraz różne kombinacje tych materiałów [34].

2.4.2.1.1 Kompozyty srebro-wolfram

Materiały stykowe Ag-W można praktycznie otrzymywać za pomocą prasowania i spiekania mieszaniny proszków tych metali lub prasowania na gorąco mieszanek proszków [33].

Autorzy [51] przeprowadzili badania nad otrzymaniem kompozytów Ag-W metodą mieszania, prasowania i spiekania. Materiałami wyjściowymi były proszki o różnej ziarnistości, które po zmieszaniu w różnych proporcjach prasowano pod ciśnieniem 490 [MPa] oraz spiekano przez 3 godziny w atmosferze wodoru w temperaturze 1000°C.

Stwierdzono, że wzrost zawartości wolframu w kompozycie Ag-W powoduje zwiększenie jego gęstości i twardości. Także podwyższenie ciśnienia prasowania powoduje wzrost gęstości i twardości kompozytu. Dla polepszenia własności materiału

zastosowano powtórne prasowanie próbek, które przyczyniło się do wzrostu wszystkich badanych własności. Stwierdzono także równomierne rozmieszczenie ziaren w kompozycie. Zbadanie własności styków wykazało, że korzystniejsze jest stosowanie wolframu gruboziarnistego.

Zastosowanie do wytwarzania styków Ag-W metody nasycania zanurzeniowego spowodowało polepszenie własności badanych tworzyw [52-54].

Kompozyty srebro-wolfram stosuje się jako materiały stykowe w następujących urządzeniach: w maszynach wyciągowych na kopalni, do nastawników tramwajowych jako styki ślizgowe i dociskowe, w wyłącznikach powietrznych i olejowych wysokiego napięcia, do elektrod punktowych i rolkowych spawarek, do styczników w urządzeniach telegraficznych, do elektrod przy zgrzewaniu łańcuchów itd. [33].

2.4.2.1.2 Kompozyty srebro-molibden

Wytwarzanie styków srebro-molibden jest podobne do wytwarzania styków srebro-wolfram. Najbardziej charakterystyczną cechą jest stosowanie bardzo wysokiej temperatury spiekania około 1300-1400°C. Dla zwiększenia gęstości i twardości tych materiałów korzystne jest stosowanie obróbki plastycznej [33].

Przeprowadzono badania [55, 56] nad wytwarzaniem styków srebro-molibden metodą prasowania, spiekania i powtórne prasowania. Zastosowana do tych styków metoda metalurgii proszków znajduje pełne uzasadnienie, ponieważ srebro i molibden w stanie stałym nie wykazują żadnej rozpuszczalności. Mieszanki proszków molibdenu i srebra o różnym składzie chemicznym prasowano pod ciśnieniem od 100 do 980 [MPa]. Temperatura spiekania dla poszczególnych składów chemicznych wynosiła od 900°C dla spieków AgMo10 do 1300°C dla spieków AgMo70.

Podczas wyżarzania w warunkach utleniających spieków Ag-Mo następuje utlenianie molibdenu. Tworzy się wtedy molibdenian srebra, tlenek molibdenu i tlenek srebra. Molibdenian i wymienione tlenki topią się przy stosunkowo niskich temperaturach (około 1000°C) i wytwarzają na powierzchni utlenionych styków szklistą warstewkę, która znacznie zwiększa oporność stykową, a niekiedy może całkowicie wstrzymać przepływ prądu elektrycznego.

Stwierdzono, że ze wzrostem zawartości molibdenu do 50% następuje podwyższenie wytrzymałości na ściskanie kompozytów. Dalszy wzrost zawartości

molibdenu pociąga za sobą spadek wytrzymałości. W całym zakresie składów kompozytów Ag-Mo wzrostowi zawartości molibdenu towarzyszy wzrost oporności elektrycznej, twardości oraz spadek gęstości i zgaru⁸.

Analizując mikrostrukturę styku srebro-molibden zawierającego 30% Mo stwierdzono równomierne rozmieszczenie molibdenu w osnowie Ag. Kompozyt jest zwarty i lity z bardzo małymi, nielicznymi porami.

Przeważnie stosuje się styki zawierające od 50 do 65% molibdenu z uwagi na to, że mają one dostatecznie niską oporność stykową, która umożliwia stosowanie ich przy napięciu do 36 [V]. W porównaniu ze stykami srebro-wolfram mają tę zaletę, że przy niższej oporności stykowej mogą łączyć prąd przy mniejszej sile nacisku⁹. Przy stosunkowo wysokiej zawartości srebra można te styki obciążyć dużymi prądami. Styki srebro-molibden można stosować do rozruszników samochodowych oraz w różnych łącznikach lub stycznikach na napięcie od 24 do 36 [V]. W niektórych przypadkach styki srebro-molibden zaleca się stosować jako styki główne dla styczników powietrznych. Należy zachować jednak przy tym dużą ostrożność, gdyż styki te przy utlenianiu tworzą na swojej powierzchni nieprzewodzące warstwy produktów utleniania, które nadmiernie zwiększają oporność stykową [33].

2.4.2.1.3 Kompozyty srebro-węglik

Materiały tej grupy składają się ze srebra i z drugiego składnika jakim jest np. węglik wolframu lub węglik molibdenu. Wymienione węgliki charakteryzują się obok wysokiej odporności na zużycie, dużą twardością, odpornością na działanie łuku elektrycznego oraz niską skłonnością do zespawywania i szepiania się styków. Zawartość srebra waha się najczęściej od 20 do 80%.

Do produkcji tych materiałów stosowana jest głównie metoda prasowania, spiekania i powtórnego prasowania oraz rzadziej metoda nasycania porowatej kształtki z węglika ciekłym srebrem.

Struktura materiałów złożonych srebro-węglik jest podobna do struktury materiałów Ag-W, gdzie ziarna węglika wolframu otoczone są srebrem [33].

⁸ Zgar – zużycie elektryczne spowodowane ubytkiem materiału wskutek erozji elektrycznej [33].

⁹ Siła nacisku – siła występująca pomiędzy obiema powierzchniami stykowymi w położeniu zamknięcia [33].

Materiały Ag-WC otrzymywano [57] metodą prasowania mieszanek proszków węgla wolframu (< 10 [μm]) i elektrolitycznego srebra (< 60 [μm]) pod ciśnieniem 390 [MPa], spiekania w temperaturze 950°C przez 1 godzinę w atmosferze wodoru i powtórnego prasowania pod ciśnieniem 980 [MPa]. Widoczny jest wzrost gęstości po powtórnym prasowaniu w porównaniu z gęstością teoretyczną. Większy stopień zagęszczenia można uzyskać przez wielokrotne kalibrowanie i spiekanie lub przez prasowanie na gorąco albo też przez wyciskanie możliwe do przeprowadzenia powyżej zawartości 40% srebra.

Przewodność elektryczna materiałów Ag-WC o zawartości od 20 do 80% Ag wynosi od 17 do 40 [MS/m] i dla pośrednich składów leży w podanych granicach.

Materiały srebro-węgiel wolframu charakteryzują się szczególnie wysoką odpornością na obciążenia mechaniczne i na działanie łuku elektrycznego. Ze wzrostem zawartości węgla od 20 do 80% zwiększa się odporność na zużycie oraz zmniejsza się skłonność do szepiania i zespawiania się styków. Z powodu niskiej skłonności do szepiania się materiały te mogą być stosowane na styki pracujące w próżni.

Oporność stykowa jest bardzo mocno uzależniona od nacisku styków i temperatury styków. Węgiel wolframu ma niższą oporność stykową od czystego wolframu. Ze wzrostem temperatury tworzą się w powietrzu na powierzchniach stykowych warstewki, które zwiększają wydatnie oporność. Może być ona zmniejszona przez zastosowanie dużego nacisku na styki lub działania ścierającego, które usuwa te powierzchniowe warstewki.

Materiały srebro-węgiel wolframu w zależności od zawartości srebra stosowane są na styki powietrznych wyłączników mocy, od których wymagana jest duża odporność na zużycie. Poza tym używane są one na styki łączników średniej i wysokiej mocy, od których wymagana jest mała oporność oraz duża odporność na zużycie.

Materiały stykowe srebro-węgiel wolframu charakteryzują następujące czynniki:

- wyższa zawartość węgla wolframu czyni je odporniejszymi na działanie erozji łukowej,
- zwiększona zawartość srebra, zmniejsza oporność stykową,
- styki srebro-węgiel wolframu mają niższą oporność stykową niż styki srebro-wolfram i srebro-molibden [33].

2.4.2.1.4 Kompozyty srebro-nikiel

Styki elektryczne srebro-nikiel z powodu odporności na utlenianie znalazły zastosowanie w wyłącznikach napowietrznych, w przekaźnikach mocy przemysłowej, różnego typu wyłącznikach, aparatach i przyrządach, w których wymagana jest duża odporność na zużycie [33]. Dodatek niklu do srebra podwyższa twardość styków, zwiększa ich odporność na zużycie i utlenienie, jednak zwiększenie zawartości niklu pogarsza przewodnictwo elektryczne [58, 59]. Stosowane są styki zawierające 10-60% niklu [33, 58, 59]. W stanie stałym nie występuje rozpuszczalność srebra w niklu ani niklu w srebrze. Zatem materiały dwuskładnikowe srebro-nikiel należą do pseudostopów i są wytwarzane techniką metalurgii proszków [33, 34].

Dodatek niklu powoduje znacznie większe umocnienie materiału w porównaniu z dodatkiem miedzi. Materiały srebro-nikiel są znacznie twardsze od stopu Ag-Cu używanego do wyrobu monet. Równocześnie nikiel nie podwyższa w istotny sposób oporności stykowej, szczególnie, gdy jego zawartość w kompozycie wynosi 15% wag. i mniej.

Kompozyty zawierające nikiel jako fazę rozproszoną są odporne na odkształcenia mechaniczne i posiadają niską skłonność do zespawywania się. Styki wykonane z tych kompozytów mogą współpracować ze sobą. Czasami są także używane jako ruchome styki pracujące z nieruchomymi stykami wykonanymi z innego kompozytu, jak np. srebro-grafit.

Najczęściej stosowane składy to AgNi40 oraz AgNi15. Materiały te są bardzo plastyczne i mogą być z nich formowane różne kształty wymagane od styków elektrycznych, włączając w to bardzo cienkie folie do pokrywania dużych powierzchni stykowych. Przez styki srebro-nikiel można przepuszczać dużo wyższe prądy niż przez styki ze srebra.

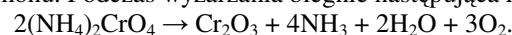
Na podstawie badań wykonanych na wielu różnych materiałach stykowych stwierdzono, że najmniejszy łuk elektryczny powstaje podczas rozłączania styków AgNi15. Dlatego też stosuje się ten kompozyt w przekaźnikach lotniczych układów elektrycznych [34].

Badano strukturę spiekanych materiałów AgNi20 [60]. Określono zmiany gęstości spieków w zależności od gęstości wyprasek i od czasu spiekania. Zastosowano dwa rodzaje proszków srebra: elektrolityczny proszek srebra (33 [μm]) oraz proszek srebra (19 [μm]) otrzymany metodą strącania i redukcji tlenków. Proszki srebra

mieszano z proszkiem niklu karbonylowego (10 [μm]). Wyznaczono ciśnienia prasowania konieczne do uzyskania kształtek o gęstościach względnych 60, 70, 80 i 90%. Następnie przeprowadzono spiekanie izotermiczne w atmosferze wodoru w temperaturze 930°C w czasie 60, 120, 240, 480 minut. Parametrem decydującym o charakterze przebiegu zmian gęstości podczas spiekania, była gęstość wyjściowa wyprasek. Jej wzrost wpływał na zwiększenie skłonności do pęcznienia. Stwierdzone zmiany gęstości były wynikiem równocześnie zachodzących procesów skurczu podczas spiekania i pęcznienia spowodowanego działaniem gazów zamkniętych w porach. Wielkość cząstek srebra wpłynęła w mniejszym stopniu na przebieg zmian gęstości spieków. Podczas spiekania nie tworzyły się granice międzyfazowe między srebrem a niklem. Między sobą spiekały się jedynie jednoimienne cząstki. Jednocześnie rozmieszczenie niklu w osnowie srebra nie jest równomierne. Zmiany wielkości ziaren w strukturze osnowy były uzależnione od gęstości wyprasek i czasu spiekania.

W materiałach stykowych AgNi zawierających powyżej 70% srebra stosowane są dodatki fazy tlenkowej np. MgO, której obecność powoduje nieznaczne zmiany własności srebra [33, 61]. Dodatek tlenku magnezu w ilości do 2% obj. powoduje niewielkie obniżenie przewodności elektrycznej właściwej srebra [33]. Badano wpływ dodatków dyspersyjnej fazy tlenkowej MgO (0,5; 1,0; 2,0 i 4,0% obj.) do proszków srebra i niklu na przebieg procesów spiekania AgNi20 [62-65]. Stosowano dwa różne proszki srebra: elektrolityczny (33 [μm]) oraz otrzymany metodą chemicznego strącania i redukcji tlenków (19 [μm]) oraz proszek niklu karbonylowego (10 [μm]). Fazę tlenkową MgO dodawano do proszków srebra przy zastosowaniu dwóch różnych metod. W pierwszej z nich tlenek magnezu wprowadzano pod postacią związku chemicznego magnezu, który przez późniejsze wyżarzanie rozkłada się na MgO. Osadza się on na powierzchni ziaren elektrolitycznego proszku srebra¹⁰ (średnica cząstek MgO 0,4 [μm]). W drugiej metodzie osadzenie cząstek MgO następowało w całej objętości cząstek srebra dzięki równoczesnemu chemicznemu współstrącaniu i redukcji (średnica cząstek MgO 0,05 [μm]). Przygotowano wypraski o gęstościach względnych 60, 70, 80, 90% i spiekano je w temperaturze 930°C w atmosferze wodoru w czasie 15, 30, 60, 120, 240, 480 minut.

¹⁰ Podobną metodą do srebra wprowadza się tlenek chromu Cr₂O₃. Najczęściej stosowanym związkiem chromu jest chromian(VI) amonu. Podczas wyżarzania bierze następującą reakcję chemiczną:



Tlenek chromu osadza się na powierzchni ziaren proszku srebra [33].

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

W przypadku spiekania materiałów plastycznych, w wyniku procesów pływnięcia plastycznego i procesów dyfuzyjnych pory otwarte zasklepiają się szybciej przy powierzchni próbki. Gazy zamknięte wewnątrz nie zdążą się wydostać, a wzrastające ich ciśnienie wywołuje pęcznienie [66].

Stwierdzono [62, 63, 65] że 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 ziaren srebra.

MgO rozmieszczony równomiernie w osnowie srebra spieków otrzymanych z mieszanek współstrącanych:

- utrudniał przebieg spiekania,
- powodował zmniejszenie intensywności zarówno pęcznienia, jak i skurczu w początkowym okresie spiekania,
- działał hamująco na rozrost ziaren srebra.

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

Twardość spieków wykonanych z gruboziarnistego proszku srebra była znacznie niższa od twardości spieków z drobnoziarnistego proszku srebra. Wprowadzenie dodatku tlenku magnezu, przedłużenie czasu spiekania wpływają na zwiększenie twardości wyrobów [64].

Materiały stykowe AgNi₂₀ z dodatkiem dyspersyjnych cząstek MgO poddano badaniom trwałości łączeniowej [64]. Do badań własności eksploatacyjnych wybrano próbki spiekane przez 0,5, 2 i 8 godzin. Spieki doprasowywano (1500 [MPa]) do gęstości względnej 96-98%. Jako kryterium badania trwałości łączeniowej przyjęto wyznaczenie ubytku masy styków ruchomego A i nieruchomego K po określonej liczbie łączy 10000, 50000 i 100000. Na podstawie przeprowadzonych wstępnych prób ustalono następujące warunki, w których wykonywano oznaczenia: czas trwania

cyklu łączeniowego – 1 [s], prąd stały o natężeniu 25 [A] i napięciu 220 [V] oraz stały docisk par współpracujących styków. Po wykonaniu każdej serii łączy mierzono spadek napięcia i obliczano oporność zestyku. Ponadto wyznaczono liczbę trwałych złączy styków w poszczególnych etapach próby. Analizując wyniki zmian masy styków stwierdzono przyrost masy styków stałych i ubytek masy styków ruchomych. Największe zmiany masy styków stwierdzono w przypadku próbek spiekanych przez 0,5 godziny. Przedłużenie czasu spiekania do 2 godzin spowodowało znaczne zwiększenie trwałości użytkowej. Natomiast dalsze przedłużanie czasu spiekania do 8 godzin zasadniczo nie wpłynęło na jakość badanych styków. Liczba złączy styków wykonanych z próbek zawierających elektrolityczny proszek srebra była znacznie wyższa od liczby złączy styków ze srebrem strącanym. Ponadto liczba złączy styków zwiększała się w miarę przedłużania czasu spiekania. Dodatek tlenku magnezu powodował zwiększenie ubytku masy pod wpływem erozyjnego działania łuku elektrycznego styków z elektrolitycznym proszkiem srebra. Oporność zestyku dla nowych materiałów (zero łączy) na ogół nie przekraczała 1 [mΩ]. Uzyskane wyniki badań trwałości łączeniowej analizowanych materiałów wykazały, że optymalne własności użytkowe posiadały styki wykonane z próbek AgNi₂₀ zawierających proszek srebra chemicznie współstrącany z 2% MgO (gęstość względna po prasowaniu 70%, spiekanie 930°C 120 minut, a następnie doprasowywanie do 98% gęstości teoretycznej). Styki te wykazywały nieznaczną zmianę masy i odznaczały się po pracy gładką i czystą powierzchnią, świadczącą o ich równomiernym zużyciu.

2.4.2.1.5 Kompozyty srebro-żelazo

Kompozyty srebro-żelazo otrzymuje się przez podwójne prasowanie i spiekanie. Styki te najpierw prasuje się pod ciśnieniem 490 [MPa], a następnie spieka w temperaturze 900°C przez dwie godziny i na końcu poddaje się powtórnemu prasowaniu pod ciśnieniem 980 [MPa]. Wraz ze wzrostem zawartości żelaza w tych kompozytach obserwuje się spadek gęstości i wytrzymałości na ścislenie oraz wzrost twardości, oporności elektrycznej i zgaru [33]. Materiały te mają niską odporność na korozję [34].

2.4.2.1.6 Kompozyty srebro-grafit

Kompozyty srebro-grafit są otrzymywane metodą metalurgii proszków, gdyż składniki te nie wykazują wzajemnej rozpuszczalności. Kompozyt taki dzięki dodatkowi grafitu ma własności samosmarujące i jest mniej narażony na uszkodzenia spowodowane siłami tarcia. Kompozyty srebro-grafit używane są głównie jako zestyki ślizgowe¹¹ oraz styki szczotkowe. Materiał ten posiada wysoką odporność na zespawanie i jest także używany jako zestyk przełączny¹². W wyłącznikach automatycznych zwykle używa się go w parze z kompozytami srebro-nikiel.

Najczęściej stosowanym kompozytem jest AgC5. Jednak charakteryzuje się on niską odpornością na zużycie pod wpływem iskrzenia i łuku elektrycznego, a także słabą odpornością na zużycie mechaniczne.

Zmodyfikowaną postacią kompozytu srebro-grafit jest srebro-nikiel-grafit o najczęściej spotykanych składach AgNi10C2 oraz AgNi20C3. Materiały te są znacznie twardsze od AgC5, charakteryzują się wyższą odpornością na zużycie mechaniczne, ale ich skłonność do zespawania się jest większa [34].

Badano własności i zastosowanie styków srebro-grafit [55, 67-69]. Stosowano proszek srebra o nieregularnym kształcie i wielkości wahającej się od 5 do 100 [μm]. Zawartość grafitu wynosiła do 10% wag., co stanowiło około 50% objętościowych. Styki srebro-grafit są materiałami dwuwarstwowymi, gdzie jedna bardzo cienka warstwa grubości 0,1 [mm] składa się z czystego srebra, a druga – właściwy styk z mieszaniny srebra i grafitu.

Materiały srebro-grafit wytwarza się przez prasowanie i spiekanie, przy czym operacja prasowania powtarzana jest dwa lub trzy razy, a spiekanie jeden lub dwa razy. Prasowanie przeprowadza się pod ciśnieniem około 290 [MPa], a spiekanie w temperaturze 850°C przez 2,5 godziny w atmosferze wodoru. Spieczony styk poddaje się kalibrowaniu w matrycy stalowej pod ciśnieniem 390 [MPa], a następnie powtórnemu spiekaniu w temperaturze 800°C przez 45 minut.

Po wyżarzaniu styki poddaje się drugiemu kalibrowaniu w matrycy stalowej pod ciśnieniem około 490 [MPa], które nadaje stykom ostateczne wymiary i kształt.

¹¹ Zestyk ślizgowy – zestyk, w którym styki ruchome przemieszczają się w kierunku równoległym do powierzchni styczności [33].

¹² Zestyk przełączny – zestyk składający się z jednego styku ruchomego i dwóch styków nieruchomych po obu stronach styku ruchomego [33].

W stykach srebro-grafit ze wzrostem zawartości grafitu zmniejsza się gęstość, twardość i wytrzymałość na ściskanie. Wzrasta natomiast oporność elektryczna. Zgar początkowo maleje, a później wzrasta. Najmniejsze wartości zgaru zanotowano przy zawartości około 5-6% grafitu.

Materiały stykowe srebro-grafit wytwarzane podaną metodą znalazły zastosowanie głównie w wyłącznikach instalacyjnych 100 A i wykazują w czasie pracy dobrą odporność na działanie erozji elektrycznej [33].

2.4.2.2 Kompozyty na osnowie srebra umacniane dyspersyjnymi cząstkami tlenków

Kompozyty te produkowane są różnymi metodami. Najczęściej stosowane są metody: prasowanie-spiekanie-kalibrowanie oraz wewnętrzne utlenianie.

Dodatek do srebra tlenków metali takich jak np. CdO, SnO₂ lub ZnO zwiększa odporność na szepianie się styków, a także podwyższa ich odporność na zużycie mechaniczne i elektryczne [33, 34].

2.4.2.2.1 Kompozyty Ag-CdO

Najszerzej stosowaną grupą pośród wszystkich materiałów stykowych na bazie srebra umacnianych tlenkami są kompozyty Ag-CdO. Styki zawierające od 5 do 15% CdO charakteryzują się wysoką odpornością na szepianie się. Z powodu ich odporności na erozję łukową i ich niskiej oporności stykowej, która nie wzrasta w trakcie ich używania, stosowane są w wielu urządzeniach (przerywacze obwodowe, przekaźniki, styczniki silnikowe, rozruszniki, przemysłowe regulatory). Styki z tlenkiem kadmu przeznacza się dla urządzeń o wysokiej mocy, przy której styki srebrne są nietrwałe, w których nie są stosowane ośrodki do wygaszania łuku i nacisk styków jest mały [33, 34].

Przewodność elektryczna tlenku kadmu dorównująca półprzewodnikom i jego zdolność do dysocjacji przy stosunkowo niskich temperaturach (jednak powyżej temperatury topnienia srebra), z wytworzeniem jedynie gazowych produktów, przyczyniły się do częstego stosowania go jako składnika materiałów stykowych [33].

Prowadzono badania [70-72] nad otrzymaniem materiałów stykowych Ag-CdO przez prasowanie-spiekanie-kalibrowanie. Zastosowano elektrolityczny proszek srebra i

proszek tlenku kadmu otrzymany przez rozkład azotanu kadmu. Mieszanę proszków prasowano bez dodawania żadnych środków wiążących pod ciśnieniem 590 [MPa]. Wypraski spiekano w 700°C przez 2 godziny, a następnie stosowano kalibrowanie pod ciśnieniem 360 [MPa].

Zwiększenie zawartości tlenku kadmu podnosi twardość i zmniejsza odporność na zespawywanie się styków, jednakże podwyższa porowatość i zmniejsza przewodność elektryczną.

2.4.2.2.2 Kompozyty Ag-SnO₂

Styki Ag-SnO₂ stopniowo zastępują materiały Ag-CdO. Wiadomo bowiem, że CdO jest związkem toksycznym. Jednak jego szkodliwość jest mniejsza od czystego kadmu.

Styki Ag-SnO₂ mogą być produkowane przez wewnętrzne utlenianie albo prasowanie-spiekanie-kalibrowanie (lub -wyciskanie). W przypadku stosowania metody wewnętrznego utleniania do układu Ag-Sn (więcej niż 4% cyny) należy dodać trzeci składnik (np. ind) umożliwiający utlenianie cyny. Utleniony materiał można odkształcać w niewielkim stopniu na zimno z powodu jego kruchości. Dlatego druga metoda jest korzystniejsza do produkcji kompozytów Ag-SnO₂, ponadto styki charakteryzują się wyższą odpornością na erozję łukową. Jednak wypraski są bardziej kruche niż w przypadku kompozytu Ag-CdO o podobnym składzie.

Spawanie lub lutowanie materiałów stykowych Ag-SnO₂ wymaga zastosowania układów dwuwarstwowych: warstwa stykowa-warstwa lutownicza lub spawalna [34].

Styki Ag-SnO₂ mogą być zastąpione zmodyfikowaną formą w postaci kompozytu Ag-SnO₂-Bi₂O₃. Jest on otrzymywany metodą utleniania wewnętrznego. Charakteryzuje się wysoką odpornością na erozję łuku elektrycznego, dobrą odpornością na zespawywanie i niską opornością stykową [73-75].

2.4.2.2.3 Kompozyty Ag-ZnO

Prowadzono badania nad otrzymaniem styków srebro-tlenek cynku przez prasowanie-spiekanie-kalibrowanie [55]. Sporządzono mieszanki zawierające od 5 do 30% tlenku cynku (w postaci proszku chemicznie czystego o wielkości ziaren poniżej 20 [µm]) oraz elektrolityczny proszek srebra. Mieszanki poddano prasowaniu pod

różnymi ciśnieniami w zakresie od 100 do 980 [MPa]. Spiekanie przeprowadzono w powietrzu, bez stosowania atmosfery ochronnej, w temperaturze 700°C przez 2 godziny. Próbki prasowane pod ciśnieniem 490 [MPa] spiekano w różnych temperaturach od 600 do 900°C przez 2 godziny. Następnie przeprowadzono powtórne prasowanie spiekanych próbek pod ciśnieniem 100 [MPa].

Stwierdzono, że wzrost zawartości tlenku cynku powoduje obniżenie gęstości, przewodności elektrycznej i wytrzymałości na ściskanie. Należy podkreślić szczególnie duży spadek przewodności elektrycznej. Przewodność styków zawierających 10% ZnO jest prawie o połowę niższa od styków zawierających 5% ZnO. W miarę zwiększania się zawartości ZnO wzrasta zgar i twardość kompozytu. Styki zawierające powyżej 15% ZnO są twarde i bardzo kruche.

Kompozyty Ag-ZnO otrzymuje się także metodą wewnętrznego utleniania, jednakże dla prawidłowego przebiegu procesu maksymalna zawartość cynku nie może przekroczyć 6%. Podobnie jak w przypadku kompozytu Ag-SnO₂, utleniony materiał jest kruchy i można w niewielkim stopniu odkształcać go na zimno [34].

Kompozyty tego typu stosuje się do wyłączników niskonapięciowych przy prądach 200 [A] [34].

2.4.2.2.4 Kompozyty Ag-CuO

Kompozyty składające się ze srebra i tlenku miedzi zawierają około 10% CuO [76]. Styki srebro-tlenek miedzi można wytwarzać metodą wewnętrznego utleniania stopów lub spiekania mieszaniny Ag-CuO. Materiał stykowy zawierający 10% tlenku miedzi stosowany jest w stycznikach samolotowych [33].

2.4.2.2.5 Kompozyty Ag-PbO

Styki srebro-tlenek ołowiu wytwarza się z mieszaniny proszków srebra i tlenku ołowiu przez prasowanie-spiekanie-kalibrowanie. Zawartość tlenku ołowiu w tych materiałach nie przekracza zazwyczaj 5% PbO [77].

Spiekane materiały stykowe srebro-tlenek ołowiu są stosowane do łączenia wysokich prądów przy niskim napięciu i charakteryzują się niską opornością stykową i dobrą odpornością na zespawywanie i szczepianie [33].

2.4.2.3 Kompozyty wieloskładnikowe

Nie istnieje uniwersalny materiał stykowy mogący pracować we wszystkich urządzeniach. W szczególnych przypadkach, gdy wymagane są specjalne własności styków, są stosowane kompozyty wieloskładnikowe. Ich koszt produkcji jest wyższy od tradycyjnych [34].

2.4.2.3.1 Kompozyty miedź-srebro-nikiel

Dodatek miedzi do srebra powoduje zwiększenie odporności na zużycie na skutek tarcia, zwłaszcza przy ślizgowym ruchu styków w czasie zamykania i otwierania obwodu i pozwala na stosowanie większego obciążenia prądowego. Ponadto podwyższa twardość oraz zapobiega przenoszeniu materiału z jednego styku na drugi. Dodatek niklu zwiększa odporność wyrobów stykowych na działanie korozji chemicznej. Ponadto nikiel, z powodu dużej twardości, stosowany jest na styki elektryczne o działaniu ślizgowym i trącym, gdzie duża oporność stykowa nie ma znaczenia [78, 79].

Badano wpływ parametrów procesu spiekania na gęstość oraz strukturę trójskładnikowych kompozytów miedź-srebro-nikiel [80-87]. W badaniach [80, 81, 83, 84, 86] stosowano mieszaniny proszków o różnych składach chemicznych: CuAg50, (CuAg50)Ni20¹³, (CuAg50)Ni40, (CuAg50)Ni60, Cu33,3Ag33,3Ni33,3, CuAg30, (CuAg30)Ni10, (CuAg50)Ni20, (CuAg30)Ni40. Mieszanki te prasowano stosując ciśnienia zapewniające uzyskanie kształtek o założonych gęstościach względnych 60, 70, 80, 90%, które następnie spiekano w atmosferze wodoru w temperaturach 700°C, 750°C, 800°C i 850°C przez okres 15, 30, 60 i 120 minut. Stwierdzono, że podczas dogrzewania i w pierwszym etapie spiekania izotermicznego obserwuje się intensywne pęcznienie kształtek. Zjawisko to występuje często podczas spiekania materiałów plastycznych, dla których to w początkowym okresie spiekania, w wyniku intensywnych procesów płynięcia materiału, następuje szybkie zamykanie się porów przy powierzchni próbki. Gazy zamknięte w ich wnętrzu wywołują pęcznienie spieków. Dodatek niklu zmniejsza pęcznienie spieków. Przyczyną pęcznienia badanych kształtek wieloskładnikowych w kolejnych etapach spiekania w stanie stałym w temperaturze 700°C i 750°C jest powstanie porowatości dyfuzyjnej. Natomiast pojawienie się

¹³ CuAg50 stanowi 80% kompozytu (CuAg50)Ni20, w sposób analogiczny zapisano składy kolejnych mieszanek.

podczas spiekania w temperaturze 800°C i 850°C fazy ciekłej wywołuje zwiększenie objętości. Przedłużenie czasu spiekania w obecności fazy ciekłej powoduje wolne zwiększenie gęstości (skurcz). Intensywność zmian gęstości zależy od składu chemicznego i warunków spiekania. Własności tego rodzaju spieków wieloskładnikowych zależą od stopnia ujednorodnienia w obszarze powstałych roztworów stałych, porowatości, stanu powierzchni międzyfazowych, kształtu i rozmiarów poszczególnych składników oraz struktury. Wykonane badania dylatometryczne wykazały, że w czasie dogrzewania do temperatury spiekania izotermicznego występuje pęcznienie próbek oraz pojawiają się punkty krytyczne świadczące o powstawaniu roztworów stałych. Struktura badanych spieków jest bardzo zróżnicowana pod względem dyspersji i składu chemicznego tworzących ją składników strukturalnych. W zależności od składu chemicznego i warunków spiekania w strukturze tworzą się niejednorodne roztwory stałe: powstałe w pierwszym etapie spiekania roztwory dwuskładnikowe (miedzi i niklu o nieograniczonej rozpuszczalności oraz o ograniczonej rozpuszczalności miedzi w srebrze i srebra w miedzi) oraz powstały w kolejnym etapie spiekania roztwór trójskładnikowy miedzi, srebra i niklu. Roztwory stałe trójskładnikowe miedzi, srebra i niklu tworzą się głównie na bazie roztworów dwuskładnikowych: srebro-miedź, do którego dyfunduje nikiel i miedź-nikiel, do którego dyfunduje srebro. Wraz z upływem czasu spiekania zaobserwowano wzrost jednorodności roztworów oraz rozrost ziaren. Przebieg zmian twardości próbek spiekanych jest podobny do zmian gęstości. Stwierdzono, że w celu uzyskania materiałów o gęstościach względnych 98-100% koniecznym jest zastosowanie dodatkowej obróbki plastycznej: doprasowywanie lub wyciskanie.

2.4.2.3.2 Kompozyty srebro-wolfram-grafit oraz srebro-węglik wolframu-grafit

Stolarz i Czepelak [88] badali własności elektryczne kompozytów srebro-wolfram-grafit oraz srebro-węglik wolframu-grafit. Badano próbki zawierające 20% wag. W lub WC o różnej zawartości grafitu (2 i 6% wag.). Materiały stykowe wytwarzano dwoma metodami. Pierwsza metoda polegała na jednostronnym prasowaniu na zimno mieszanek pod ciśnieniem 400 [MPa], spiekaniu w atmosferze wodoru w temperaturze 900°C w czasie 1 godziny i powtórnym jednostronnym prasowaniu spieków pod ciśnieniem 800 [MPa]. Metoda druga różniła się etapem spiekania, które prowadzono w matrycach grafitowych przy zastosowaniu ciśnienia ok.

20 [MPa] w atmosferze powietrza, temperatura na powierzchni matrycy wynosiła 700°C, a czas spiekania 3 minuty. Należy podkreślić, że jedynie próbkę z materiału o składzie Ag-WC-C i zawartości 6% węgla wytworzono drugą metodą. Stwierdzono, że badane kompozyty wykazują średnią odporność na erozję łukową, z wyjątkiem mieszanek zawierających 2% grafitu, dla których odporność na erozję łukową była duża. Wszystkie próbki cechowały się małą rezystancją zestykową (w granicach 0,022-0,062 [mΩ] dla nowych styków), jedynie dla kompozytu Ag-WC-C (6% C) rezystancja zestykowa była średnia (0,080 [mΩ]). Z kolei odporność na szepianie była duża, a nawet bardzo duża (Ag-W-C 6% C oraz Ag-WC-C 6% C). Po wykonanych badaniach własności użytkowych i obserwacji powierzchni styków po przeprowadzonych próbach elektroerozyjnych autorzy stwierdzili, że najkorzystniejszą metodą wytwarzania materiałów kompozytowych Ag-W-C i Ag-WC-C okazała się metoda pierwsza. Ponadto najkorzystniejsze właściwości użytkowe z przebadanych materiałów posiadają styki Ag-W-C i Ag-WC-C zawierające 2% grafitu.

3. Tezy i cel pracy

Na podstawie studiów literaturowych oraz w oparciu o wyniki wstępnych badań laboratoryjnych sformułowano następujące **tezy** rozprawy doktorskiej:

- 1) Możliwe jest uzyskanie drobnoziarnistego proszku srebra (ciężciwa $\sim 1[\mu\text{m}]$) na drodze katodowej redukcji jonów Ag^+ z AgCl w ogniwie $\text{Zn}|\text{H}_2\text{SO}_4, \text{AgCl}||\text{Ag}$ oraz określenie mechanizmu tego procesu.
- 2) Zastosowanie cząstek TiB_2 , SiC oraz WO_2 umożliwia otrzymanie metodą prasowania-spiekania styków kompozytowych srebro-ceramika o wysokim przewodnictwie właściwym i niskiej rezystancji przejścia.

Celem pracy było:

- 1) Wyznaczenie optymalnych parametrów procesu redukcji jonów Ag^+ z AgCl w ogniwie $\text{Zn}|\text{H}_2\text{SO}_4, \text{AgCl}||\text{Ag}$ oraz określenie mechanizmu procesu katodowego.
- 2) Zbadanie wpływu gęstości prądu oraz długości okresu rewersyjnego na morfologię proszku srebra w procesie elektrolizy prowadzonym techniką PCR.
- 3) Określenie optymalnych warunków otrzymywania kompozytów srebro-ceramika metodą prasowania-spiekania.
- 4) Charakterystyka własności elektrycznych badanych kompozytów.

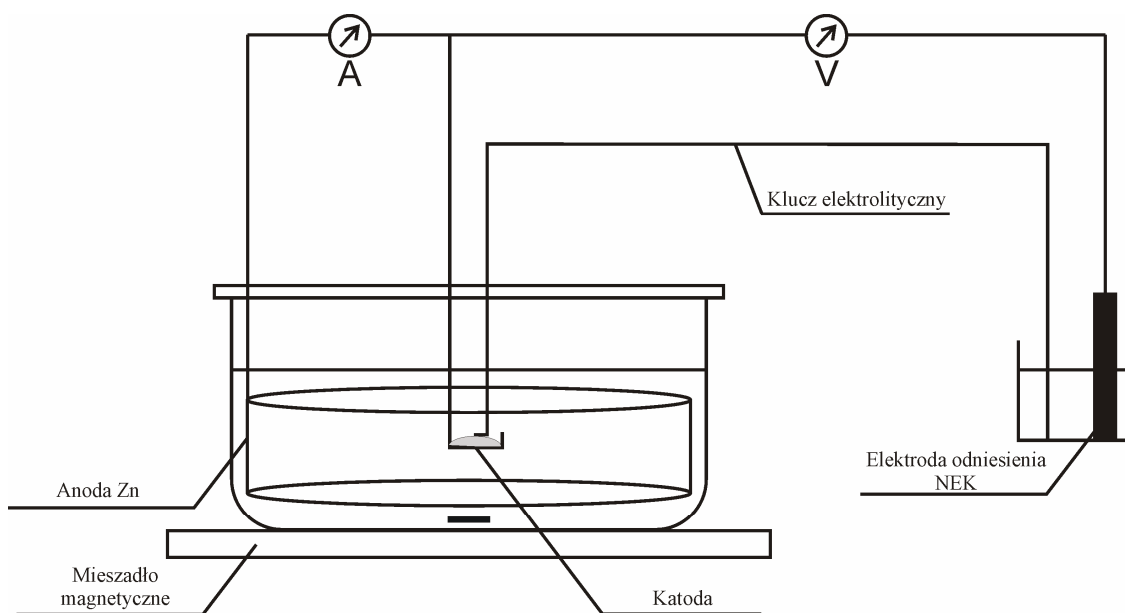
4. Metodyka badań

4.1 Otrzymywanie proszku Ag

Stosowane do badań roztwory sporządzano z odczynników cz. d. a. oraz z wody destylowanej. Przyjęto identyczny w każdym przypadku sposób przygotowania próbek trudnorozpuszczalnej soli AgCl. Chlorek srebra wytrącano na gorąco z odmierzonej objętości mianowanego roztworu azotanu(V) srebra za pomocą 50% nadmiaru kwasu solnego (w odniesieniu do ilości stechiometrycznej) o stężeniu 1 [mol/dm³]. Kwas solny stopniowo wlewano, ciągle mieszając, do gorącego azotanu(V) srebra. Otrzymany osad AgCl odsączano, przemywano wodą destylowaną i wilgotny nakładano na powierzchnię katody. Przygotowywano próbki około trzy gramowe (masa w przeliczeniu na zawartość srebra).

Badania kinetyki redukcji jonów srebra z AgCl prowadzono w ogniwie Zn|H₂SO₄,AgCl|Ag, którego schemat pokazano na rys. 2. Katodą była elektroda chloro – srebrna w postaci osadu AgCl umieszczonego na przewodzącej podkładce (płytką srebrną) w grafitowej obudowie. Powierzchnia czynna (geometryczna) katody wynosiła 16,62 [cm²]. Jako anodę stosowano objemkę z blachy cynkowej. Elektrody umieszczano w naczyniu szklanym zawierającym dwa litry elektrolitu. Jako elektrolitu używano kwasu siarkowego(VI) o odpowiednich stężeniach 0,5 [mol/dm³]; 0,375 [mol/dm³]; 0,25 [mol/dm³]; 0,15 [mol/dm³]; 0,05 [mol/dm³]; 0,0375 [mol/dm³] i 0,025 [mol/dm³]. Elektrolit był stale mieszany za pomocą mieszadła magnetycznego. Nad warstwą AgCl umieszczano klucz elektrolityczny zakończony kapilarą Ługgina, co umożliwiało dokładny pomiar potencjału katody. Elektroda odniesienia była nasycona elektroda kalomelowa. W trakcie procesów redukcji mierzono także natężenie prądu płynącego w układzie oraz napięcie ogniwa. Wyniki rejestrowano z wykorzystaniem niezależnych multimetrów cyfrowych typu METEX MXD – 4660A. Dokładność odczytów wynosiła ± 1 [mV] lub ± 1 [mA]. Wszystkie rejestrowane wyniki zbierane były w tym samym czasie. Precyzyjne określenie momentu zakończenia procesu redukcji jonów srebra wyznaczał gwałtowny spadek mierzonych wielkości. W przypadku potencjału obserwowano następnie ustalenie się nowej, stałej wartości

odpowiadającej wydzielaniu się wodoru na srebrze. Pomiary wykonano w temperaturze otoczenia $20 \pm 1^\circ\text{C}$.



Rys. 2 Schemat ogniwa

Otrzymany proszek srebra suszono i ważono na wadze analitycznej z dokładnością do 10^{-4} [g], a następnie przemywano wrzącym amoniakiem w celu usunięcia ewentualnych resztek nie wyredukowanego AgCl, po czym znowu suszono i ważono. Otrzymane masy pozwalały na wyznaczenie dokładnej zawartości srebra w AgCl przed rozpoczęciem procesu redukcji i na obliczenie stopnia redukcji oraz katodowej wydajności prądowej.

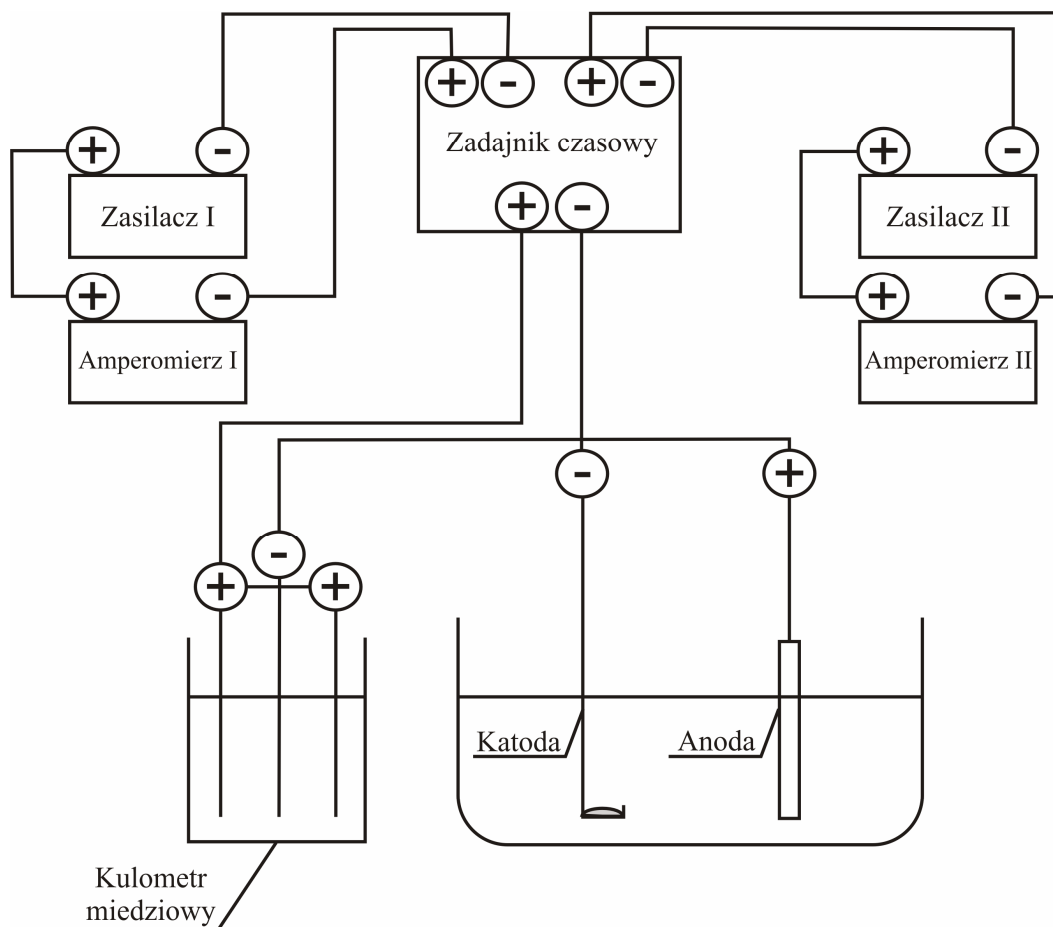
Wykonano zdjęcia mikrostruktury proszków srebra, otrzymanych przy użyciu jako elektrolitu kwasu siarkowego(VI) o różnych stężeniach, za pomocą mikroskopu skaningowego HITACHI S-4700 i NORAN Vantage.

Na podstawie analizy mikrostruktur uzyskanych za pomocą mikroskopu skaningowego wyznaczono wartości średnich cięćw ziaren proszku srebra.

4.2 Elektroliza z zastosowaniem PCR

Osad chlorku srebra przygotowywano tak samo jak w przypadku redukcji w ogniwie, z tą różnicą, że strącano próbki AgCl zawierające 2 [g] srebra. Schemat układu pomiarowego pozwalającego na prowadzenie elektrolizy z zastosowaniem okresowej

zmiany kierunku przepływu prądu (PCR) przedstawiono na rys. 3. Kluczowym elementem układu jest zadajnik czasowy sterujący kierunkiem i czasem przepływu prądu. Połączony on jest z dwoma zasilaczami prądu stałego. Do każdego z zasilaczy podłączono amperomierz cyfrowy pozwalający na kontrolowanie wartości natężenia prądu w czasie trwania procesu. Do zadajnika czasowego podłączone są także elektrody. Katodą była elektroda grafitowa o powierzchni czynnej (geometrycznej) wynoszącej $24,62 \text{ [cm}^2\text{]}$, na którą nakładano warstwę AgCl. Natomiast siateczka platynowa stanowiła anodę. Naczynie szklane, w którym prowadzono proces wypełniano $1 \text{ [dm}^3\text{]}$ elektrolitu, którym był kwas siarkowy(VI) o stężeniu $0,5 \text{ [mol/dm}^3\text{]}$. Stosowano mieszadło magnetyczne do ciągłego mieszania elektrolitu. Do układu pomiarowego podłączano także kulometr miedziowy. W czasie trwania procesu mierzono potencjał elektrody $\text{Ag|AgCl, H}_2\text{SO}_4$, względem nasyconej elektrody kalomelowej, za pomocą multimetru cyfrowego typu METEX MXD – 4660A podłączonego do komputera szczytującego dane. Dokładność odczytów wynosiła $\pm 1 \text{ [mV]}$. Badania prowadzono w temperaturze otoczenia $20 \pm 1^\circ\text{C}$.



Rys. 3 Schemat układu pomiarowego do badań z zastosowaniem techniki PCR

Przeprowadzono serię elektroliz techniką PCR przy zadanym stosunku okresu roboczego do rewersyjnego równym $t_w/t_{rw} = 100/10$ i natężeniu prądu wynoszącym kolejno: 1600, 800, 400 i 200 [mA]. Następnie wykonano zdjęcia powierzchni próbek przy użyciu mikroskopu skaningowego HITACHI S-4700 i NORAN Vantage. W oparciu o obserwacje mikrostruktury zdecydowano się na prowadzenie dalszych badań przy natężeniu prądu $I = 400$ [mA], ale różnych stosunkach $t_w/t_{rw} = 100/20$ oraz $100/30$. Także próbkom otrzymanym w tych warunkach zostały zrobione zdjęcia powierzchni za pomocą mikroskopu skaningowego.

Wielkość ziaren wyznaczano analogicznie jak w przypadku proszku srebra uzyskanego w ogniwie.

Otrzymane srebro przemywano wrzącym amoniakiem w celu usunięcia ewentualnych resztek niewyredukowanego AgCl, suszono i ważono na wadze analitycznej z dokładnością do 10^{-4} [g], co pozwoliło na wyznaczenie katodowych wydajności prądowych.

Przeprowadzono także pojedyncze elektrolizy techniką PCR z dodatkiem kwasu winowego do elektrolitu, ale na podstawie obserwacji makroskopowych nie stwierdzono istotnych różnic w scaleniu proszku srebra i w związku z tym nie prowadzono dalszych prób w tym kierunku.

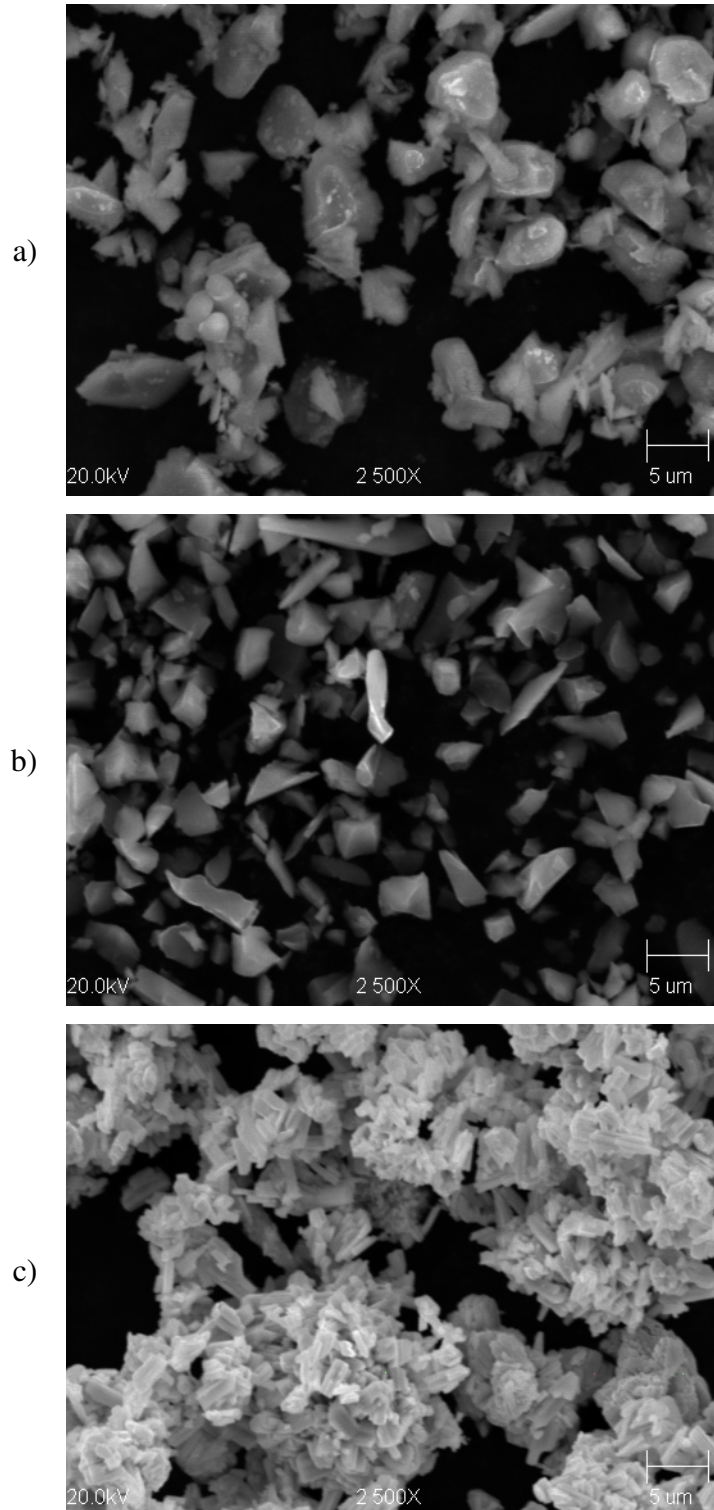
4.3 Wytwarzanie kompozytów

Biorąc pod uwagę to, że proszek srebra otrzymany na drodze katodowej redukcji jonów Ag^+ z AgCl w ogniwie $Zn|H_2SO_4, AgCl|Ag$ niezależnie od stężenia elektrolitu cechował się ziarnem w przybliżeniu tej samej wielkości (około 1 [μm]), to ze względu na ekonomiczny aspekt procesu (najkrótszy czas trwania redukcji) zdecydowano się na zastosowanie proszku otrzymanego w 0,5 [mol/dm^3] kwasie siarkowym(VI) jako osnowy do otrzymywania kompozytów. Proszek srebra umacniano różnymi rodzajami ceramiki:

- proszkiem borku tytanu TiB_2 (Aldrich) o średniej wielkości ziaren, podanej przez producenta, wynoszącej około 10 [μm] i kształcie globularnym (rys. 4a);
- proszkiem węgla krzemu SiC o średniej wielkości ziaren, wyznaczonej na analizatorze laserowym firmy Fritsch typu Analysette 22, wynoszącej około 4 [μm] i kształcie wielościennym (rys. 4b);

4. Metodyka badań

- proszkiem dwutlenku wolframu WO_2 (Aldrich) o średniej wielkości ziaren, podanej przez producenta, wynoszącej około 150 [μm] i kształcie włóknistym, tworzącym agregaty (rys. 4c).



Rys. 4 Mikrofotografie skaningowe proszków: a) borku tytanu, b) węglika krzemu, c) dwutlenku wolframu

Badania rozpoczęto od przygotowania 4 [g] naważek czystego proszku srebra oraz sporządzenia 4 [g] próbek o zawartości ceramiki wynoszącej 2, 5, 10, 20, 30 i 40 % wag.¹⁴ W celu ujednolicenia każdorazowo proszek srebra mieszano ręcznie z proszkami ceramiki w moździerzu agatowym przez 15 minut. Następnie w Katedrze Przeróbki Plastycznej i Metaloznawstwa Metali Nieżelaznych Wydziału Metali Nieżelaznych AGH próbki poddano prasowaniu jednostronnemu w zamkniętej matrycy na prasie hydraulicznej, nadając im kształt walca. Szybkość stempla każdorazowo wynosiła 10 [mm/min]. Naważki czystego proszku srebra prasowano pod ciśnieniami równymi: 50, 60, 100, 200, 300, 400, 500, 600 i 700 [MPa], natomiast mieszanki prasowano pod ciśnieniami wynoszącymi kolejno: 100, 300, 500 i 700 [MPa].¹⁵ W celu obliczenia przekroju poprzecznego wyprasek i wyznaczenia rzeczywistego ciśnienia prasowania, wykonano pomiary średnicy próbek za pomocą suwmiarki z dokładnością do 10^{-2} [mm] i stwierdzono, że wynosi ona 9,54 [mm].

Otrzymane wypraski ważono trzykrotnie: w powietrzu, a następnie po zaizolowaniu ich powierzchni lakierem, w powietrzu oraz w wodzie. Ważenia przeprowadzono w KPPiMMN WMN AGH na elektronicznej wadze analitycznej Mettler Toledo AB104-S z dokładnością do 10^{-4} [g]. Następnie obliczono wartości gęstości rzeczywistych [89] wyprasek ze wzoru:

$$d = \frac{m_1}{m_2 - m_3} \cdot (d_{wody} - d_{pow}) + d_{pow}, \quad (4)$$

gdzie m_1 – początkowa masa próbki [g],

m_2 – masa próbki (zaizolowanej lakierem) w powietrzu [g],

m_3 – pozorna masa próbki (zaizolowanej lakierem) w wodzie [g],

d_{wody} – gęstość wody (w danej temperaturze) [g/cm^3],

d_{pow} – gęstość powietrza (do obliczeń przyjęto stałą wartość równą $d_{pow} = 0,0012$ [g/cm^3]).

W obliczeniach uwzględniono wpływ temperatury na gęstość wody. Obliczano także wartości gęstości względnych zgodnie ze wzorem:

$$d_{wzgl} = \frac{d}{d_t} \cdot 100, \quad (5)$$

gdzie d – gęstość rzeczywista próbki [g/cm^3],

d_t – gęstość teoretyczna, którą dla mieszanek opisuje następujący wzór:

¹⁴ W przypadku mieszanek Ag-WO₂ sporządzono składy zawierające 2, 5, 10, 20 oraz 30% ceramiki.

¹⁵ Próbki Ag-WO₂ prasowano tylko pod ciśnieniem 500 [MPa].

$$d_t = \frac{m_{Ag} + m_{cer}}{\frac{m_{Ag}}{d_{Ag}} + \frac{m_{cer}}{d_{cer}}}, \quad (6)$$

gdzie m_{Ag} – naważka czystego srebra [g],

m_{cer} – naważka dodatku ceramicznego [g],

d_{Ag} – gęstość czystego srebra w stanie litym równa 10,49 [g/cm³],

d_{cer} – gęstości ceramiki równe $d_{TiB_2} = 4,52$ [g/cm³], $d_{SiC} = 3,21$ [g/cm³], $d_{WO_2} = 10,8$ [g/cm³].

Na podstawie makroskopowych obserwacji spistości wyprasek wytypowano próbki zawierające 2, 5, 10 i 20 % wag. ceramiki i spiekano je w rurowym piecu sylvitowym w temperaturze 850°C przez 45 minut w atmosferze argonu. Czas dogrzewania wynosił około 35 minut. Próbki wyjmowano z pieca po wystudzeniu do temperatury pokojowej.

Po procesie spiekania określono wartości gęstości rzeczywistych oraz względnych otrzymanych spieków.

W celu zbadania mikrostruktury wykonano za pomocą mikroskopu skaningowego HITACHI S-4700 i NORAN Vantage zdjęcia powierzchni wszystkich wyprasek Ag oraz tych spieków kompozytowych, które podczas procesu wytwarzania były prasowane pod ciśnieniami 100 oraz 500 [MPa].

Ponadto w KPPiMMN WMN AGH przeprowadzono badania twardości metodą Brinella [90] wyprasek i spieków Ag oraz spieków kompozytowych srebro-ceramika. Jako wgłębnika użyto stalową kulkę o średnicy 2,5 [mm]. Siła obciążająca wynosiła 49,05 lub 98,1 [N]. Pomiaru dokonano dziesięciokrotnie dla każdej z próbek wykorzystując do tego celu obie powierzchnie, które w trakcie procesu prasowania były prostopadłe do kierunku ruchu stempla. Wartości HB wyliczono ze wzoru:

$$HB = 0,102 \cdot \frac{2F}{\pi D_k \cdot (D_k - \sqrt{D_k^2 - D_x^2})}, \quad (7)$$

gdzie F – siła obciążająca [N],

D_k – średnica kulki [mm],

D_x – średnica odcisku [mm].

Wynik każdorazowo obliczano jako średnią arytmetyczną z przeprowadzonych pomiarów, z dokładnością do pierwszej liczby całkowitej.

Przewodnictwo właściwe spieków Ag oraz spieków kompozytowych srebro-ceramika zbadano w Instytucie Metali Nieżelaznych w Gliwicach metodą prądów wirowych na aparacie SIGMATEST 2.068. Przed badaniem powierzchnie oszlifowano. Badano obie powierzchnie prostopadłe do kierunku działania siły w czasie prasowania próbek.

Pomiary rezystancji zestykowych wybranych spieków Ag oraz spieków kompozytowych srebro-ceramika wykonano w laboratorium Katedry Wysokich Napięć i Aparatów Elektrycznych Wydziału Elektrycznego Politechniki Warszawskiej. Styki montowano parami w specjalnym urządzeniu, które zapewniało przyłożenie regulowanej siły docisku oraz współosiowość i powtarzalność pomiaru mierzonej rezystancji pary styków. Pomiary wykonano specjalnym Mikroometrem, typ MO2A, (prąd stały 20 [A]) oraz w układzie z prądnicą prądu stałego, zapewniającą regulowany prąd (100 [A], 200 [A], 300 [A]). Po ustawieniu pary zestyków, dobierano odpowiednią siłę docisku, przepuszczano określony prąd i mierzono: w przypadku pomiaru Mikroometrem – od razu rezystancję zestykową, a w przypadku prądnicy – mierzono spadek napięcia na zestyku, przy odpowiedniej wartości prądu, a rezystancję wyliczano, jako wynik podzielenia napięcia przez prąd. Dla każdej pary styków wykonano po pięć pomiarów przy wszystkich wartościach natężenia prądu i jako wynik przyjęto średnią arytmetyczną.

Dla spieków Ag oraz wybranych spieków kompozytowych przygotowano powierzchniowe szlify metalograficzne jednej z powierzchni prostopadłych do kierunku działania siły w czasie prasowania próbek. Następnie wykonano fotografie przy użyciu mikroskopu świetlnego OLIMPUS GX-71 i za pomocą systemu komputerowej analizy obrazu Aphelion 3.2 wyznaczono porowatość otwartą.

Spieki zawierające 10% wag. dodatku ceramicznego i sprasowane pod ciśnieniem 500 [MPa] poddano analizie fazowej z wykorzystaniem dyfraktometru rentgenowskiego Bruker AXS D8 Advance Diffractometer przy użyciu filtrowanego promieniowania $\text{CuK}\alpha$. Badania te przeprowadzono w Katedrze Struktury i Mechaniki Ciała Stałego Wydziału Metali Nieżelaznych AGH.

5. Wyniki badań i ich dyskusja

5.1 Otrzymywanie proszku srebra na drodze katodowej redukcji AgCl w ogniwie Zn|H₂SO₄,AgCl|Ag [91]

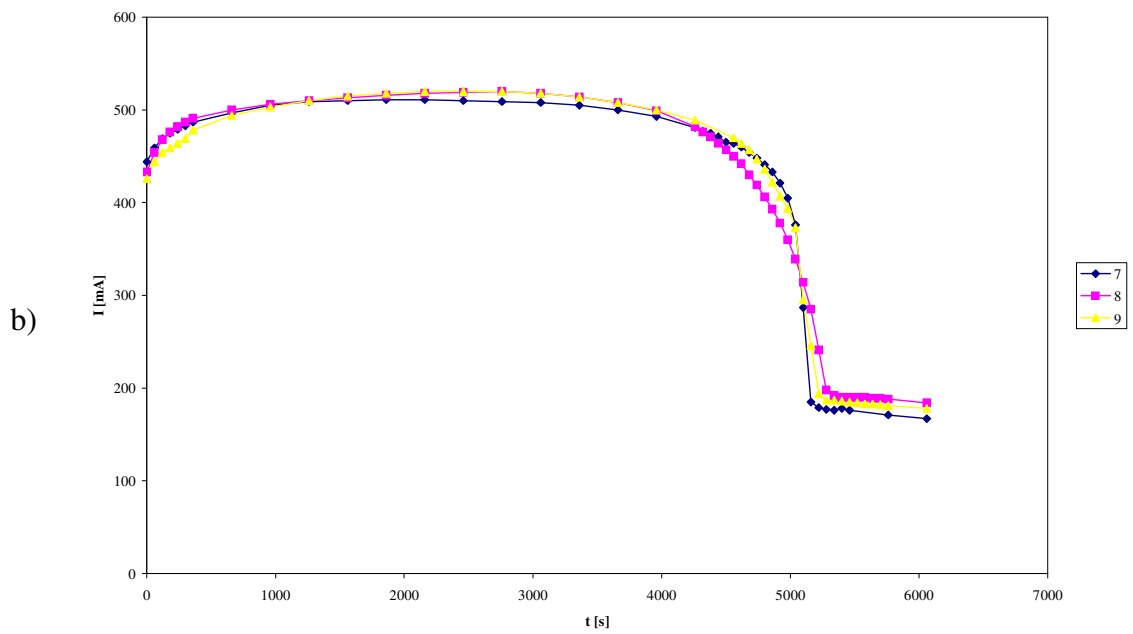
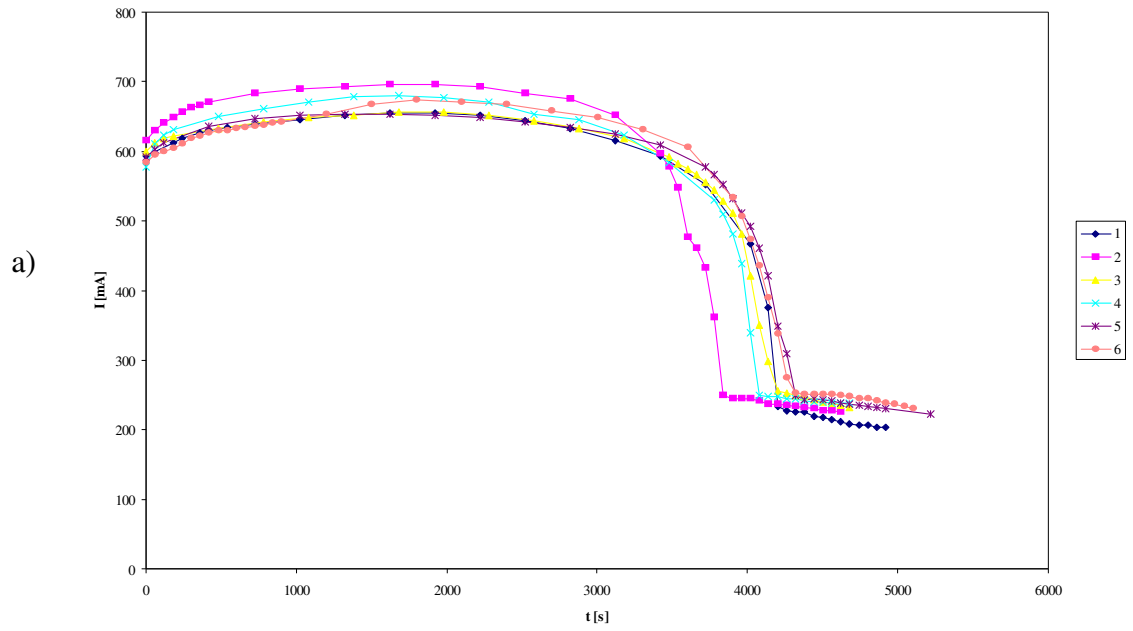
Badania katodowej redukcji chlorku srebra w ogniwie z zastosowaniem kwasu siarkowego(VI) jako elektrolitu były prowadzone już wcześniej [9], ale nie w tak szerokim zakresie stężeń.

5.1.1 Zależność natężenia prądu od czasu

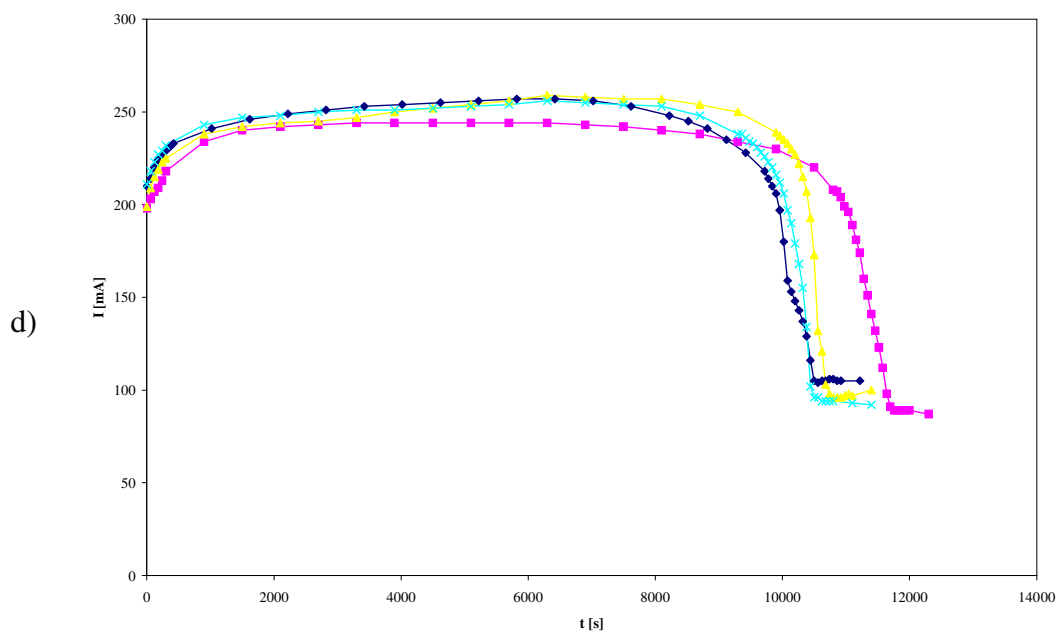
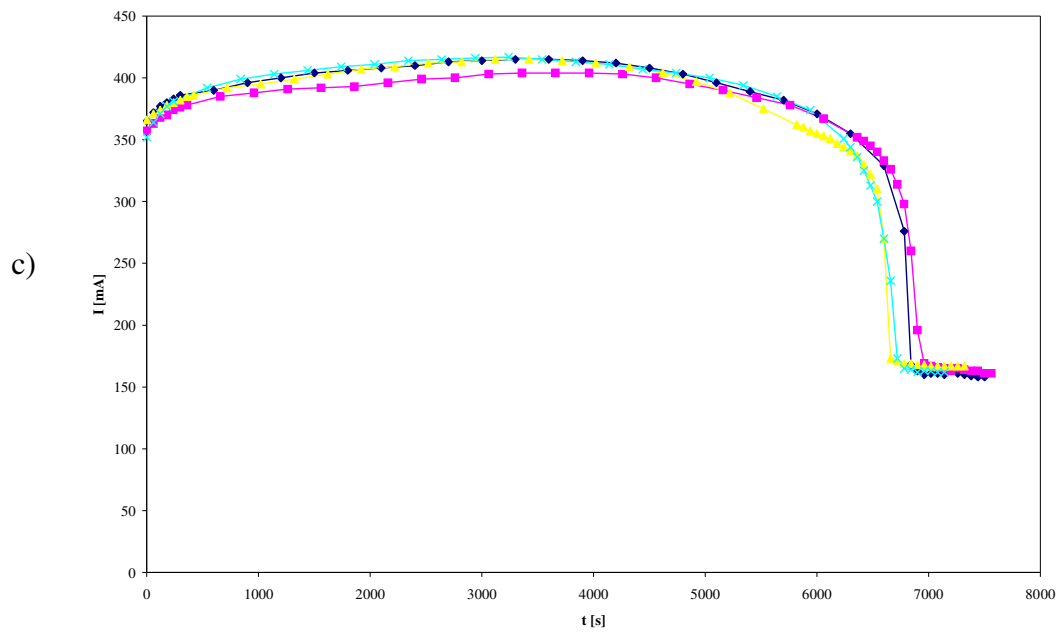
Zmierzone natężenia prądu w ogniwie Zn|H₂SO₄,AgCl|Ag w zależności od czasu przedstawiono na rys. 5 a-g dla różnych stężeń kwasu siarkowego (w zakresie od 0,5 [mol/dm³] do 0,025 [mol/dm³]). Uzyskane wyniki charakteryzują się dość dobrą odtwarzalnością.¹⁶ W początkowym okresie redukcji następuje nieznaczny wzrost natężenia prądu, co można interpretować jako wynik wzrostu powierzchni rzeczywistej elektrody proszkowej. Następnie ustala się plateau. Pod koniec redukcji prąd zaczyna powoli spadać, a w końcowym etapie procesu zmienia się skokowo do wartości odpowiadającej redukcji jonów wodorowych na srebrze. W związku z tym, że natężenie prądu nie jest stałe w całym zakresie czasowym, szybkość procesu redukcji wyznaczano na drodze całkowania zależności I od t . Został do tego celu napisany program komputerowy oparty na metodzie trapezów. Uzyskaną wielkość ładunku Q przepływającego przez układ dzielono przez czas redukcji t_r AgCl (t_r – czas odpowiadający skokowej zmianie natężenia prądu do wartości odpowiadającej redukcji jonów wodorowych na srebrze). Wyznaczona w ten sposób wartość natężenia prądu jest wielkością średnią I_{sr} . W tab. 11 podano wyznaczone wartości ładunków i średnich natężeń prądów I_{sr} dla wszystkich pomiarów. Jak wynika z tab. 11 wartości I_{sr} w sposób istotny zależą od stężenia kwasu – im mniejsze stężenie kwasu, tym niższa jest wartość I_{sr} .

¹⁶ Nie istnieje możliwość ilościowego przeniesienia odsączonych osadów AgCl na powierzchnię katody. Wobec tego masy AgCl w kolejnych pomiarach nieznacznie się różnią. Stąd wyniki przedstawione na rys. 5 a-g nie mogą zostać uśrednione dla poszczególnych stężeń kwasu.

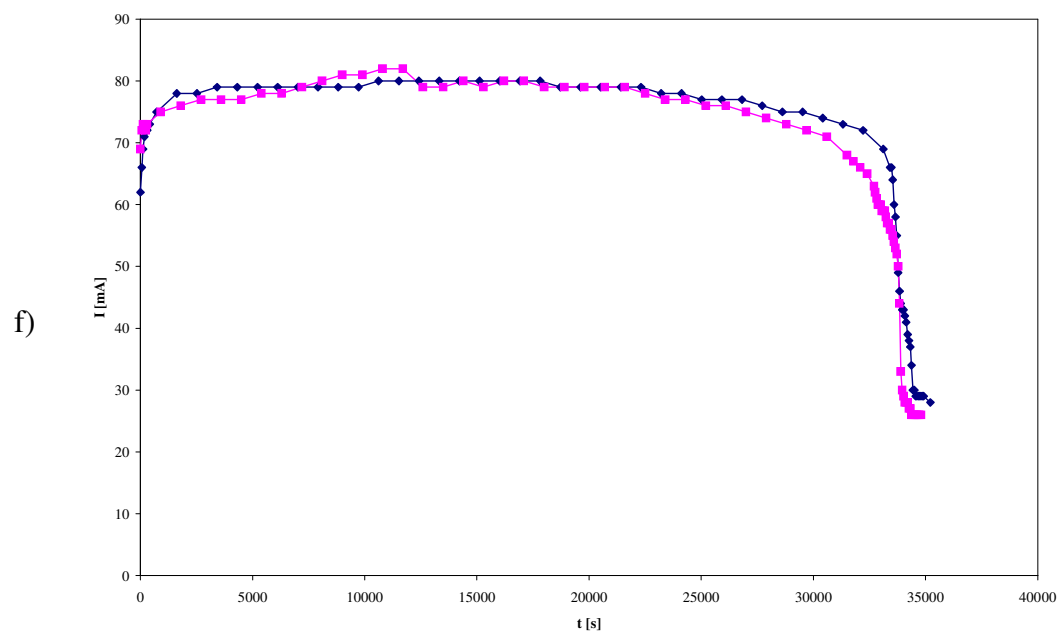
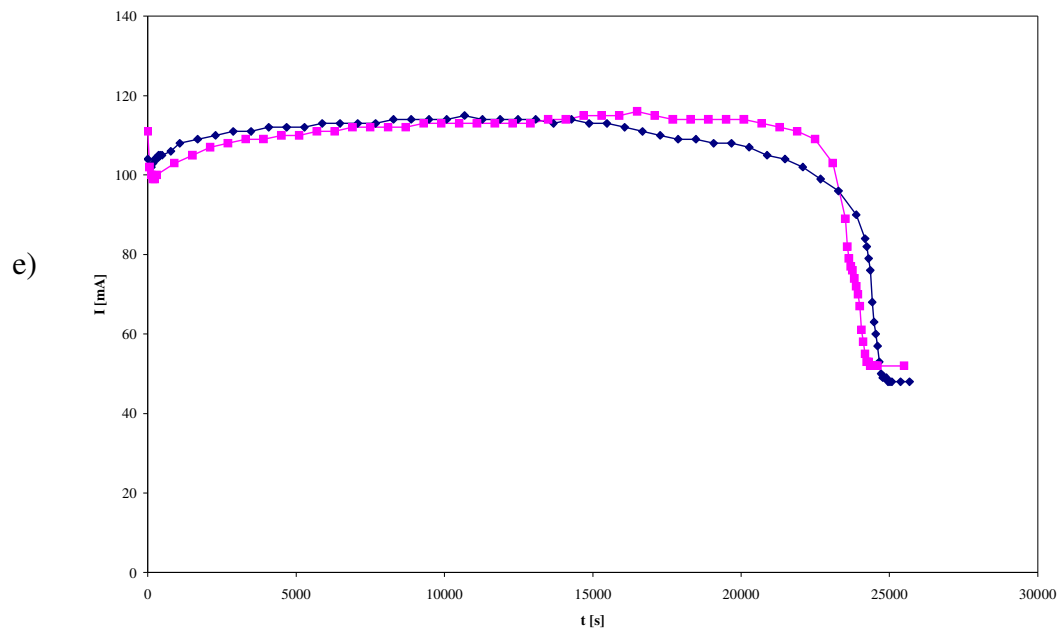
5. Wyniki badań i ich dyskusja



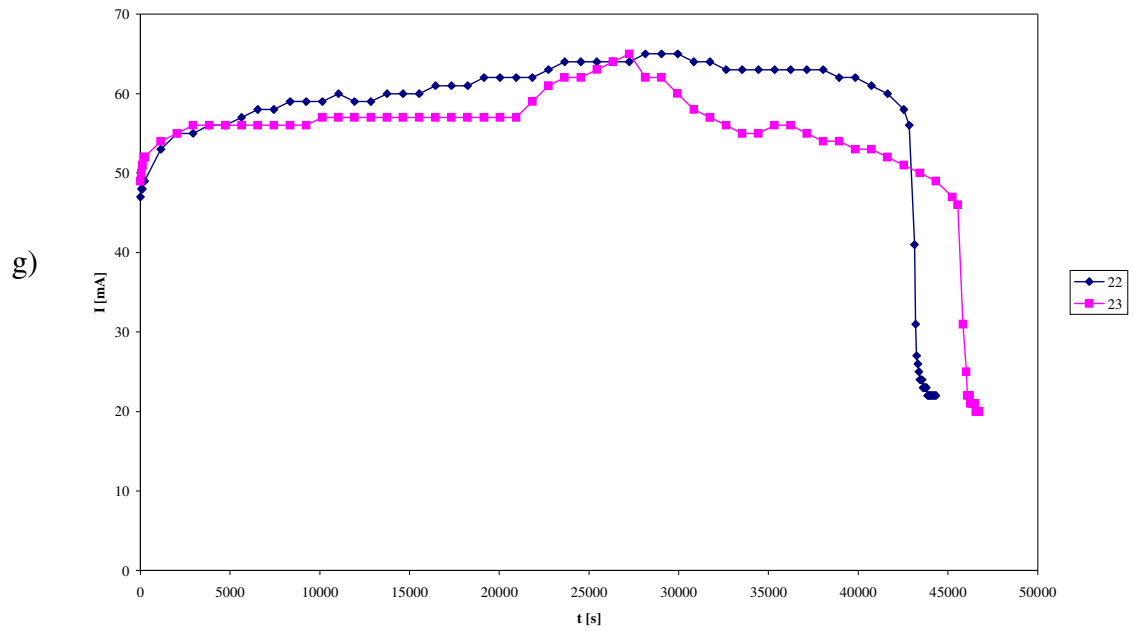
5. Wyniki badań i ich dyskusja



5. Wyniki badań i ich dyskusja



5. Wyniki badań i ich dyskusja



Rys. 5 Zależność natężenia prądu I od czasu t w przypadku ogniwa $\text{Zn}|\text{H}_2\text{SO}_4, \text{AgCl}||\text{Ag}$ dla poszczególnych stężeń kwasu siarkowego(VI): a) $0,5 \text{ [mol/dm}^3\text{]}$, b) $0,375 \text{ [mol/dm}^3\text{]}$, c) $0,25 \text{ [mol/dm}^3\text{]}$, d) $0,15 \text{ [mol/dm}^3\text{]}$, e) $0,05 \text{ [mol/dm}^3\text{]}$, f) $0,0375 \text{ [mol/dm}^3\text{]}$, g) $0,025 \text{ [mol/dm}^3\text{]}$

5. Wyniki badań i ich dyskusja

Tabela 11.
Stopień redukcji oraz katodowa wydajność prądu

Nr	stężenie H ₂ SO ₄ [mol/dm ³]	masa Ag w AgCl m_{Ag}^0 [g]	masa Ag po redukcji m_{Ag} [g]	czas redukcji t_r [s]	ilość kulombów $Q = \int_0^t Idt$ [C]	masa Ag z prawa Faraday'a $M_{Ag} = k_{Ag} \cdot Q$ [g]	stopień redukcji $X = \frac{m_{Ag}}{m_{Ag}^0} \cdot 100$ [%]	katodowa wydajność prądu $\eta_k = \frac{m_{Ag}}{M_{Ag}} \cdot 100$ [%]	natężenie prądu	
									I_{max} [mA]	$I_{sr} = \frac{Q}{t_r}$ [mA]
1	0,5000	2,8736	2,8406	4200	2571,51	2,8775	98,85	98,72	655	612
2	0,5000	2,8006	2,7824	3840	2508,33	2,8068	99,35	99,13	696	653
3	0,5000	2,8293	2,8101	4200	2571,87	2,8779	99,32	97,64	656	612
4	0,5000	2,8192	2,7731	4080	2571,78	2,8778	98,37	96,36	680	630
5	0,5000	2,8960	2,7408	4320	2642,73	2,9572	94,64	92,68	654	612
6	0,5000	2,8704	2,8131	4320	2667,63	2,9851	98,00	94,24	674	618
7	0,3750	2,8408	2,7657	5160	2520,03	2,8199	97,36	98,08	511	488
8	0,3750	2,8601	2,8137	5340	2569,59	2,8754	98,38	97,86	520	481
9	0,3750	2,8637	2,7948	5280	2563,23	2,8683	97,59	97,44	520	485
10	0,2500	2,8768	2,8499	6840	2688,57	3,0085	99,07	94,73	415	393
11	0,2500	2,8636	2,8400	6960	2666,70	2,9840	99,18	95,17	404	383
12	0,2500	2,8152	2,7172	6660	2607,33	2,9176	96,52	93,13	415	391
13	0,2500	2,8431	2,1736	6780	2657,31	2,9735	76,45	73,10	417	392
14	0,1500	2,7940	2,7612	10500	2538,90	2,8410	98,83	97,19	257	242
15	0,1500	2,9835	2,8652	11760	2718,39	3,0419	96,03	94,19	244	231
16	0,1500	2,9061	2,8214	10740	2623,47	2,9357	97,09	96,11	259	244
17	0,1500	2,8419	2,7693	10500	2556,81	2,8611	97,45	96,79	256	244
18	0,0500	2,8505	2,5150	24780	2691,69	3,0120	88,23	83,50	115	109
19	0,0500	2,8381	2,4872	24240	2666,67	2,9840	87,63	83,35	116	110
20	0,0375	2,8850	2,8455	34440	2646,60	2,9615	98,63	96,08	80	77
21	0,0375	2,8122	2,7856	34080	2594,13	2,9028	99,05	95,96	82	76
22	0,0250	2,8410	2,7498	43440	2625,27	2,9377	96,79	93,60	65	60
23	0,0250	2,7940	2,7376	46080	2592,51	2,9010	97,98	94,37	65	56

m_{Ag}^0 – masa srebra w wyjściowym proszku AgCl

Q – pole pod krzywą $I = f(t)$ obliczone za pomocą całkowania metodą trapezów

Niezależnie od wyznaczonych wartości średnich I_{sr} wyprowadzono równanie empiryczne opisujące zależność natężenia prądu od czasu. Biorąc jednak pod uwagę, że natężenie prądu oraz czas redukcji zależą od stężenia kwasu, to w celu napisania jednego uogólnionego równania dla wszystkich stężeń posłużono się czasem zredukowanym t/t_r . Równanie to ma postać następującą:

$$I = a + b \left(\frac{t}{t_r} \right)^c, \quad (8)$$

gdzie a , b , c – wielkości stałe.

Równanie to spełnia następujące warunki brzegowe:

- gdy $t = 0$ natężenie prądu I staje się równe stałej a ; można zatem zapisać, że $a = I(0)$ co oznacza, że stała ta jest równa szybkości redukcji jonów Ag^+ z chlorku srebra w chwili początkowej,
- gdy $t = t_r$ to natężenie prądu I odpowiada szybkości redukcji jonów wodorowych na srebrze, czyli $I = I_{H_2}$; pozwala to na obliczenie wartości współczynnika b :

$$I_{H_2} = I(0) + b \left(\frac{t_r}{t_r} \right)^c \quad (9)$$

czyli

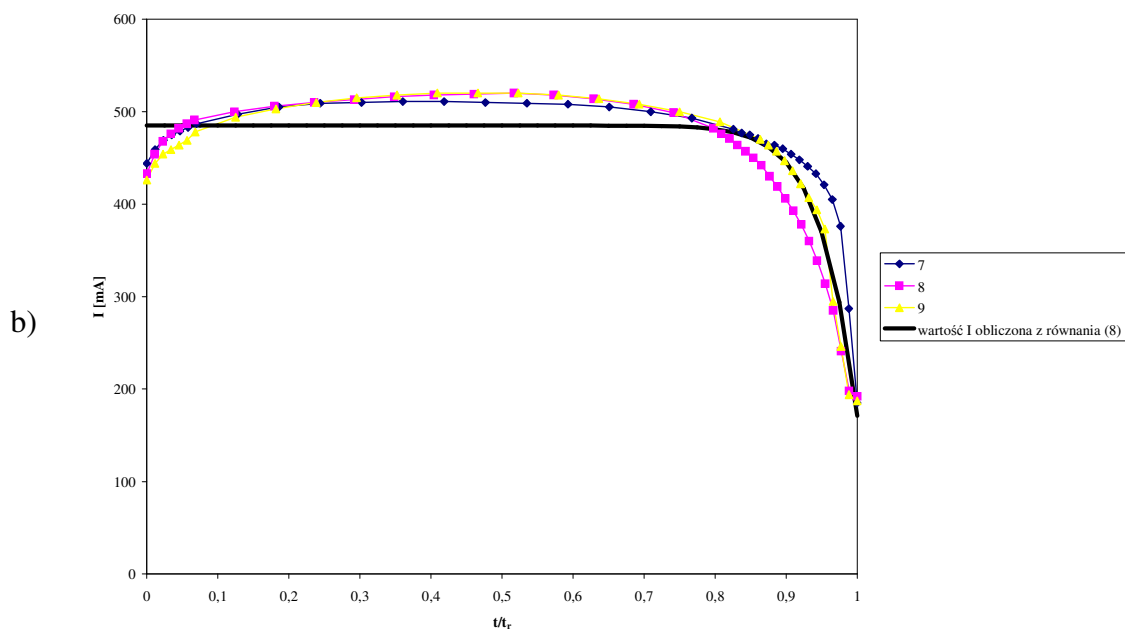
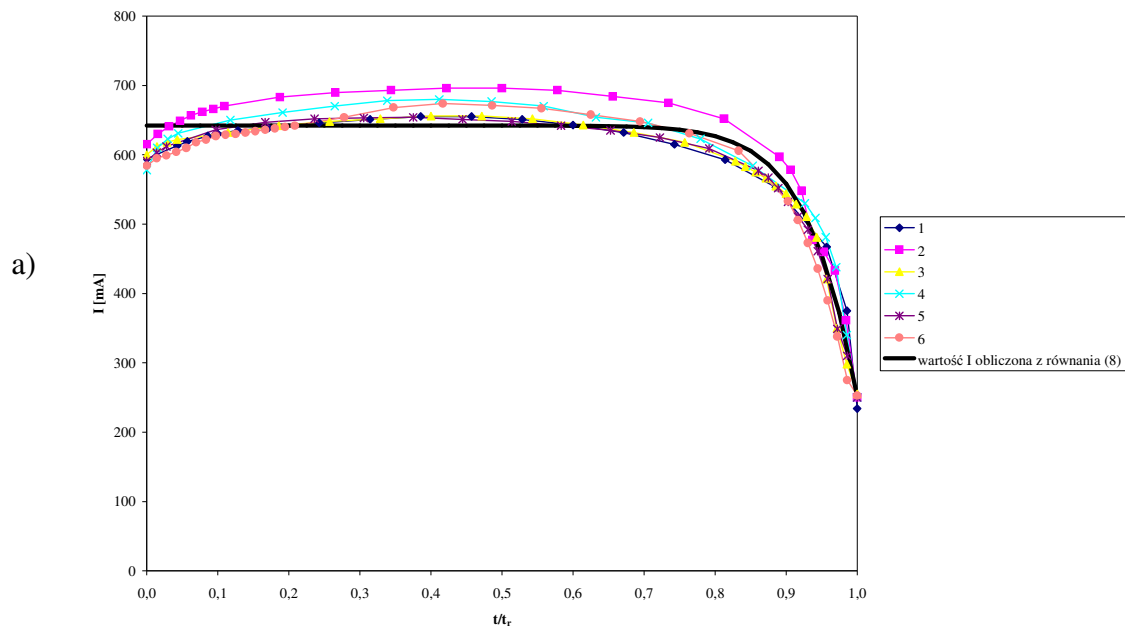
$$b = I_{H_2} - I(0). \quad (10)$$

Wartość współczynnika b odpowiada więc różnicy szybkości wydzielania wodoru na srebrze oraz redukcji jonów srebrowych w chwili początkowej. Wartość c jest wielkością charakterystyczną dla danego stężenia kwasu.

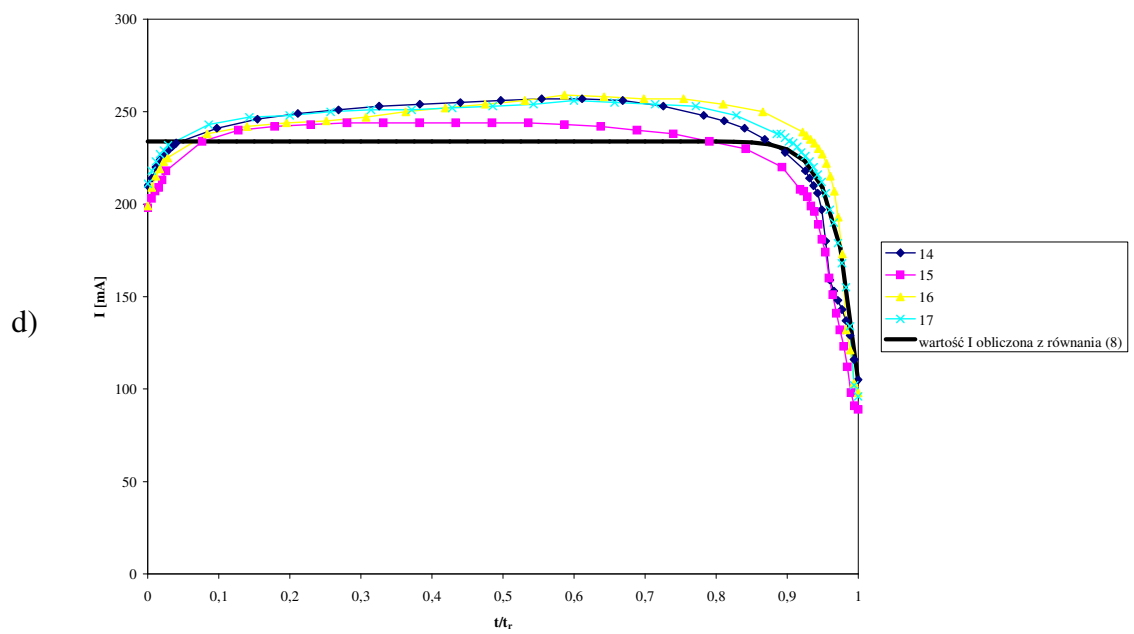
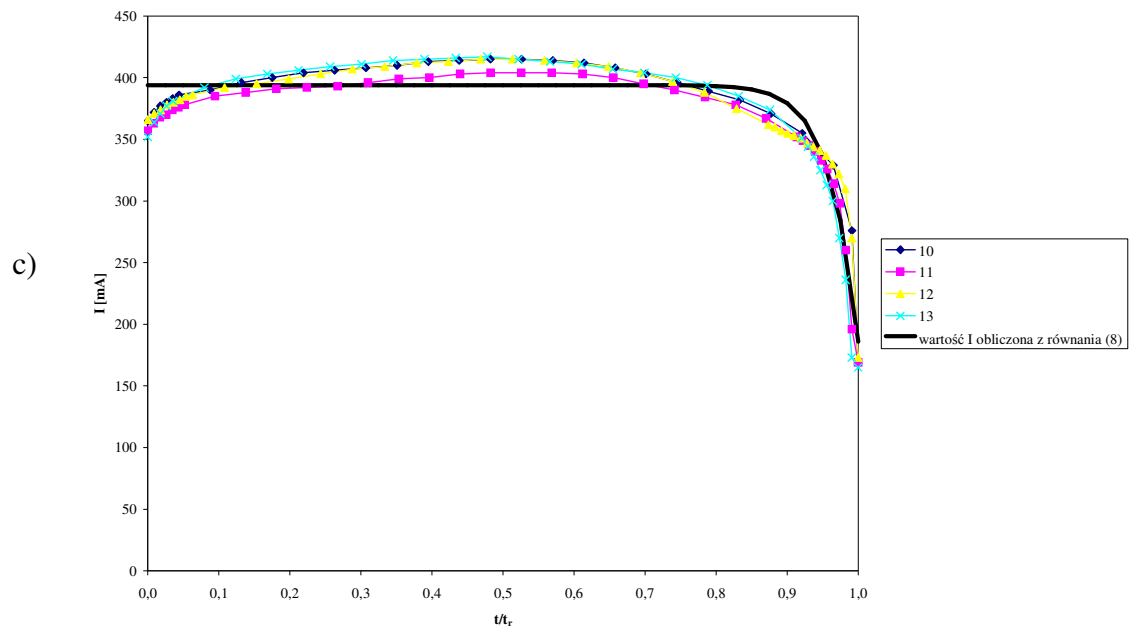
Na rys. 6 a-g przedstawiono zależność natężenia prądu od czasu zredukowanego t/t_r , zarówno dla bezpośrednio zmierzonych wartości I , jak i wyliczonych z równania (8). Plateau na wykresie odpowiadające obliczonym wartościom $I = f(t/t_r)$ z równania (8) zgadza się dobrze ze średnimi wartościami natężenia prądu, wynikającymi z całkowania doświadczalnie zmierzonych wartości I w funkcji czasu (I_{sr}). Wartości te zebrano porównawczo w tab. 12.

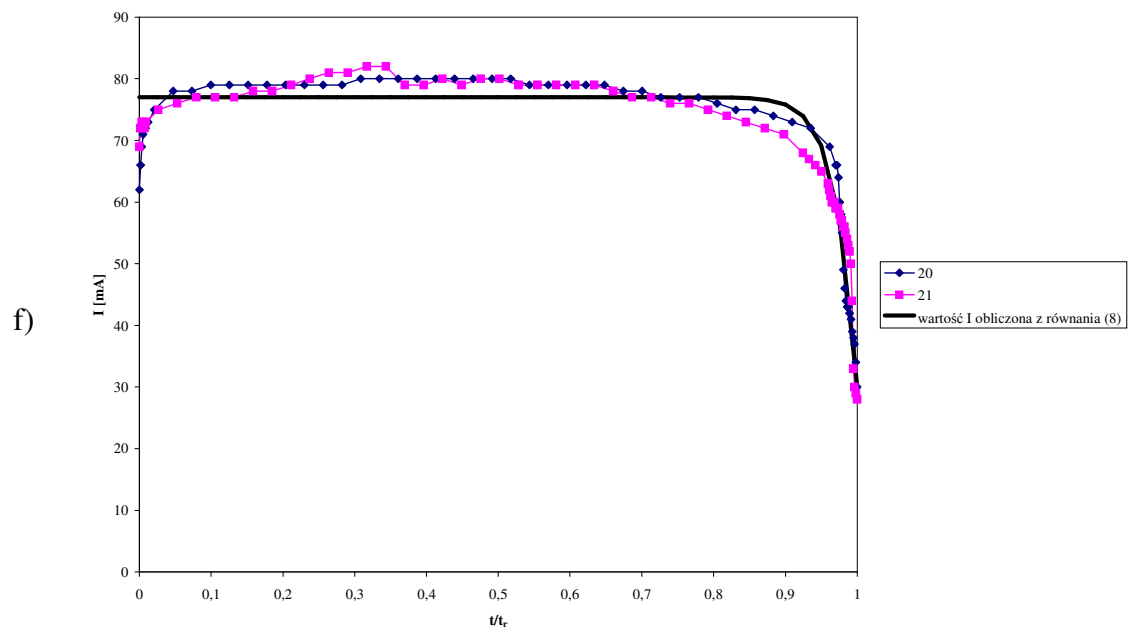
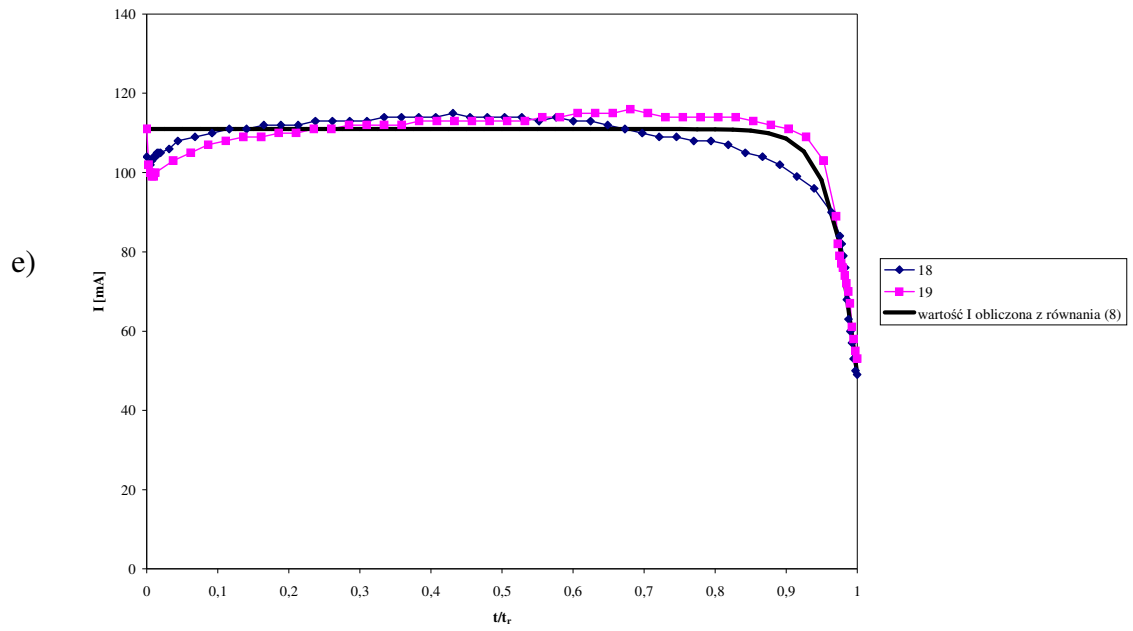
Wydaje się, że zgodność pomiędzy wartościami przedstawionymi w tab. 12 świadczy, że stałej a w równaniu (8) można przyporządkować sens fizyczny. Jest ona równa średniej wartości natężenia prądu.

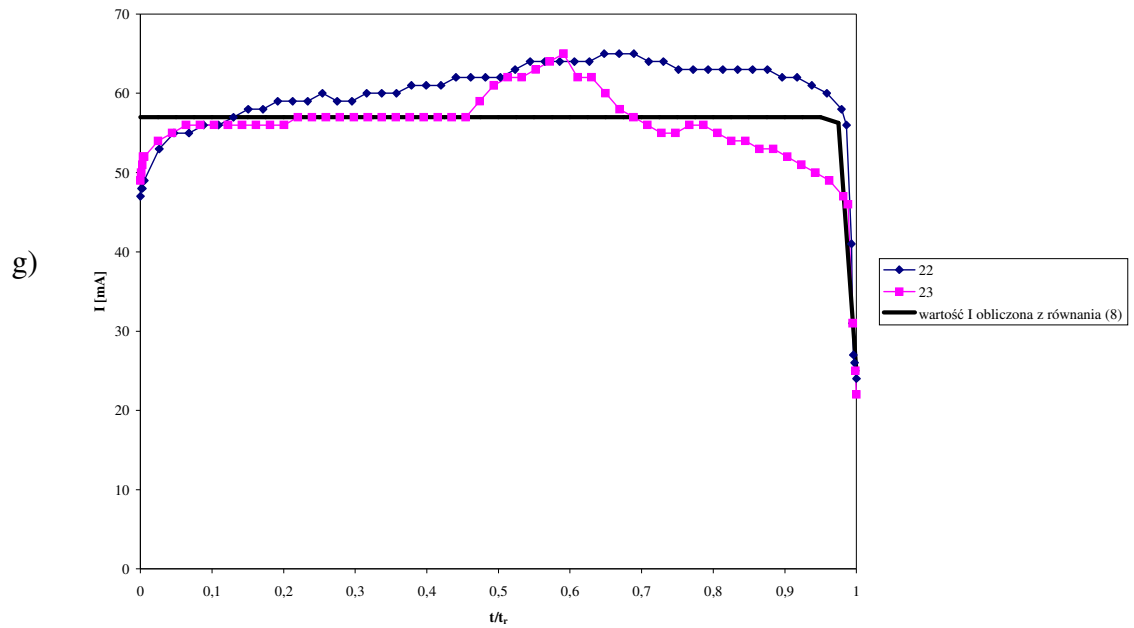
5. Wyniki badań i ich dyskusja



5. Wyniki badań i ich dyskusja







Rys. 6 Zależność natężenia prądu I od czasu zredukowanego t/t_r dla poszczególnych stężeń kwasu siarkowego(VI): a) 0,5 [mol/dm³], b) 0,375 [mol/dm³], c) 0,25 [mol/dm³], d) 0,15 [mol/dm³], e) 0,05 [mol/dm³], f) 0,0375 [mol/dm³], g) 0,025 [mol/dm³]

5. Wyniki badań i ich dyskusja

Tabela 12.

Wpływ stężenia kwasu siarkowego(VI) na średnią wartość natężenia prądu I_{sr} , na wartość I obliczoną z równania (8) oraz na maksymalne natężenie prądu I_{max}

stężenie H_2SO_4 [mol/dm ³]	I_{sr} (z całkowania)*	wartość natężenia prądu I obliczona z równania (8)	maksymalne natężenie prądu I_{max} *
0,5000	623 ± 15	642 ± 13	669 ± 16
0,3750	485 ± 3	485 ± 13	517 ± 4
0,2500	390 ± 4	394 ± 4	413 ± 5
0,1500	240 ± 5	234 ± 10	254 ± 6
0,0500	109,5 ± 0,5	110,5 ± 0,5	115,5 ± 0,5
0,0375	76,5 ± 0,5	77 ± 0	81 ± 1
0,0250	58 ± 2	57 ± 1	65 ± 0

*wartości uśrednione z tab. 11 z niezależnych pomiarów przy zadanym stężeniu kwasu

Jak wynika z rys. 6 a-g wartość natężenia prądu I obliczona z równania (8) jest niższa od wielkości prądu odpowiadającemu plateau na krzywych doświadczalnych. Temu ostatniemu zakresowi odpowiadają maksymalne szybkości procesu. Uśrednione wartości dla całego plateau uzyskanego dla kilku niezależnych pomiarów przy zadanym stężeniu kwasu przyjęto jako I_{max} (tab. 12). Wartości I_{max} w sposób istotny zależą od stężenia kwasu. Ze wzrostem stężenia kwasu wzrasta I_{max} , a ponadto skraca się zakres plateau.

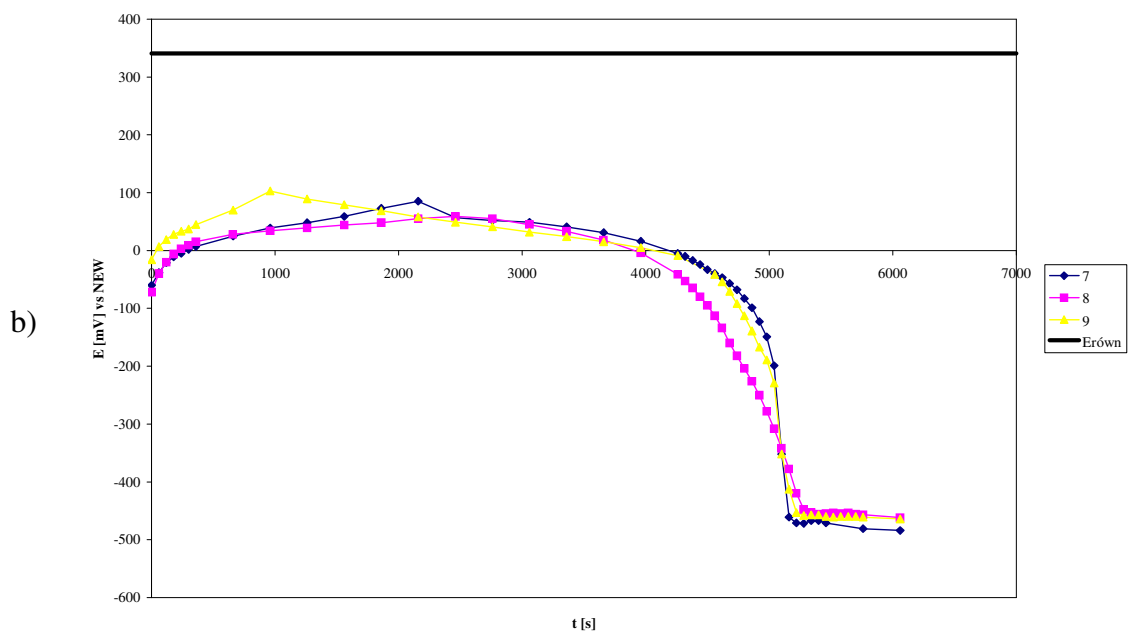
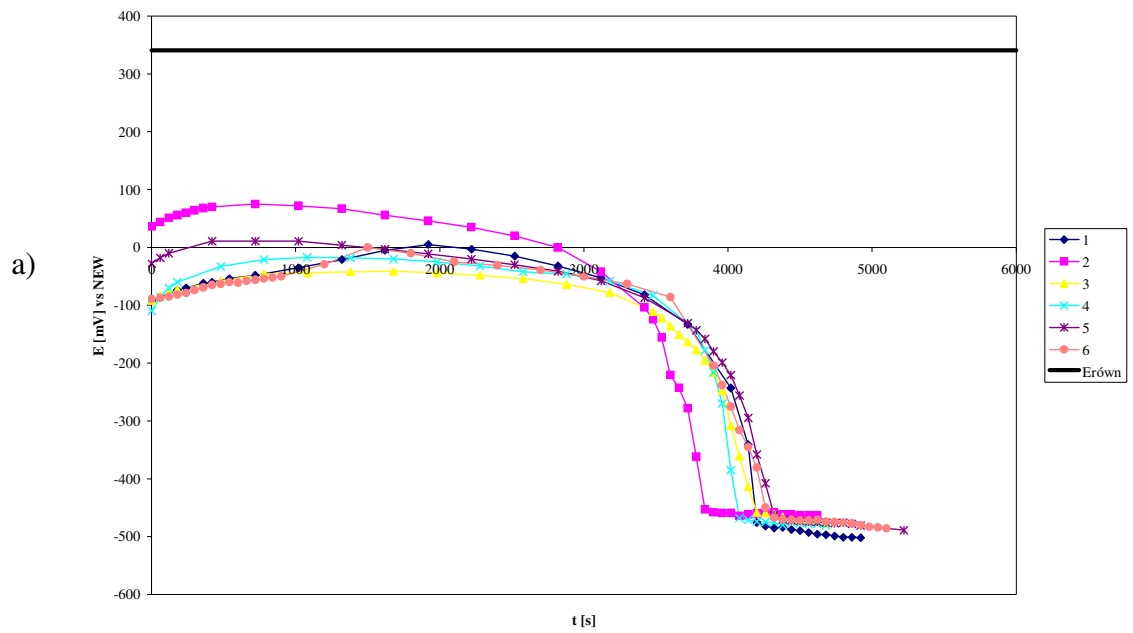
5.1.2 Zależność potencjału katody od czasu

Charakter krzywych potencjał katody E w funkcji czasu jest taki sam jak krzywych $I = f(t)$ (rys. 5). Na rys. 7 a-g przedstawiono zależność potencjału katody od czasu uzyskaną dla różnych stężeń kwasu. Na podstawie tych krzywych można również wnioskować o zakończeniu procesu redukcji jonów Ag^+ . Odpowiada temu skokowa zmiana potencjału do wartości odpowiadającej redukcji jonów wodorowych na srebrze.

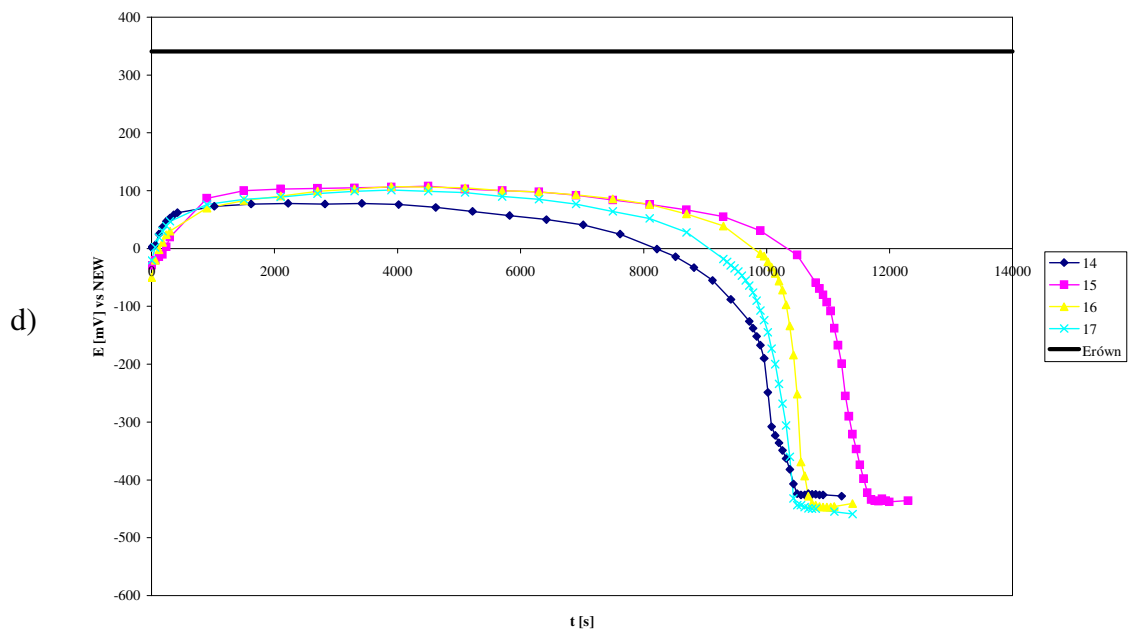
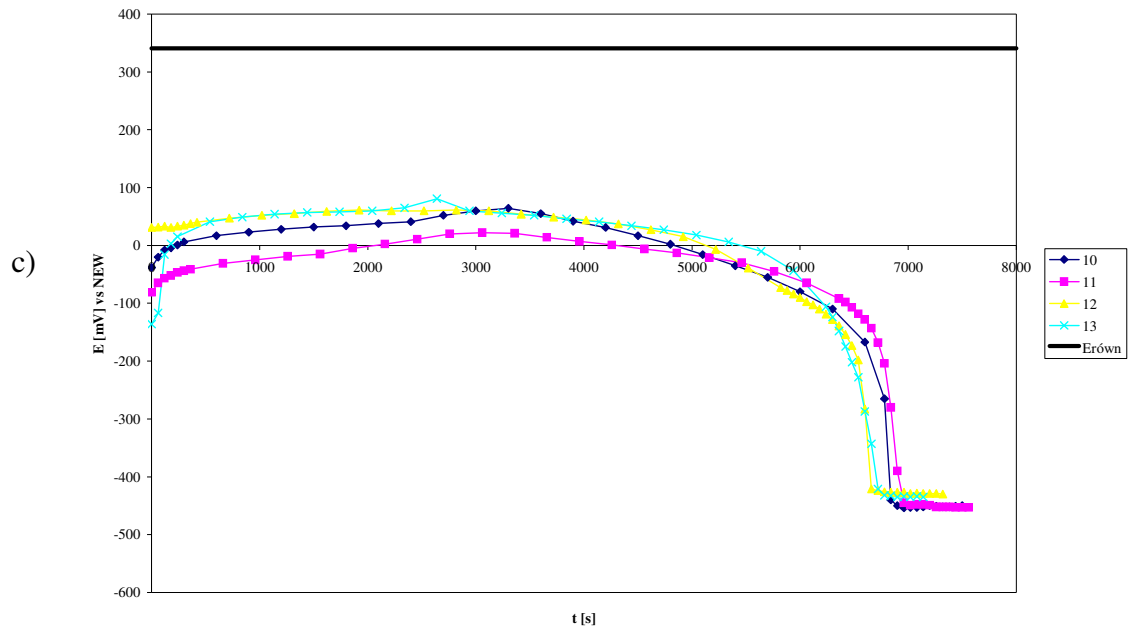
Na rys. 7 a-g naniesiono również wartość potencjału równowagowego elektrody $Ag|AgCl, H_2SO_4$ (341 [mV]) dla porównania z potencjałem redukcji. Wartość potencjału równowagowego wyznaczona w niezależnych kilkugodzinnych pomiarach nie zależy od stężenia kwasu. Należy tu nadmienić, że potencjał równowagowy elektrody chlorosrebrzej mierzony był w warunkach bezprądowych, a więc gdy w roztworze kwasu siarkowego(VI) znajdowały się tylko jony Cl^- powstałe na skutek rozpuszczenia, zgodnie z iloczynem rozpuszczalności, osadu $AgCl$. Jednak w czasie trwania procesu redukcji jonów Ag^+ coraz więcej jonów Cl^- przechodzi do roztworu i, chcąc być dokładnym, potencjał równowagowy należałoby zmierzyć w warunkach bezprądowych, ale dla różnych stężeń Cl^- odpowiadającym różnym etapom redukcji.

Nad napięcie, czyli przesunięcie krzywej doświadczalnej względem potencjału równowagowego, jest na tyle duże (w przypadku $0,5 [mol/dm^3]$ H_2SO_4 wynosi około 340 [mV], a w przypadku $0,025 [mol/dm^3]$ H_2SO_4 około 180 [mV]), że sugeruje aktywacyjną kontrolę procesu. Na ogół, nad napięcie wzrasta ze wzrostem stężenia kwasu. Równocześnie należy wziąć pod uwagę fakt, że wzrost stężenia kwasu podwyższa przewodnictwo elektrolitu, a tym samym zmniejsza opór wewnętrzny układu. Wskazuje na to zależność prądu od przewodnictwa elektrolitu (rys. 8). Równocześnie stężenie kwasu zwiększa szybkość roztwarzania elektrody cynkowej.

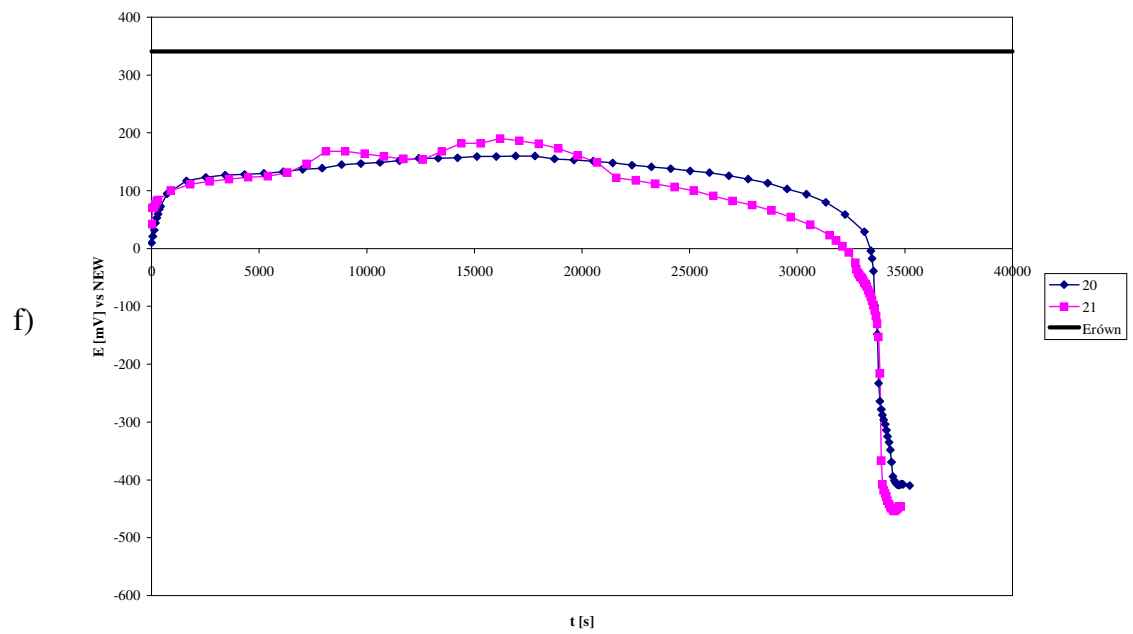
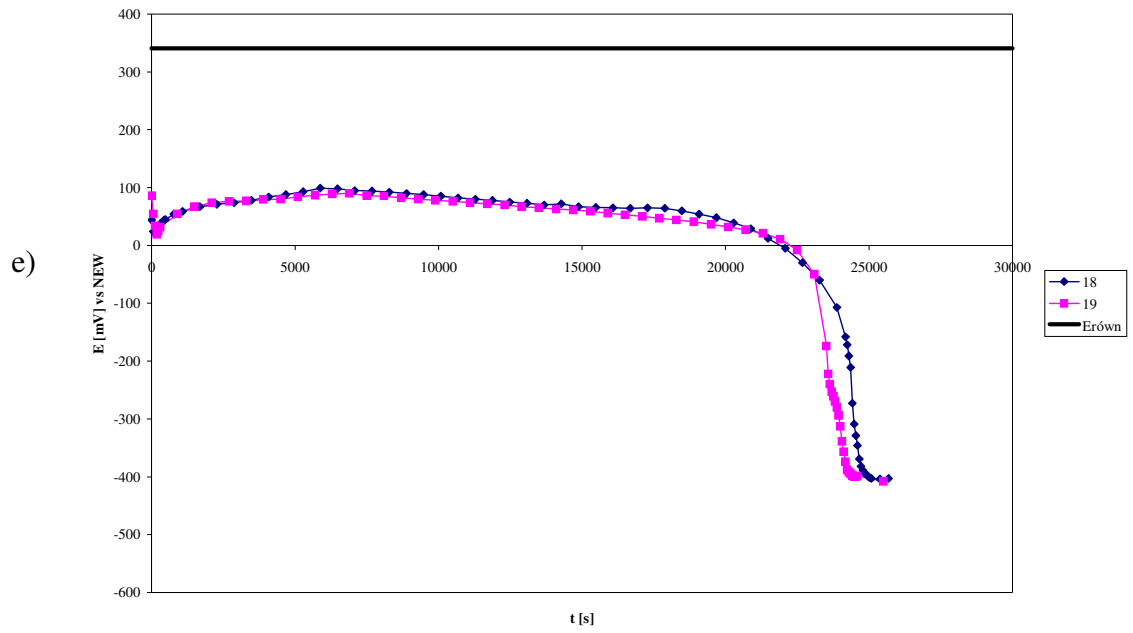
5. Wyniki badań i ich dyskusja



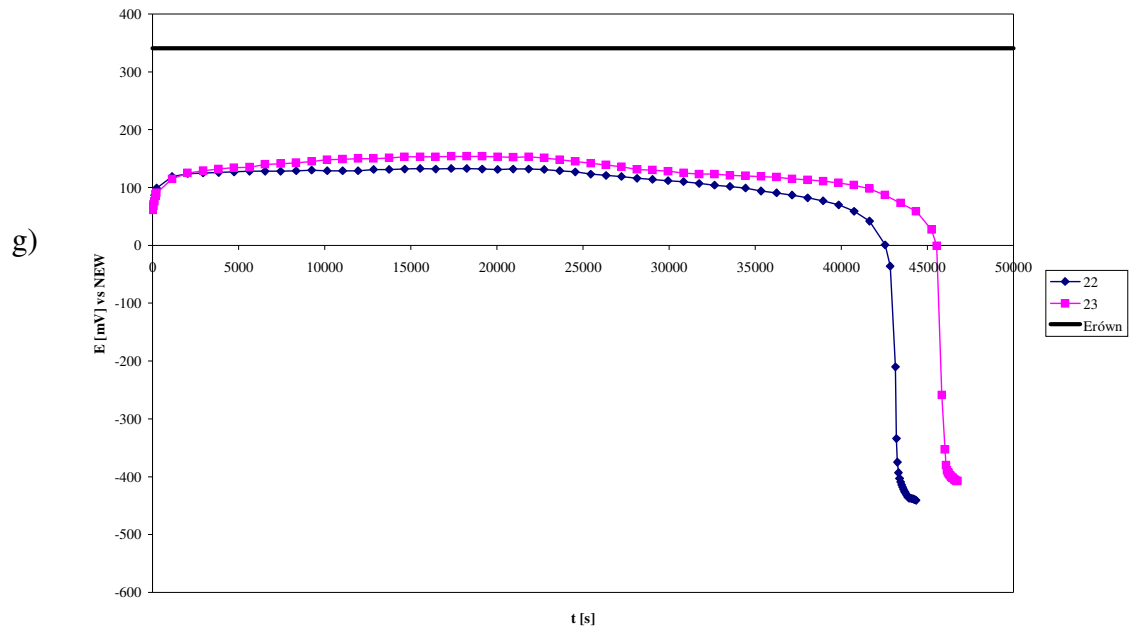
5. Wyniki badań i ich dyskusja



5. Wyniki badań i ich dyskusja

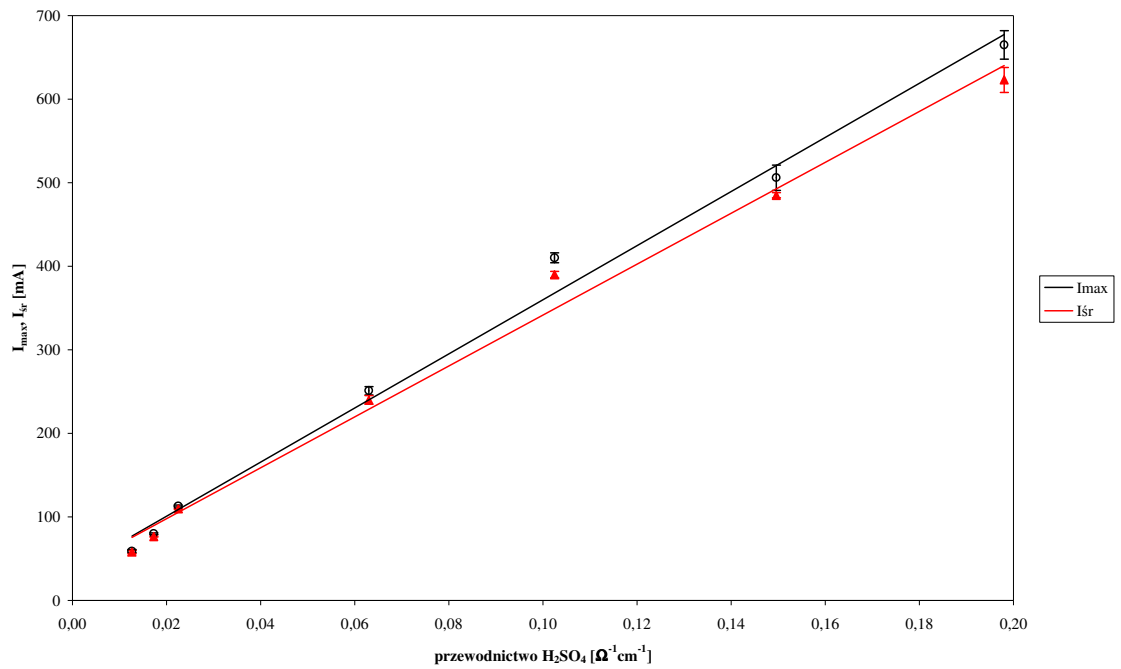


5. Wyniki badań i ich dyskusja

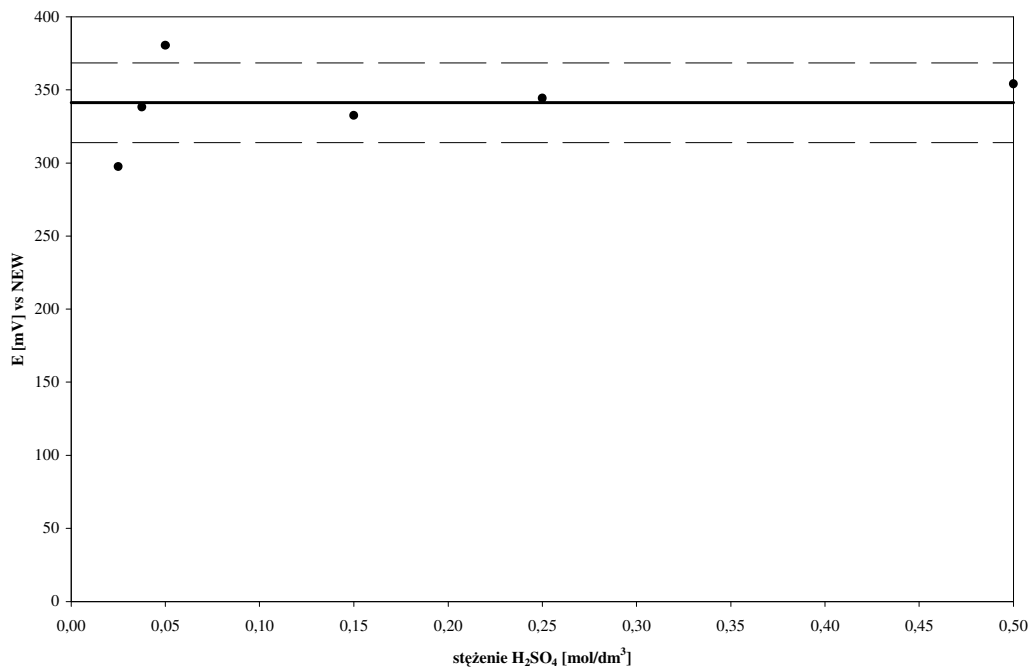


Rys. 7 Zależność potencjału katody E od czasu t w przypadku ogniwa $\text{Zn}|\text{H}_2\text{SO}_4, \text{AgCl}|\text{Ag}$ dla poszczególnych stężeń kwasu siarkowego(VI): a) $0,5$ [mol/dm^3], b) $0,375$ [mol/dm^3], c) $0,25$ [mol/dm^3], d) $0,15$ [mol/dm^3], e) $0,05$ [mol/dm^3], f) $0,0375$ [mol/dm^3], g) $0,025$ [mol/dm^3]

5. Wyniki badań i ich dyskusja



Rys. 8 Natężenie prądu maksymalne I_{max} i średnie I_{sr} w funkcji przewodnictwa elektrolitu



Rys. 9 Potencjał elektrody Ag|AgCl, H₂SO₄ zmierzony w warunkach bezprądowych w funkcji stężenia kwasu siarkowego(VI)

Z wcześniejszych badań [92] wynika, że zmiana rodzajów anionów z chlorkowych na siarczanowe oraz zmiana ich stężeń wpływa jedynie na zmianę oporu wewnętrznego układu. Na podstawie pomiarów polaryzacyjnych wykonanych w roztworach o różnych stężeniach siarczanu lub chlorku stwierdzono, że mechanizm procesu jest taki sam. Ponadto zmierzone w warunkach bezprądowych wartości potencjału elektrody $\text{Ag|AgCl,H}_2\text{SO}_4$ wskazują na brak zależności potencjału od stężenia kwasu siarkowego (rys. 9). Wydaje się, że powyższe stwierdzenia upoważniają do przedstawienia na jednym wykresie (rys. 10) zależności między potencjałem E_{max} katody¹⁷ a logarytmem gęstości prądu w ogniwie $\text{Zn|H}_2\text{SO}_4,\text{AgCl|Ag}$ dla pomiarów wykonanych w roztworach o różnym stężeniu H_2SO_4 . Na wykresie tym naniesiono również wyniki uzyskane w pomiarach polaryzacyjnych [12]. Jak wynika z rys. 10 obie proste są do siebie równoległe. W przypadku ogniwa, dla którego nie mamy do czynienia zewnętrznym źródłem prądu, wartości gęstości prądu i potencjału są uzależnione od przewodnictwa elektrolitu. Natomiast w badaniach polaryzacyjnych szybkość procesu jest narzucana przez zewnętrzne źródło prądu. Jest to prawdopodobnie przyczyną przesunięcia prostych względem siebie.

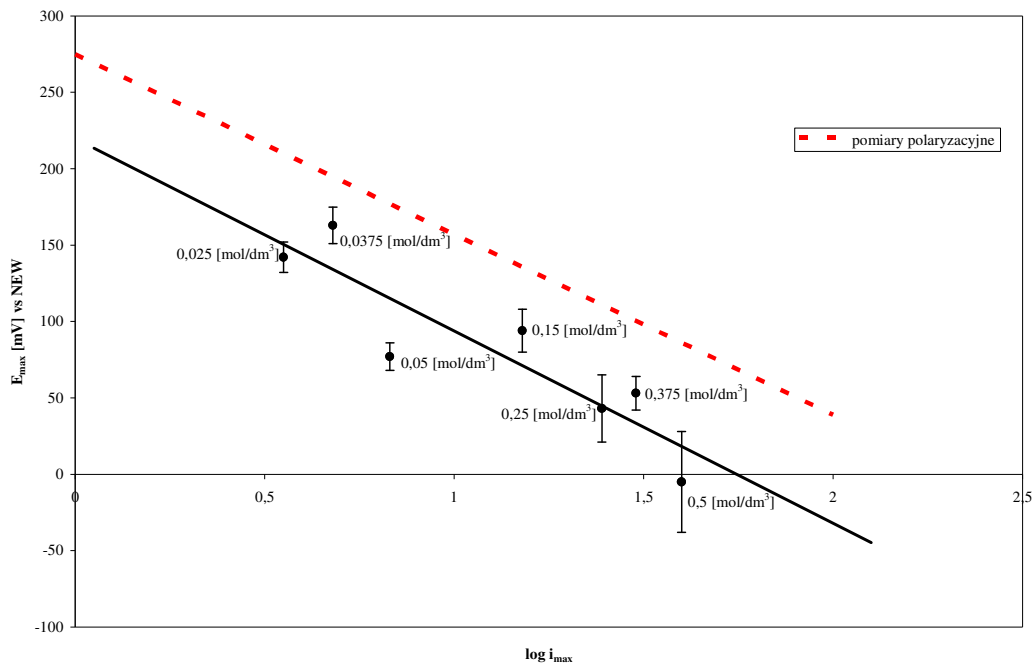
Wyniki uzyskane w ogniwie dla różnych stężeń H_2SO_4 można przedstawić za pomocą równania:

$$E_{max} = (220 \pm 32) - (126 \pm 27) \log i_{max}. \quad (11)$$

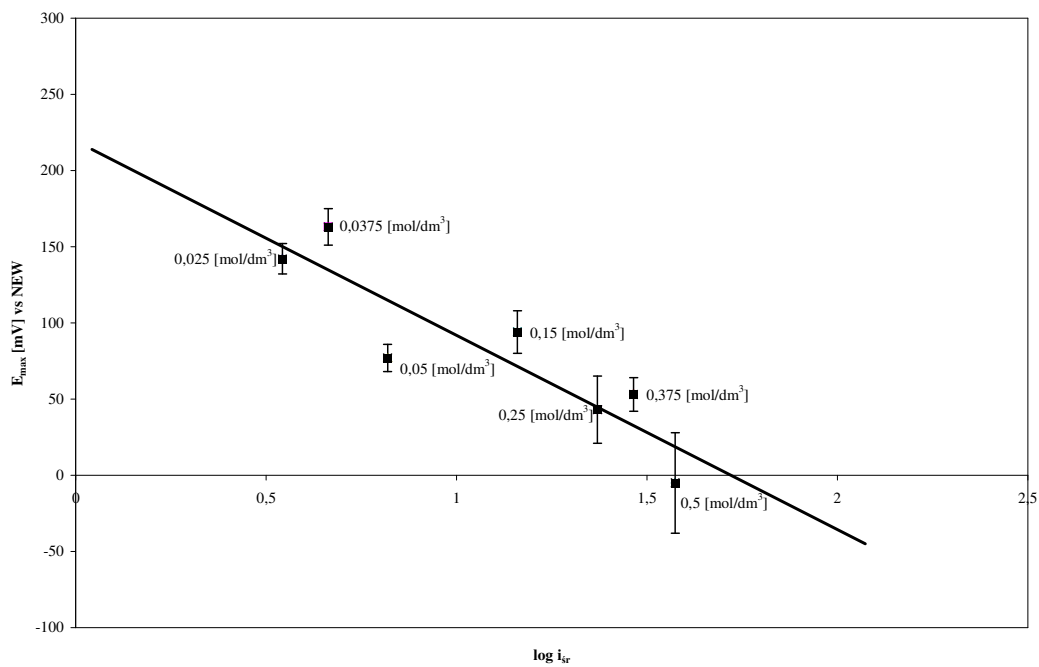
Współczynnik korelacji tej prostej wynosi 0,8101. Wartości gęstości prądu w równaniu (11) odpowiadają wartościom maksymalnym.

¹⁷ Uśrednione wartości dla całego plateau uzyskanego dla kilku niezależnych pomiarów dla danego stężenia kwasu przyjęto jako E_{max} .

5. Wyniki badań i ich dyskusja



Rys. 10 Potencjał katody E_{max} w funkcji logarytmu z maksymalnej gęstości prądu i_{max}



Rys. 11 Potencjał katody E_{max} w funkcji logarytmu ze średniej gęstości prądu i_{sr}

Niezależnie sporządzono wykres zależności potencjału katody E_{max} od $\log i_{sr}$ (rys. 11). Średnie wartości natężeń prądu wyznaczono zarówno z równania (8), jak i całkowania zależności $I = f(t)$. Średnie gęstości prądu wyznaczono biorąc pod uwagę geometryczną wielkość katody. Wartości współczynników tafelowskich zarówno w przypadku maksymalnych i średnich gęstości prądu są zgodne z teoretycznymi wartościami odpowiadającymi katodowej redukcji jonów Ag^+ . Co prawda zakres gęstości prądu był niewielki i wiarygodność statystyczna około 80%, ale wydaje się, że oznacza to, iż w roztworach siarczanowych, niezależnie od stężenia (w badanym zakresie), proces biegnie w obszarze aktywacyjnym.

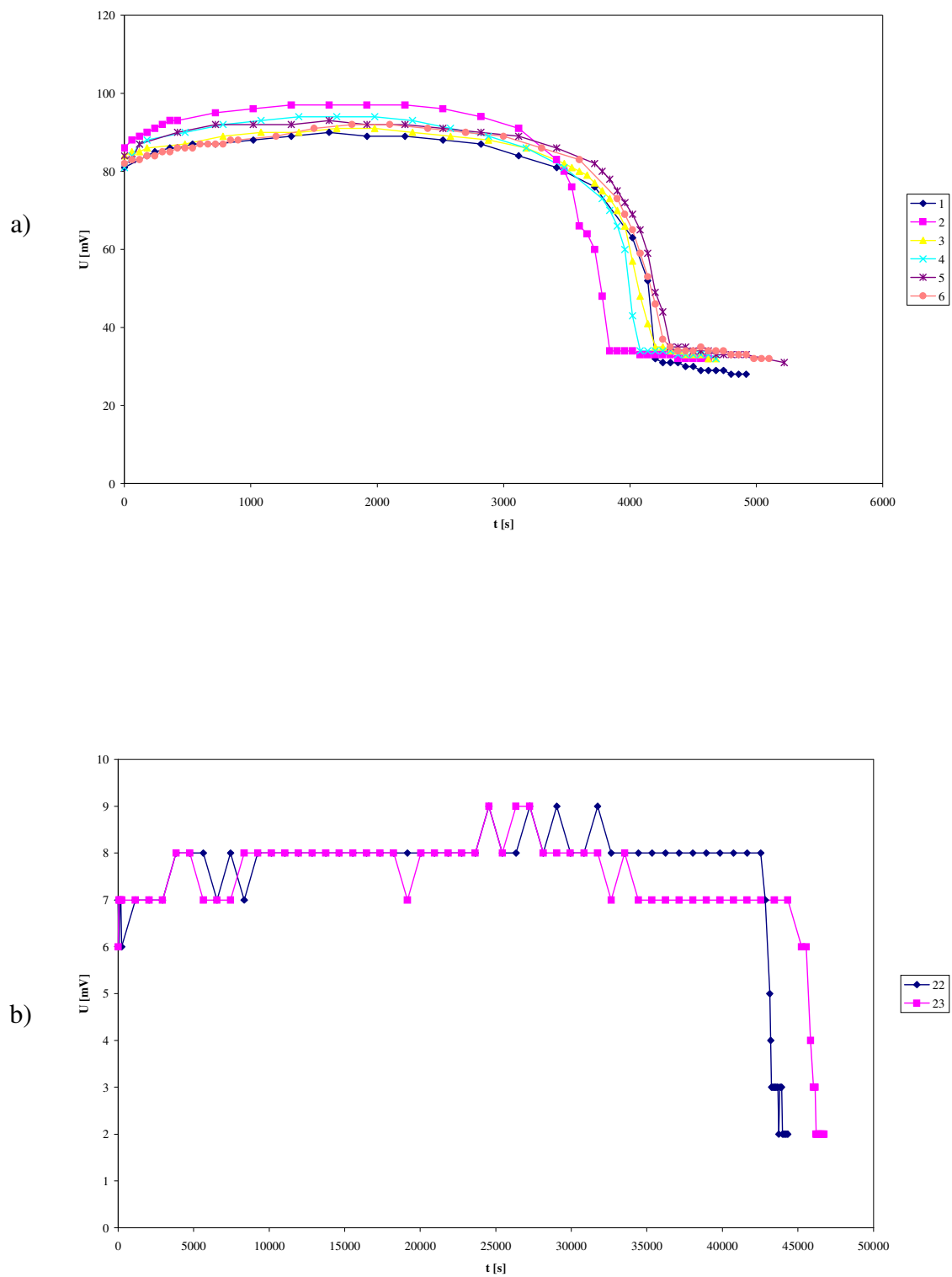
5.1.3 Zależność napięcia ogniwa od czasu

W każdym z pomiarów rejestrowano także napięcie ogniwa w zależności od czasu trwania procesu. Na rys. 12 a, b przykładowo przedstawiono zależność napięcia od czasu zarejestrowaną w roztworach kwasu siarkowego(VI) o najwyższym i najniższym stężeniu. Charakter zależności jest analogiczny jak $I = f(t)$ (rys. 5 a-g) oraz $E = f(t)$ (rys. 7 a-g). Na podstawie tych wykresów (rys. 12 a, b) również można wnioskować o zakończeniu procesu redukcji.

5.1.4 Stopień redukcji i katodowa wydajność prądowa

W tab. 11 zamieszczono obliczone wartości stopnia redukcji jonów Ag^+ oraz katodowe wydajności prądowe. Zarówno stopień redukcji jak i katodowe wydajności prądowe są bardzo wysokie. Nie stwierdza się wpływu stężenia kwasu na te wielkości. Należy jednak podkreślić, że im mniejsze stężenie kwasu, tym dłużej trwa proces redukcji (t_r , tab. 11). Stąd wydaje się, że dla celów utylitarnych należy stosować roztwory bardziej stężone.

5. Wyniki badań i ich dyskusja



Rys. 12 Zależność napięcia U od czasu t w przypadku ogniwa $\text{Zn}|\text{H}_2\text{SO}_4, \text{AgCl}||\text{Ag}$ dla wybranych stężeń kwasu siarkowego(VI): a) $0,5 \text{ [mol/dm}^3\text{]}$, b) $0,025 \text{ [mol/dm}^3\text{]}$

5.1.5 Obserwacje strukturalne

Na rys. 13 przedstawiono mikrofotografie proszków srebra uzyskanych w roztworach kwasu siarkowego(VI) o różnych stężeniach. Ziarna otrzymanego proszku przyjmują kształt kulistych cząstek, które połączone są ze sobą w większe konglomeraty, tworząc swojego rodzaju przestrzenną sieć. Znajduje to odzwierciedlenie w wyglądzie makroskopowym tego proszku (rys. 14), bowiem zbija się on w granulki o średnicy do kilku milimetrów, które jednakże bardzo łatwo jest rozetrzeć w moździerzu, zatem własność ta nie stanowi żadnej przeszkody w procesie prasowania. Wyznaczono wartości średnich cięciw ziaren proszków, które podano w tab. 13. Jak widać średnia cięciwa ziarna proszku srebra po procesie redukcji jonów Ag^+ , w badanym zakresie stężeń kwasu siarkowego(VI), wynosi w granicach błędu około 1 [μm].



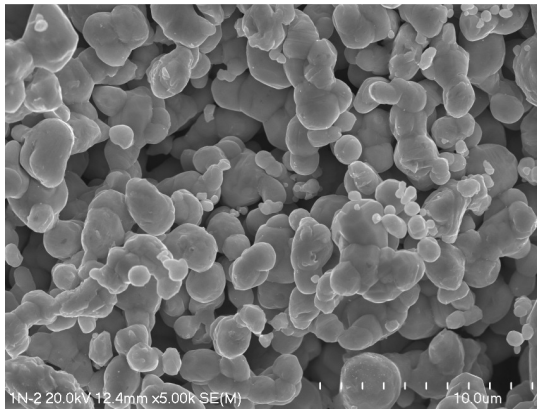
Rys. 14 Makroskopowy wygląd proszku srebra otrzymanego na drodze katodowej redukcji AgCl w ogniwie $\text{Zn|H}_2\text{SO}_4, \text{AgCl|Ag}$

Tabela 13.

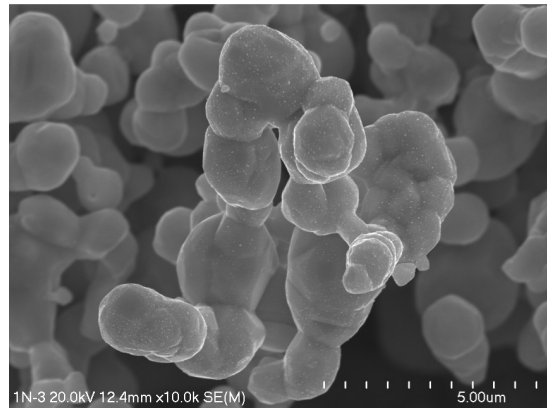
Wartości średnich cięciw ziaren proszków srebra otrzymanych w ogniwie $\text{Zn|H}_2\text{SO}_4, \text{AgCl|Ag}$ przy użyciu jako elektrolitu kwasu siarkowego(VI) o różnych stężeniach

Stężenie kwasu siarkowego (VI) [mol/dm^3]	Średnia cięciwa ziarna proszku [μm]
0,5000	$1,08 \pm 0,56$
0,3750	$1,18 \pm 0,32$
0,2500	$0,89 \pm 0,36$
0,1500	$0,92 \pm 0,32$
0,0500	$0,81 \pm 0,40$
0,0375	$0,80 \pm 0,51$
0,0250	$0,96 \pm 0,41$

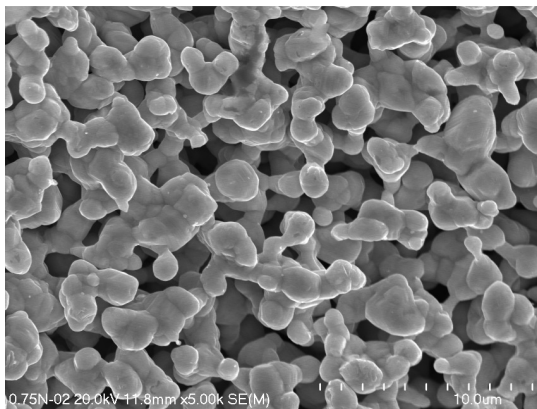
5. Wyniki badań i ich dyskusja



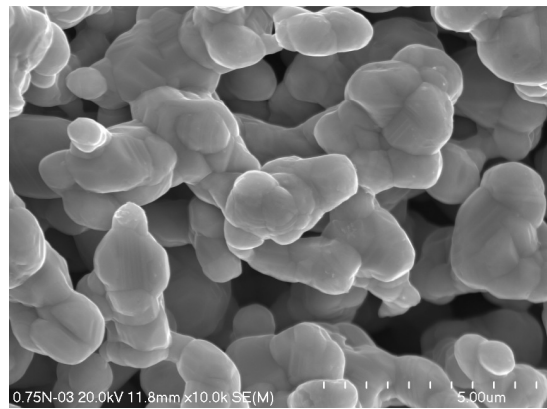
a)



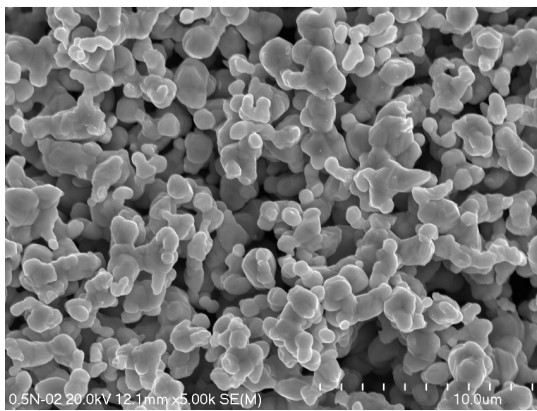
b)



c)



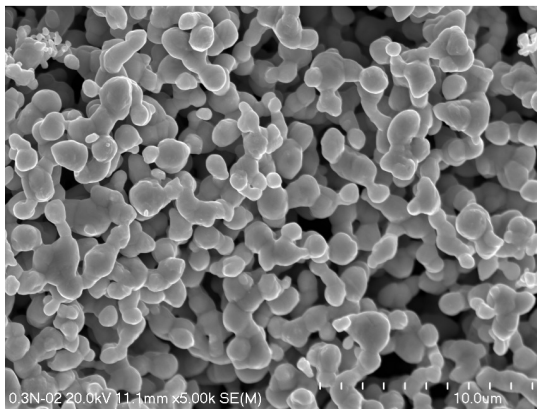
d)



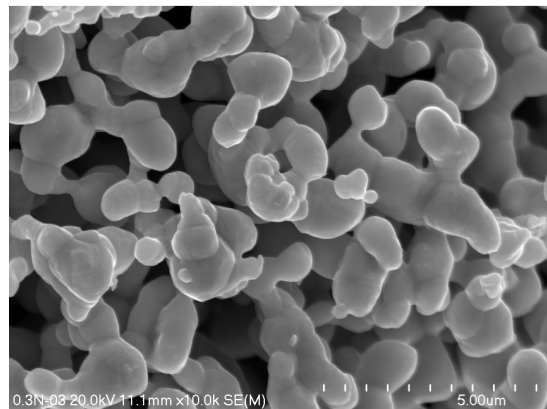
e)



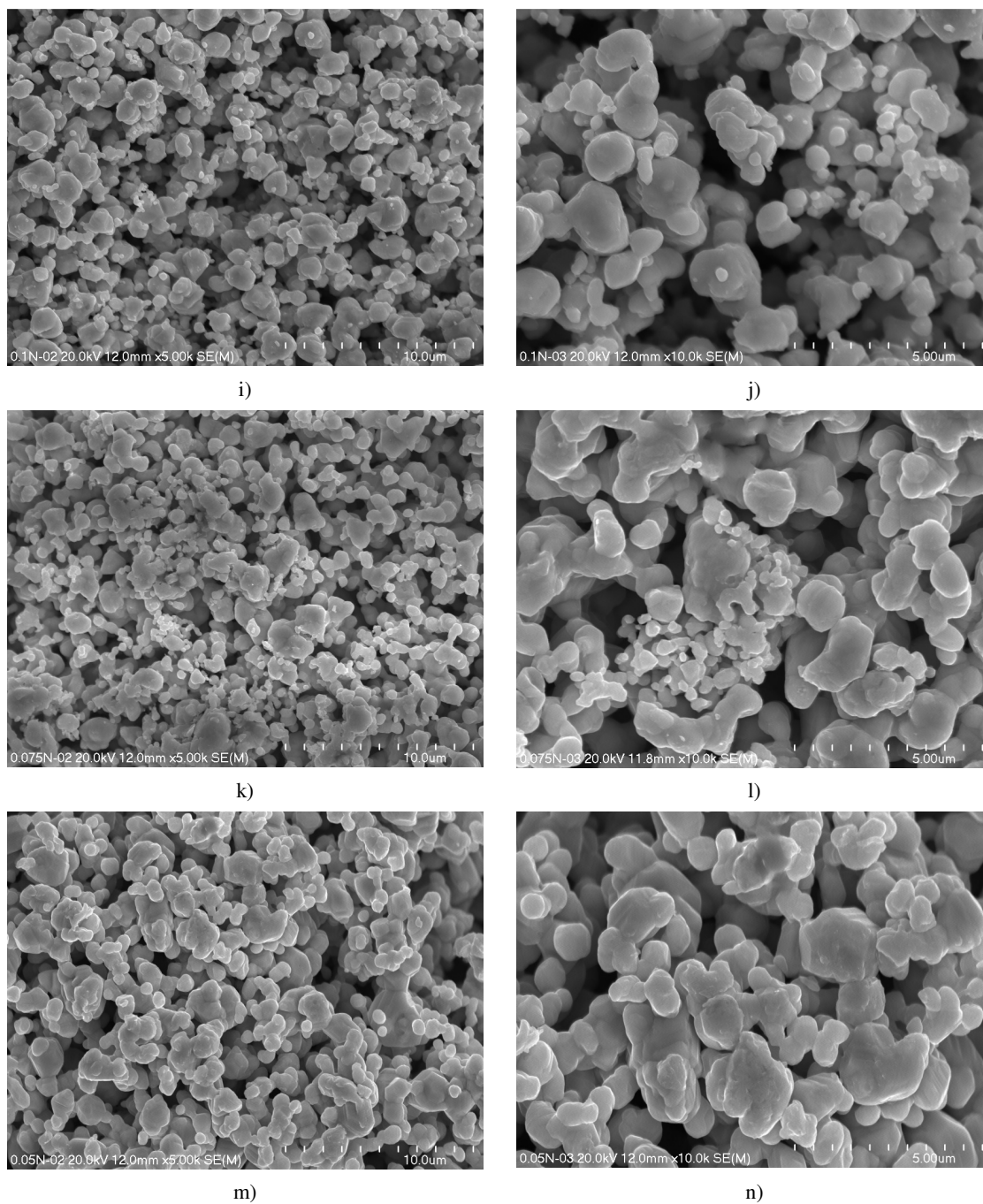
f)



g)



h)



Rys. 13 Mikrofotografie proszków srebra otrzymanych na drodze katodowej redukcji AgCl w roztworach kwasu siarkowego(VI) o różnych stężeniach: a), b) 0,5 [mol/dm³]; c), d) 0,375 [mol/dm³]; e), f) 0,25 [mol/dm³]; g), h) 0,15 [mol/dm³]; i), j) 0,05 [mol/dm³]; k), l) 0,0375 [mol/dm³]; m), n) 0,025 [mol/dm³]

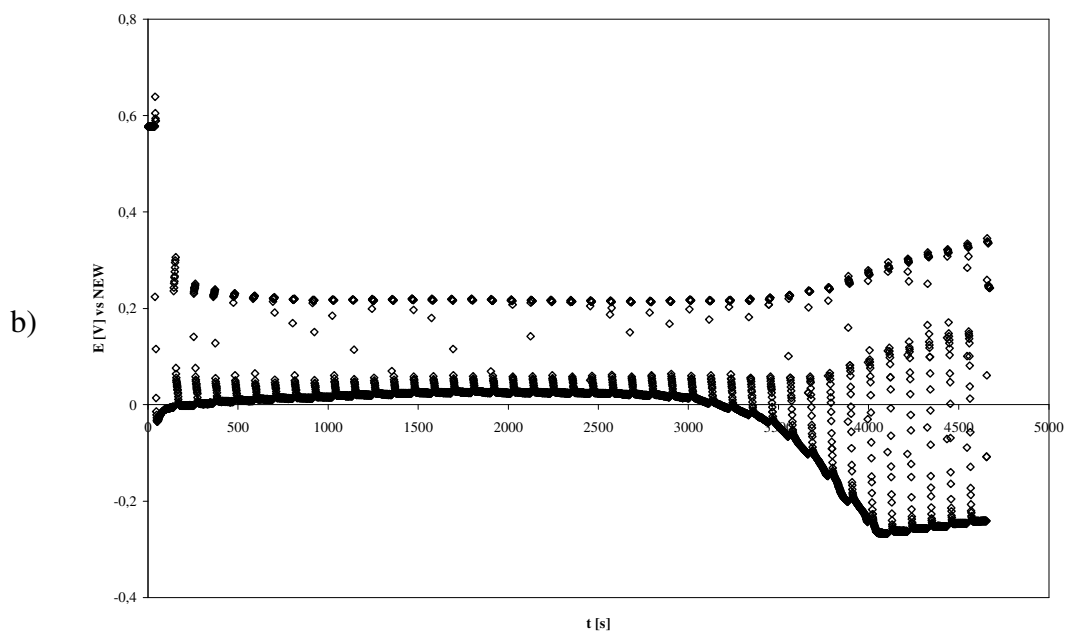
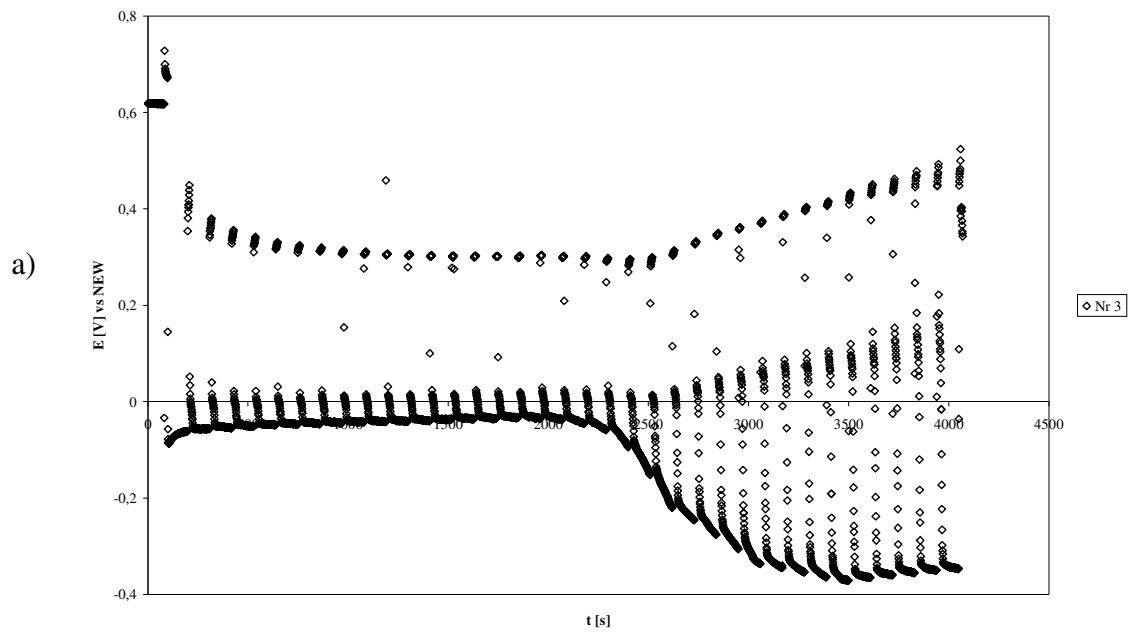
5.2 Elektrolityczne otrzymywanie srebra na drodze katodowej redukcji AgCl z zastosowaniem okresowej zmiany kierunku przepływu prądu (PCR)

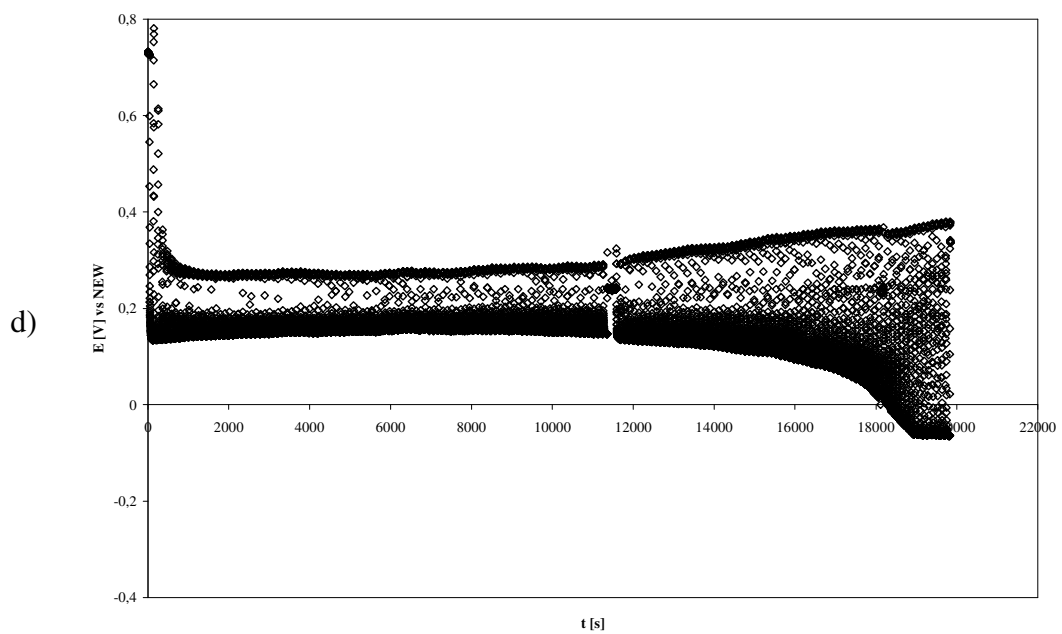
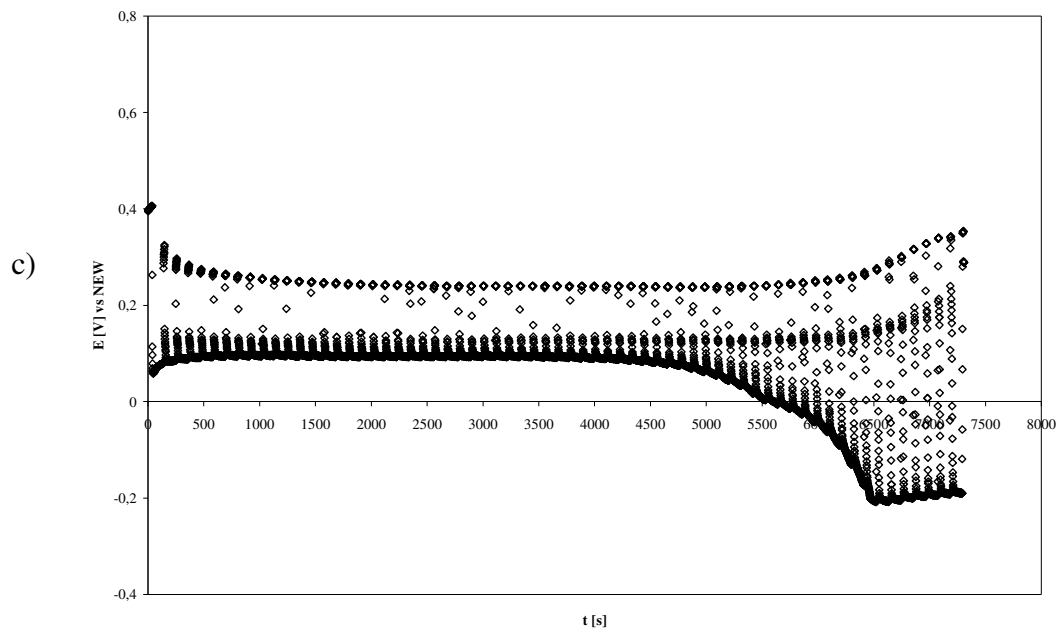
5.2.1 Zależność potencjału elektrody $\text{Ag|AgCl,H}_2\text{SO}_4$ od czasu

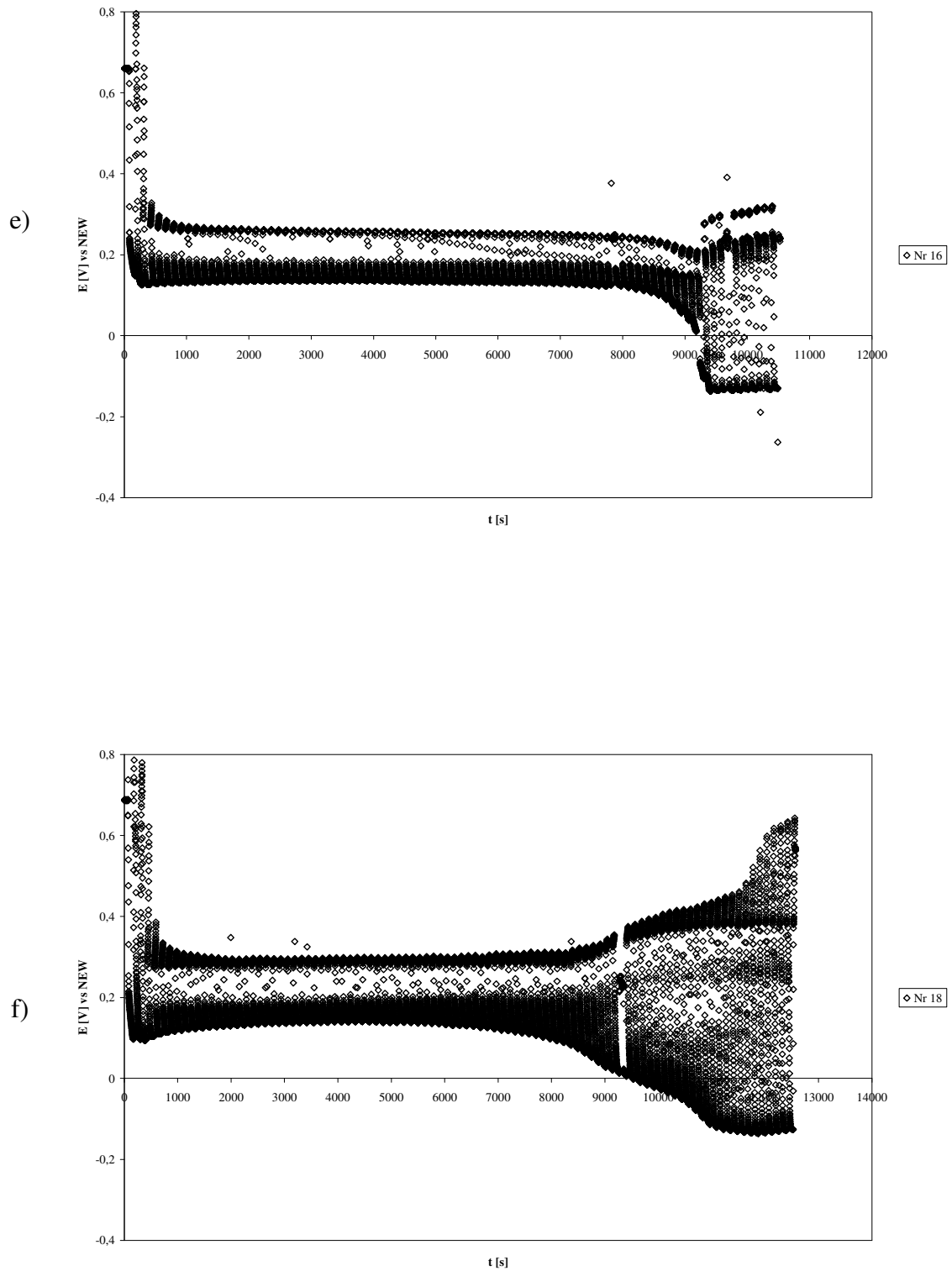
Na rys. 15 a-f przedstawiono przykładowo zależność potencjału od czasu elektrolizy dla pomiarów wykonanych techniką PCR. Wartości potencjału podczas okresu roboczego (czas wprost t_w , kiedy elektroda $\text{Ag|AgCl,H}_2\text{SO}_4$ jest katodą) obrazuje dolna część wykresu (rys. 15). Łatwo zauważyć, że ma ona bardzo podobny przebieg do krzywych $E = f(t)$ w ogniwie $\text{Zn|H}_2\text{SO}_4, \text{AgCl|Ag}$ (rys. 7). Także tutaj na krzywej ustala się plateau, kiedy to następuje proces redukcji jonów Ag^+ do srebra. Następnie potencjał katody przesuwa się stopniowo w kierunku wartości bardziej elektroujemnych. W zakresie tym następuje redukcja jonów srebra i jonów wodorowych. Gwałtowny spadek potencjału do wartości odpowiadających redukcji jonów H^+ na srebrze oznacza zakończenie procesu redukcji srebra. Okresowi rewersyjnemu (t_{rw}), gdy elektroda $\text{Ag|AgCl,H}_2\text{SO}_4$ staje się anodą, przypisana jest górna część wykresu potencjału w funkcji czasu elektrolizy (rys. 15). Przebieg jej jest analogiczny jak części katodowej, z tą różnicą, że końcowi procesowi odpowiada wzrost potencjałów w kierunku wartości bardziej elektrododatnich. Podczas całego okresu rewersyjnego następuje proces roztwarzania srebra (utleniania srebra do jonów Ag^+).

W tab. 14 a i b zebrano wartości potencjałów elektrody $\text{Ag|AgCl,H}_2\text{SO}_4$ odpowiadające plateau na krzywych $E = f(t)$ w czasie trwania procesu redukcji jonów Ag^+ oraz po jego zakończeniu (plateau końca) dla okresów roboczych oraz rewersyjnych, a także podano potencjał stacjonarny elektrody $\text{Cl|AgCl,H}_2\text{SO}_4$ przed rozpoczęciem procesu.

Zrozumiałe jest, że wraz ze wzrostem natężenia prądu użytego w czasie elektrolizy PCR zauważa się wzrost wartości nadnapięcia katodowego procesu redukcji jonów Ag^+ (tab. 14 a).







Rys. 15 Zależność potencjału E od czasu t dla wybranych pomiarów wykonanych techniką PCR: a) $I = 1,6$ [A], $t_w/t_{rw} = 100/10$; b) $I = 0,8$ [A], $t_w/t_{rw} = 100/10$; c) $I = 0,4$ [A], $t_w/t_{rw} = 100/10$; d) $I = 0,2$ [A], $t_w/t_{rw} = 100/10$; e) $I = 0,4$ [A], $t_w/t_{rw} = 100/20$; f) $I = 0,4$ [A], $t_w/t_{rw} = 100/30$

5. Wyniki badań i ich dyskusja

Tabela 14 a.

Wartości potencjałów elektrody Ag|AgCl, H₂SO₄ podczas elektrolizy prowadzonej techniką PCR w zależności od zastosowanego natężenia prądu *I*

Nr	natężenie prądu <i>I</i> [A]	<i>t_w</i> / <i>t_{rw}</i>	potencjał stacjonarny elektrody ClAgCl, H ₂ SO ₄ przy braku przepływu prądu z zewnątrz <i>E</i> ₀ ¹⁾ [V]	kierunek wprost			kierunek rewersyjny		czas pomiaru <i>t_{pom}</i> [s]
				potencjał plateau redukcji Ag ⁺ <i>E_{pl}</i> [V]	nad napięcie katodowe $\eta_k = E_{pl} - \bar{E}_0$ [V]	potencjał plateau redukcji H ⁺ i Ag ⁺ <i>E_{pl koñ}</i> [V]	potencjał anodowego roztwarzania srebra (<i>E_{pl}</i>) _{rw} [V]	potencjał anodowego roztwarzania srebra odpowiadający końcowi procesowi (<i>E_{pl koñ}</i>) _{rw} [V]	
1	1,6	100/10	0,676	0,010	-0,630	-0,258	0,340	0,483	3960
2			0,624	-0,042	-0,682	-0,339	0,332	0,731	3960
3			0,618	-0,041	-0,681	-0,350	0,303	0,493	3960
4			0,609	-0,028	-0,668	-0,335	0,309	0,442	3960
			0,632 ± 0,026	-0,025 ± 0,021	-0,665 ± 0,021	-0,321 ± 0,036	0,321 ± 0,015	0,537 ± 0,113	3960 ± 0
5	0,8	100/10	0,706	0,037	-0,603	-0,194	0,300	0,404	5940
6			0,577	0,025	-0,615	-0,246	0,263	0,329	4620
7			0,680	0,054	-0,586	-0,239	0,261	0,373	4620
			0,654 ± 0,056	0,039 ± 0,012	-0,601 ± 0,012	-0,226 ± 0,023	0,275 ± 0,018	0,369 ± 0,031	5060 ± 622

¹⁾ wartość \bar{E}_0 z wszystkich pomiarów wynosi 0,640 [V]

5. Wyniki badań i ich dyskusja

Tabela 14 a. cd

Wartości potencjałów elektrody Ag|AgCl, H₂SO₄ podczas elektrolizy prowadzonej techniką PCR w zależności od zastosowanego natężenia prądu *I*

Nr	natężenie prądu <i>I</i> [A]	<i>t_w</i> / <i>t_{rw}</i>	potencjał stacjonarny elektrody ClAgCl, H ₂ SO ₄ przy braku przepływu prądu z zewnątrz <i>E</i> ₀ ¹⁾ [V]	kierunek wprost			kierunek rewersyjny		czas pomiaru <i>t_{pom}</i> [s]
				potencjał plateau redukcji Ag ⁺ <i>E_{pl}</i> [V]	nadnapięcie katodowe $\eta_k = E_{pl} - \bar{E}_0$ [V]	potencjał plateau redukcji H ⁺ i Ag ⁺ <i>E_{pl koń}</i> [V]	potencjał anodowego roztwarzania srebra (<i>E_{pl}</i>) _{rw} [V]	potencjał anodowego roztwarzania srebra odpowiadający końcowi procesu (<i>E_{pl koń}</i>) _{rw} [V]	
8	0,4	100/10	0,617	0,107	-0,533	-0,219	0,268	0,464	7260
9			0,623	0,091	-0,549	-0,173	0,252	0,392	7920
10			0,406	0,093	-0,547	-0,192	0,240	0,343	7260
			0,549 ± 0,101	0,097 ± 0,007	-0,543 ± 0,007	-0,195 ± 0,019	0,253 ± 0,011	0,400 ± 0,050	7480 ± 311
11	0,2	100/10	0,676	0,158	-0,482	-0,059	0,269	0,329	18040
12			0,660	0,173	-0,467	-0,059	0,294	0,356	20460
13			0,726	0,153	-0,487	-0,063	0,276	0,380	19800
			0,687 ± 0,028	0,161 ± 0,008	-0,479 ± 0,008	-0,060 ± 0,002	0,280 ± 0,011	0,355 ± 0,021	19433 ± 1021

¹⁾ wartość \bar{E}_0 z wszystkich pomiarów wynosi 0,640 [V]

5. Wyniki badań i ich dyskusja

Tabela 14 b.

Wartości potencjałów elektrody Ag|AgCl, H₂SO₄ podczas elektrolizy prowadzonej techniką PCR w zależności od zastosowanego stosunku okresu roboczego do rewersyjnego t_w/t_{rw}

Nr	natężenie prądu I [A]	t_w/t_{rw}	potencjał stacjonarny elektrody ClAgCl, H ₂ SO ₄ przy braku przepływu prądu z zewnątrz E_0 ¹⁾ [V]	kierunek wprost			kierunek rewersyjny		czas pomiaru t_{pom} [s]
				potencjał plateau redukcji Ag ⁺ E_{pl} [V]	nad napięcie katodowe $\eta_k = E_{pl} - \bar{E}_0$ [V]	potencjał plateau redukcji H ⁺ i Ag ⁺ $E_{pl\ koñ}$ [V]	potencjał anodowego roztwarzania srebra $(E_{pl})_{rw}$ [V]	potencjał anodowego roztwarzania srebra odpowiadający końcowi procesowi $(E_{pl\ koñ})_{rw}$ [V]	
8	0,4	100/10	0,617	0,107	-0,533	-0,219	0,268	0,464	7260
9			0,623	0,091	-0,549	-0,173	0,252	0,392	7920
10			0,406	0,093	-0,547	-0,192	0,240	0,343	7260
			0,549 ± 0,101	0,097 ± 0,007	-0,543 ± 0,007	-0,195 ± 0,019	0,253 ± 0,011	0,400 ± 0,050	7480 ± 311
14	0,4	100/20	0,713	0,112	-0,528	-0,153	0,272	0,340	10440
15			0,633	0,105	-0,535	-0,146	0,285	0,462	10440
16			0,660	0,136	-0,504	-0,132	0,258	0,318	10440
			0,669 ± 0,033	0,118 ± 0,013	-0,522 ± 0,013	-0,144 ± 0,009	0,272 ± 0,011	0,373 ± 0,063	10440 ± 0
17	0,4	100/30	0,606	0,144	-0,496	-0,134	0,297	0,588	12480
18			0,688	0,140	-0,500	-0,129	0,298	0,634	12480
19			0,657	0,141	-0,499	-0,123	0,275	0,571	14040
			0,650 ± 0,034	0,142 ± 0,002	-0,498 ± 0,002	-0,129 ± 0,004	0,290 ± 0,011	0,598 ± 0,027	13000 ± 735

¹⁾ wartość \bar{E}_0 z wszystkich pomiarów wynosi 0,640 [V]

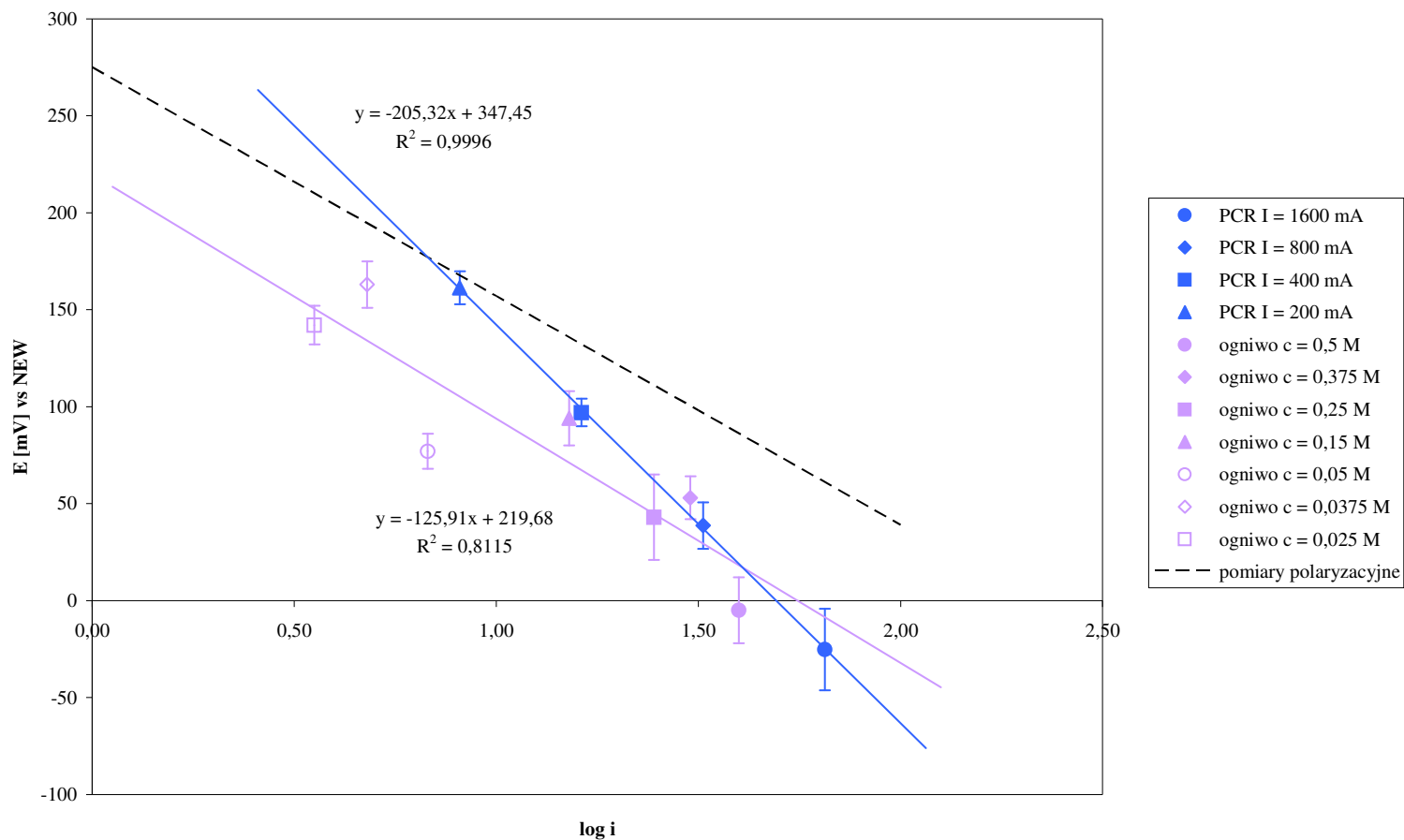
W przypadku redukcji jonów Ag^+ prowadzonej w ogniwie wartości potencjałów odpowiadające końcowi procesu (redukcji jonów H^+ na srebrze) nie zależały od stężenia kwasu. Natomiast natężenie prądu płynącego w ogniwie było od niego uzależnione. W procesie redukcji jonów Ag^+ z zastosowaniem elektrolizy PCR obserwowana jest zależność wartości potencjałów zakończenia procesu od zastosowanego natężenia prądu (tab. 14 a). Im wyższe jest natężenie prądu, tym potencjał staje się bardziej elektroujemny. Należy podkreślić, że w tym etapie zachodzą dwie reakcje potencjałotwórcze – redukcji jonów H^+ oraz Ag^+ (pojawiających się podczas okresu rewersyjnego).

Z tab. 14 b wynika, że im dłuższy jest okres rewersyjny, tym nad napięcie katodowej redukcji jonów Ag^+ jest niższe. Jest to zrozumiałe, gdyż podczas dłuższego czasu rewersyjnego do elektrolitu przechodzą większe ilości jonów Ag^+ . Dzięki temu proces katodowej redukcji Ag^+ jest ułatwiony.

Wartości potencjałów odpowiadających końcowi procesu redukcji zależą od udziałów dwóch reakcji potencjałotwórczych tzn. redukcji jonów H^+ i Ag^+ . Udziały te są różne przy zmianie długości okresu rewersyjnego.

Wartości potencjałów odpowiadające okresowi roboczemu procesu redukcji Ag^+ techniką PCR zebrano na wspólnym wykresie $E = f(\log i)$ razem z wartościami potencjałów katody ogniwa $\text{Zn}|\text{H}_2\text{SO}_4, \text{AgCl}||\text{Ag}$ oraz otrzymanymi w pomiarach polaryzacyjnych (rys. 16). Porównując ze sobą współczynniki kierunkowe prostych odpowiadających procesowi katodowej redukcji jonów Ag^+ w ogniwie oraz podczas procesu elektrolizy prowadzonego techniką PCR stwierdza się wyższy współczynnik kierunkowy prostej w przypadku elektrolizy PCR. Prawdopodobnie, pojawiające się jony Ag^+ w czasie trwania okresu rewersyjnego, z jednej strony ułatwiają ich redukcję w czasie roboczym, z drugiej jednak strony mogą oddyfundować w głąb elektrolitu. Uzyskanie prostoliniowej zależności w układzie współrzędnych Tafela wydaje się świadczyć, że mechanizm redukcji w ogniwie i w elektrolizie techniką PCR jest taki sam.

5. Wyniki badań i ich dyskusja



Rys. 16 Wyniki doświadczalne uzyskane różnymi technikami w układzie współrzędnych tafelowskich

5.2.2 Zależność katodowej wydajności prądowej od parametrów procesu

Tab. 15 przedstawia zależność katodowej wydajności prądowej od parametrów procesu elektrolizy prowadzonej z zastosowaniem PCR. Wartości katodowych wydajności prądowych są niskie, co jest spowodowane specyfiką zastosowanej metody badawczej.

5. Wyniki badań i ich dyskusja

Tabela 15.

Zależność katodowej wydajności prądowej od parametrów elektrolizy prowadzonej z zastosowaniem PCR

Nr pomiaru ¹⁾	natężenie prądu I [A]	t_w/t_{rw}	czas pomiaru $t_{pom} = t_w + t_{rw}$ [s]	czas wprost t_w [s]	czas rewersyjny t_{rw} [s]	masa Ag w AgCl m_{Ag}^0 [g]	końcowa masa srebra po procesie m_{Ag} [g]	masa srebra otrzymanego w okresie roboczym z prawa Faraday'a $m_{Ag(w)}$ [g]	masa srebra roztworzonego w okresie rewersyjnym z prawa Faraday'a $m_{Ag(rw)}$ [g]	katodowa wydajność prądowa $\frac{m_{Ag}}{m_{Ag(w)} - m_{Ag(rw)}} \cdot 100$ [%]
1	1,6	100/10	3960	3600	360	1,9217	1,8841	6,44	0,64	32,5
3	1,6	100/10	3960	3600	360	1,9691	1,9393	6,44	0,64	33,5
										33,0 ± 0,5
6	0,8	100/10	4620	4200	420	1,9983	1,9650	3,76	0,38	58,1
7	0,8	100/10	4620	4200	420	1,9451	1,8898	3,76	0,38	55,9
										57,0 ± 1,1
9	0,4	100/10	7920	7200	720	1,9629	1,9260	3,22	0,32	66,5
10	0,4	100/10	7260	6600	660	1,9800	1,9436	2,95	0,30	73,2
										69,8 ± 3,4
15	0,4	100/20	10440	8700	1740	1,8951	1,8735	3,89	0,78	60,2
16	0,4	100/20	10440	8700	1740	1,8904	1,8822	3,89	0,78	60,5
										60,3 ± 0,1
18	0,4	100/30	12480	9600	2880	1,9506	1,9443	4,29	1,29	64,7
19	0,4	100/30	14040	10800	3240	1,9486	1,9307	4,83	1,45	57,1
										60,9 ± 3,8
12	0,2	100/10	20460	18600	1860	1,9699	1,9335	4,16	0,42	51,7
13	0,2	100/10	19800	18000	1800	1,9749	1,9454	4,02	0,40	53,7
										52,7 ± 1,0

¹⁾ próbki uzyskane w pomiarach 2, 4, 5, 8, 11, 14, 17 zostały przeznaczone do innych badań

5.2.4 Obserwacje strukturalne

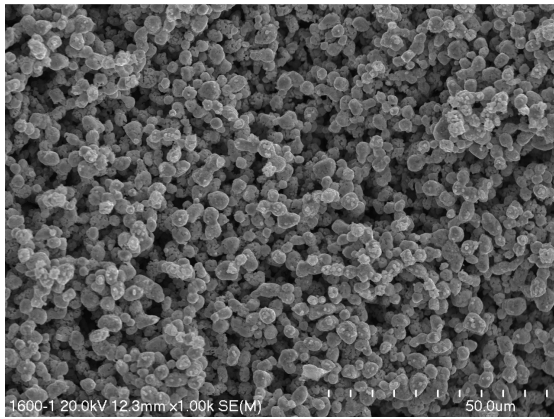
Na rys. 17 przedstawiono mikrostruktury srebra wykonane za pomocą mikroskopu skaningowego przy dwóch wybranych powiększeniach (1000 i 5000 razy). Srebro otrzymane w warunkach zastosowania prądu zewnętrznego $I = 1,6$ [A] oraz przy stosunku okresu roboczego do rewersyjnego $t_w/t_{rw} = 100/10$ (rys. 17 a, b) przypomina nieco proszek srebra otrzymany w ogniwie (rys. 13). Ziarna srebra bowiem połączone są ze sobą tworząc konglomeraty. Pojedyncze ziarno jest jednak większe, bo jego średnia cięciwa wynosi $3,33 \pm 0,63$ [μm]. Powierzchnia ziaren nie jest jednolita, lecz pokryta wieloma „narostami” o globularnym kształcie i wielkości poniżej 1 [μm]. Na podstawie obserwacji mikrofotografii można by przypuszczać, że powierzchnia ziaren srebra powstających w okresie roboczym procesu elektrolizy PCR (redukcja jonów Ag^+ z AgCl) staje się miejscem zarodkowania wielu drobnych ziaren srebra powstających na drodze redukcji jonów Ag^+ znajdujących się w roztworze elektrolitu po okresie rewersyjnym, kiedy to dochodzi do roztwarzania srebra.

Zmniejszenie o połowę wartości natężenia prądu do $I = 0,8$ [A] (rys. 19 c, d), a tym samym gęstości prądu, spowodowało otrzymanie jeszcze większych ziaren o średniej cięciwie równej $4,51 \pm 1,31$ [μm]. Natomiast „narosty” na powierzchniach ziaren stały się większe i jakby ze sobą posklejane, a ich kontury rozmyły się.

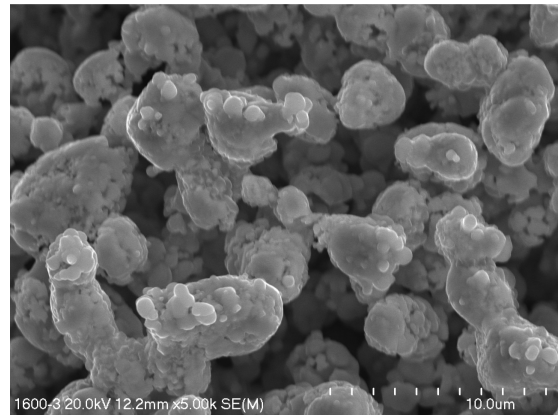
Dalsze obniżanie natężenia prądu ($I = 0,4$ [A]) powoduje, że trudno jest dalej odróżnić pojedyncze ziarna srebra (rys. 17 e, f). Na mikrofotografii widać natomiast jakby szkielec utworzony z bardzo gęsto połączonych ze sobą „narostów”, już nie globularnych, ale przyjmujących kształt wyrastających z siebie, wydłużonych, nieregularnych form. Formy te są miejscami tak z siebie połączone, że trudno jest mówić o jakichkolwiek ziarnach.

Z kolei zastosowanie jeszcze niższego natężenia prądu $I = 0,2$ [A] prowadzi z powrotem do uzyskania struktury ziarnistej i otrzymania drobniejszych ziaren posklejanych w konglomeraty (rys. 17 g, h). Średnia cięciwa ziarna wynosi w tym przypadku $2,32 \pm 0,50$ [μm].

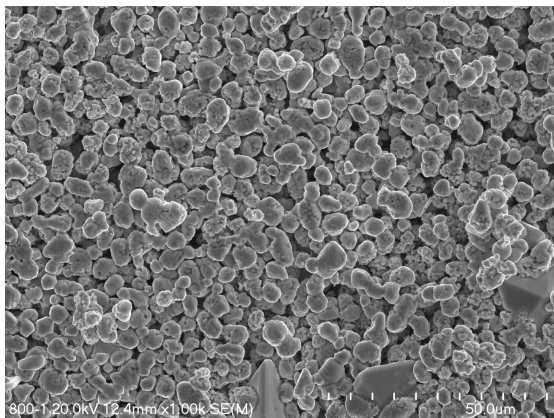
5. Wyniki badań i ich dyskusja



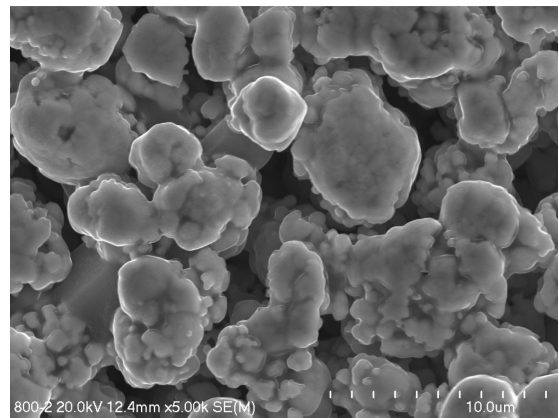
a)



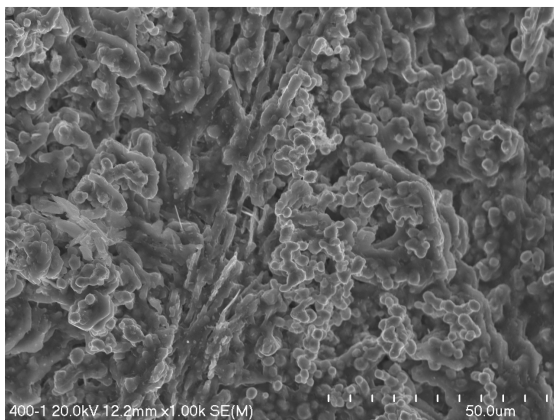
b)



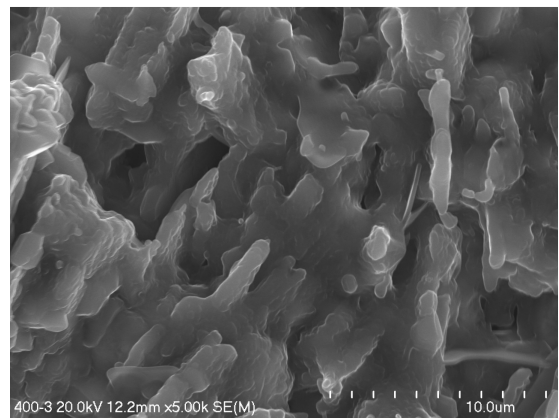
c)



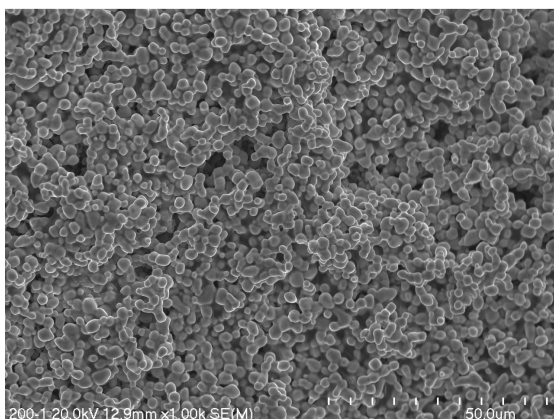
d)



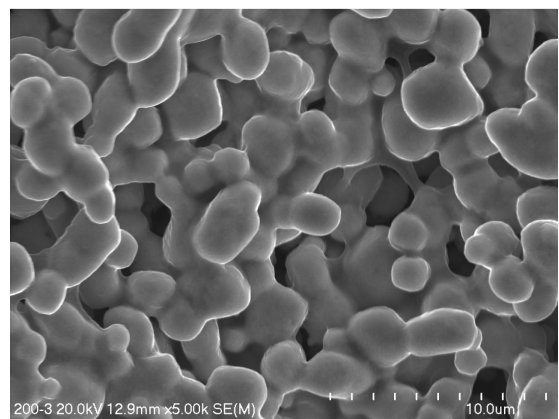
e)



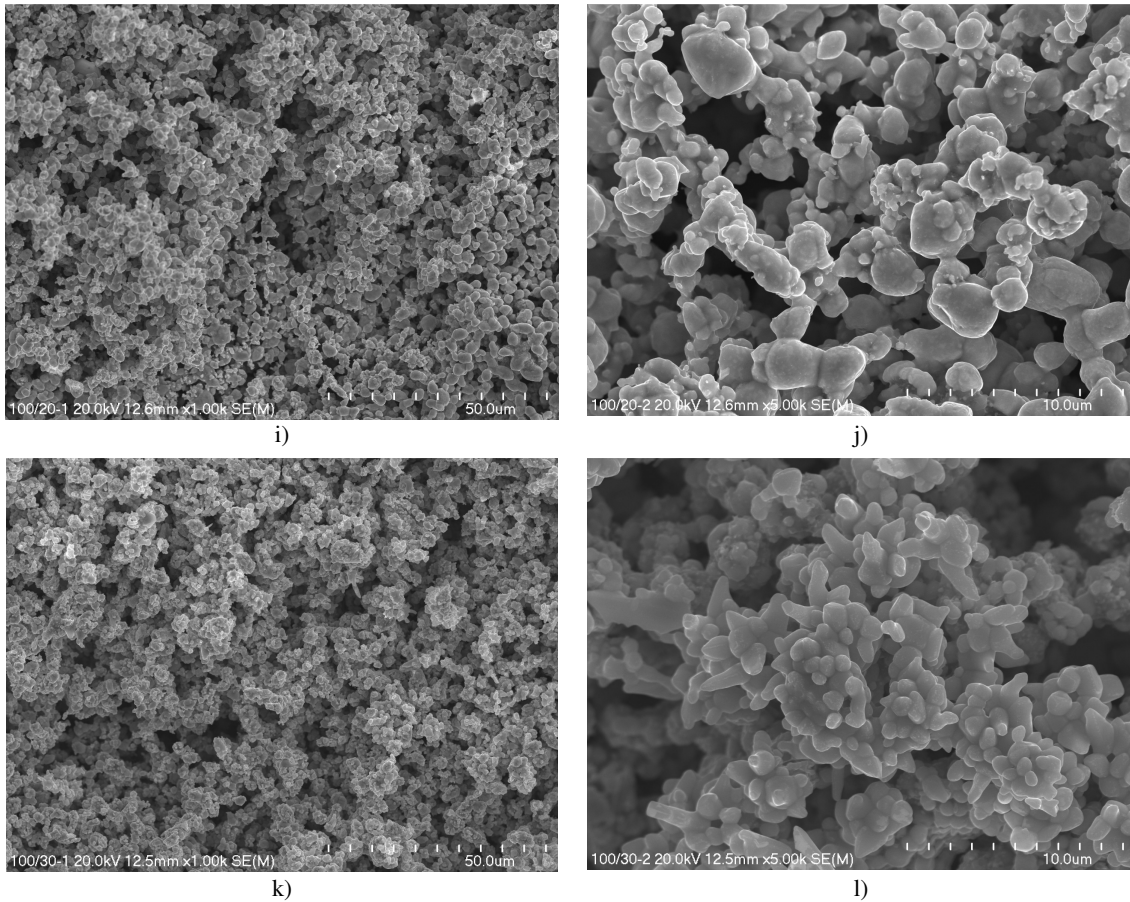
f)



g)



h)



Rys. 17 Mikrofotografie srebra otrzymanego techniką PCR: a), b) $I = 1,6$ [A], $t_w/t_{rw} = 100/10$; c), d) $I = 0,8$ [A], $t_w/t_{rw} = 100/10$; e), f) $I = 0,4$ [A], $t_w/t_{rw} = 100/10$; g), h) $I = 0,2$ [A], $t_w/t_{rw} = 100/10$; i), j) $I = 0,4$ [A], $t_w/t_{rw} = 100/20$; k), l) $I = 0,4$ [A], $t_w/t_{rw} = 100/30$

Na podstawie powyższych obserwacji stwierdzono, że dążąc do otrzymania litego srebra należy stosować natężenie prądu równe $0,4$ [A] i zmienić wartość stosunku okresu roboczego do rewersyjnego t_w/t_{rw} . Rys. 17 i, j przedstawia srebro otrzymane przy zastosowaniu $t_w/t_{rw} = 100/20$. Okazuje się jednak, że wydłużenie okresu rewersyjnego prowadzi znowu do powstania połączonych w konglomeraty ziaren o średniej cięciwie wynoszącej $1,98 \pm 1,19$ [μm], pokrytych miejscami stosunkowo wyraźnymi „narostami”.

W przypadku jeszcze dłuższego okresu rewersyjnego $t_w/t_{rw} = 100/30$ otrzymano ziarna (średnia cięciwa równa $0,98 \pm 0,29$ [μm]) bardzo gęsto pokryte wyrastającymi z ich powierzchni „narostami” o globularnym, ale także o wyraźnie wydłużonym kształcie (rys. 17 k, l). Przymuszczalnie narosty te są stosunkowo duże, ponieważ zastosowanie najdłuższego badanego okresu rewersyjnego powodowało dostarczanie największej ilości jonów Ag^+ do roztworu elektrolitu i powstające na ziarnach srebra

(otrzymanych z redukcji Ag^+ z AgCl – okres roboczy) zarodki nowych ziaren mogły się najbardziej rozrastać.

Na podstawie obserwacji wszystkich struktur srebra (otrzymanego przez elektrolizę techniką PCR) można by przypuszczać, że ewentualne zastosowanie krótszych niż 10 sekund okresów rewersyjnych przy natężeniu prądu wynoszącym 0,4 [A] być może dowodziłoby do otrzymania litego srebra. Srebro powstające w wyniku redukcji jonów Ag^+ z AgCl stawałoby się miejscem zarodkowania dla nowych ziaren srebra, ale dostarczanie mniejszej ilości jonów Ag^+ do roztworu elektrolitu (krótszy okres rewersyjny) nie pozwalałoby na rozrost tych ziaren, tylko być może prowadziłoby do gęstszego zapełniania się przestrzeni nowymi „narostami”, co w konsekwencji mogłoby dać lity materiał.

Na rys. 18 przykładowo pokazano makroskopowe zdjęcie srebra otrzymanego na drodze elektrolizy z zastosowaniem PCR. Jak widać nie występuje ono w postaci proszku, tylko stanowi jednolity kawałek – swego rodzaju kruchą „błonkę”.



Rys. 18 Srebro otrzymane techniką PCR

Opierając się na zawartym w literaturze [93] opisie wpływu kwasu winowego na morfologię osadu srebra otrzymywanego z roztworów azotanowych (możliwość uzyskiwania osadów litych i o małej szorstkości powierzchni), przeprowadzono pojedyncze próby elektroliz techniką PCR w warunkach: $I = 0,4$ [A], $t_w/t_{rw} = 100/10$ i dodatku do elektrolitu ($0,5$ [mol/dm³] H_2SO_4) kwasu winowego w ilości 1,1 oraz 2,2 [g/dm³]. Jednakże nie stwierdzono wyraźnych różnic w morfologii otrzymanego srebra.

Zbadano także ewentualny wpływ podkładki srebrowej (pod osad AgCl) umieszczonej na elektrodzie grafitowej, lecz także to nie przyniosło pożądanego efektu w postaci litego osadu.

5.3 Gęstości rzeczywiste i względne otrzymanych kompozytów po procesach prasowania i spiekania

5.3.1 Gęstości proszku srebra po procesach prasowania i spiekania

5.3.1.1 Gęstości rzeczywiste wyprasek Ag

Uzyskane wartości gęstości rzeczywistych wyprasek odpowiadające zastosowanym ciśnieniom prasowania, w zakresie od 50 do 700 [MPa], podano w tab. 16. Na rys. 19 przedstawiono krzywą zgęszczalności czystego proszku srebra otrzymanego metodą katodowej redukcji AgCl w ogniwie $Zn|H_2SO_4, AgCl|Ag$, w którym elektrolitem był kwas siarkowy(VI) o stężeniu 0,5 [mol/dm³]. Mikrofotografie skaningowe obrazujące struktury wyprasek przyporządkowano poszczególnym ciśnieniom prasowania proszku.

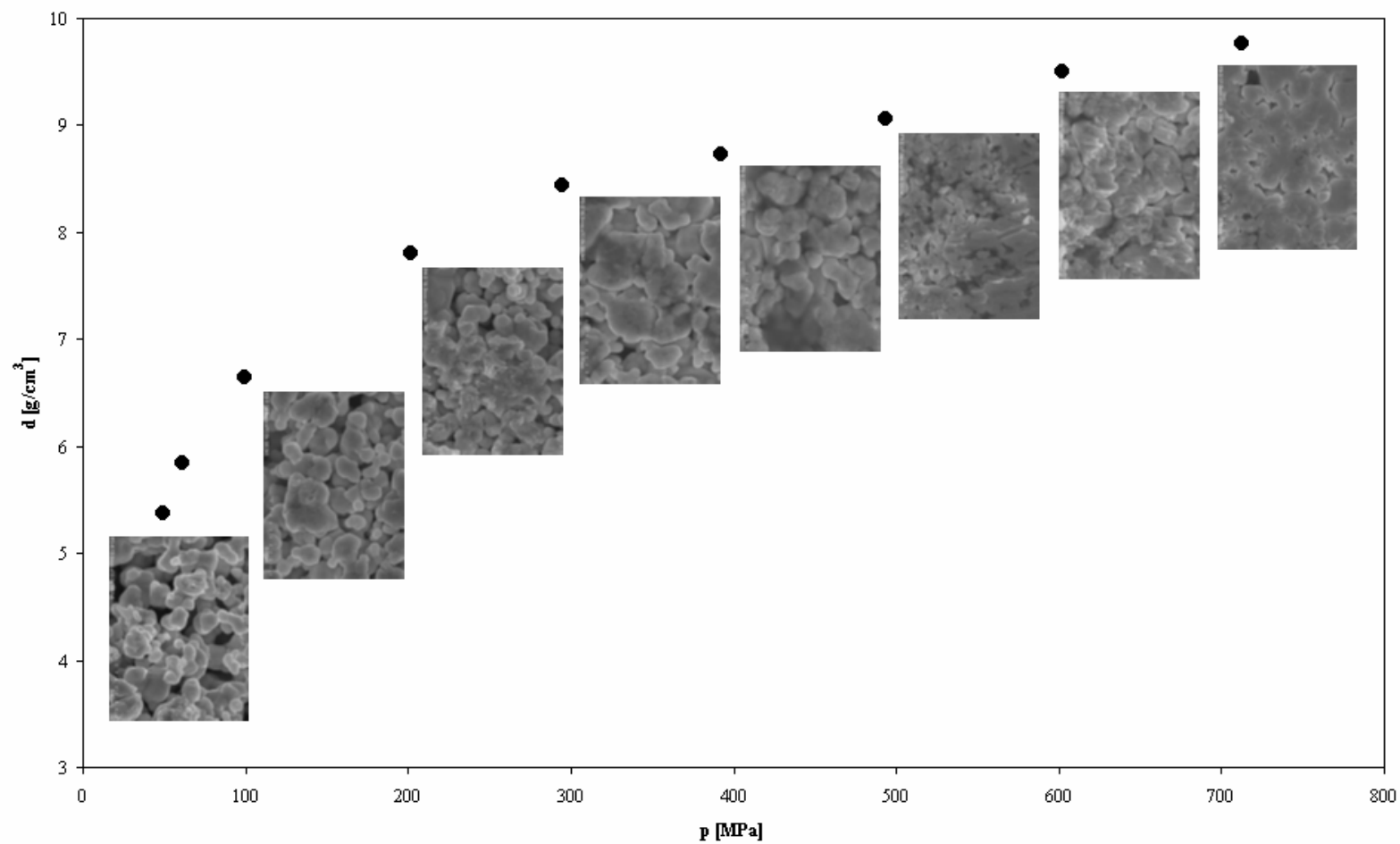
Przy niskich ciśnieniach prasowania zaobserwować można wzajemne zbliżanie się ziaren proszku i powiększanie się powierzchni styku pomiędzy poszczególnymi ziarnami. Na tym etapie następuje likwidacja mostków – nietrwałych połączeń ziaren proszku srebra (aglomeratów), a także wypełnianie mniejszymi ziarnami porów pomiędzy większymi cząstkami oraz mechaniczne zazębienie się proszków. W miarę wzrostu ciśnienia prasowania obserwuje się coraz ściślejsze ułożenie ziaren proszku srebra zachodzące dzięki obrotom względnym oraz poślizgowi. W momencie kiedy dalszy ruch cząstek proszku jest już niemożliwy (od około 500 [MPa]) rozpoczyna się drugi etap prasowania polegający na występowaniu trwałych odkształceń. W przypadku wysoce plastycznego proszku srebra następują tutaj, poprzedzone odkształceniami sprężystymi, plastyczne odkształcenia ziaren prasowanego materiału.

5. Wyniki badań i ich dyskusja

Tabela 16.
Gęstości rzeczywiste i względne wyprasek Ag

ciśnienie prasowania p [MPa]	początkowa masa próbki m_1 [g]	masa próbki (zaizolowanej lakierem) w powietrzu m_2 [g]	pozorna masa próbki (zaizolowanej lakierem) w wodzie m_3 [g]	temperatura wody T [°C]	gęstość wody d_{wody} [g/cm ³]	gęstość rzeczywista próbki d [g/cm ³]	gęstość względna próbki d_{wzgl} [%]
0,1							13,9*
48,9	3,9884	4,0268	3,2864	22,6	0,99766	5,37 ± 0,02	51,2 ± 0,19
61,5	3,9905	4,0176	3,3364	23,0	0,99756	5,84 ± 0,02	55,7 ± 0,19
99,2	3,9882	4,0060	3,4080	23,0	0,99756	6,65 ± 0,02	63,4 ± 0,19
201,1	3,9883	4,0067	3,4974	23,0	0,99756	7,80 ± 0,03	74,4 ± 0,29
294,7	3,9570	3,9672	3,4997	23,0	0,99756	8,43 ± 0,04	80,4 ± 0,38
392,5	3,9534	3,9653	3,5141	23,0	0,99756	8,73 ± 0,04	83,2 ± 0,38
493,1	3,9816	3,9955	3,5574	23,0	0,99756	9,06 ± 0,04	86,3 ± 0,38
602,0	3,9758	3,9859	3,5690	23,0	0,99756	9,50 ± 0,05	90,6 ± 0,48
712,4	3,9834	3,9929	3,5862	23,0	0,99756	9,76 ± 0,05	93,0 ± 0,48
909,2*						10,49	100,0

* wartości obliczone w oparciu o wzór podany w monografii Rutkowskiego [15]



Rys. 19 Krzywa zgęszczalności proszku srebra z dołączonymi mikrostrukturami

5. Wyniki badań i ich dyskusja

Tabela 17.

Porównanie prasowalności proszków srebra otrzymanych w ogniwie na drodze katodowej redukcji AgCl

ciśnienie prasowania p [MPa]	gęstość rzeczywista [g/cm^3]			gęstość względna [%]			porowatość [%]		
	wg 1 ¹	wg 2 ²	wg 3 ³	wg 1 ¹	wg 2 ²	wg 3 ³	wg 1 ¹	wg 2 ²	wg 3 ³
50	5,36	5,5 ± 0,07	5,37 ± 0,02	51,0	52,4 ± 0,7	51,2 ± 0,19	49,0	47,6 ± 0,7	48,8 ± 0,19
60			5,84 ± 0,02			55,7 ± 0,19			44,3 ± 0,19
100	6,39	6,7 ± 0,20	6,65 ± 0,02	60,1	63,7 ± 1,6	63,4 ± 0,19	39,9	36,2 ± 1,6	36,6 ± 0,19
150	7,10	7,3 ± 0,04		67,6	69,5 ± 0,4		32,4	30,5 ± 0,4	
200	7,57	8,0 ± 0,20	7,80 ± 0,03	72,1	76,4 ± 1,9	74,4 ± 0,29	27,9	23,5 ± 1,9	25,6 ± 0,29
300	8,35	8,6 ± 0,10	8,43 ± 0,04	80,0	81,9 ± 0,6	80,4 ± 0,38	20,0	18,1 ± 0,6	19,6 ± 0,38
400	8,81	9,1 ± 0,06	8,73 ± 0,04	84,0	86,3 ± 0,5	83,2 ± 0,38	16,0	13,6 ± 0,5	16,8 ± 0,38
500	9,17	10,3 ± 0,04	9,06 ± 0,04	87,3	98,0 ± 0,4	86,3 ± 0,38	12,7	2,0 ± 0,4	13,7 ± 0,38
600			9,50 ± 0,05			90,6 ± 0,48			9,4 ± 0,48
700			9,76 ± 0,05			93,0 ± 0,48			7,0 ± 0,48

¹ ZnHCl(1M), AgCl/Ag [17]

² ZnH₂SO₄(0,5M), AgCl/Ag [17]

³ badania własne ZnH₂SO₄(0,5M), AgCl/Ag

Tabela 18.

Gęstości rzeczywiste i względne spieków Ag

ciśnienie prasowania p [MPa]	początkowa masa próbki m_1 [g]	masa próbki (zaizolowanej lakierem) w powietrzu m_2 [g]	pozorna masa próbki (zaizolowanej lakierem) w wodzie m_3 [g]	temperatura wody T [°C]	gęstość wody d_{wody} [g/cm^3]	gęstość rzeczywista próbki d [g/cm^3]	gęstość względna próbki d_{wzgl} [%]
99,2	3,9515	3,9913	3,5268	21,2	0,99798	8,48 ± 0,04	80,8 ± 0,38
294,7	3,9252	3,9612	3,5031	21,2	0,99798	8,54 ± 0,04	81,4 ± 0,38
493,1	3,8705	3,9108	3,3942	21,2	0,99798	7,47 ± 0,03	71,2 ± 0,29
712,4	3,9299	3,9729	3,4550	21,2	0,99798	7,56 ± 0,03	72,1 ± 0,29

Własności proszku srebra otrzymanego opisaną (w podrozdziale 5.1) metodą katodowej redukcji AgCl (drobne ziarno około [1 μm], wysoka plastyczność) pozwalają uzyskiwać wypraski charakteryzujące się niską porowatością. W tab. 17 zestawiono zaczerpnięte z literatury wartości gęstości rzeczywistych, względnych oraz porowatości proszków srebra otrzymanych na drodze katodowej redukcji AgCl w ogniwie przy użyciu dwóch różnych rodzajów elektrolitów oraz porównano je z wynikami uzyskanymi w badaniach własnych. Jak widać wykorzystanie kwasu siarkowego jako elektrolitu pozwala na otrzymanie proszku srebra, który cechuje się nieznacznie lepszą prasowalnością – uzyskane wartości gęstości są nieco wyższe. Natomiast porównując ze sobą prasowalność proszków srebra otrzymanych przy zastosowaniu elektrolitu w postaci kwasu siarkowego, stwierdza się nieznacznie niższe wartości dla proszku Ag z badań własnych. Jednakże z niektórymi wynikami zawartymi w literaturze można by polemizować. Otóż wydaje się niemożliwe uzyskanie gęstości względnej równej 98,0% przy zastosowaniu ciśnienia prasowania równego 500 [MPa]. Z badań własnych wynika bowiem, że przy ciśnieniu tym otrzymuje się wypraski o gęstości względnej równej 86,3%, a co więcej nawet gęstości względne odpowiadające wyższym ciśnieniom (90,6% dla 600 [MPa] i 93,0% dla 700 [MPa]) nie osiągają tak wysokiej wartości.

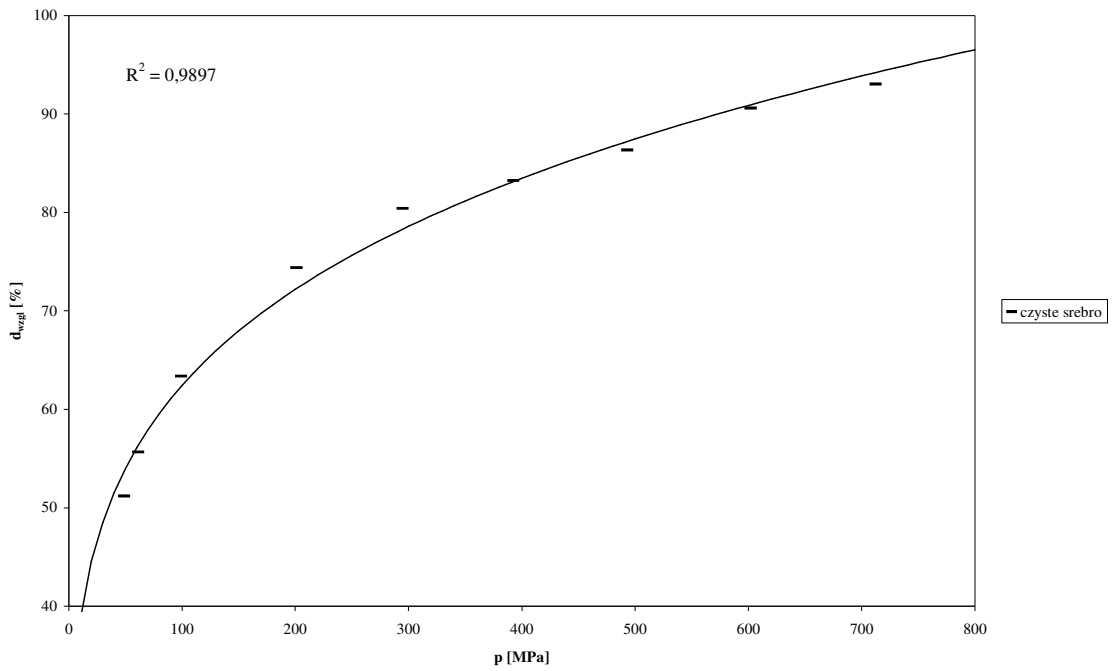
5.3.1.2 Gęstości względne wyprasek Ag

Z danych literaturowych [18, 19] wiadomo, że analiza matematyczna wykresu gęstości względnej kształtki od ciśnienia użytego do prasowania, dla wyprasek z proszku srebra otrzymanego metodą katodowej redukcji AgCl w ogniwie, pozwoliła na zapisanie zależności w postaci wzoru:

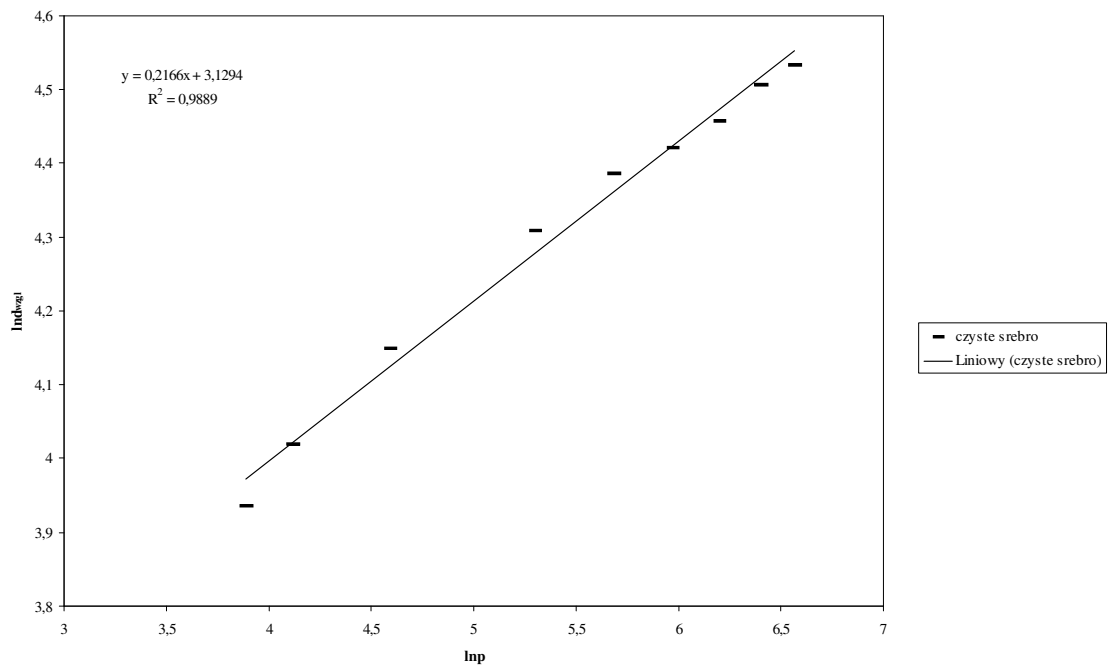
$$\text{Ind}_{\text{wzgl}} = a + b \ln p. \quad (13)$$

Równanie to, wyznaczone empirycznie, zgadza się z ogólnym wzorem opisującym zgęszczalność proszków wyprowadzonym przez Rutkowskiego [15]. Wzór podany w monografii Rutkowskiego odnosi się do zależności gęstości względnej dowolnego metalu lub niemetalu od ciśnienia prasowania.

5. Wyniki badań i ich dyskusja



Rys. 20 Zależność gęstości względnej wyprasek Ag od ciśnienia prasowania



Rys. 21 Zależność w układzie współrzędnych wynikających ze wzoru podanego w monografii Rutkowskiego [15]

Na rys. 20 przedstawiono zależność gęstości względnej wyprasek z czystego proszku srebra otrzymanego w ogniwie $Zn|H_2SO_4(0,5M), AgCl|Ag$ od ciśnienia prasowania (dane z tab. 16). Dane doświadczalne spełniają równanie (13) przy współczynniku determinacji równym $R^2 = 0,9897$, wyrazie wolnym $a = 3,1690$ oraz $b = 0,2096$, co świadczy o prawidłowości uzyskanych wyników. W oparciu o wzór podany w monografii Rutkowskiego [15] obliczono gęstość względną odpowiadającą ciśnieniu atmosferycznemu równemu 0,1 [MPa] (1000 [hPa]). Otrzymana wartość równa 13,9% zbliżona jest do gęstości nasypowej proszku srebra przeliczonej na gęstość względną (19,5%). Korzystając z tego wzoru wyliczono także teoretyczną graniczną wartość ciśnienia konieczną do uzyskania litego metalu (gęstość względna wypraski powinna wynosić 100%). Jest ona równa 909,2 [MPa].

Zależność gęstości względnej od ciśnienia prasowania dla wyprasek z czystego proszku srebra przedstawiono następnie w skali logarymicznej na rys. 21. Uzyskano zależność prostoliniową, współczynnik determinacji $R^2 = 0,9889$ oraz $a = 3,1294$ i $b = 0,2166$.

5.3.1.3 Gęstości rzeczywiste i względne spieków Ag

Z uwagi na to, że sprasowany proszek nie stanowi jeszcze jednolitej całości, konieczne jest przeprowadzenie spiekania prowadzącego do otrzymania materiału zwartego, w którym obserwuje się zespolenie poszczególnych ziaren proszku. Wypraski otrzymane przez prasowanie pod bardzo wysokimi ciśnieniami charakteryzują się spadkiem gęstości po procesie spiekania – tzw. spęcznieniem materiału. W czasie spiekania materiałów plastycznych, takich jak np. srebro, w wyniku procesów płynięcia plastycznego i procesów dyfuzyjnych pory otwarte zasklepiają się szybciej przy powierzchni próbki. Gazy zamknięte wewnątrz nie zdążą się wydostać, a wzrastające ich ciśnienie wywołuje pęcznienie [66]. 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% [38, 40].

W tab. 18 przedstawiono wartości gęstości rzeczywistych i względnych spieków z czystego Ag. W porównaniu do gęstości wyprasek zaobserwowano, że próbka prasowana pod ciśnieniem 100 [MPa] wyraźnie zwiększyła swoją gęstość względną (z 63,4 do 80,8%), a wypraska otrzymana przez prasowanie pod ciśnieniem 300 [MPa]

tylko nieznacznie (z 80,4 do 81,4%). Natomiast próbki prasowane pod wyższymi ciśnieniami uległy już wyraźnie pęcznieniu podczas procesu spiekania. W przypadku ciśnienia prasowania równego 500 [MPa] zaobserwowano spadek gęstości względnej próbki z 86,3 do 71,2%, a dla ciśnienia wynoszącego 700 [MPa] z 93,0 aż do 72,1%. Zachowanie wyprasek z proszku srebra, otrzymanego metodą katodowej redukcji AgCl, podczas procesu spiekania było więc przewidywalne. Proces pęcznienia tego proszku rozpoczyna się na pewno powyżej gęstości względnych rzędu 80%, co w porównaniu z proszkami srebra uzyskanymi innymi metodami wyróżnia go pozytywnie.

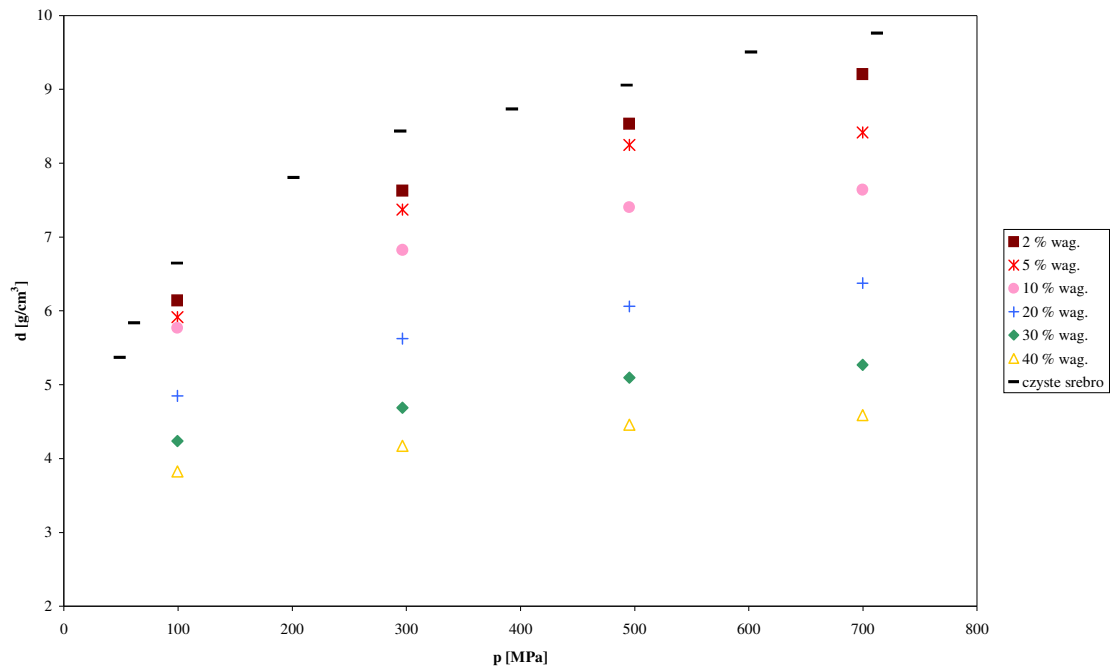
5.3.2 Gęstości kompozytów Ag-TiB₂ po procesach prasowania i spiekania [94]

5.3.2.1 Gęstości rzeczywiste wyprasek Ag-TiB₂

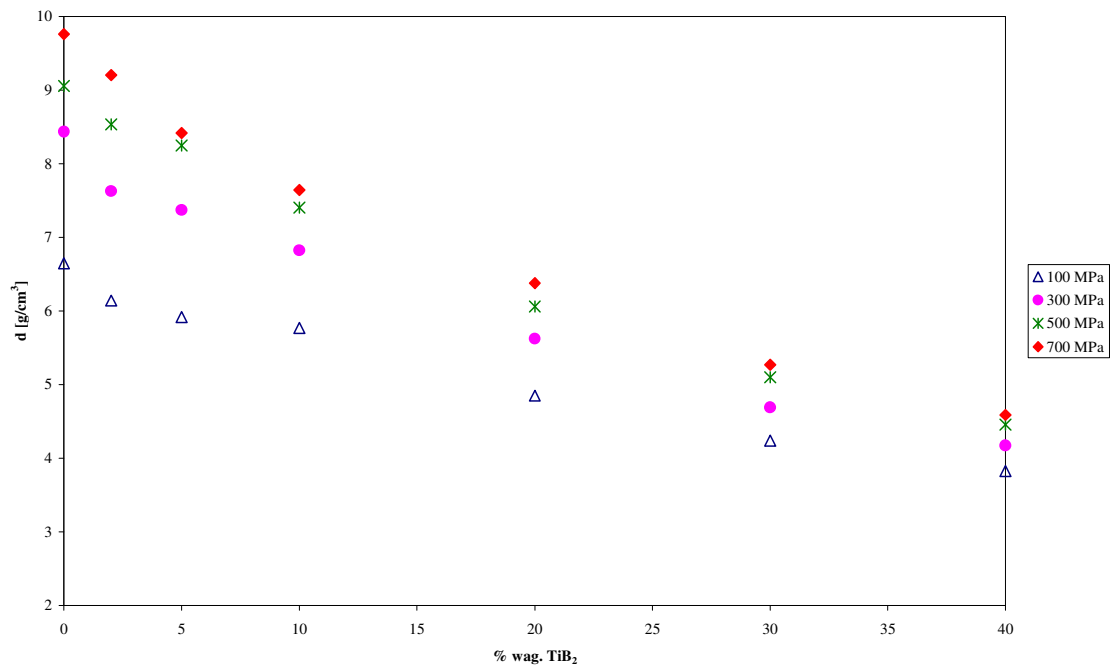
Wpływ ciśnienia prasowania na gęstość rzeczywistą wyprasek Ag-TiB₂ przedstawiono na rys. 22. Na rysunku tym nie zaznaczono oszacowanych błędów ze względu na ich bardzo małe wartości (tab. 19). Na wykres naniesiono także wartości gęstości rzeczywistych czystego proszku srebra, otrzymanego metodą katodowej redukcji AgCl, sprasowanego pod różnymi ciśnieniami od 50 do 700 [MPa]. Wraz ze wzrostem ciśnienia prasowania gęstość rzeczywista mieszanin rośnie. Wpływ dodatku TiB₂ na zgęszczalność srebra jest negatywny, bowiem czyste srebro prasuje się lepiej. Im mniejsza jest zawartość ceramiki, tym przebieg krzywej zgęszczalności danego kompozytu jest bardziej zbliżony do krzywej zgęszczalności czystego proszku srebra. Dla ciśnienia prasowania 100 [MPa] wartości gęstości rzeczywistych wyprasek o zawartości borku tytanu od 2 do 40% wag. zmieniają się od 6,14 do 3,82 [g/cm²]. Natomiast dla ciśnienia prasowania równego 700 [MPa] wypraski o tych samych składach co poprzednio posiadają gęstości rzeczywiste od 9,20 do 4,59 [g/cm³]. Tłumaczyć można to zjawiskami zachodzącymi podczas prasowania. Przy niskich ciśnieniach prasowania następuje likwidacja mostków pomiędzy cząstkami proszku srebra tworzącymi aglomeraty i następnie zapełnianie luk pomiędzy ziarnami TiB₂ (10 [μm]) przez drobne pojedyncze ziarna proszku srebra (około 1 [μm]). Natomiast dla wysokich ciśnień prasowania po opisanym etapie, gdy dalszy ruch cząstek proszku jest niemożliwy, następują z kolei odkształcenia sprężyste i plastyczne proszku srebra. W przypadku supertwardej ceramiki TiB₂ użyte ciśnienia prasowania nie są na tyle wysokie, aby spowodować jej kruche pękanie.

Na rys. 23 przedstawiono wpływ zawartości dodatku ceramicznego na zgęszczalność wyprasek w procesie prasowania na zimno. Wraz ze wzrostem zawartości dodatku TiB₂ obserwuje się pogorszenie zgęszczalności i wyraźne zmniejszenie gęstości rzeczywistej po prasowaniu. Reasumując, porównanie zgęszczalności czystego srebra z podatnością do zgęszczania mieszanek o zróżnicowanej ilości użytej ceramiki prowadzi do wniosku, że dodatek ten pogarsza warunki prasowania.

5. Wyniki badań i ich dyskusja



Rys. 22 Krzywe zgęszczalności kompozytów Ag-TiB₂



Rys. 23 Gęstości rzeczywiste wyprasek w funkcji zawartości fazy umacniającej dla kompozytów Ag-TiB₂

5. Wyniki badań i ich dyskusja

Tabela 19.
Gęstości rzeczywiste i względne wyprasek kompozytowych Ag-TiB₂

% wagowy TiB ₂	ciśnienie prasowania p [MPa]	początkowa masa próbki m_1 [g]	masa próbki (zaizolowanej lakierem) w powietrzu m_2 [g]	pozorna masa próbki (zaizolowanej lakierem) w wodzie m_3 [g]	temperatura wody T [°C]	gęstość wody d_{wody} [g/cm ³]	gęstość rzeczywista próbki d [g/cm ³]	gęstość względna próbki d_{wzgl} [%]
2	99,4	3,7504	3,7872	3,1784	21,0	0,99802	6,14 ± 0,02	60,1 ± 0,2
2	296,7	3,8224	3,8529	3,3533	21,2	0,99798	7,63 ± 0,03	74,6 ± 0,3
2	495,4	3,8958	3,9196	3,4644	21,0	0,99802	8,53 ± 0,04	83,5 ± 0,4
2	699,7	3,8671	3,8952	3,4764	21,6	0,99789	9,20 ± 0,05	90,1 ± 0,5
5	99,4	3,8684	3,9139	3,2619	21,1	0,99800	5,92 ± 0,02	60,1 ± 0,2
5	296,7	3,8644	3,8941	3,3715	21,2	0,99798	7,37 ± 0,03	74,9 ± 0,3
5	495,4	3,8627	3,8869	3,4200	21,2	0,99798	8,25 ± 0,04	83,8 ± 0,4
5	699,7	3,7695	3,7993	3,3528	21,1	0,99800	8,42 ± 0,04	85,5 ± 0,4
10	99,4	3,9204	3,9683	3,2908	20,8	0,99806	5,77 ± 0,02	62,3 ± 0,2
10	296,7	3,9297	3,9795	3,4054	20,9	0,99804	6,82 ± 0,03	73,7 ± 0,3
10	495,4	3,8629	3,9016	3,3814	20,8	0,99806	7,40 ± 0,03	79,9 ± 0,3
10	699,7	3,8905	3,9403	3,4328	20,8	0,99806	7,64 ± 0,03	82,5 ± 0,3
20	99,4	3,9400	4,0209	3,2106	20,9	0,99804	4,85 ± 0,01	58,4 ± 0,1
20	296,7	3,8956	3,9626	3,2720	20,9	0,99804	5,62 ± 0,02	67,8 ± 0,2
20	495,4	3,9308	3,9940	3,3473	20,9	0,99804	6,06 ± 0,02	73,0 ± 0,2
20	699,7	3,9247	3,9822	3,3685	20,9	0,99804	6,38 ± 0,02	76,8 ± 0,2
30	99,4	3,8938	3,9850	3,0690	20,8	0,99806	4,24 ± 0,01	56,4 ± 0,1
30	296,7	3,8899	3,9888	3,1619	20,8	0,99806	4,69 ± 0,01	62,4 ± 0,1
30	495,4	3,8694	3,9460	3,1892	20,9	0,99804	5,10 ± 0,02	67,9 ± 0,3
30	699,7	3,9011	3,9852	3,2471	20,8	0,99806	5,27 ± 0,02	70,1 ± 0,3
40	99,4	3,8215	3,8778	2,8814	20,9	0,99804	3,82 ± 0,01	55,7 ± 0,1
40	296,7	3,8611	3,9408	3,0178	20,9	0,99804	4,17 ± 0,01	60,8 ± 0,1
40	495,4	3,8790	3,9215	3,0536	20,9	0,99804	4,46 ± 0,01	64,9 ± 0,1
40	699,7	3,9212	4,0059	3,1536	20,9	0,99804	4,59 ± 0,01	66,8 ± 0,1

5.3.2.2 Gęstości względne wyprasek Ag-TiB₂

Celem tej części badań było sprawdzenie stosowalności równania podanego w monografii Rutkowskiego [15] w przypadku mieszanek srebro – ceramika. Na rys. 24 przedstawiono zależności gęstości względnej wyprasek od zastosowanego ciśnienia prasowania dla kompozytów Ag-TiB₂. Okazuje się, że spełniają one równanie empiryczne (13). Wysokie wartości współczynników determinacji R^2 świadczą o dobrym dopasowaniu funkcji do punktów doświadczalnych na wykresie i potwierdzają stosowalność wzoru wyprowadzonego przez Rutkowskiego w przypadku opisu matematycznego procesu prasowania mieszanek kompozytowych srebro – ceramika.

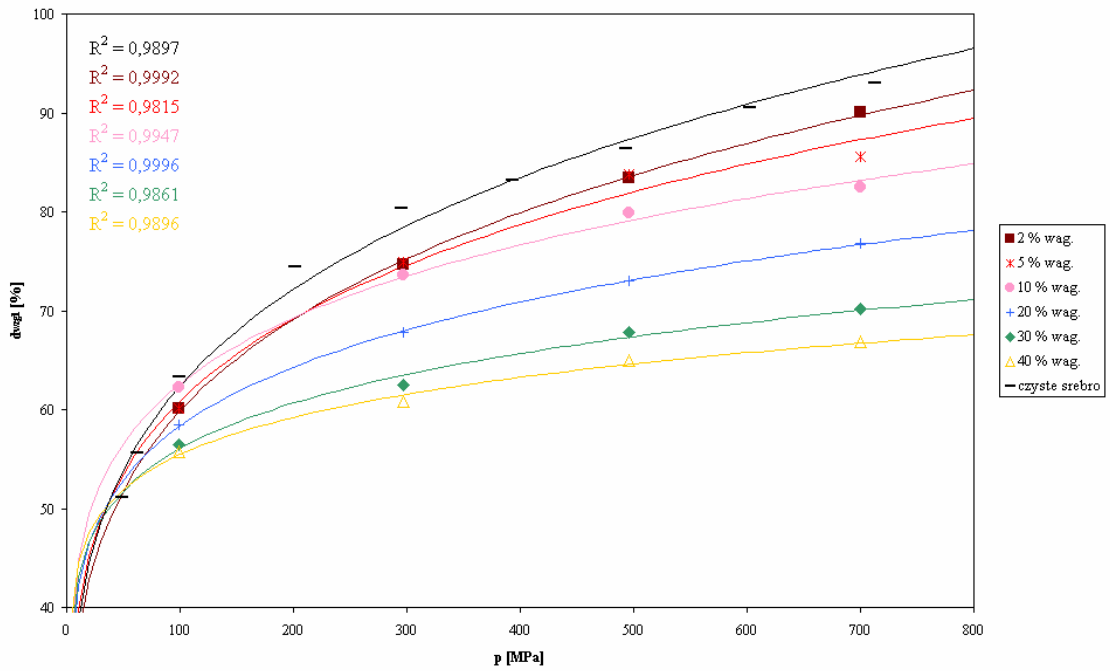
Sporządzono wykresy zależności d_{wzgl} od p w skali logarytmicznej (rys. 25). Punkty tego wykresu odpowiadające różnym zawartościom dodatku TiB₂ można połączyć za pomocą prostych. Wartości współczynników determinacji R^2 , a także wyrazów wolnych a i współczynników kierunkowych b zamieszczono w tab. 20. Okazuje się, że im więcej jest dodatku ceramicznego, tym współczynniki kierunkowe prostych są mniejsze i tym mniejsza jest zgęszczalność kompozytów Ag-TiB₂.

Tabela 20.

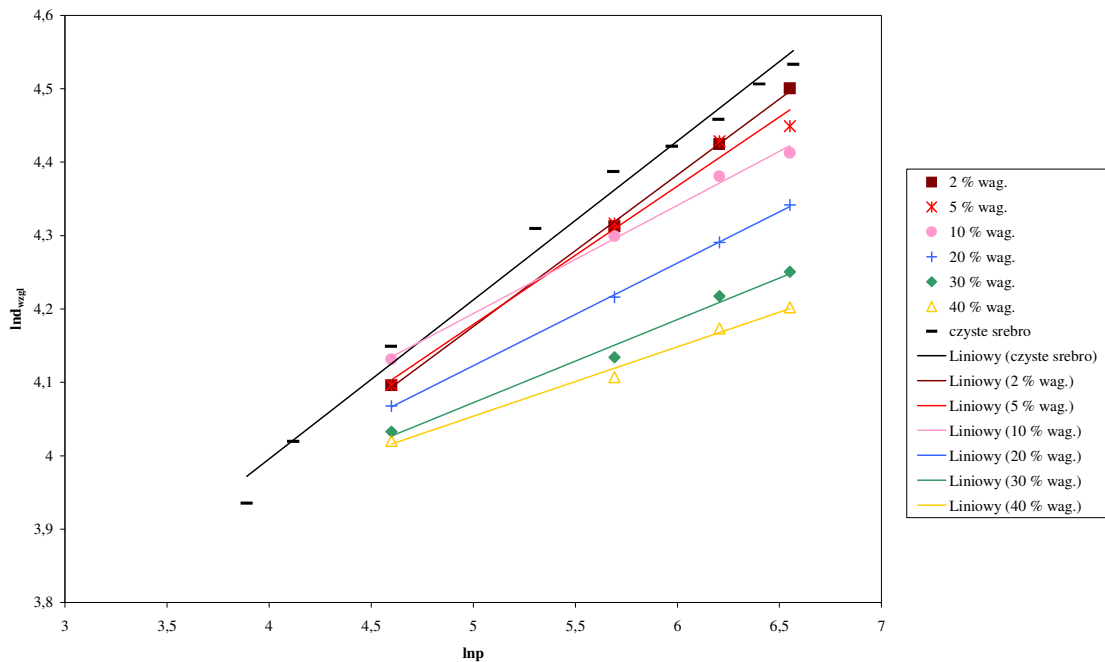
Wartości współczynników determinacji R^2 , wyrazów wolnych a i współczynników kierunkowych b zależności d_{wzgl} od p w skali logarytmicznej dla kompozytów Ag-TiB₂

% wagowy TiB ₂	R^2	a	b
0	0,9889	3,1294	0,2166
2	0,9993	3,1424	0,2067
5	0,9860	3,2362	0,1885
10	0,9957	3,4568	0,1474
20	0,9996	3,4223	0,1400
30	0,9862	3,5059	0,1133
40	0,9897	3,5822	0,0943

5. Wyniki badań i ich dyskusja



Rys. 24 Gęstości względne wyprasek w funkcji ciśnienia prasowania dla kompozytów Ag-TiB₂



Rys. 25 Wykresy zależności gęstości względnych od ciśnienia prasowania w skali logarytmicznej dla kompozytów Ag-TiB₂

5.3.2.3 Gęstości rzeczywiste i względne spieków Ag-TiB₂

Porównując gęstości rzeczywiste spieków (tab. 21) z gęstościami rzeczywistymi wyprasek (tab. 19) można stwierdzić, że wartości te niewiele się różnią. Wydawałoby się, że etap spiekania nie jest konieczny. Jednak obserwacje wizualne wyprasek świadczą o konieczności spiekania. Zaobserwowano osypywanie się proszku z zewnętrznych powierzchni wyprasek tym intensywniejsze im niższe ciśnienie prasowania oraz wyższa zawartość ceramiki.¹⁸ Wiadomo, że etap spiekania prowadzi do scalenia i ujednorodnienia wewnętrznego materiału. W oparciu o dane literaturowe [18, 19] wytypowano optymalne warunki procesu spiekania (850°C, 45 minut, atmosfera ochronna – argon). Wydawałoby się, że z punktu widzenia ceramicznej fazy umacniającej zastosowana temperatura jest zbyt niska. Jednak w badanych kompozytach udział (% wag.) osnowy jest dominujący. Wiadomo, że [33] im wyższa temperatura spiekania proszku srebra tym większa jest tendencja do pęcznienia spieków, stąd nie jest wskazane stosowanie wyższych temperatur.

Należy podkreślić, że w wyniku procesu spiekania gęstości rzeczywiste spieków na ogół minimalnie wzrosły (2 – 3%) w porównaniu ze stanem po prasowaniu.

Na rys. 26 przedstawiono zależności gęstości rzeczywistej spieków Ag-TiB₂ od ciśnienia prasowania. Jak wynika z wykresu wypraski z czystego srebra uzyskane przy ciśnieniach 500 i 700 [MPa] w czasie procesu spiekania uległy wyraźnemu spęcznieniu. Natomiast przebieg zależności gęstości rzeczywistych w funkcji ciśnienia prasowania dla spieków kompozytowych pozostał analogiczny jak dla wyprasek. Zaobserwowano tylko niewielkie spęcznienie próbki sprasowanej pod ciśnieniem 700 [MPa] i zawierającej 2% wag. borku tytanu. Stwierdza się zatem, że dodatek ceramiki zapobiega procesowi pęcznienia srebrzej osnowy. Jest to najprawdopodobniej spowodowane tym, że dodana ceramika utrudnia wzajemny kontakt ziaren proszku srebra. Jedynie dodanie 2% wag. ceramiki przy najwyższym (700 [MPa]) ciśnieniu prasowania może okazać się niewystarczające do powstrzymania pęcznienia w trakcie procesu spiekania. Podobne wnioski można wyciągnąć na podstawie rys. 27.

W tab. 21 podano także wartości gęstości względnych spieków Ag-TiB₂.

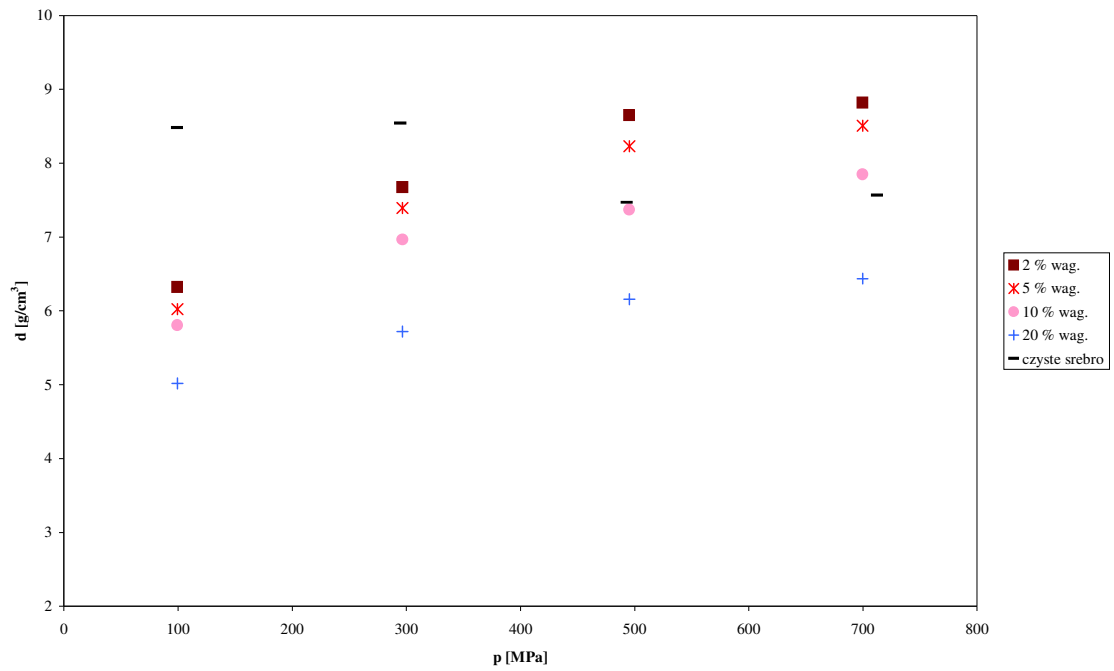
¹⁸ Kompozyty o zawartości ceramiki 30 i 40% wag. były słabej jakości i stąd nie poddano ich spiekaniu.

5. Wyniki badań i ich dyskusja

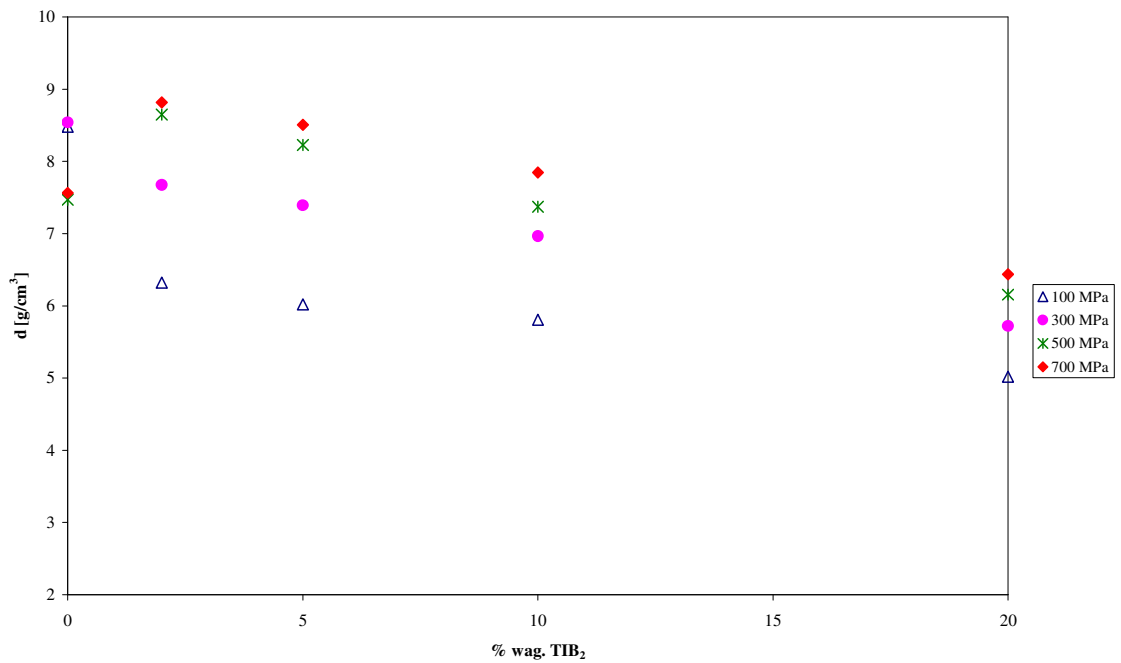
Tabela 21.
Gęstości rzeczywiste i względne spieków kompozytowych Ag-TiB₂

% wagowy TiB ₂	ciśnienie prasowania p [MPa]	początkowa masa próbki m_1 [g]	masa próbki (zaizolowanej lakierem) w powietrzu m_2 [g]	pozorna masa próbki (zaizolowanej lakierem) w wodzie m_3 [g]	temperatura wody T [°C]	gęstość wody d_{wody} [g/cm ³]	gęstość rzeczywista próbki d [g/cm ³]	gęstość względna próbki d_{wzgl} [%]
2	99,4	3,7419	3,7605	3,1706	20,8	0,99806	6,32 ± 0,02	61,9 ± 0,2
2	296,7	3,8260	3,8564	3,3593	20,8	0,99806	7,67 ± 0,03	75,1 ± 0,3
2	495,4	3,8933	3,9243	3,4756	20,8	0,99806	8,65 ± 0,04	84,6 ± 0,4
2	699,7	3,8668	3,9002	3,4631	21,3	0,99795	8,82 ± 0,04	86,3 ± 0,4
5	99,4	3,8632	3,8996	3,2601	20,8	0,99806	6,02 ± 0,02	61,2 ± 0,2
5	296,7	3,8707	3,8997	3,3777	20,8	0,99806	7,39 ± 0,03	75,1 ± 0,3
5	495,4	3,8448	3,8718	3,4060	20,8	0,99806	8,23 ± 0,04	83,6 ± 0,4
5	699,7	3,7734	3,7988	3,3566	20,8	0,99806	8,51 ± 0,04	86,5 ± 0,4
10	99,4	3,9191	3,9599	3,2869	20,8	0,99806	5,81 ± 0,02	62,7 ± 0,2
10	296,7	3,9362	3,9675	3,4041	20,8	0,99806	6,97 ± 0,03	75,2 ± 0,3
10	495,4	3,7988	3,8396	3,3260	22,1	0,99777	7,37 ± 0,03	78,7 ± 0,3
10	699,7	3,8961	3,9256	3,4307	20,8	0,99806	7,85 ± 0,03	84,7 ± 0,3
20	99,4	3,9296	3,9744	3,1938	20,8	0,99806	5,02 ± 0,01	60,5 ± 0,1
20	296,7	3,9039	3,9486	3,2684	20,8	0,99806	5,72 ± 0,02	69,0 ± 0,2
20	495,4	3,9209	3,9626	3,3276	20,8	0,99806	6,16 ± 0,02	74,2 ± 0,2
20	699,7	3,9316	3,9745	3,3657	20,8	0,99806	6,44 ± 0,02	77,6 ± 0,2

5. Wyniki badań i ich dyskusja



Rys. 26 Gęstości rzeczywiste spieków w funkcji ciśnienia prasowania dla kompozytów Ag-TiB₂



Rys. 27 Gęstości rzeczywiste spieków w funkcji zawartości fazy umacniającej dla kompozytów Ag-TiB₂

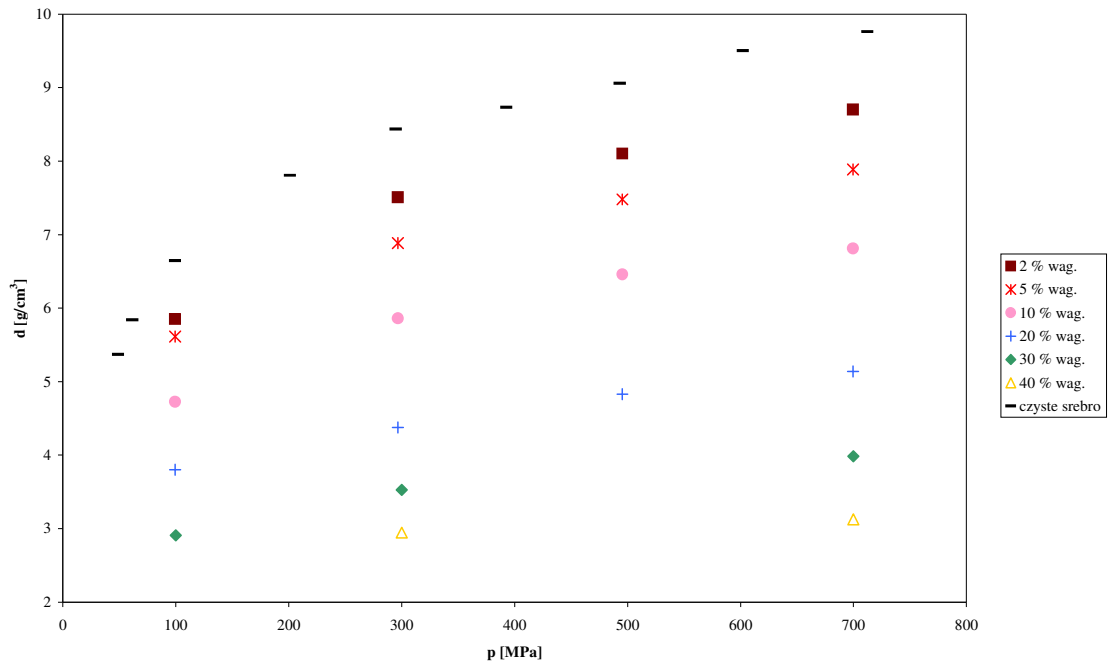
5.3.3 Gęstości kompozytów Ag-SiC po procesach prasowania i spiekania

5.3.3.1 Gęstości rzeczywiste wyprasek Ag-SiC

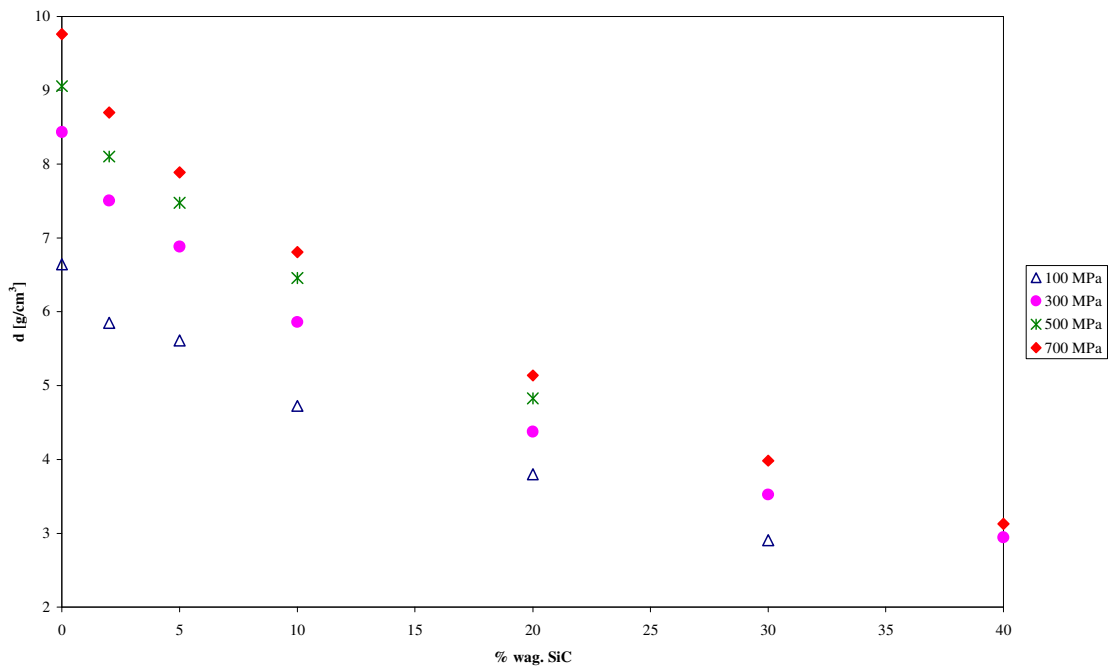
Na rys. 28 przedstawiono wartości gęstości rzeczywistych w funkcji ciśnienia prasowania dla wyprasek kompozytowych Ag-SiC. Porównując ten rysunek z krzywą zagęszczalności mieszanek Ag-TiB₂ (rys. 22) można stwierdzić, że podobnie jak w przypadku wyprasek Ag-TiB₂, gęstości rzeczywiste wyprasek Ag-SiC rosną wraz ze wzrostem ciśnienia prasowania.

Gęstość rzeczywistą wyprasek w funkcji zawartości fazy umacniającej dla kompozytów Ag-SiC przedstawiono na rys. 29. Wraz ze wzrostem zawartości dodatku SiC obserwuje się spadek gęstości rzeczywistych badanych wyprasek. Ponadto wyższe zawartości SiC istotnie utrudniały uzyskanie wyprasek dobrej jakości. Porównując zagęszczalność czystego srebra ze zagęszczalnościami mieszanek o różnej ilości tego dodatku stwierdza się, że wzrost zawartości ceramiki SiC wyraźnie pogarsza warunki prasowania. Widać zatem, że wzrost zawartości ceramiki SiC, podobnie jak poprzednio TiB₂, wyraźnie utrudnia zagęszczanie kompozytów.

5. Wyniki badań i ich dyskusja



Rys. 28 Krzywe zgęszczalności kompozytów Ag-SiC



Rys. 29 Gęstości rzeczywiste wyprasek w funkcji zawartości fazy umacniającej dla kompozytów Ag-SiC

5. Wyniki badań i ich dyskusja

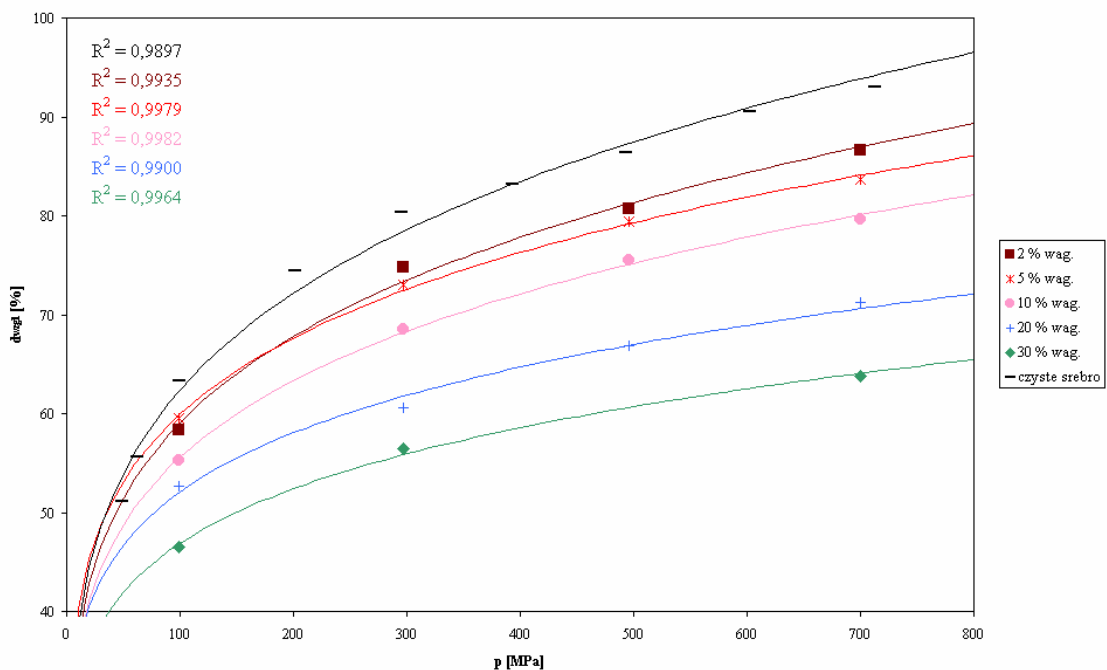
Tabela 22.
Gęstości rzeczywiste i względne wyprasek kompozytowych Ag-SiC

% wagowy SiC	ciśnienie prasowania p [MPa]	początkowa masa próbki m_1 [g]	masa próbki (zaizolowanej lakierem) w powietrzu m_2 [g]	pozorna masa próbki (zaizolowanej lakierem) w wodzie m_3 [g]	temperatura wody T [°C]	gęstość wody d_{wody} [g/cm ³]	gęstość rzeczywista próbki d [g/cm ³]	gęstość względna próbki d_{wzgl} [%]
2	99,4	3,9090	3,9555	3,2894	21,1	0,99800	5,85 ± 0,02	58,3 ± 0,2
2	296,7	3,9271	3,9573	3,4357	21,2	0,99798	7,51 ± 0,03	74,8 ± 0,3
2	495,4	3,9132	3,9481	3,4666	21,1	0,99800	8,10 ± 0,04	80,7 ± 0,4
2	699,7	3,8927	3,9307	3,4846	21,7	0,99786	8,70 ± 0,04	86,7 ± 0,4
5	99,4	3,9099	3,9491	3,2543	21,0	0,99802	5,61 ± 0,02	59,6 ± 0,2
5	296,7	3,9245	3,9574	3,3890	21,0	0,99802	6,88 ± 0,03	73,1 ± 0,3
5	495,4	3,8826	3,9171	3,3995	21,2	0,99798	7,48 ± 0,03	79,4 ± 0,3
5	699,7	3,8600	3,8989	3,4110	21,7	0,99786	7,89 ± 0,04	83,7 ± 0,4
10	99,4	3,8828	3,9743	3,1548	20,3	0,99817	4,72 ± 0,01	55,3 ± 0,1
10	296,7	3,9013	3,9642	3,3005	20,4	0,99815	5,86 ± 0,02	68,5 ± 0,2
10	495,4	3,9180	3,9500	3,3452	21,2	0,99798	6,46 ± 0,02	75,5 ± 0,2
10	699,7	3,8640	3,8969	3,3312	21,2	0,99798	6,81 ± 0,03	79,6 ± 0,4
20	99,4	3,8293	3,9142	2,9089	20,6	0,99811	3,80 ± 0,01	52,6 ± 0,1
20	296,7	3,9068	3,9868	3,0963	20,4	0,99815	4,38 ± 0,01	60,6 ± 0,1
20	495,4	3,9217	3,9887	3,1786	20,6	0,99811	4,83 ± 0,01	66,9 ± 0,1
20	699,7	3,8975	3,9515	3,1951	20,4	0,99815	5,14 ± 0,02	71,2 ± 0,3
30	99,4	3,6855	3,8435	2,5787	20,6	0,99811	2,91 ± 0,01	46,6 ± 0,2
30	296,7	3,8282	3,8762	2,7928	20,5	0,99813	3,52 ± 0,01	56,4 ± 0,2
30	495,4							
30	699,7	3,7995	3,8564	2,9051	20,2	0,99819	3,98 ± 0,01	63,8 ± 0,2
40	99,4							
40	296,7	3,4522	3,5176	2,3484	20,5	0,99813	2,94 ± 0,01	53,5 ± 0,2
40	495,4							
40	699,7	3,8047	3,9257	2,7114	20,7	0,99808	3,12 ± 0,01	56,8 ± 0,2

5.3.3.2 Gęstości względne wyprasek Ag-SiC

Na rys. 30 przedstawiono zależność gęstości względnej wyprasek Ag-SiC od ciśnienia prasowania. Punkty doświadczalne spełniają równanie (13) podane w monografii Rutkowskiego [15]. Należy podkreślić, że współczynniki determinacji są wysokie.

Gęstości względne wyprasek Ag-SiC są niższe (tab. 22) od ich wartości odpowiadających kompozytom Ag-TiB₂ (tab. 19). Na ogół różnice te są tym mniejsze im mniejsza jest zawartość dodatku ceramicznego SiC. Świadczy to o gorszej prasowalności tego układu. Wpływ dodatku ceramicznego na zgęszczalność srebra jest zatem w tym przypadku jeszcze bardziej negatywny. Ponadto różnice gęstości względnych pomiędzy skrajnymi składami dla poszczególnych ciśnień prasowania są w tym przypadku dużo większe niż dla kompozytów Ag-TiB₂, z tym że tak jak dla układów Ag-TiB₂ różnice te wzrastają wraz ze wzrostem zastosowanego ciśnienia prasowania. Prawdopodobnie wypełnianie luk pomiędzy ziarnami SiC (około 4 [μm]) przez ziarna proszku srebra (około 1 [μm]) przebiega dużo trudniej niż w przypadku TiB₂. Powodem tego może być kształt ziaren SiC, który wpływa na wzajemne dopasowanie się ziaren ceramiki i srebra.

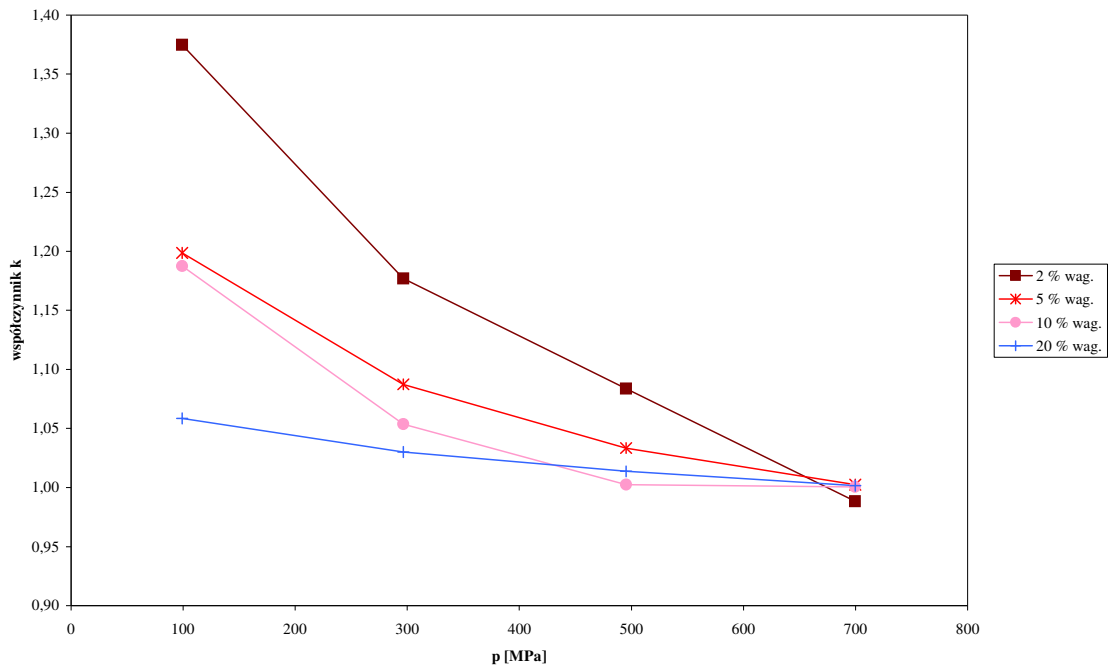


Rys. 30 Gęstości względne wyprasek w funkcji ciśnienia prasowania dla kompozytów Ag-SiC

5.3.3.3 Gęstości rzeczywiste i względne spieków Ag-SiC

W porównaniu do wyprasek Ag-TiB₂, wypraski zawierające SiC makroskopowo były dużo gorszej jakości. Fakt ten przemawiał zatem za koniecznością zastosowania etapu spiekania do produkcji styków Ag-SiC.

Proces spiekania wyprasek kompozytowych Ag-SiC spowodował zauważalną zmianę ich gęstości rzeczywistych (patrz tab. 22 i 23). Zwiększenie gęstości (skurcz) było tym większe im mniejsze było ciśnienie prasowania oraz im niższa była zawartość dodatku ceramicznego. Za miarę zwiększenia gęstości rzeczywistej przyjęto stosunek gęstości spieków do gęstości wyprasek (współczynnik $k = d_{spieków}/d_{wyprasek}$, rys. 31). Wypraski otrzymane przez prasowanie pod ciśnieniem 700 [MPa] praktycznie nie zmieniły swoich gęstości rzeczywistych w czasie procesu spiekania, z wyjątkiem próbki zawierającej 2% wag. SiC, która uległa niewielkiemu spęcznieniu. Także dla próbek prasowanych pod ciśnieniem 500 [MPa] z dodatkiem 10 i 20% wag. SiC nie zaobserwowano wyraźnych zmian gęstości rzeczywistej po spiekaniu.



Rys. 31 Zmiana współczynnika k w funkcji ciśnienia prasowania p

5. Wyniki badań i ich dyskusja

Tabela 23.
Gęstości rzeczywiste i względne spieków kompozytowych Ag-SiC

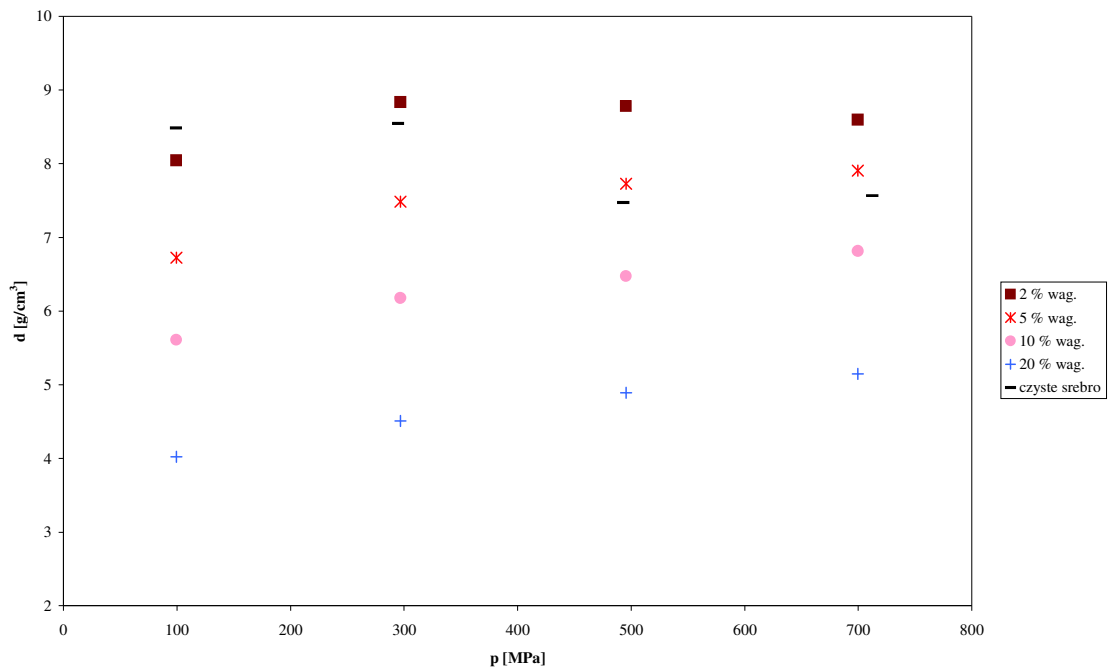
% wagowy SiC	ciśnienie prasowania p [MPa]	początkowa masa próbki m_1 [g]	masa próbki (zaizolowanej lakierem) w powietrzu m_2 [g]	pozorna masa próbki (zaizolowanej lakierem) w wodzie m_3 [g]	temperatura wody T [°C]	gęstość wody d_{wody} [g/cm ³]	gęstość rzeczywista próbki d [g/cm ³]	gęstość względna próbki d_{wzgl} [%]
2	99,4	3,8771	3,9055	3,4249	20,7	0,99808	8,04 ± 0,04	80,2 ± 0,4
2	296,7	3,9239	3,9526	3,5097	20,7	0,99808	8,83 ± 0,04	88,0 ± 0,4
2	495,4	3,8802	3,9094	3,4688	20,7	0,99808	8,78 ± 0,04	87,5 ± 0,4
2	699,7	3,8912	3,9319	3,4806	21,3	0,99795	8,60 ± 0,04	85,7 ± 0,4
5	99,4	3,8931	3,9224	3,3452	20,7	0,99808	6,72 ± 0,03	71,4 ± 0,3
5	296,7	3,9212	3,9519	3,4296	20,7	0,99808	7,49 ± 0,03	79,4 ± 0,3
5	495,4	3,8729	3,9050	3,4054	20,7	0,99808	7,73 ± 0,03	82,0 ± 0,3
5	699,7	3,8587	3,8948	3,4082	21,3	0,99795	7,91 ± 0,04	83,9 ± 0,4
10	99,4	3,8717	3,9087	3,2206	20,7	0,99808	5,61 ± 0,02	65,6 ± 0,2
10	296,7	3,8982	3,9309	3,3016	20,7	0,99808	6,18 ± 0,02	72,2 ± 0,2
10	495,4	3,8282	3,8622	3,2728	22,1	0,99777	6,47 ± 0,02	74,7 ± 0,2
10	699,7	3,8602	3,8897	3,3248	20,8	0,99806	6,81 ± 0,03	79,7 ± 0,4
20	99,4	3,8004	3,8461	2,9037	20,8	0,99806	4,02 ± 0,01	55,7 ± 0,1
20	296,7	3,8983	3,9448	3,0823	20,8	0,99806	4,51 ± 0,01	62,4 ± 0,1
20	495,4	3,9024	3,9500	3,1548	20,8	0,99806	4,89 ± 0,01	67,8 ± 0,1
20	699,7	3,8911	3,9338	3,1798	20,8	0,99806	5,15 ± 0,02	71,3 ± 0,3

Na rys. 32 obrazującym zależność gęstości rzeczywistej spieków Ag-SiC w funkcji ciśnienia prasowania obserwuje się pewne zmiany w porównaniu do krzywej zgęszczalności kompozytu Ag-SiC (rys. 28). Kompozyty zawierające 2% wag. SiC prasowane pod ciśnieniem 500 i 700 [MPa] mają niższe wartości gęstości rzeczywistych, niż próbka o tym samym składzie prasowana pod ciśnieniem 300 [MPa]. Przy czym próbka prasowana pod ciśnieniem 500 [MPa] zwiększyła swą gęstość w porównaniu do stanu po prasowaniu, a próbka prasowana pod ciśnieniem 700 [MPa] uległa niewielkiemu spęcznieniu podczas procesu spiekania (tab. 22 i 23). Wydaje się, że wyjaśnić to można zachowaniem wyprasek z czystego srebra w czasie spiekania. Właśnie próbki prasowane pod ciśnieniem 500 i 700 [MPa] wyraźnie uległy spęcznieniu – zmniejszyły się ich gęstości rzeczywiste. Najwyraźniej dodatek 2% wag. SiC w przypadku zastosowania wysokich ciśnień prasowania może nie być wystarczający, aby powstrzymać proces pęcznienia wyprasek kompozytowych na osnowie srebra podczas ich spiekania. Proces pęcznienia srebrowej osnowy dla pozostałych kompozytów zawierających różne ilości dodatku i prasowanych pod różnymi ciśnieniami został jednak wyraźnie powstrzymany przez zastosowanie dodatku ceramicznego SiC (skurcz materiału).

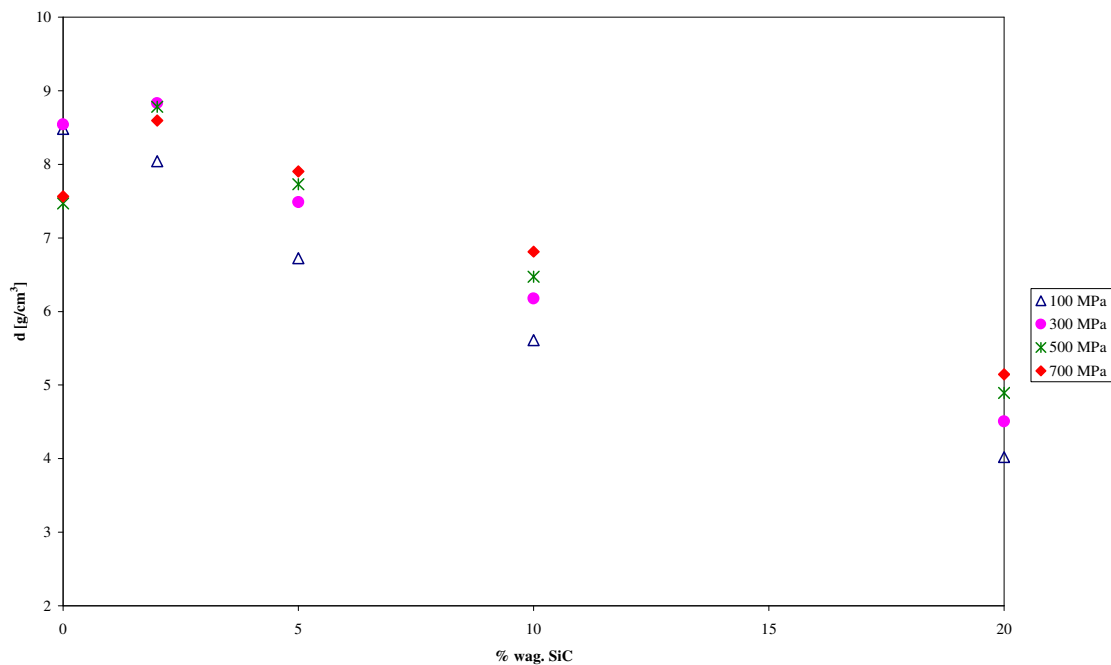
Przedstawiony na rys. 33 wykres zależności gęstości rzeczywistych spieków w funkcji zawartości fazy umacniającej dla kompozytu Ag-SiC prowadzi do sformułowania podobnych wniosków.

W tab. 23 podane zostały wartości gęstości względnych spieków kompozytowych Ag-SiC.

5. Wyniki badań i ich dyskusja



Rys. 32 Gęstości rzeczywiste spieków w funkcji ciśnienia prasowania dla kompozytów Ag-SiC



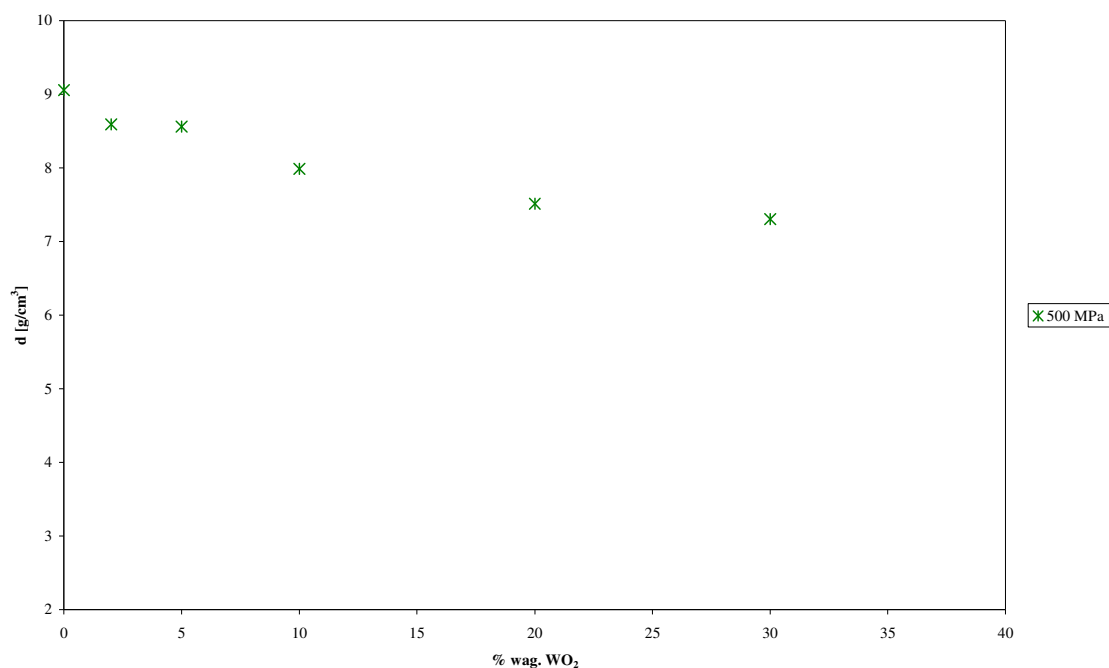
Rys. 33 Gęstości rzeczywiste spieków w funkcji zawartości fazy umacniającej dla kompozytów Ag-SiC

5.3.4 Gęstości kompozytów Ag-WO₂ po procesach prasowania i spiekania

5.3.4.1 Gęstości rzeczywiste i względne wyprasek Ag-WO₂

Wykonano próby prasowania mieszanek Ag-WO₂ o różnych zawartościach dodatku (2 – 30% wag.), ale tylko pod jednym, wybranym ciśnieniem prasowania równym 500 [MPa]. Uzyskane wyniki zamieszczono w tab. 24. Na rys. 34 przedstawiono gęstości rzeczywiste wyprasek w funkcji zawartości fazy umacniającej. Przebieg zależności jest analogiczny jak dla kompozytów Ag-TiB₂ (rys. 23) i Ag-SiC (rys. 29) prasowanych pod tym samym ciśnieniem. Gęstości rzeczywiste wyprasek maleją bowiem wraz ze wzrostem zawartości WO₂. Nasuwa się więc wniosek, że również dodatek WO₂ nie wpływa korzystnie na zgęszczalność kompozytów na osnowie srebra.

Kompozyty Ag-WO₂ zawierające od 2 do 20% wag. dodatku posiadają gęstości względne nieco niższe od odpowiednich wartości dla układu Ag-TiB₂ i minimalnie wyższe niż dla kompozytu Ag-SiC. Natomiast w przypadku kompozytu o zawartości 30% wag. WO₂ obserwuje się wyższą wartość gęstości względnej niż dla układu Ag-TiB₂ o takim samym składzie.



Rys. 34 Gęstości rzeczywiste wyprasek w funkcji zawartości fazy umacniającej dla kompozytów Ag-WO₂

5. Wyniki badań i ich dyskusja

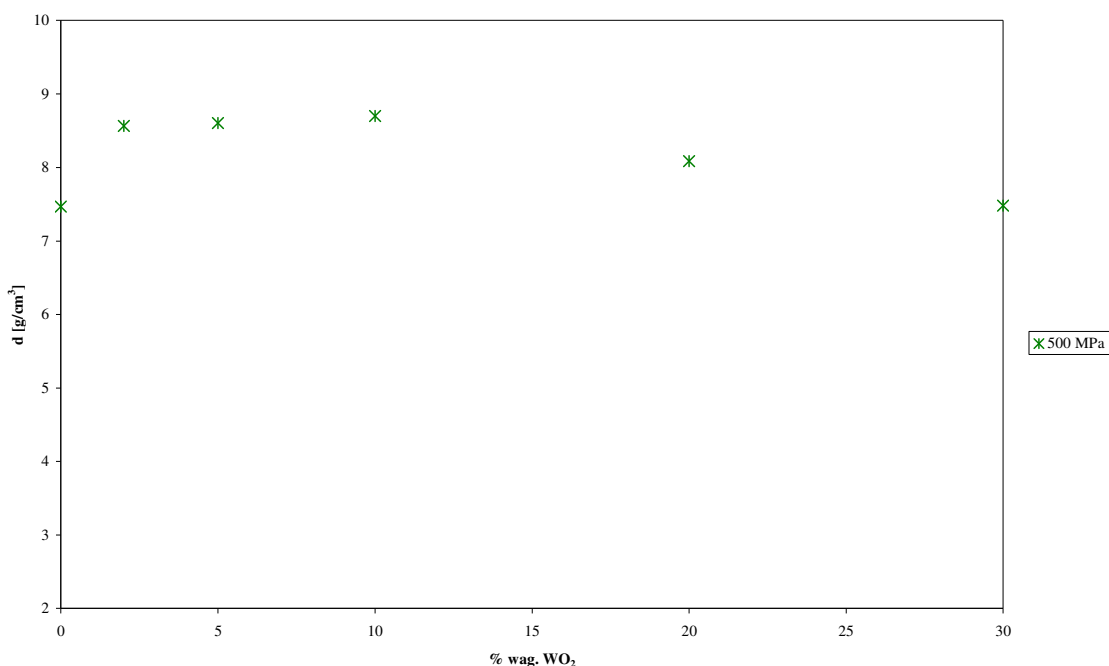
Tabela 24.
Gęstości rzeczywiste i względne wyprasek kompozytowych Ag-WO₂

% wagowy WO ₂	ciśnienie prasowania p [MPa]	początkowa masa próbki m_1 [g]	masa próbki (zaizolowanej lakierem) w powietrzu m_2 [g]	pozorna masa próbki (zaizolowanej lakierem) w wodzie m_3 [g]	temperatura wody T [°C]	gęstość wody d_{wody} [g/cm ³]	gęstość rzeczywista próbki d [g/cm ³]	gęstość względna próbki d_{wzgl} [%]
2	495,4	3,9297	3,9629	3,5068	21,2	0,99798	8,59 ± 0,04	81,8 ± 0,4
5	495,4	3,8966	3,9272	3,4735	21,2	0,99798	8,56 ± 0,04	81,5 ± 0,4
10	495,4	3,9428	3,9964	3,5043	20,7	0,99808	7,99 ± 0,04	75,9 ± 0,4
20	495,4	3,9330	3,9937	3,4717	20,8	0,99806	7,51 ± 0,03	71,2 ± 0,3
30	495,4	3,9315	3,9871	3,4505	21,6	0,99789	7,30 ± 0,03	69,0 ± 0,3

5.3.4.2 Gęstości rzeczywiste i względne spieków Ag-WO₂

Rys. 35 obrazuje zależność gęstości rzeczywistych spieków od zawartości fazy umacniającej. Wartości gęstości przedstawiono w tab. 25. W przypadku kompozytów zawierających małe ilości ceramiki (2 i 5% wag.) wartości gęstości rzeczywistych praktycznie nie uległy zmianie w porównaniu ze stanem po prasowaniu (tab. 24). Należy zaznaczyć, że dla ciśnienia prasowania 500 [MPa] próbka wykonana z czystego srebra uległa spęcznieniu podczas procesu spiekania. Dodatek WO₂ powstrzymał więc ten proces. Dla wyższych zawartości ceramiki (od 10 do 30% wag.) obserwuje się wzrost gęstości rzeczywistych spieków (tab. 24 i 25), przy czym skurcz jest tym większy im mniejsza jest zawartość WO₂. W przypadku spiekanych kompozytów Ag-SiC zaobserwowano podobną zależność wzrostu gęstości ze spadkiem zawartości dodatku ceramicznego, z tym że próbki sprasowane pod ciśnieniem równym 500 [MPa] zawierające 10 i 20% wag. SiC nie zmieniły swojej gęstości rzeczywistej po procesie spiekania (tab. 22 i 23). Świadczy to o korzystniejszym wpływie dodatku WO₂ na proces spiekania kompozytów na osnowie srebra zawierających większe ilości ceramiki i prasowanych pod ciśnieniem 500 [MPa].

Wartości gęstości względnych spieków Ag-WO₂ podano w tab. 25.



Rys. 35 Gęstości rzeczywiste spieków w funkcji zawartości fazy umacniającej dla kompozytów Ag-WO₂

5. Wyniki badań i ich dyskusja

Tabela 25.
Gęstości rzeczywiste i względne spieków kompozytowych Ag-WO₂

% wagowy WO ₂	ciśnienie prasowania p [MPa]	początkowa masa próbki m_1 [g]	masa próbki (zaizolowanej lakierem) w powietrzu m_2 [g]	pozorna masa próbki (zaizolowanej lakierem) w wodzie m_3 [g]	temperatura wody T [°C]	gęstość wody d_{wody} [g/cm ³]	gęstość rzeczywista próbki d [g/cm ³]	gęstość względna próbki d_{wzgl} [%]
2	495,4	3,8846	3,9095	3,4573	20,9	0,99804	8,56 ± 0,04	81,6 ± 0,4
5	495,4	3,8835	3,9086	3,4587	20,9	0,99804	8,61 ± 0,04	81,9 ± 0,4
10	495,4	3,8664	3,8959	3,4530	22,2	0,99775	8,70 ± 0,04	82,3 ± 0,4
20	495,4	3,9251	3,9488	3,4648	20,9	0,99804	8,09 ± 0,04	76,6 ± 0,4
30	495,4	3,9208	3,9510	3,4285	20,9	0,99804	7,48 ± 0,03	70,7 ± 0,3

5.4 Twardość Brinella spieków kompozytowych

Badanie twardości wyprasek i spieków może być obarczone dużym błędem ze względu na ich porowatość. Dotyczy to szczególnie metod, przy których stosuje się jako wgłębniki ostrza diamentowe w kształcie ostrosłupa, które po natrafieniu na por mogą się łatwo wgłębiać, dając błędne odczyty twardości. Dlatego też twardość spieków najlepiej mierzyć na aparaturze stosującej wgłębniki kulkowe, i to szczególnie o dość dużej średnicy, np. Brinella. Odczyt z wgłębienia takiej kulki (np. 2,5 [mm]) pod obciążeniem pozwala na uzyskanie „uśrednionych” wyników zawierających dane odnoszące się do porowatego spieku, ale uwzględniające zwiększoną, wskutek porowatości, plastyczność spieku czy wypraski. Powtarzalność wyników jest mniejsza, niż przy materiałach litych. Ich rozrzut wynosi 10-15% [15].

Badania twardości metodą Brinella przeprowadzono dla wyprasek i spieków Ag oraz dla spieków kompozytowych srebro-ceramika.

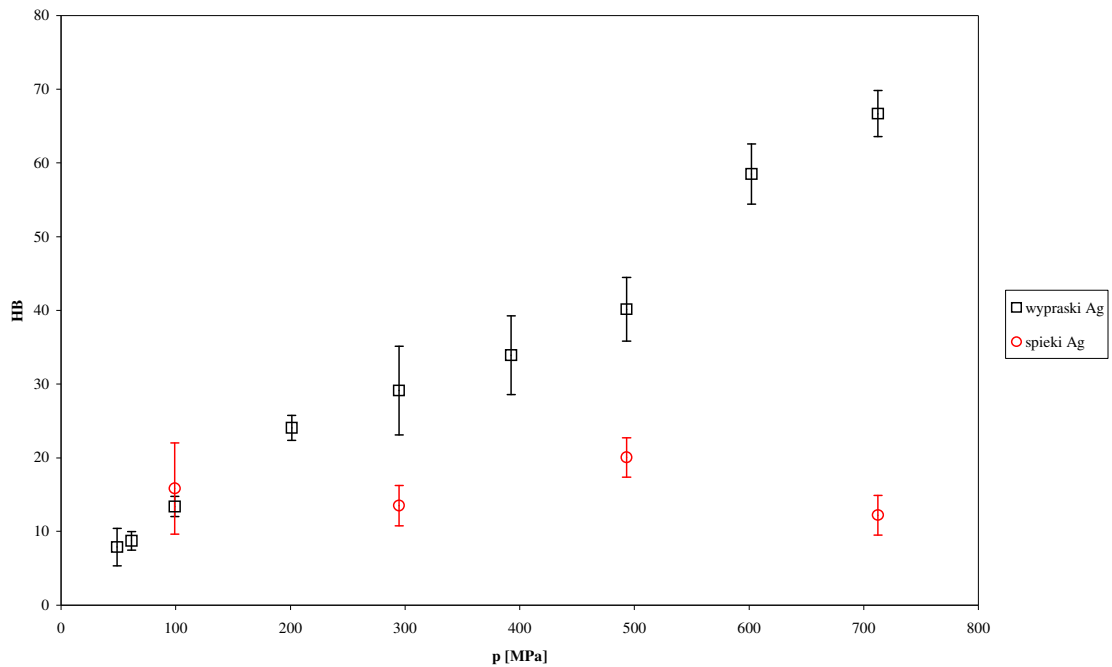
5.4.1 Twardość wyprasek i spieków Ag

W przypadku wyprasek z czystego srebra twardość mierzono przed i po procesie spiekania ze względu na to, że podczas spiekania srebro ulega rekrytalizacji. Otrzymane wyniki twardości Brinella zaprezentowano w tab. 26. Na rys. 36 przedstawiono twardości wyprasek i spieków Ag w funkcji ciśnienia prasowania. Jak wiadomo, twardość wyrobów proszkowych prasowanych zależy od ich gęstości. Zrozumiałe jest zatem, że twardość wyprasek wzrasta wraz ze wzrostem ciśnienia prasowania, a tym samym ze wzrostem gęstości. Zależność $HB = f(p)$ dla wyprasek jest więc podobna do zaprezentowanej krzywej zgęszczalności proszku srebra (rys. 19).

Twardość wyprasek Ag prasowanych pod ciśnieniami 300, 500 i 700 [MPa] uległa obniżeniu po procesie spiekania. Różnice w twardościach pomiędzy wypraskami a spiekami są tym większe, im wyższe było zastosowane ciśnienie prasowania.

Tabela 26.
Twardość Brinella wyprasek i spieków Ag

Nr	ciśnienie prasowania p [MPa]	HB wyprasek	HB spieków
1	48,9	9 ± 1	
2	61,5	8 ± 3	
3	99,2	13 ± 1	16 ± 6
4	201,1	24 ± 2	
5	294,7	29 ± 6	14 ± 3
6	392,5	34 ± 5	
7	493,1	40 ± 4	20 ± 3
8	602,0	58 ± 4	
9	712,4	67 ± 3	12 ± 3



Rys. 36 Twardość Brinella wyprasek i spieków Ag w funkcji ciśnienia prasowania

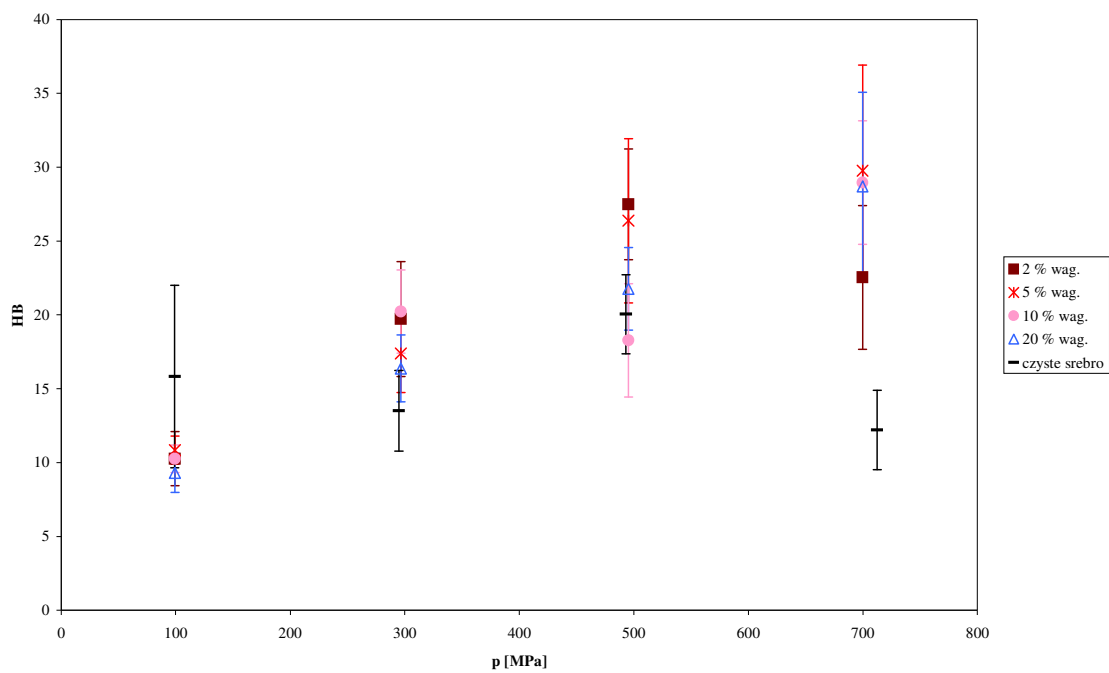
5.4.2 Twardość kompozytów Ag-TiB₂ [94]

Otrzymane wartości twardości Brinella spieków kompozytowych Ag-TiB₂ zebrano porównawczo w tab. 27. Na rys. 37 przedstawiono twardość kompozytów Ag-TiB₂ w funkcji ciśnienia prasowania. Obserwuje się wzrost HB wraz ze wzrostem ciśnienia prasowania, ponieważ twardość wzrasta ze wzrostem gęstości materiału prasowanego (porównaj tab. 21). Na rys. 38 zaprezentowano zależność twardości Brinella spieków od zawartości ceramicznej fazy umacniającej TiB₂. Porównując zobrazowane na tym wykresie dane pomiarowe (zebrane w tab. 27) z zawartymi w tab. 21 wartościami gęstości względnych spieków dla różnych zawartości ceramiki dostrzec można pewną analogię. Drobne nieścisłości wynikają najprawdopodobniej z niedoskonałości metody pomiarowej określania twardości i co za tym idzie obarczenia wyników dość dużym błędem.

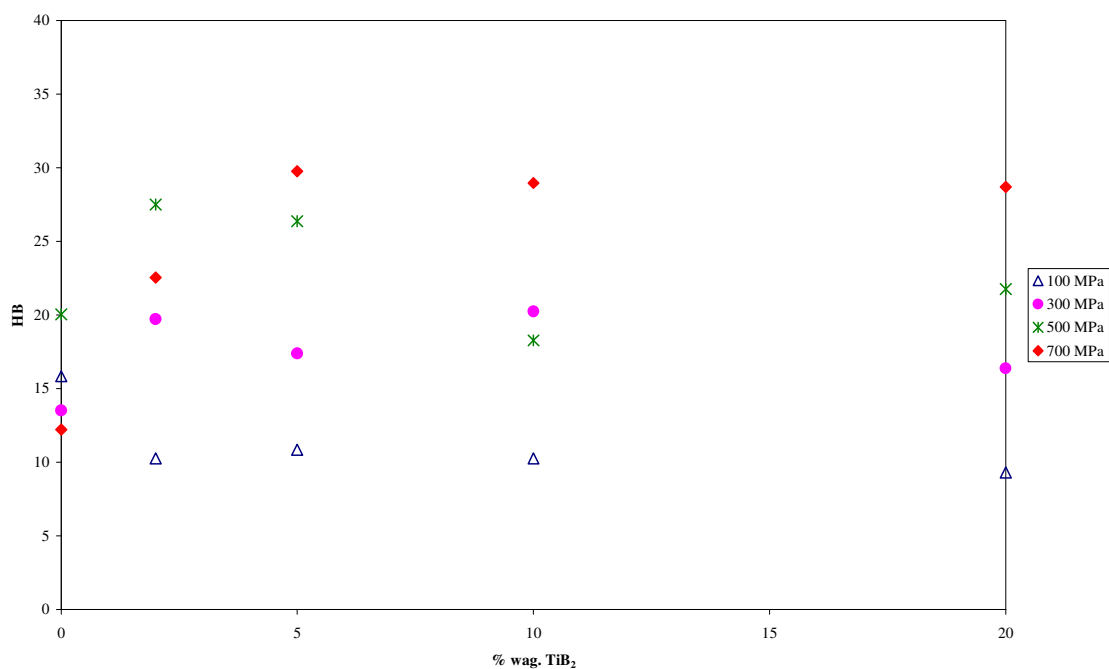
Tabela 27.
Twardość Brinella spieków Ag-TiB₂

Nr	% wagowy TiB ₂	ciśnienie prasowania p [MPa]	HB
1	2	99,4	10 ± 2
2	2	296,7	20 ± 4
3	2	495,4	27 ± 4
4	2	699,7	23 ± 5
5	5	99,4	11 ± 1
6	5	296,7	17 ± 3
7	5	495,4	26 ± 6
8	5	699,7	30 ± 7
9	10	99,4	10 ± 1
10	10	296,7	20 ± 3
11	10	495,4	18 ± 4
12	10	699,7	29 ± 4
13	20	99,4	9 ± 1
14	20	296,7	16 ± 2
15	20	495,4	22 ± 3
16	20	699,7	29 ± 6

5. Wyniki badań i ich dyskusja



Rys. 37 Twardość Brinella spieków Ag-TiB₂ w funkcji ciśnienia prasowania



Rys. 38 Twardość Brinella spieków Ag-TiB₂ w funkcji zawartości fazy umacniającej

5.4.3 Twardość kompozytów Ag-SiC

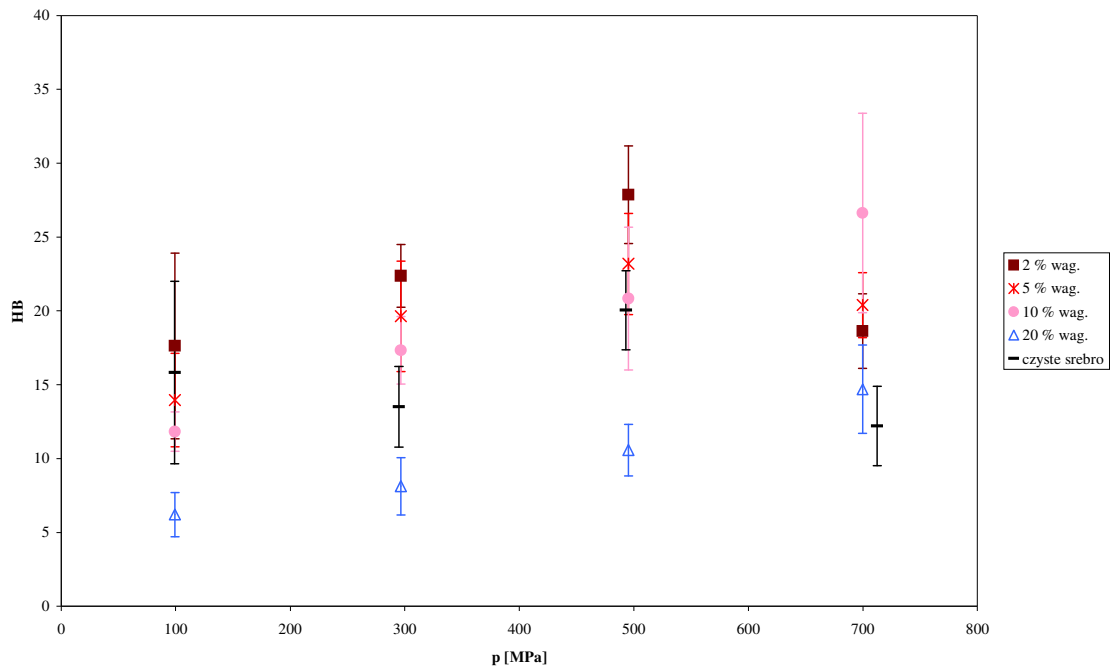
W tab. 28 zaprezentowano wartości twardości Brinella spieków kompozytowych Ag-SiC. Wartości te przedstawiono na rys. 39 w funkcji ciśnienia prasowania. Obserwuje się wzrost twardości wraz ze wzrostem ciśnienia prasowania, tak jak miało to miejsce w przypadku gęstości (porównaj tab. 23). Natomiast na rys. 40 pokazano zależność twardości Brinella spieków Ag-SiC od zawartości ceramiki w kompozycie. Także tutaj, podobnie jak w przypadku gęstości względnych (tab. 23), wartości twardości zmniejszają się wraz ze zwiększaniem udziału ceramiki w materiale.

Dla niższych zawartości ceramiki i mniejszych ciśnień prasowania twardość kompozytów Ag-SiC jest większa niż Ag-TiB₂. Natomiast spieki z borkiem tytanu są twardsze od kompozytów z węglikiem krzemu w przypadku wyższych zawartości ceramiki i większych ciśnień prasowania. Analogiczną prawidłowość zaobserwowano w przypadku gęstości spieków.

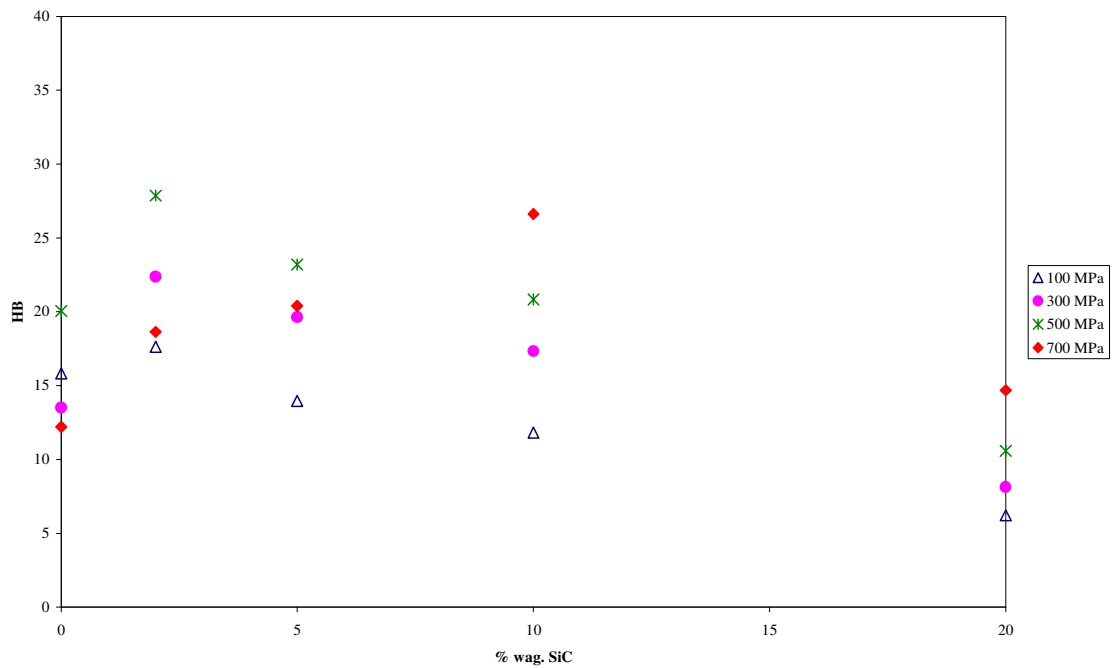
Tabela 28.
Twardość Brinella spieków Ag-SiC

Nr	% wagowy SiC	ciśnienie prasowania p [MPa]	HB
1	2	99,4	18 ± 6
2	2	296,7	22 ± 2
3	2	495,4	28 ± 3
4	2	699,7	19 ± 3
5	5	99,4	14 ± 3
6	5	296,7	20 ± 4
7	5	495,4	23 ± 3
8	5	699,7	20 ± 2
9	10	99,4	12 ± 1
10	10	296,7	17 ± 2
11	10	495,4	21 ± 5
12	10	699,7	27 ± 7
13	20	99,4	6 ± 2
14	20	296,7	8 ± 2
15	20	495,4	11 ± 2
16	20	699,7	15 ± 3

5. Wyniki badań i ich dyskusja



Rys. 39 Twardość Brinella spieków Ag-SiC w funkcji ciśnienia prasowania



Rys. 40 Twardość Brinella spieków Ag-SiC w funkcji zawartości fazy umacniającej

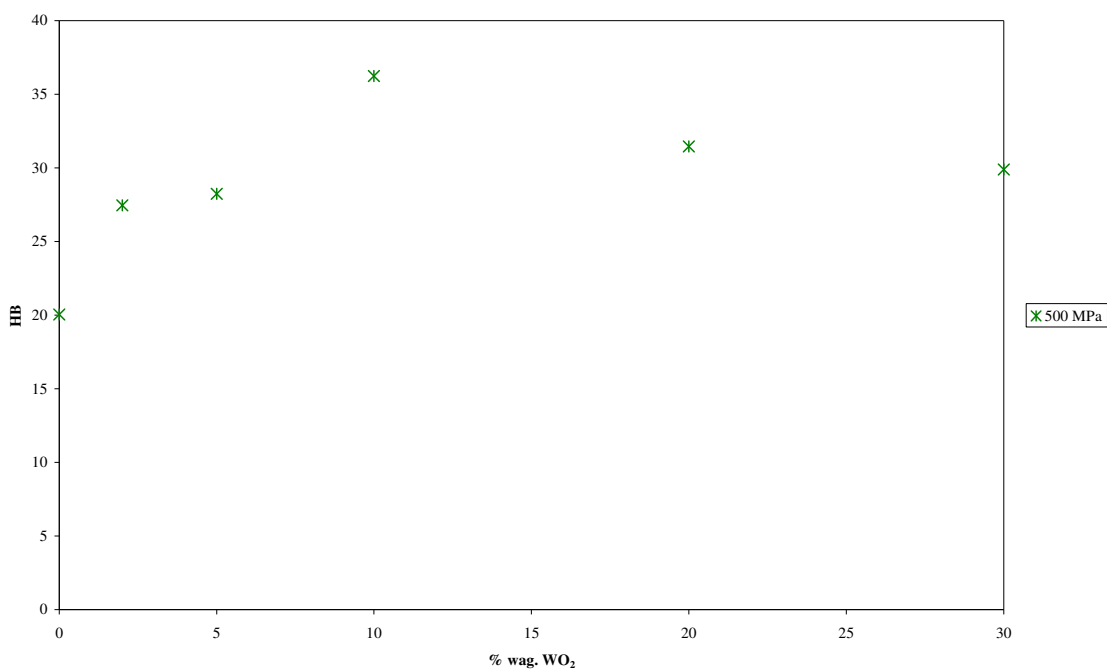
5.4.4 Twardość kompozytów Ag-WO₂

Na rys. 41 pokazano twardość Brinella spieków Ag-WO₂ w funkcji zawartości fazy umacniającej. Otrzymane wartości twardości tych spieków (tab. 29) w podobny sposób zależą od ilości ceramiki, jak miało to miejsce w przypadku gęstości względnych (porównaj tab. 25).

Porównując kompozyty prasowane pod ciśnieniem 500 [MPa] i umacniane różnymi rodzajami ceramiki, zauważa się, że spieki Ag-WO₂ są najtwardsze w przypadku wszystkich zawartości fazy umacniającej. Wyjątek stanowi najniższa zawartość 2%, dla której twardość kompozytów Ag-WO₂ jest porównywalna do twardości Ag-TiB₂ oraz Ag-SiC.

Tabela 29.
Twardość Brinella spieków Ag-WO₂

Nr	% wagowy WO ₂	ciśnienie prasowania p [MPa]	HB
1	2	495,4	27 ± 5
2	5	495,4	28 ± 4
3	10	495,4	36 ± 2
4	20	495,4	31 ± 2
5	30	495,4	30 ± 4



Rys. 41 Twardość Brinella spieków Ag-WO₂ w funkcji zawartości fazy umacniającej

5.5 Przewodnictwo właściwe spieków

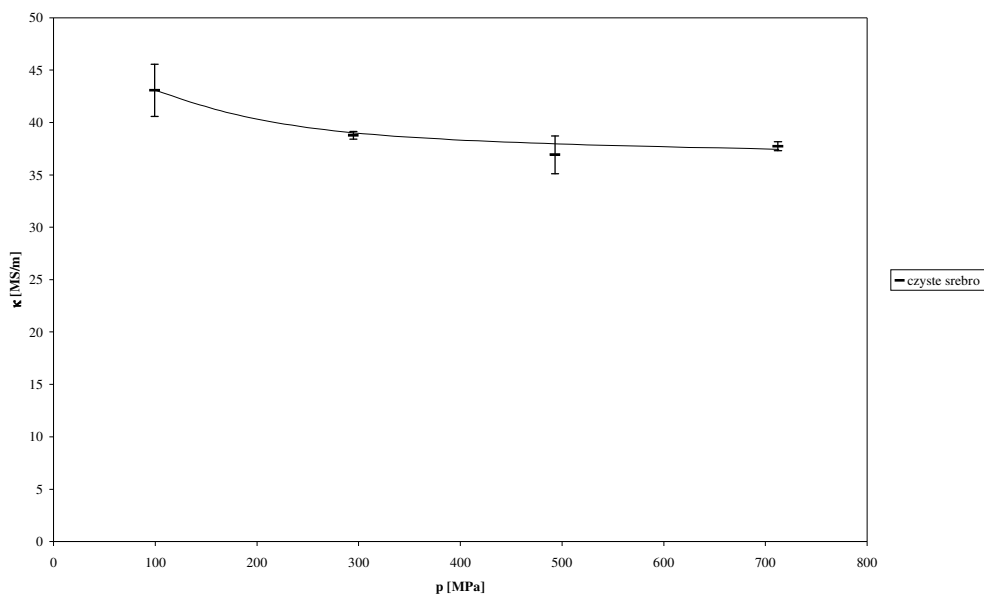
Pomiary przewodnictwa właściwego dotyczyły spieków Ag oraz spieków kompozytowych srebro-ceramika.

5.5.1 Przewodnictwo właściwe spieków Ag

W tab. 30 podano przewodnictwa właściwe spieków srebrowych zmierzone z obu stron każdej próbki, wartości średnie oraz odchylenia standardowe. Na rys. 42 przedstawiono zależność przewodnictwa właściwego od zastosowanego ciśnienia prasowania. Zaobserwowano zmniejszanie się przewodnictwa właściwego spieków srebrowych wraz ze wzrostem ciśnienia prasowania. Wydaje się to zrozumiałe, ponieważ podczas procesu spiekania następuje tym większe pęcznienie próbek im wyższe było zastosowane ciśnienie.

Tabela 30.
Wartości przewodnictwa właściwego spieków srebrowych

ciśnienie prasowania p [MPa]	przewodnictwo właściwe z I strony próbki κ [MS/m]	przewodnictwo właściwe z II strony próbki κ [MS/m]	średnie przewodnictwo właściwe próbki κ [MS/m]
99,2	45,55	40,57	$43,06 \pm 2,49$
294,7	39,15	38,40	$38,78 \pm 0,38$
493,1	38,72	35,11	$36,92 \pm 1,81$
712,4	38,15	37,30	$37,73 \pm 0,43$



Rys. 42 Przewodnictwo właściwe spieków srebrowych w funkcji ciśnienia prasowania

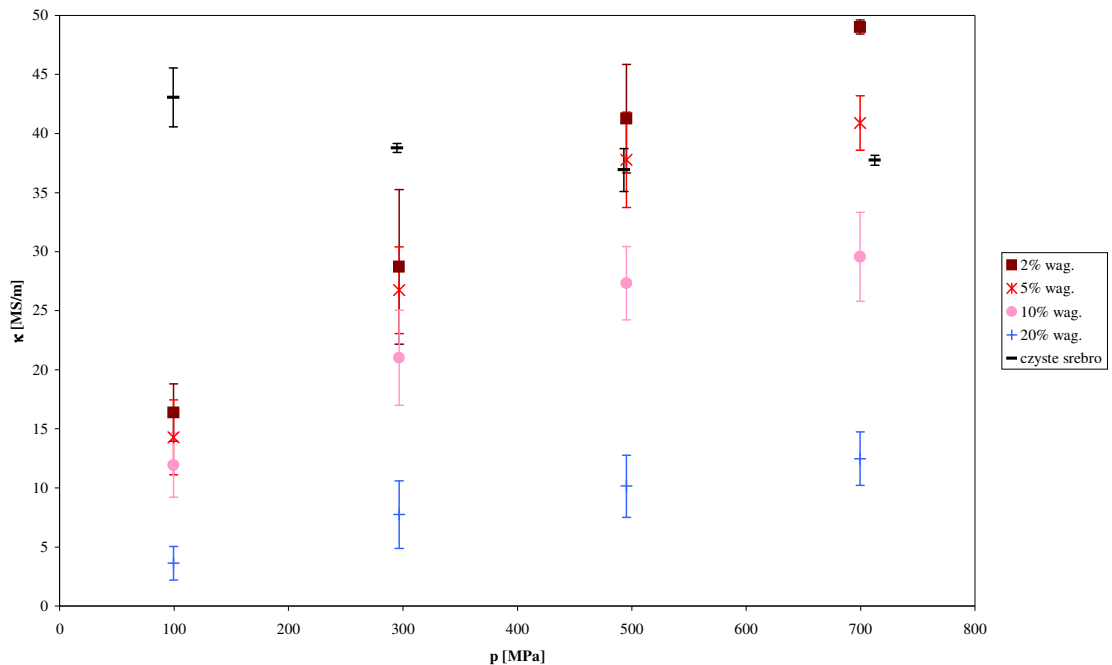
5.5.2 Przewodnictwo właściwe kompozytów Ag-TiB₂

Wartości przewodnictw właściwych spieków Ag-TiB₂ zostały zamieszczone w tab. 31. Na wykresie przewodnictwa właściwego w funkcji ciśnienia prasowania (rys. 43) wyraźnie widać, że wartości przewodnictw rosną wraz ze wzrostem zastosowanego ciśnienia. Przebieg zależności jest bardzo podobny do wykresu gęstości rzeczywistych spieków w funkcji ciśnienia prasowania (rys. 26). I tak też najprawdopodobniej należy tłumaczyć otrzymane wartości przewodnictw. Otóż tym lepiej dany kompozyt przewodzi prąd elektryczny, im jego gęstość rzeczywista jest większa. Wyższa gęstość oznacza bowiem materiał bardziej zwarty i mniej porowaty, co w sposób oczywisty wpływa korzystnie na przewodzenie prądu elektrycznego. Dla kompozytów prasowanych pod ciśnieniami 500 i 700 [MPa] i zawierających 2 i 5% wag. TiB₂ zaobserwowano bardzo ciekawe zjawisko. Posiadają one bowiem przewodnictwa właściwe wyższe od wartości przewodnictwa dla próbek wykonanych z czystego srebra prasowanych pod tymi ciśnieniami. Najprawdopodobniej dzieje się tak dlatego, że próbki srebrne uległy wyraźnemu spęcznieniu podczas procesu spiekania i zmniejszyły wartości swoich gęstości rzeczywistych. Dodatek ceramiki TiB₂ zapobiega bowiem pęcznieniu wyprasek, wykonanych z kompozytu na osnowie srebra, w trakcie procesu spiekania. Należy zaznaczyć, że próbka kompozytu Ag-TiB₂ sprasowana pod ciśnieniem 700 [MPa] o zawartości 2% wag. ceramiki także uległa spęcznieniu w czasie procesu spiekania. Spadek gęstości był jednak na tyle mały, w porównaniu z czystym srebrem, że pomimo tego obserwuje się wyraźnie większe przewodnictwo właściwe tej próbki od przewodnictwa srebra sprasowanego pod ciśnieniem 700 [MPa].

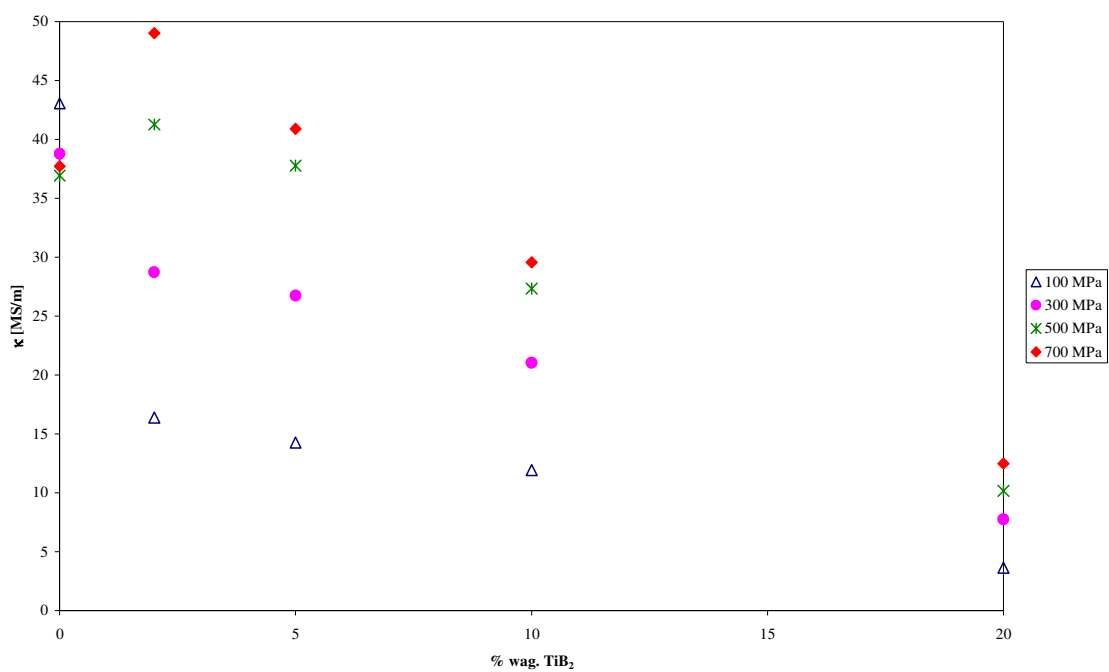
Na rys. 44 przedstawiono z kolei zależność przewodnictwa właściwego od zawartości fazy umacniającej. Należy nadmienić, że TiB₂ jest jednym z najlepszych przewodników spośród ceramiki supertwardej (patrz podpunkt 2.2.1). Jak się można było tego spodziewać wartości przewodnictwa maleją wraz ze wzrostem ilości dodatku ceramicznego TiB₂, tak jak to miało miejsce w przypadku gęstości rzeczywistych.

Tabela 31.
Wartości przewodnictwa właściwego kompozytów Ag-TiB₂

% wagowy TiB ₂	ciśnienie prasowania p [MPa]	przewodnictwo właściwe z I strony próbki κ [MS/m]	przewodnictwo właściwe z II strony próbki κ [MS/m]	średnie przewodnictwo właściwe próbki κ [MS/m]
2	99,4	18,80	13,96	16,38 ± 2,42
2	296,7	35,26	22,17	28,72 ± 6,54
2	495,4	45,86	36,67	41,27 ± 4,60
2	699,7	49,60	48,42	49,01 ± 0,59
5	99,4	17,45	11,11	14,28 ± 3,17
5	296,7	30,40	23,07	26,74 ± 3,67
5	495,4	41,81	33,73	37,77 ± 4,04
5	699,7	43,18	38,60	40,89 ± 2,29
10	99,4	14,64	9,21	11,93 ± 2,72
10	296,7	25,05	16,99	21,02 ± 4,03
10	495,4	30,44	24,22	27,33 ± 3,11
10	699,7	33,33	25,80	29,57 ± 3,77
20	99,4	5,05	2,20	3,63 ± 1,43
20	296,7	10,60	4,89	7,75 ± 2,86
20	495,4	12,78	7,51	10,15 ± 2,64
20	699,7	14,73	10,22	12,48 ± 2,25



Rys. 43 Przewodnictwo właściwe kompozytów Ag-TiB₂ w funkcji ciśnienia prasowania



Rys. 44 Przewodnictwo właściwe kompozytów Ag-TiB₂ w funkcji zawartości fazy umacniającej

5.5.3 Przewodnictwo właściwe kompozytów Ag-SiC

W tab. 32 podano przewodnictwa właściwe kompozytów Ag-SiC. Porównując te wartości z przewodnictwami odpowiadającymi spiekom Ag-TiB₂ (tab. 31) można zauważyć pewne prawidłowości. Dla dodatku ceramicznego 2% wag. kompozyty Ag-SiC posiadają dużo większe wartości przewodnictwa, jeżeli sprasowano je pod niskimi ciśnieniami (100 i 300 [MPa]), niż kompozyty Ag-TiB₂. Dla ciśnienia 500 [MPa] również przewodnictwo jest wyższe, jeżeli dodatkiem ceramicznym jest TiB₂. W przypadku zawartości 5% wag. SiC obserwuje się wyższe wartości przewodnictwa już tylko dla ciśnień 100 i 300 [MPa], a dla 10% wag. jedynie dla 100 [MPa]. Zatem przy mniejszych zawartościach ceramiki w przypadku niższych ciśnień prasowania kompozyty na osnowie srebra zawierające SiC są lepszymi przewodnikami prądu elektrycznego od spieków z TiB₂ jako fazą umacniającą.

Tabela 32.
Wartości przewodnictwa właściwego kompozytów Ag-SiC

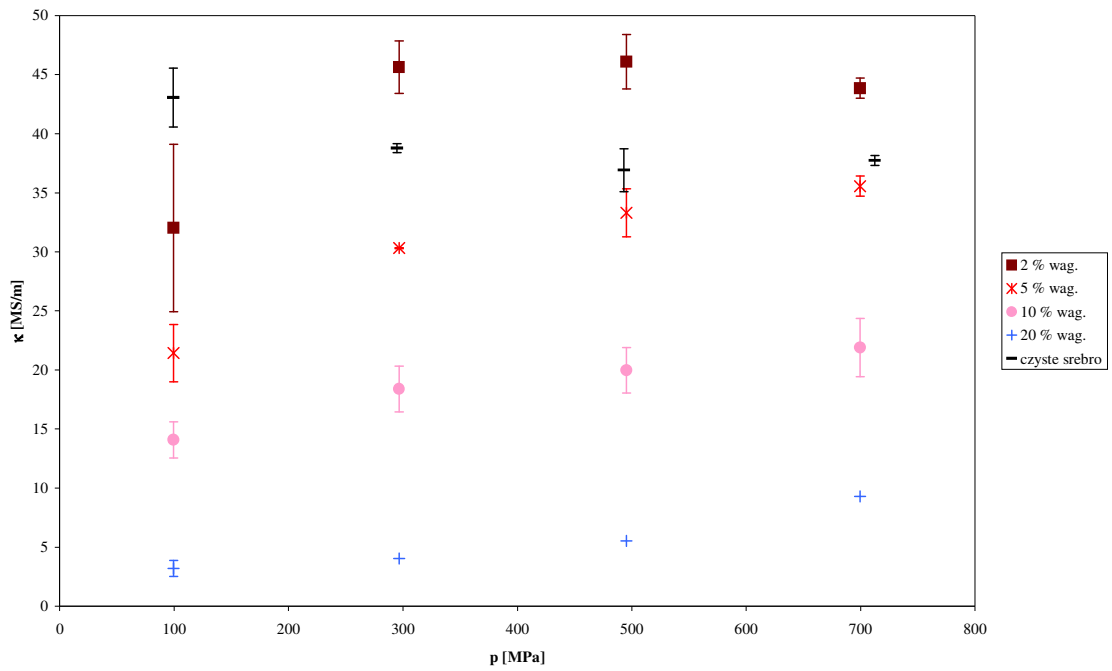
% wagowy SiC	ciśnienie prasowania p [MPa]	przewodnictwo właściwe z I strony próbki κ [MS/m]	przewodnictwo właściwe z II strony próbki κ [MS/m]	średnie przewodnictwo właściwe próbki κ [MS/m]
2	99,4	39,10	24,94	32,02 ± 7,08
2	296,7	47,85	43,42	45,64 ± 2,21
2	495,4	48,40	43,79	46,10 ± 2,30
2	699,7	44,72	42,99	43,86 ± 0,86
5	99,4	23,84	19,00	21,42 ± 2,42
5	296,7	30,36	30,27	30,32 ± 0,05
5	495,4	35,32	31,28	33,30 ± 2,02
5	699,7	36,42	34,72	35,57 ± 0,85
10	99,4	15,61	12,56	14,09 ± 1,52
10	296,7	20,33	16,46	18,40 ± 1,93
10	495,4	21,88	18,06	19,97 ± 1,91
10	699,7	24,37	19,42	21,90 ± 2,47
20	99,4	3,87	2,52	3,20 ± 0,68
20	296,7	4,03	4,03	4,03 ± 0,00
20	495,4	5,53	5,53	5,53 ± 0,00
20	699,7	9,30	9,30	9,30 ± 0,00

Zastanawiającym jest fakt, że pomimo iż węglík krzemu posiada o wiele wyższą oporność elektryczną (10^5 [$\mu\Omega \cdot \text{cm}$]) od borku tytanu (9 [$\mu\Omega \cdot \text{cm}$]), 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 srebrowej 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 srebrowej osnowy podczas procesu spiekania.

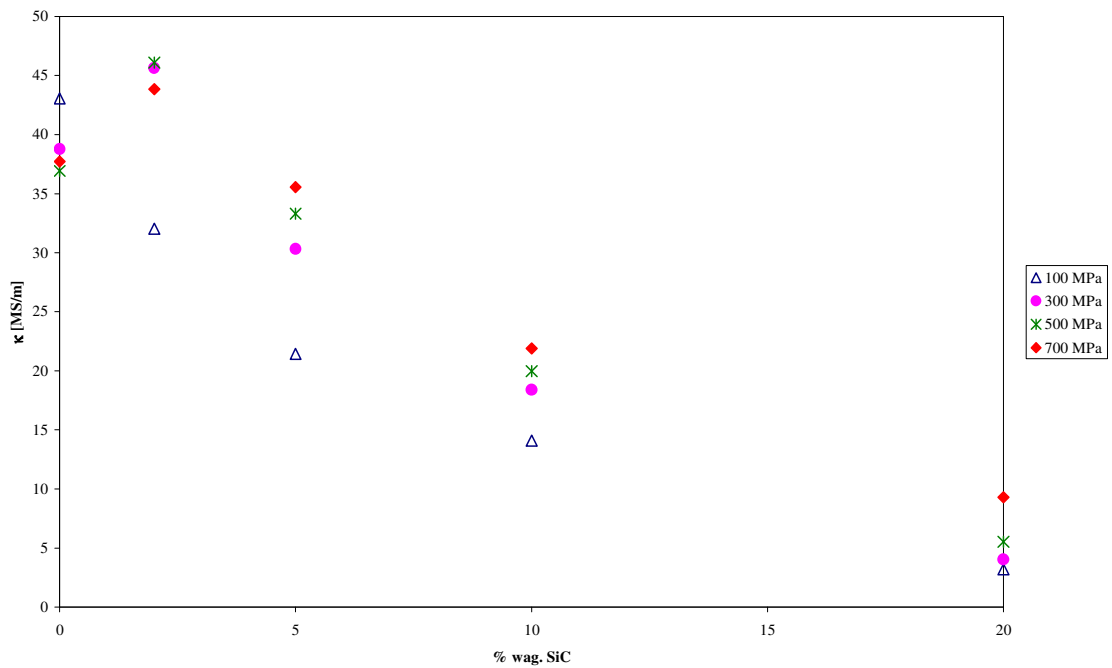
Na rys. 45 przedstawiono przewodnictwo właściwe w funkcji ciśnienia prasowania dla kompozytów Ag-SiC. Także w przypadku tej mieszanki zależność ta jest bardzo podobna do wykresu gęstości rzeczywistych spieków w funkcji ciśnienia prasowania (rys. 32). Wraz ze wzrostem ciśnienia prasowania obserwuje się wzrost wartości przewodnictwa właściwego. Wyjątek stanowi kompozyt zawierający 2% wag. ceramiki SiC sprasowany pod ciśnieniem 700 [MPa], który posiada niższe przewodnictwo od mieszanek prasowanych pod ciśnieniami 300 i 500 [MPa]. Jednak taką samą prawidłowość można było zauważyć w przypadku gęstości rzeczywistych. Bowiem ta ilość dodatku przy wysokim ciśnieniu 700 [MPa] nie powstrzymuje pęcznienia srebra, które stanowi osnowę kompozytu, w czasie procesu spiekania. Należy jednak podkreślić, że kompozyty zawierające 2% wag. SiC sprasowane pod ciśnieniami 300, 500 i także 700 [MPa] posiadają wyższe wartości przewodnictw właściwych w porównaniu do spieków z czystego srebra otrzymanych przez prasowanie pod tymi właśnie ciśnieniami. Bowiem próbka zawierająca 2% wag. SiC i otrzymana przez prasowanie pod ciśnieniem 700 [MPa] uległa wprawdzie spęcznieniu, ale było ono o wiele mniejsze od pęcznienia dla czystego srebra.

Zależność przewodnictwa właściwego od zawartości fazy umacniającej dla kompozytów Ag-SiC przedstawiono na rys. 46. Wzrost zawartości dodatku ceramicznego pociąga za sobą spadek przewodnictwa właściwego.

5. Wyniki badań i ich dyskusja



Rys. 45 Przewodnictwo właściwe kompozytów Ag-SiC w funkcji ciśnienia prasowania



Rys. 46 Przewodnictwo właściwe kompozytów Ag-SiC w funkcji zawartości fazy umacniającej

5.5.4 Przewodnictwo właściwe kompozytów Ag-WO₂

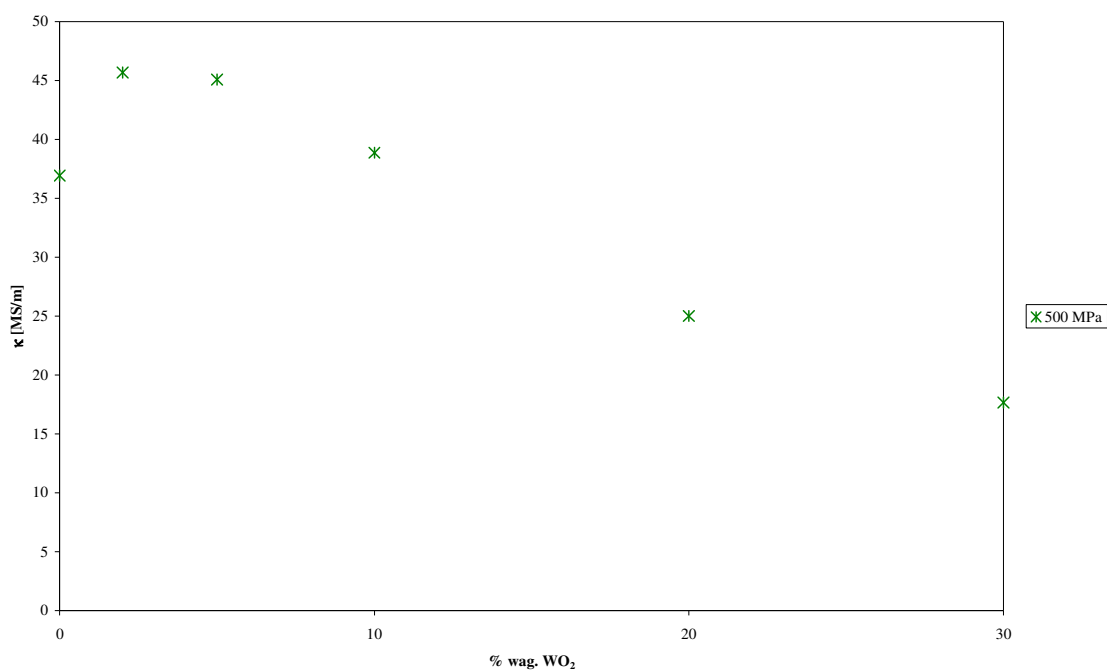
W tabeli 33 przedstawione zostały wartości przewodnictwa właściwego kompozytów Ag-WO₂. Okazuje się, że zastosowanie ceramiki WO₂ pozwala na uzyskanie dużo wyższych wartości przewodnictwa, niż dla kompozytów zawierających taki sam % wag. innego dodatku ceramicznego (TiB₂ lub SiC) i prasowanych pod ciśnieniem 500 [MPa]. 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.

Wraz ze wzrostem zawartości fazy umacniającej obserwuje się spadek wartości przewodnictwa właściwego dla kompozytów Ag-WO₂ (rys. 47). Należy zaznaczyć, że przewodnictwa odpowiadające składom 2, 5 i 10 % wag. są większe od wartości dla próbki z czystego srebra sprasowanej pod ciśnieniem 500 [MPa]. Ma to najprawdopodobniej związek z brakiem występowania pęcznienia, w czasie spiekania tych właśnie kompozytów, w przeciwieństwie do czystego srebra.

Podsumowując, otrzymane wartości przewodnictwa właściwego kompozytów srebro-ceramika na osnowie srebra otrzymanego na drodze katodowej redukcji AgCl w ogniwie Zn|H₂SO₄|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 $X_{Ag} = 0,87$). Ponadto przewodnictwo właściwe otrzymanego metodą wewnętrznego utleniania kompozytowego materiału stykowego Ag-SnO₂-Bi₂O₃ (opracowanego w Instytucie Metali Nieżelaznych w Gliwicach i opatentowanego) wynosi 46 [MS/m] [18, 19, 73-75].

Tabela 33.
Wartości przewodnictwa właściwego kompozytów Ag-WO₂

% wagowy WO ₂	ciśnienie prasowania p [MPa]	przewodnictwo właściwe z I strony próbki κ [MS/m]	przewodnictwo właściwe z II strony próbki κ [MS/m]	średnie przewodnictwo właściwe próbki κ [MS/m]
2	495,4	47,43	43,93	45,68 ± 1,75
5	495,4	46,80	43,38	45,09 ± 1,71
10	495,4	39,60	38,14	38,87 ± 0,73
20	495,4	26,56	23,46	25,01 ± 1,55
30	495,4	19,06	16,25	17,66 ± 1,40



Rys. 47 Przewodnictwo właściwe kompozytów Ag-WO₂ w funkcji zawartości fazy umacniającej

5.6 Rezystancja przejścia spieków Ag oraz kompozytów Ag-TiB₂, Ag-SiC i Ag-WO₂

Rezystancja przejścia mierzona była dla wybranych par spieków Ag oraz spieków kompozytowych srebro-ceramika. W tab. 34 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 przewężeniową¹⁹ a wzajemnym dociskiem styków. Na samym początku stykają się razem wierzchołki najwyższych wzniesień na obu powierzchniach styków, przy czym pokryte są one cienką warstewką tlenków. 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 [33].

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.

Poddane badaniom rezystancji przejścia próbki kompozytowe wytypowano pod kątem najwyższego przewodnictwa właściwego. Dla porównania zbadano także spiek z czystego srebra sprasowany pod ciśnieniem 500 [MPa]. Jego przewodnictwo właściwe wynosi $36,92 \pm 1,81$ [MS/m]. Próbka ta uległa bowiem spęczeniu podczas procesu spiekania.

¹⁹ Oporność styku R_k składa się z dwóch oporności, które występują niezależnie od siebie i podane są przez wzór:

$$R_k = R_F + R_E, \quad (14)$$

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) [33].

5. Wyniki badań i ich dyskusja

Tabela 34.

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

opis próbki	rezystancja przejścia [$\mu\Omega$]											
	siła docisku 30 [N]				siła docisku 60 [N]				siła docisku 100 [N]			
	nateżenie prądu 20 [A]	nateżenie prądu 100 [A]	nateżenie prądu 200 [A]	nateżenie prądu 300 [A]	nateżenie prądu 20 [A]	nateżenie prądu 100 [A]	nateżenie prądu 200 [A]	nateżenie prądu 300 [A]	nateżenie prądu 20 [A]	nateżenie prądu 100 [A]	nateżenie prądu 200 [A]	nateżenie prądu 300 [A]
czyste Ag $p = 500$ [MPa]	8,38	10,05	9,20	6,89	5,25	6,52	5,88	5,91	4,12	5,15	4,20	4,42
	8,32	9,92	8,80	7,00	5,32	6,84	6,00	6,27	4,72	5,00	4,60	4,50
	9,00	9,98	9,40	7,60	5,72	6,91	6,30	6,53	4,15	4,72	4,72	4,61
	8,50	10,22	9,00	7,64	5,63	6,97	6,22	6,60	4,48	4,50	4,54	4,39
	8,46	10,13	9,35	7,87	5,03	6,76	6,60	6,69	4,33	5,13	4,44	4,58
	8,53 ± 0,24	10,06 ± 0,11	9,15 ± 0,22	7,40 ± 0,38	5,39 ± 0,25	6,80 ± 0,16	6,20 ± 0,25	6,40 ± 0,28	4,36 ± 0,22	4,90 ± 0,25	4,50 ± 0,18	4,50 ± 0,09
Ag + 2% TiB ₂ $p = 700$ [MPa]	9,64	7,92	7,80	7,68	7,12	5,89	5,37	5,60	5,26	5,20	4,80	5,08
	8,94	8,24	7,96	7,90	6,98	5,96	5,42	5,92	5,43	5,41	5,20	5,10
	9,52	8,12	8,18	7,90	7,38	6,24	5,70	6,30	5,37	5,36	5,44	5,32
	9,66	8,04	7,99	8,32	7,52	6,30	6,30	5,70	5,81	5,08	5,29	5,30
	9,44	7,98	8,32	8,20	7,65	6,11	6,21	5,98	5,23	5,45	5,02	5,20
	9,44 ± 0,26	8,06 ± 0,11	8,05 ± 0,18	8,00 ± 0,23	7,33 ± 0,25	6,10 ± 0,16	5,80 ± 0,39	5,90 ± 0,24	5,42 ± 0,21	5,30 ± 0,14	5,15 ± 0,22	5,20 ± 0,10
Ag + 5% TiB ₂ $p = 700$ [MPa]	9,02	8,22	8,00	7,92	7,20	6,11	5,00	6,00	5,28	3,92	4,40	4,94
	8,69	8,43	8,20	8,10	6,57	6,72	5,22	5,70	5,15	4,65	4,45	4,98
	8,92	9,20	8,62	8,00	6,98	6,83	5,48	5,67	5,69	5,09	4,83	4,98
	9,14	8,62	7,93	7,98	6,88	6,58	6,00	6,10	5,92	4,70	4,72	5,10
	8,93	8,58	8,00	8,30	6,62	6,76	5,90	6,03	5,11	5,14	4,60	5,00
	8,94 ± 0,15	8,61 ± 0,33	8,15 ± 0,25	8,06 ± 0,13	6,85 ± 0,23	6,60 ± 0,26	5,52 ± 0,38	5,90 ± 0,18	5,43 ± 0,32	4,70 ± 0,44	4,60 ± 0,16	5,00 ± 0,05

5. Wyniki badań i ich dyskusja

Tabela 34. cd.

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

opis próbki	rezystancja przejścia [$\mu\Omega$]											
	siła docisku 30 [N]				siła docisku 60 [N]				siła docisku 100 [N]			
	nateżenie prądu 20 [A]	nateżenie prądu 100 [A]	nateżenie prądu 200 [A]	nateżenie prądu 300 [A]	nateżenie prądu 20 [A]	nateżenie prądu 100 [A]	nateżenie prądu 200 [A]	nateżenie prądu 300 [A]	nateżenie prądu 20 [A]	nateżenie prądu 100 [A]	nateżenie prądu 200 [A]	nateżenie prądu 300 [A]
Ag + 2% SiC $p = 500$ [MPa]	9,06	8,00	8,12	7,70	5,92	7,61	6,80	6,99	5,18	6,60	6,20	6,00
	8,58	8,62	8,61	7,90	6,02	7,33	6,92	7,38	5,22	6,50	6,20	6,00
	8,29	8,54	8,92	8,30	6,26	6,99	7,21	7,62	4,67	6,15	6,74	6,20
	9,25	8,75	8,00	8,10	5,99	7,80	7,14	7,59	4,92	6,33	6,80	6,00
	9,12	8,09	8,85	8,15	5,87	7,27	7,43	7,42	4,96	6,42	6,56	6,30
	8,86 ± 0,36	8,40 ± 0,30	8,50 ± 0,38	8,03 ± 0,21	6,01 ± 0,13	7,40 ± 0,28	7,10 ± 0,22	7,40 ± 0,23	4,99 ± 0,20	6,40 ± 0,15	6,50 ± 0,26	6,10 ± 0,13
Ag + 2% WO ₂ $p = 500$ [MPa]	8,46	8,12	7,56	8,09	6,27	6,81	6,20	5,95	5,87	6,42	5,48	6,00
	8,21	8,98	8,18	8,22	6,94	7,20	6,83	5,95	5,54	6,40	5,92	6,10
	7,94	9,12	8,00	8,31	6,58	6,41	7,00	6,23	5,69	5,90	5,80	6,00
	7,98	9,17	7,64	7,99	6,31	6,38	6,56	6,18	5,78	5,98	5,33	6,20
	8,16	8,61	8,12	8,39	6,11	6,20	6,41	6,19	5,52	6,30	5,97	6,70
	8,15 ± 0,19	8,80 ± 0,39	7,90 ± 0,25	8,20 ± 0,14	6,44 ± 0,29	6,60 ± 0,36	6,60 ± 0,29	6,10 ± 0,12	5,68 ± 0,14	6,20 ± 0,22	5,70 ± 0,25	6,20 ± 0,26

W przypadku kompozytu Ag-TiB₂ do badań rezystancji przejścia wybrano próbki sprasowane pod ciśnieniem 700 [MPa], zawierające 2 i 5% dodatku ceramicznego. Ich przewodnictwa właściwe wynoszą odpowiednio $49,01 \pm 0,59$ i $40,89 \pm 2,29$ [MS/m]. Porównanie zmierzonych wartości rezystancji przejścia spieków z czystego srebra oraz kompozytów z dodatkami TiB₂, przy poszczególnych siłach docisku, wskazuje na brak zależności pomiędzy rezystancją a zastosowanym natężeniem prądu.

Kompozyt Ag-SiC zawierający 2% dodatku i sprasowany pod ciśnieniem 500 [MPa] o przewodnictwie właściwym wynoszącym $46,10 \pm 2,30$ [MS/m], przy sile docisku równej 30 [N] posiada porównywalne wartości rezystancji przejścia (niezależnie od wielkości przyłożonego prądu) do opisanych powyżej spieków Ag i Ag-TiB₂. Natomiast, gdy siły docisku wynoszą 60 oraz 100 [N], rezystancje przejścia tego kompozytu są minimalnie wyższe od odpowiednich wartości dla Ag i Ag-TiB₂.

Z kolei kompozyt Ag-WO₂ (ciśnienie prasowania 500 [MPa], 2% ceramiki, przewodnictwo właściwe $45,68 \pm 1,75$ [MS/m]) ma wartości rezystancji przejścia podobne jak spiek z czystego srebra i kompozyty Ag-TiB₂ przy siłach docisku 30 i 60 [N] oraz nieco wyższe wartości rezystancji (zbliżone do Ag-SiC 2%) dla siły 100 [N].

Wartości przewodnictwa właściwego zależą od zastosowanego ciśnienia prasowania oraz rodzaju i ilości dodatku ceramicznego. Natomiast uzyskane zbliżone wartości rezystancji przejścia dla wszystkich badanych spieków (z czystego srebra oraz kompozytowych), niezależnie od rodzaju i ilości 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).

Dla porównania wielkości rezystancji przejścia badanych kompozytów z innymi materiałami stykowymi w tab. 35 podano zmierzone rezystancje dla trzech różnych materiałów. Należy jednak podkreślić, że podczas tych badań stosowano próbki o średnicy 20 [mm], czyli powierzchnie styku były w tym przypadku ponad 4 razy większe niż dla kompozytów z badań własnych, i o tyle należałoby pomnożyć uzyskane wartości rezystancji w celach porównawczych. Oczywiście także dla tych materiałów obserwuje się spadek rezystancji przejścia wraz ze wzrostem siły docisku.²⁰ Najniższe wartości rezystancji przejścia otrzymano dla miedzi, wyższe dla mosiądzu i najwyższe

²⁰ Wartości rezystancji przejścia także nie zależały od zastosowanego natężenia prądu.

dla aluminium. W porównaniu z tymi materiałami spieki na osnowie srebra, uzyskanego na drodze katodowej redukcji AgCl, wypadają o wiele korzystniej.

Jednakże należy podkreślić, że wartości rezystancji przejścia zależą od wielu różnych czynników takich jak rodzaj i sposób wytwarzania materiału, kształt i wielkość próbki, metoda badania itp. i dlatego trudno je ze sobą porównywać. Powyższego porównania dokonano jedynie w oparciu o jednakową metodę pomiarową.

Tabela 35.

Wartości rezystancji przejścia różnych materiałów metalicznych w zależności od zastosowanej siły docisku

opis próbki	rezystancja przejścia [$\mu\Omega$]		
	siła docisku 30 [N]	siła docisku 60 [N]	siła docisku 100 [N]
miedź	8,08	4,86	3,35
mosiądz	39,60	26,80	19,54
aluminium	357,00	239,00	180,00

5.7 Obserwacje strukturalne spieków kompozytowych

Za pomocą mikroskopu skaningowego wykonano zdjęcia mikrostruktur tych spieków kompozytowych, które podczas procesu wytwarzania były prasowane pod ciśnieniami 100 oraz 500 [MPa]. Dla uzyskania najpełniejszego obrazu struktury wewnętrznej materiału wybrano powiększenia 1000, 5000 oraz 10000 razy.

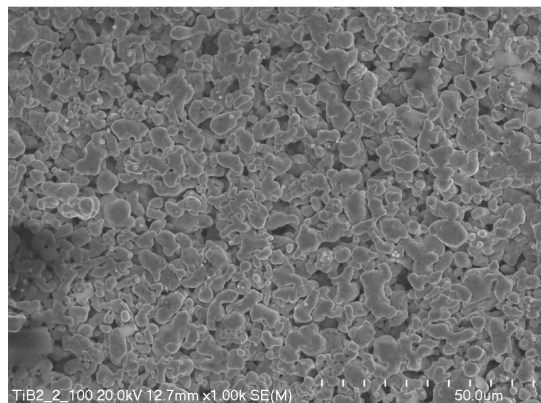
5.7.1 Mikrostruktura kompozytów Ag-TiB₂ [94]

Na rys. 48 przedstawiono mikrostruktury spieków kompozytowych Ag-TiB₂ o zawartości borku tytanu w przedziale od 2 do 20% wag. Dla każdego składu kompozyt prasowany pod niższym ciśnieniem (100 [MPa]) charakteryzuje się stosunkowo dużą porowatością. Wyższe ciśnienie – 500 [MPa] – nie prowadzi do całkowitego wyeliminowania porowatości, ale zauważa się wyraźne zmniejszenie ilości porów w materiale. Na mikrofotografiach srebro występuje w postaci szarych, wyraźnie odkształconych – sprasowanych ze sobą – ziaren. Natomiast borek tytanu to jasne ziarna, tworzące swego rodzaju „narosty” na sprasowanych ziarnach srebra, co lepiej uwidocznia się pod większymi powiększeniami. Cząstki te mają kształt globularny lub są w formie wydłużonych kryształów. Przy czym należy dodać, że dopiero od zawartości 10% wag. ziarna borku tytanu stają się łatwo dostrzegalne w strukturze srebrowej osnowy.

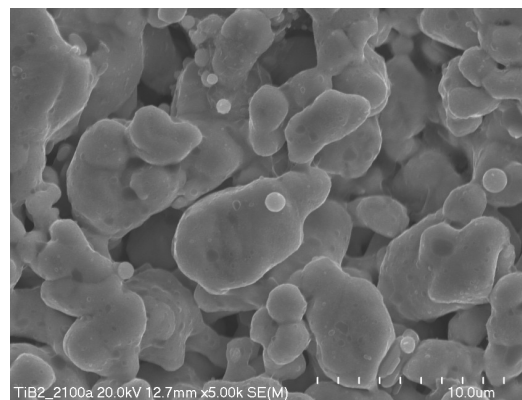
Dla próbki kompozytu zawierającej 10% wag. TiB₂, sprasowanej pod ciśnieniem 500 [MPa] wykonano mapping powierzchni (rys. 49). Rys. 49 a przedstawia fragment struktury wybrany do mappingu. Kolorem żółtym zaznaczono na nim obszary występowania srebra (rys. 49 c), a kolorem różowym tytanu²¹ (rys. 49 d). Na wybrany fragment nałożono także wspólnie obszary występowania obydwu pierwiastków (rys. 49 b). Wyraźnie widać, że wzajemnie się ze sobą dopełniają. Ostatnie dwa obrazy (rys. 49 e i f) to punkty występowania srebra i tytanu, ale w tym przypadku nie naniesione na strukturę. Na podstawie wyników mappingu można stwierdzić dosyć równomierne rozmieszczenie ceramicznych cząstek TiB₂ w metalicznej osnowie Ag.

²¹ W miejscu występowania tytanu znajdują się oczywiście ziarna borku tytanu.

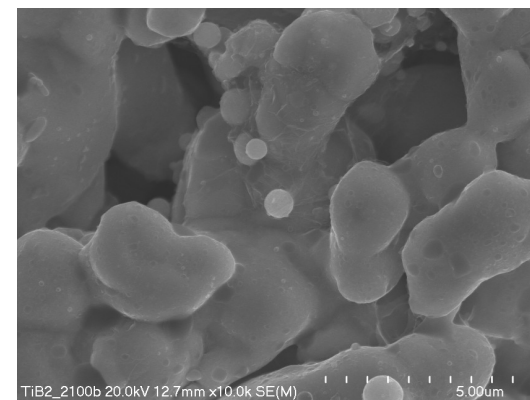
5. Wyniki badań i ich dyskusja



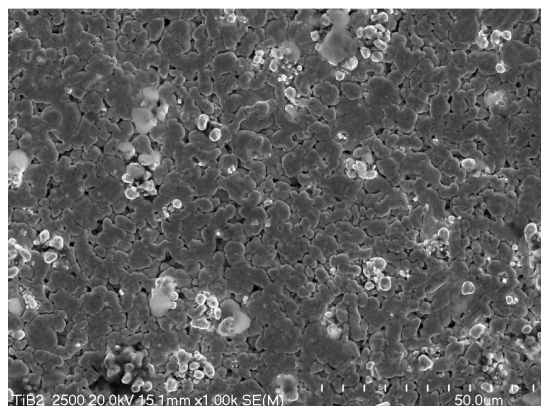
a)



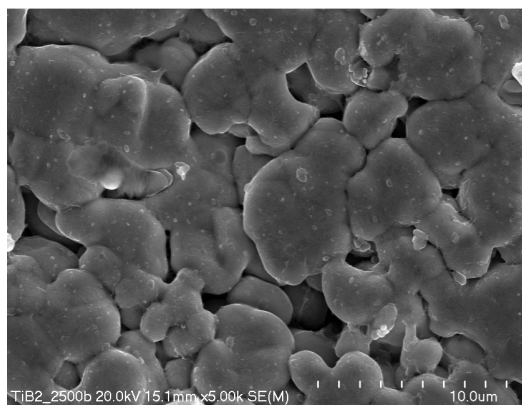
b)



c)



d)



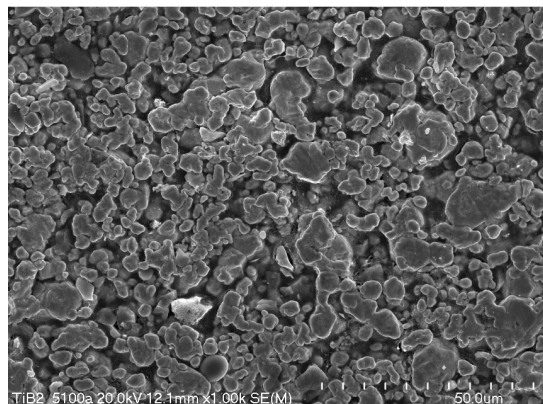
e)



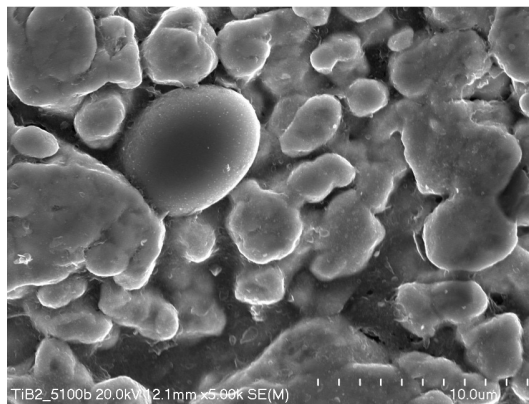
f)

Rys. 48 Mikrostruktury kompozytów Ag-TiB₂ sprasowanych, a następnie spiekanych w temperaturze 850°C przez 45 minut w atmosferze argonu: a), b), c) 2% wag. TiB₂, ciśnienie prasowania 100 [MPa]; d), e), f) 2% wag. TiB₂, ciśnienie prasowania 500 [MPa]

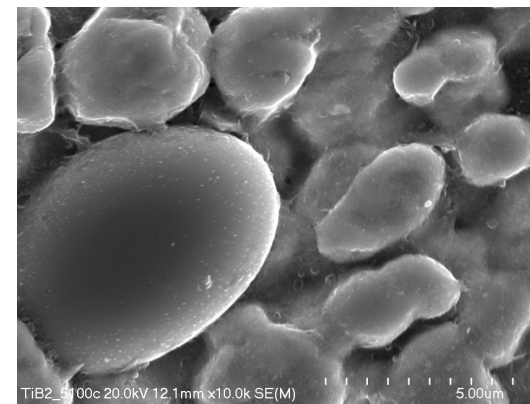
5. Wyniki badań i ich dyskusja



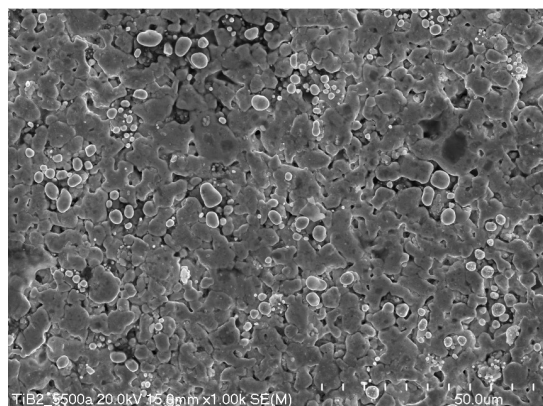
g)



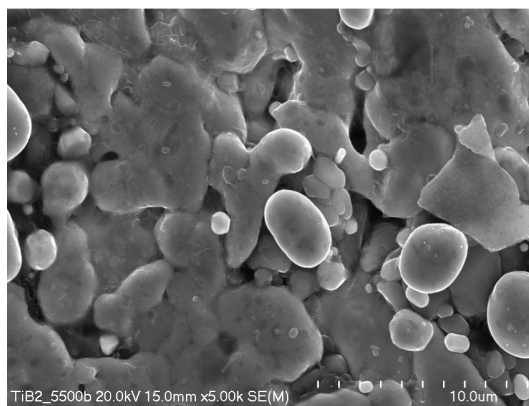
h)



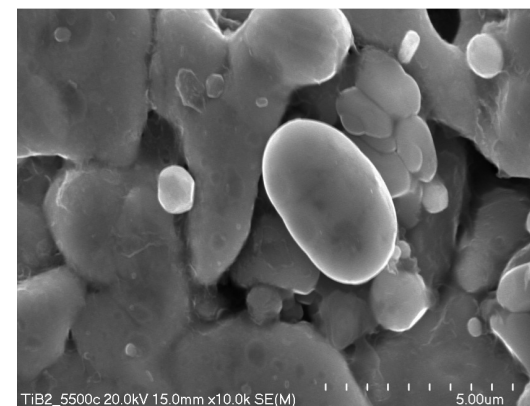
i)



j)



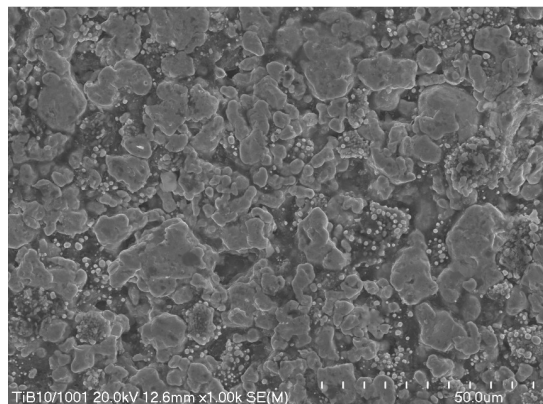
k)



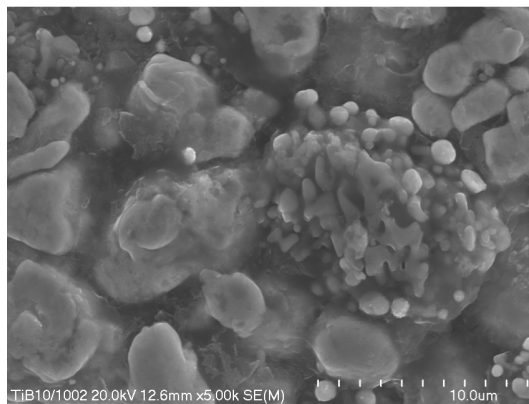
l)

Rys. 48 Mikrostruktury kompozytów Ag-TiB₂ sprasowanych, a następnie spiekanych w temperaturze 850°C przez 45 minut w atmosferze argonu: g), h), i) 5% wag. TiB₂, ciśnienie prasowania 100 [MPa]; j), k), l) 5% wag. TiB₂, ciśnienie prasowania 500 [MPa]

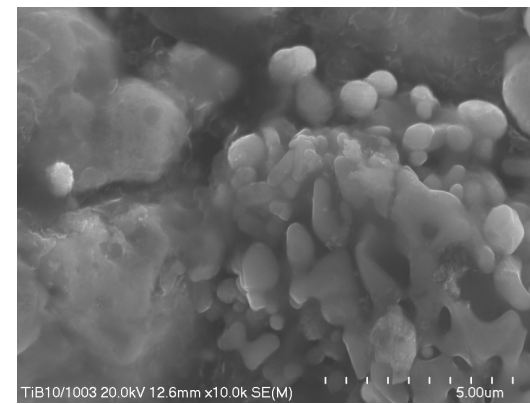
5. Wyniki badań i ich dyskusja



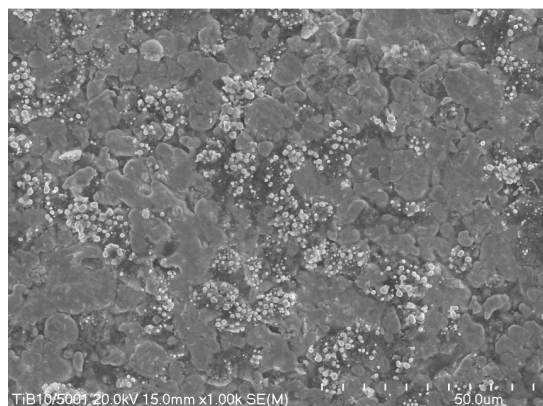
m)



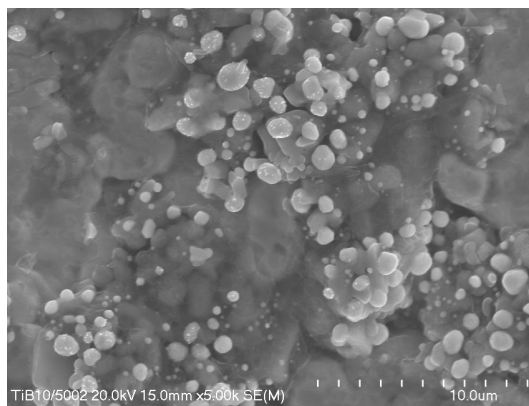
n)



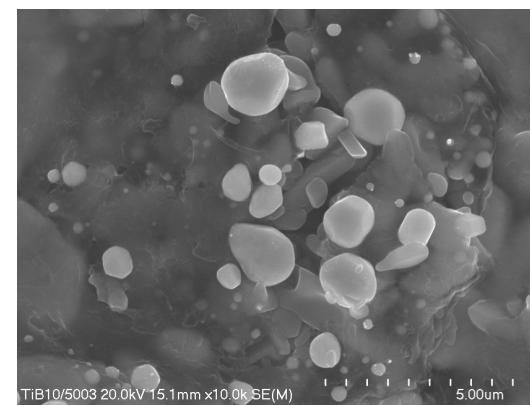
o)



p)



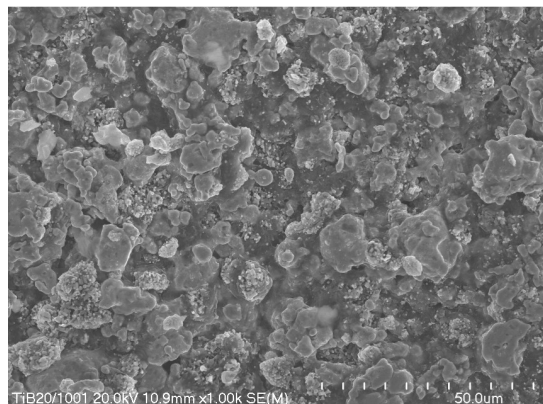
r)



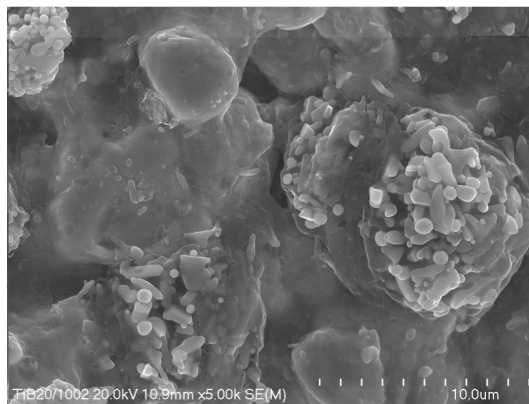
s)

Rys. 48 Mikrostruktury kompozytów Ag-TiB₂ sprasowanych, a następnie spiekanych w temperaturze 850°C przez 45 minut w atmosferze argonu: m), n), o) 10% wag. TiB₂, ciśnienie prasowania 100 [MPa]; p), r), s) 10% wag. TiB₂, ciśnienie prasowania 500 [MPa]

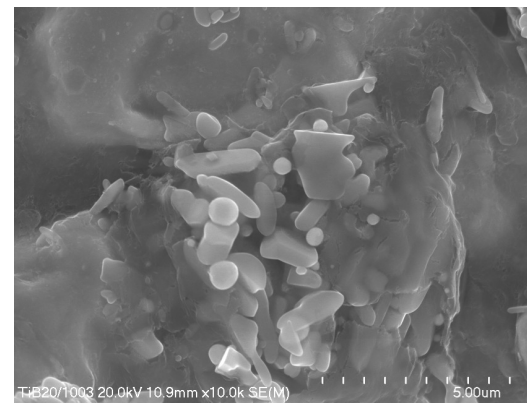
5. Wyniki badań i ich dyskusja



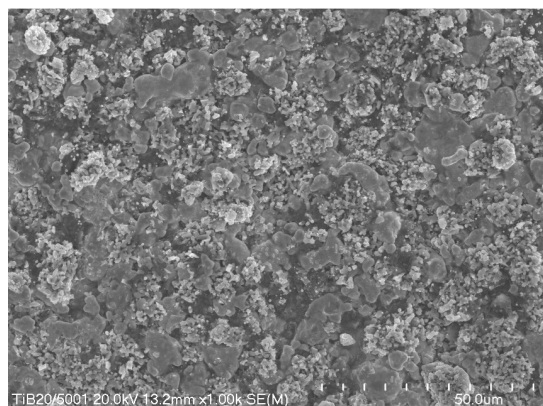
t)



u)



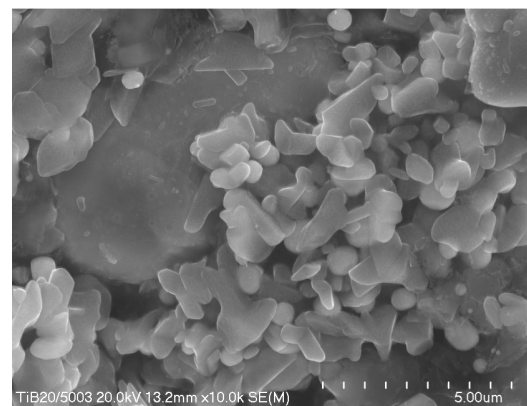
w)



x)

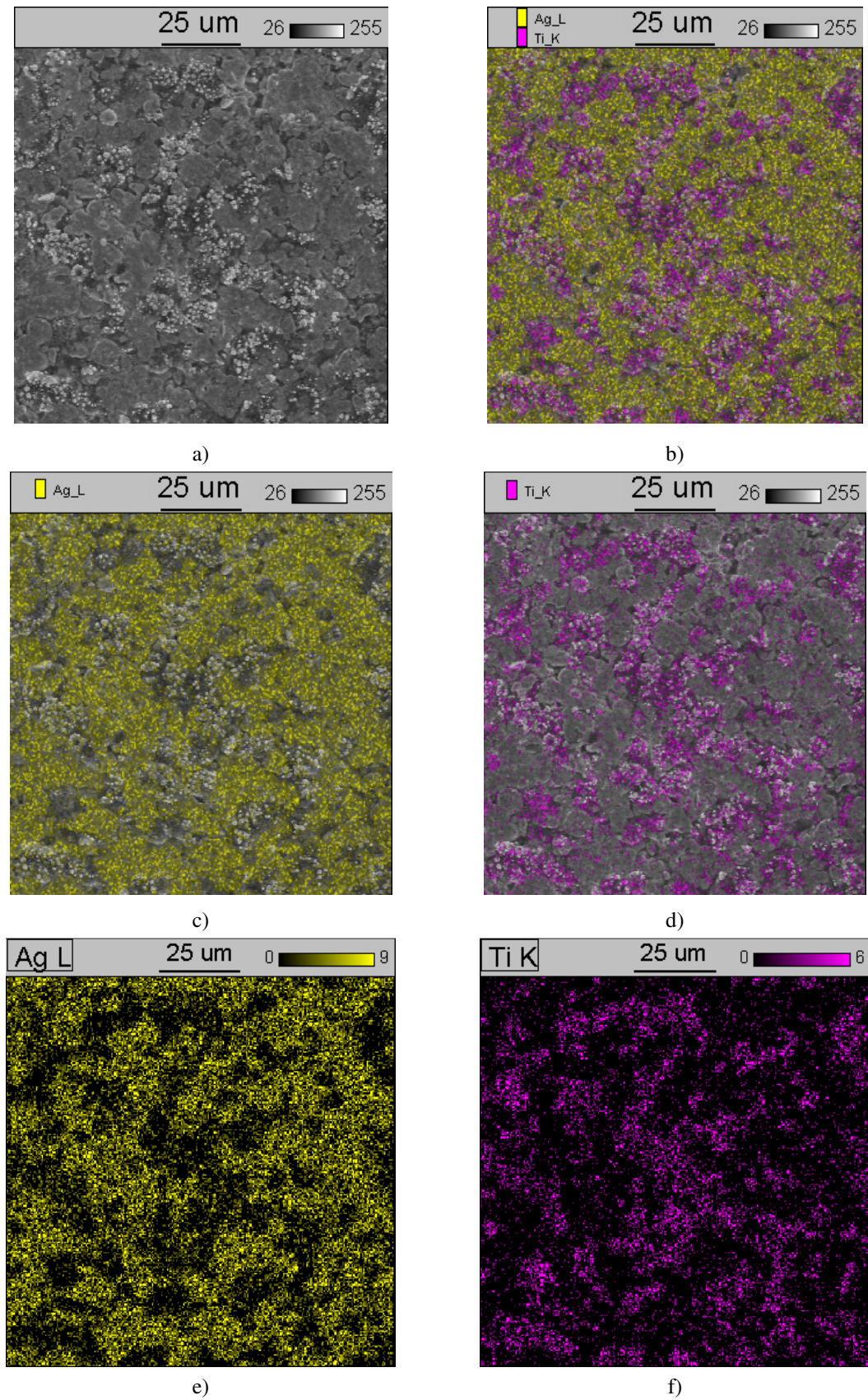


y)



z)

Rys. 48 Mikrostruktury kompozytów Ag-TiB₂ sprasowanych, a następnie spiekanych w temperaturze 850°C przez 45 minut w atmosferze argonu: t), u), w) 20% wag. TiB₂, ciśnienie prasowania 100 [MPa]; x), y), z) 20% wag. TiB₂, ciśnienie prasowania 500 [MPa]



Rys. 49 Mapping powierzchni kompozytu Ag-TiB₂ sprasowanego pod ciśnieniem 500 [MPa], a następnie spiekanego w temperaturze 850°C przez 45 minut w atmosferze argonu: a) fragment powierzchni wybrany do mappingu, b) fragment powierzchni z naniesionymi obszarami występowania pierwiastków (kolor żółty – Ag, kolor różowy – Ti), c) fragment powierzchni z naniesionym obszarem występowania srebra (kolor żółty), d) fragment powierzchni z naniesionym obszarem występowania tytanu (kolor różowy), e) punkty występowania srebra (kolor żółty), f) punkty występowania tytanu (kolor różowy)

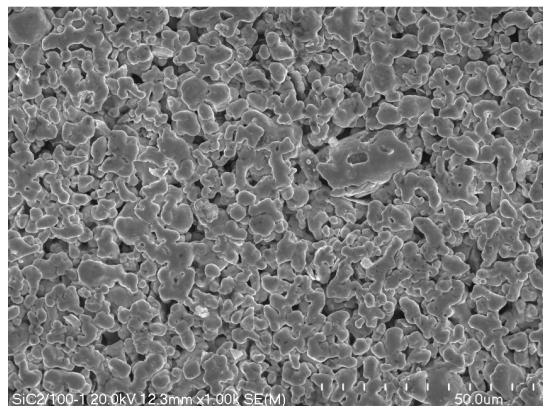
5.7.2 Mikrostruktura kompozytów Ag-SiC

Rys. 50 przedstawia mikrostruktury spieków kompozytowych Ag-SiC o zawartości ceramiki od 2 do 20% wag. Ponieważ gęstość węgliku krzemu ($3,21 \text{ [g/cm}^3\text{]}$) jest mniejsza od gęstości borku tytanu ($4,52 \text{ [g/cm}^3\text{]}$), to dla tych samych składów wagowych kompozytu, więcej % objętościowych ceramiki SiC znajduje się w srebrzej osnowie. Dlatego też cząstki węgliku krzemu można już zaobserwować na zdjęciach mikrostruktury kompozytów o najmniejszej zawartości ceramiki (2% wag. SiC). Na mikrofotografiach węglik krzemu rozpoznać można jako jasne, nieregularne kryształy o ostrych krawędziach, które znajdują się w porach pomiędzy sprasowanymi, szarymi ziarnami srebra. Wydaje się, że dosyć dobrze zapełniają one wolne przestrzenie i przez to być może mogą mieć wpływ na zmniejszenie porowatości kompozytu. Ponadto, także dla tych materiałów daje się zauważyć wpływ zwiększenia ciśnienia prasowania na zmniejszenie porowatości kompozytu. Prawidłowość ta zachowana jest dla każdego składu.

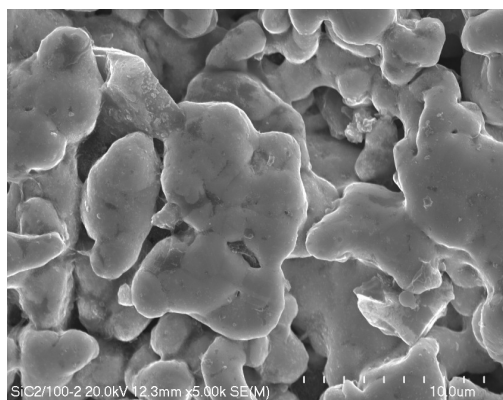
Także dla kompozytu Ag-SiC zawierającego 10% wag. ceramiki i sprasowanego pod ciśnieniem 500 [MPa] wykonano mapping powierzchni. Wyniki mappingu zaprezentowano na rys. 51. W tym przypadku obszary występowania srebra zaznaczono kolorem żółtym, a krzemu czerwonym²². Zaobserwować można w miarę jednorodne rozmieszczenie ceramicznych cząstek węgliku krzemu w srebrzej osnowie.

²² W miejscu występowania krzemu znajdują się ziarna węgliku krzemu.

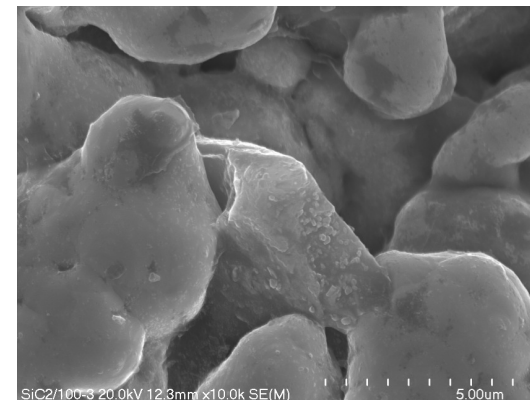
5. Wyniki badań i ich dyskusja



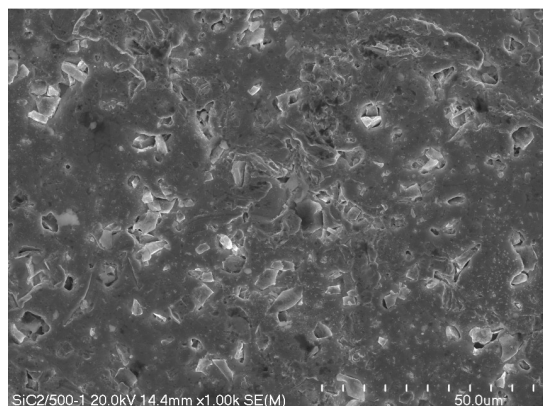
a)



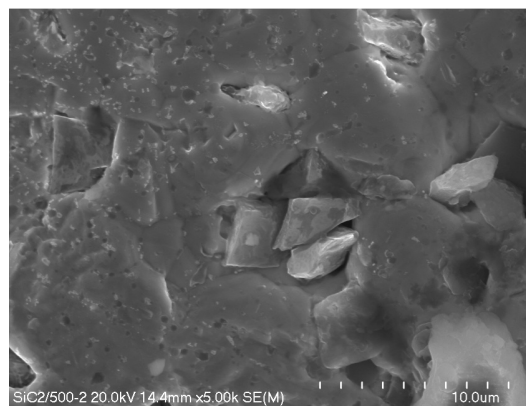
b)



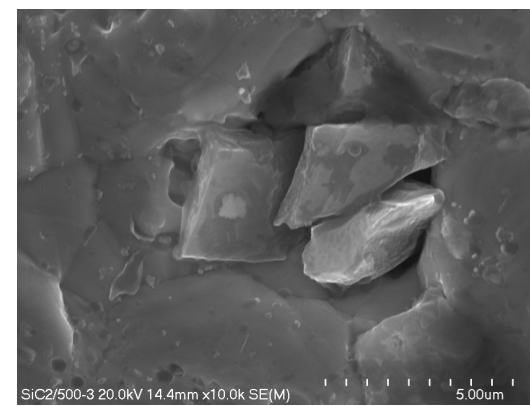
c)



d)



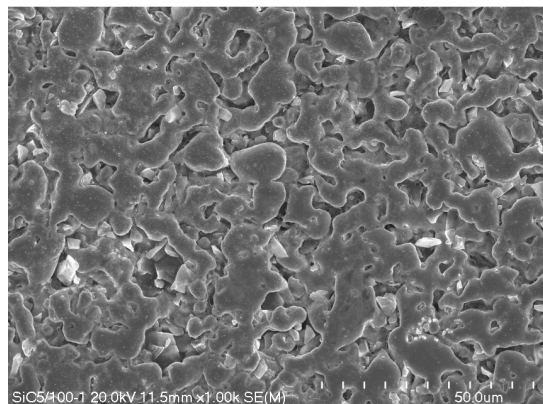
e)



f)

Rys. 50 Mikrostruktury kompozytów Ag-SiC sprasowanych, a następnie spiekanych w temperaturze 850°C przez 45 minut w atmosferze argonu: a), b), c) 2% wag. SiC, ciśnienie prasowania 100 [MPa]; d), e), f) 2% wag. SiC, ciśnienie prasowania 500 [MPa]

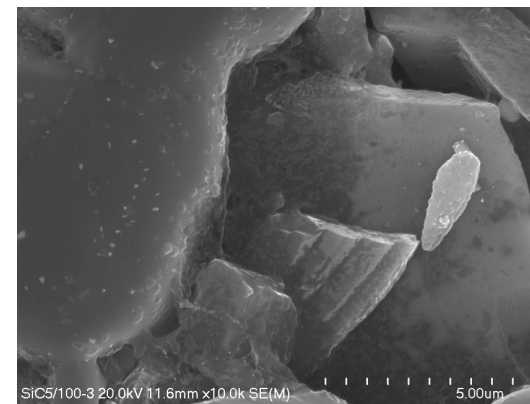
5. Wyniki badań i ich dyskusja



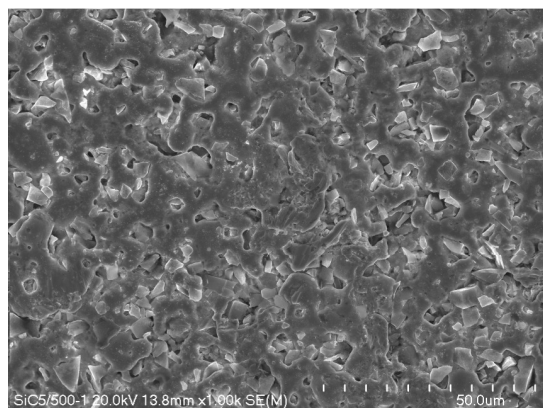
g)



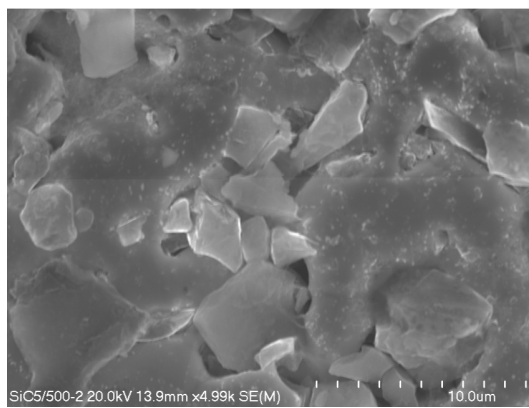
h)



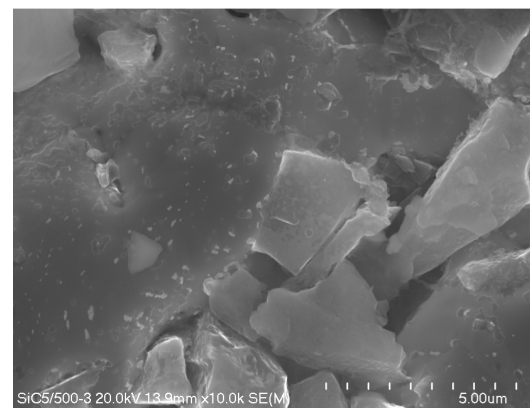
i)



j)



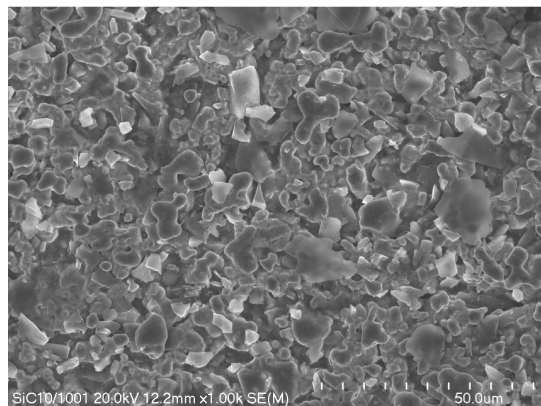
k)



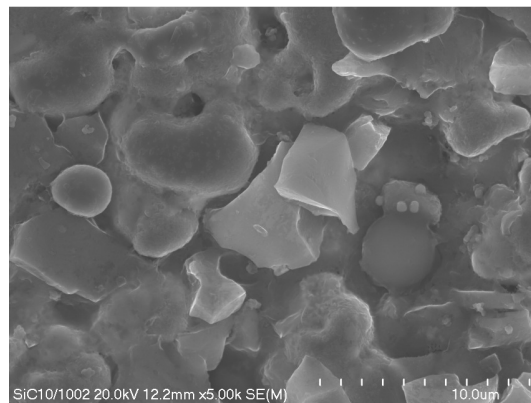
l)

Rys. 50 Mikrostruktury kompozytów Ag-SiC sprasowanych, a następnie spiekanych w temperaturze 850°C przez 45 minut w atmosferze argonu: g), h), i) 5% wag. SiC, ciśnienie prasowania 100 [MPa]; j), k), l) 5% wag. SiC, ciśnienie prasowania 500 [MPa]

5. Wyniki badań i ich dyskusja



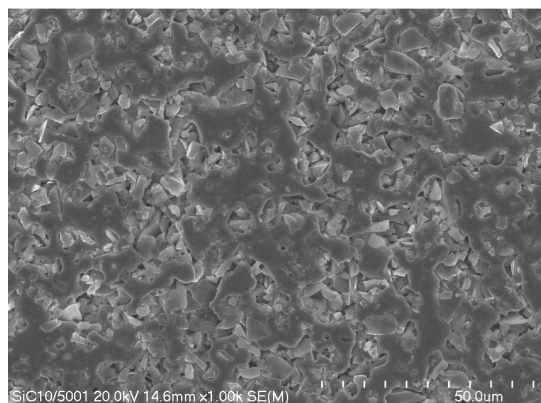
m)



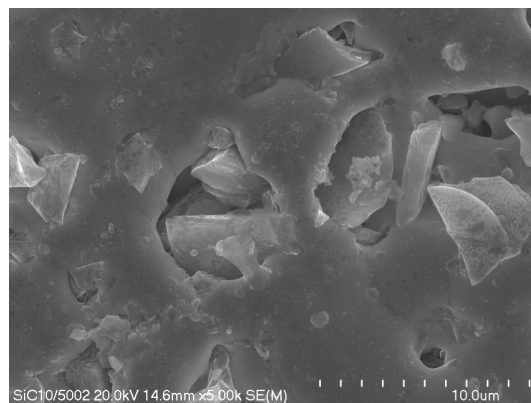
n)



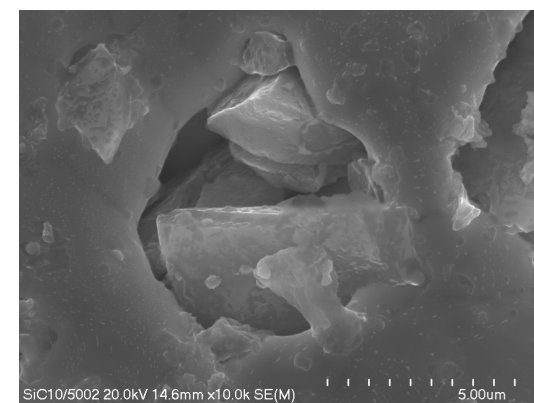
o)



p)



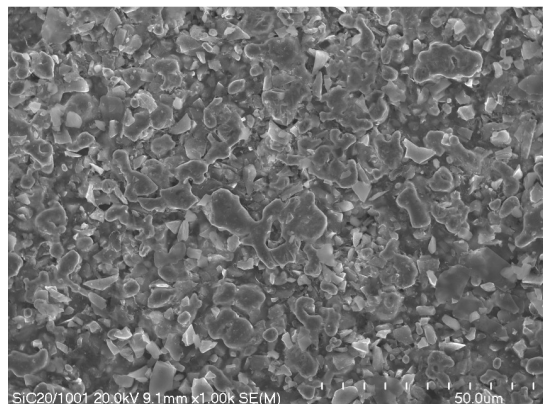
r)



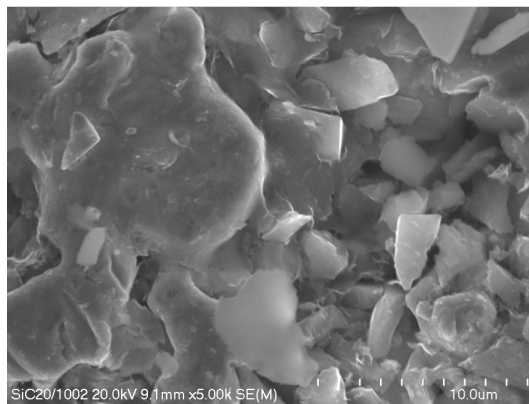
s)

Rys. 50 Mikrostruktury kompozytów Ag-SiC sprasowanych, a następnie spiekanych w temperaturze 850°C przez 45 minut w atmosferze argonu: m), n), o) 10% wag. SiC, ciśnienie prasowania 100 [MPa]; p), r), s) 10% wag. SiC, ciśnienie prasowania 500 [MPa]

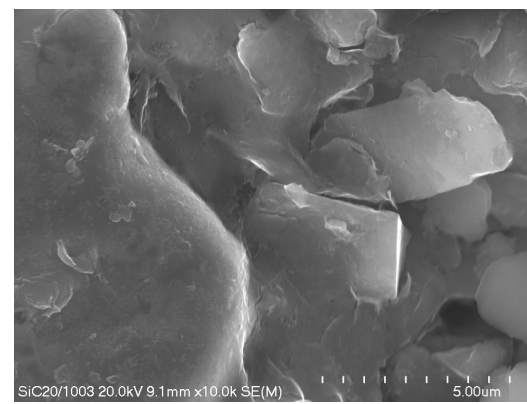
5. Wyniki badań i ich dyskusja



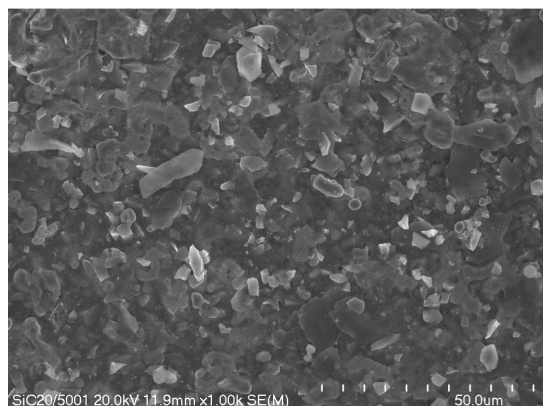
t)



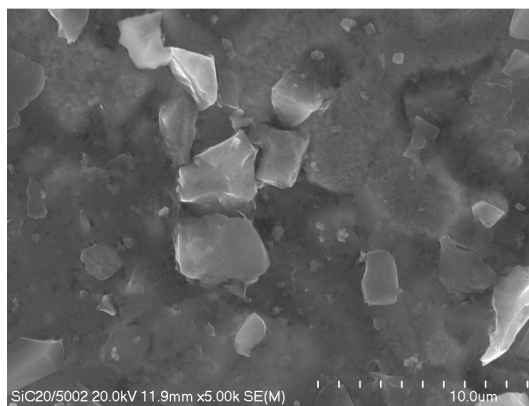
u)



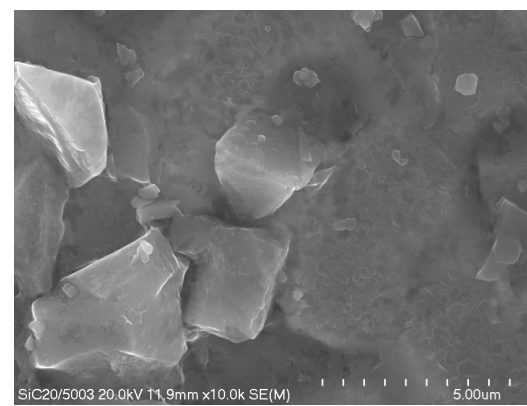
w)



x)

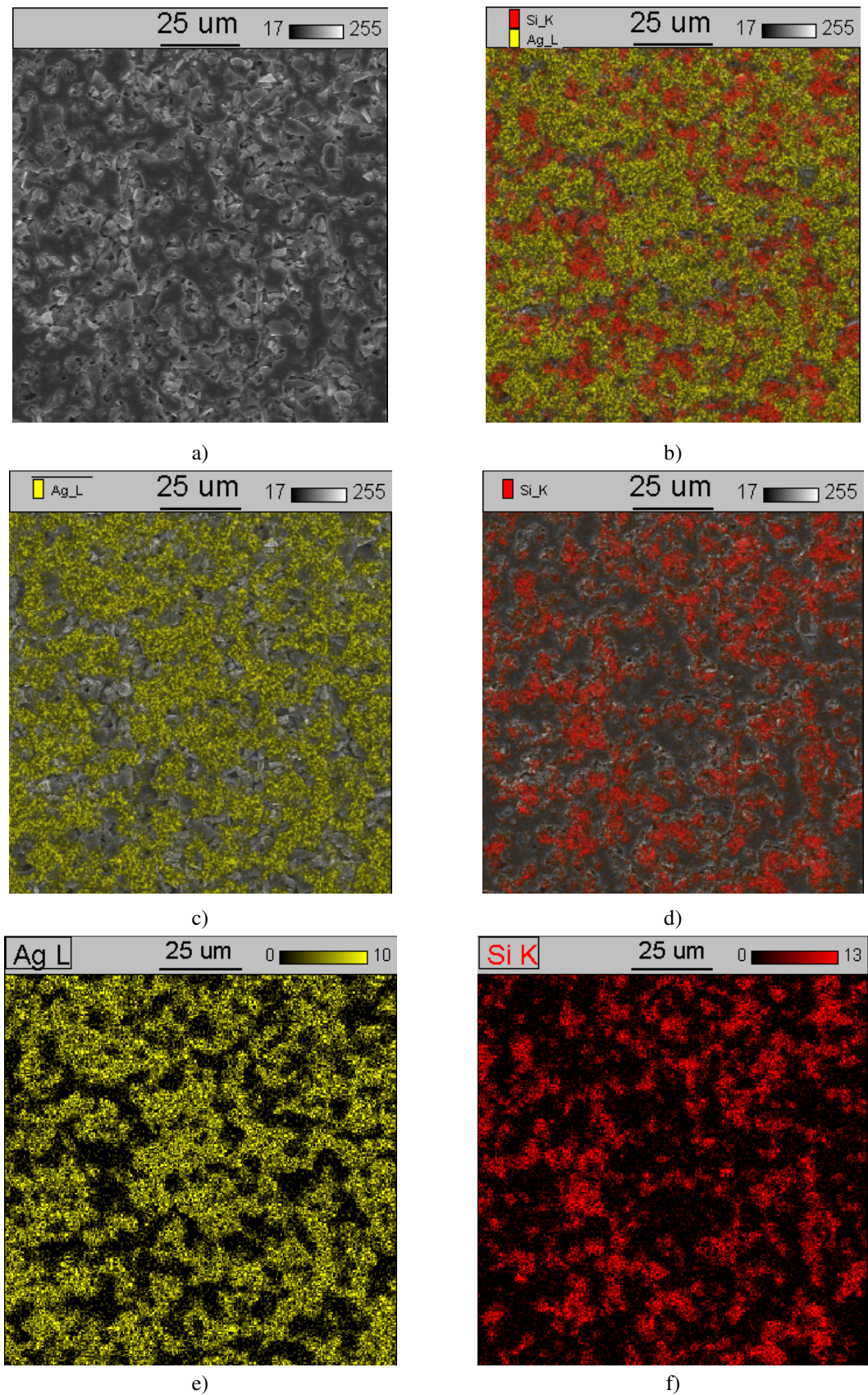


y)



z)

Rys. 50 Mikrostruktury kompozytów Ag-SiC sprasowanych, a następnie spiekanych w temperaturze 850°C przez 45 minut w atmosferze argonu: t), u), w) 20% wag. SiC, ciśnienie prasowania 100 [MPa]; x), y), z) 20% wag. SiC, ciśnienie prasowania 500 [MPa]



Rys. 51 Mapping powierzchni kompozytu Ag-SiC sprasowanego pod ciśnieniem 500 [MPa], a następnie spiekanego w temperaturze 850°C przez 45 minut w atmosferze argonu: a) fragment powierzchni wybrany do mappingu, b) fragment powierzchni z naniesionymi obszarami występowania pierwiastków (kolor żółty – Ag, kolor czerwony – Si), c) fragment powierzchni z naniesionym obszarem występowania srebra (kolor żółty), d) fragment powierzchni z naniesionym obszarem występowania krzemu (kolor czerwony), e) punkty występowania srebra (kolor żółty), f) punkty występowania krzemu (kolor czerwony)

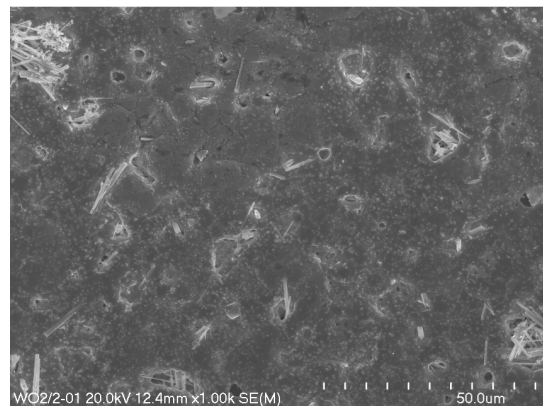
5.7.3 Mikrostruktura kompozytów Ag-WO₂

Mikrostruktury spieków kompozytowych Ag-WO₂ o zawartości ceramiki w przedziale od 2 do 30% wag. sprasowanych pod ciśnieniem 500 [MPa] pokazano na rys. 52. Tak jak w przypadku kompozytów z dodatkiem innych cząstek ceramicznych (TiB₂ oraz SiC) na mikrofotografiach srebrna osnowa występuje w postaci szarych, odkształconych przez prasowanie ziaren. Natomiast dwutlenek wolframu to włókniste, jasne ziarna pojawiające się przeważnie w drobnych skupiskach. Pomimo największej gęstości (spośród zastosowanych dodatków ceramicznych) równej 10,8 [g/cm²], ziarna dwutlenku wolframu dostrzegalne są już w strukturze kompozytu zawierającego 2% wag. WO₂. Dzieje się tak najprawdopodobniej ze względu na ich kształt oraz stosunkowo duży rozmiar cząstek. Obserwacje mikrostruktur pozwalają na oszacowanie ilości porów w materiale i na stwierdzenie, że przypuszczalnie kompozyty Ag-WO₂ cechują się względnie małą porowatością.

Mapping powierzchni kompozytu Ag-WO₂ o zawartości 10% wag. ceramiki i sprasowanego pod ciśnieniem 500 [MPa] pokazał stosunkowo równomierne rozmieszczenie dwutlenku wolframu w osnowie Ag (rys. 53). Na wybranym do mappingu fragmencie struktury obszary występowania srebra zaznaczono kolorem żółtym, a wolframu niebieskim²³.

²³ W miejscu występowania wolframu znajdują się ziarna dwutlenku wolframu.

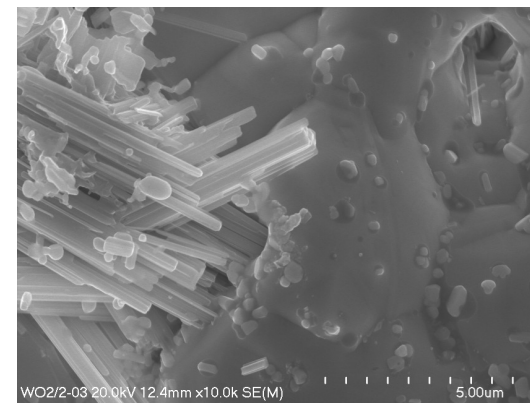
5. Wyniki badań i ich dyskusja



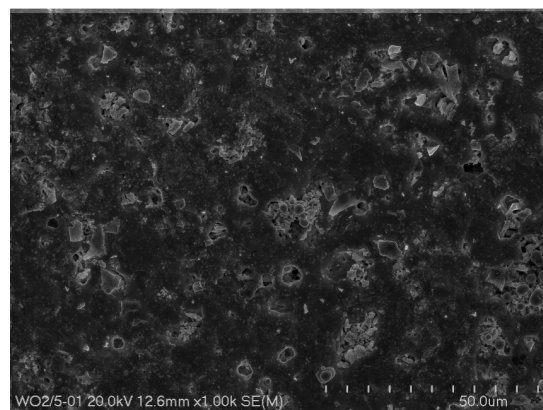
a)



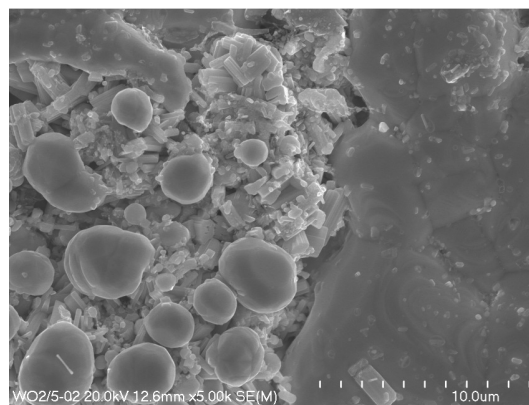
b)



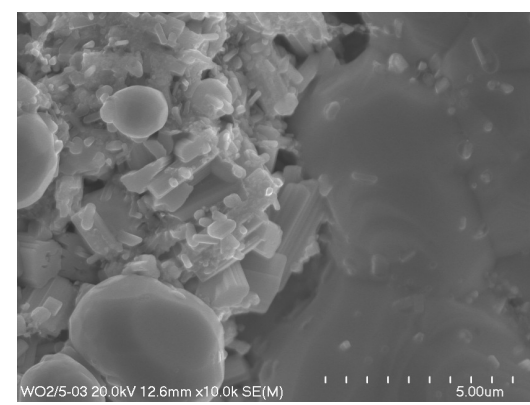
c)



d)



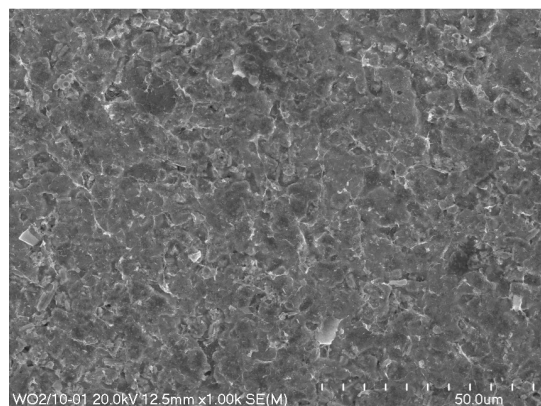
e)



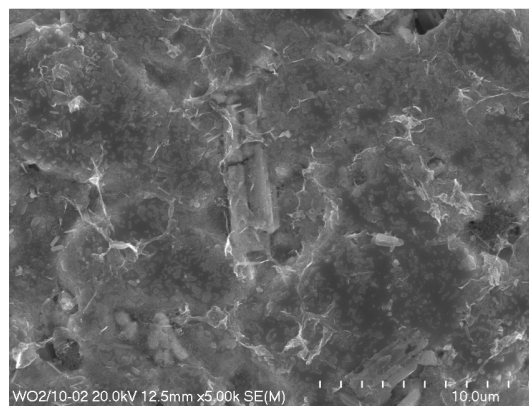
f)

Rys. 52 Mikrostruktury kompozytów Ag-WO₂ sprasowanych pod ciśnieniem 500 [MPa], a następnie spiekanych w temperaturze 850°C przez 45 minut w atmosferze argonu: a), b), c) 2% wag. WO₂; d), e), f) 5% wag. WO₂

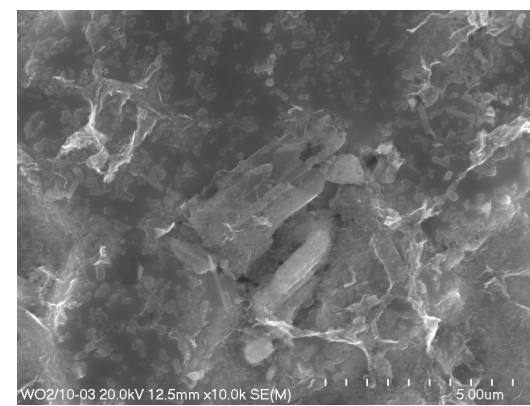
5. Wyniki badań i ich dyskusja



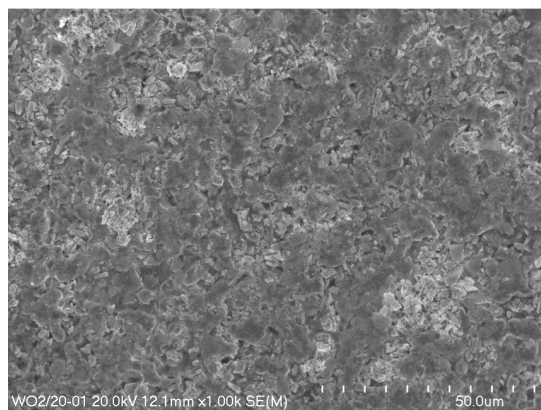
g)



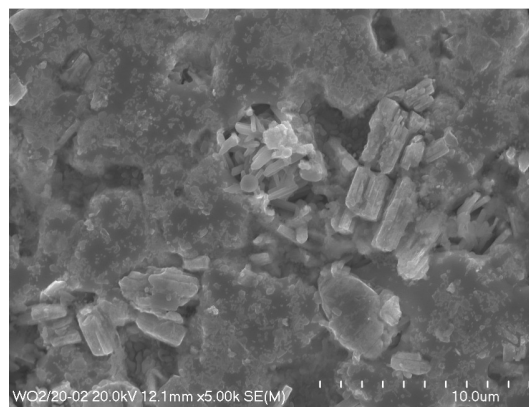
h)



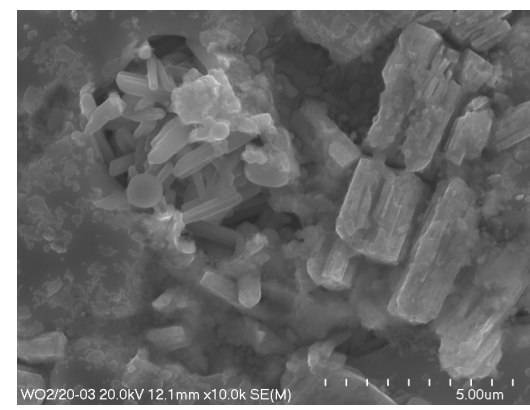
i)



j)



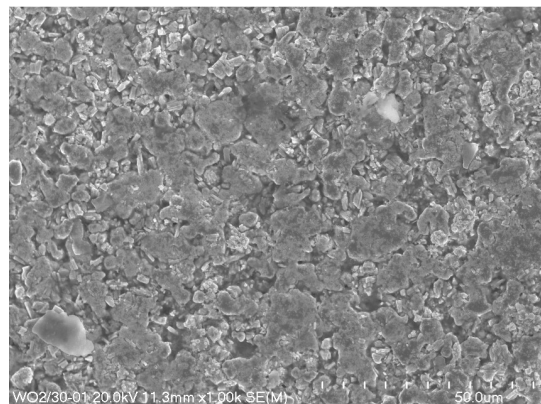
k)



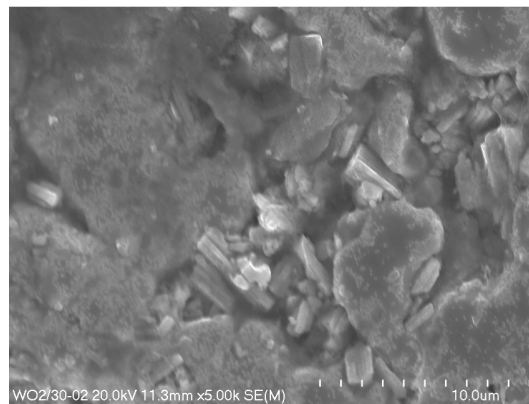
l)

Rys. 52 Mikrostruktury kompozytów Ag-WO₂ sprasowanych pod ciśnieniem 500 [MPa], a następnie spiekanych w temperaturze 850°C przez 45 minut w atmosferze argonu: g), h), i) 10% wag. WO₂; j), k), l) 20% wag. WO₂

5. Wyniki badań i ich dyskusja



m)

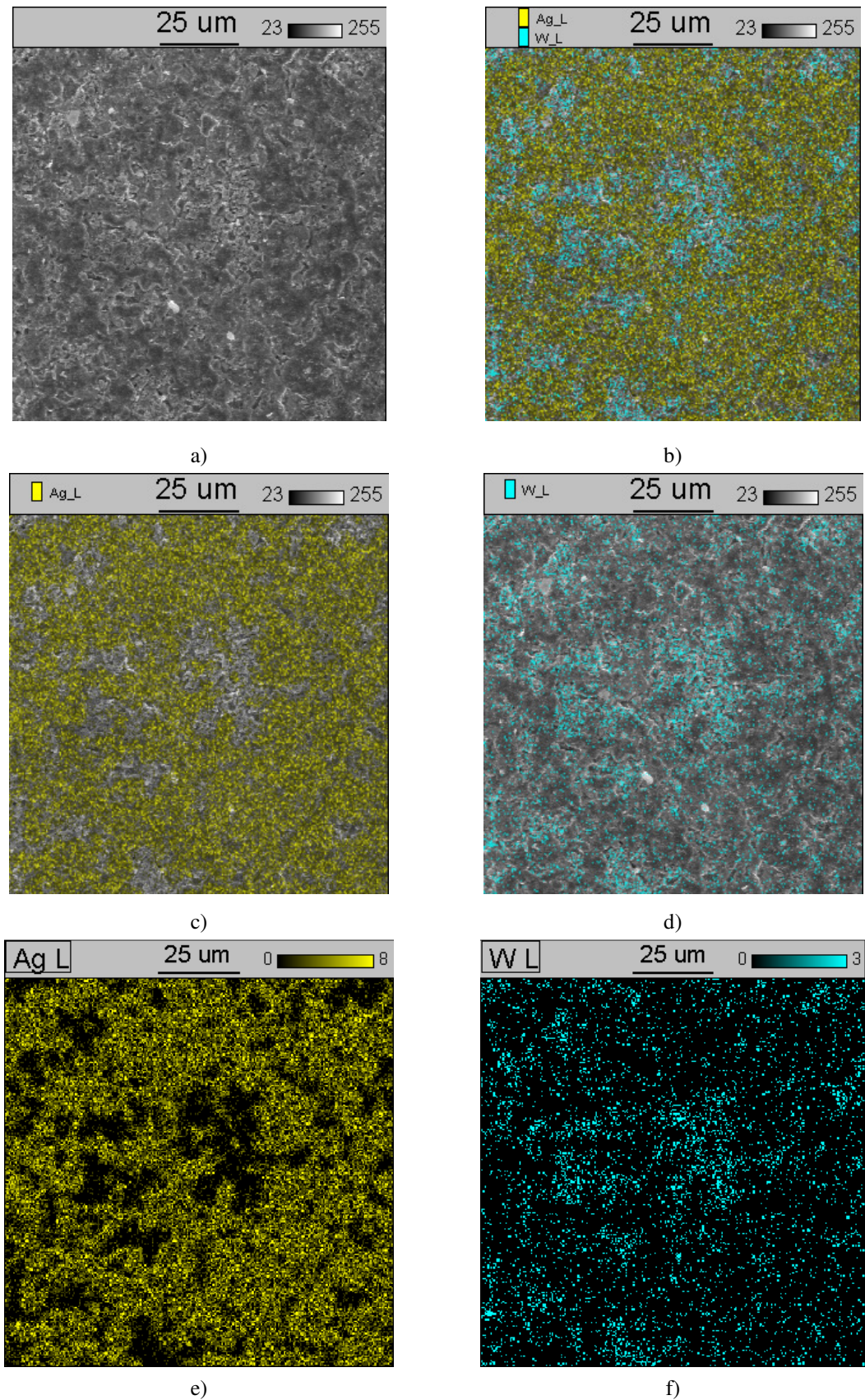


n)



o)

Rys. 52 Mikrostruktury kompozytów Ag-WO₂ sprasowanych pod ciśnieniem 500 [MPa], a następnie spiekanych w temperaturze 850°C przez 45 minut w atmosferze argonu: m), n), o) 30% wag. WO₂



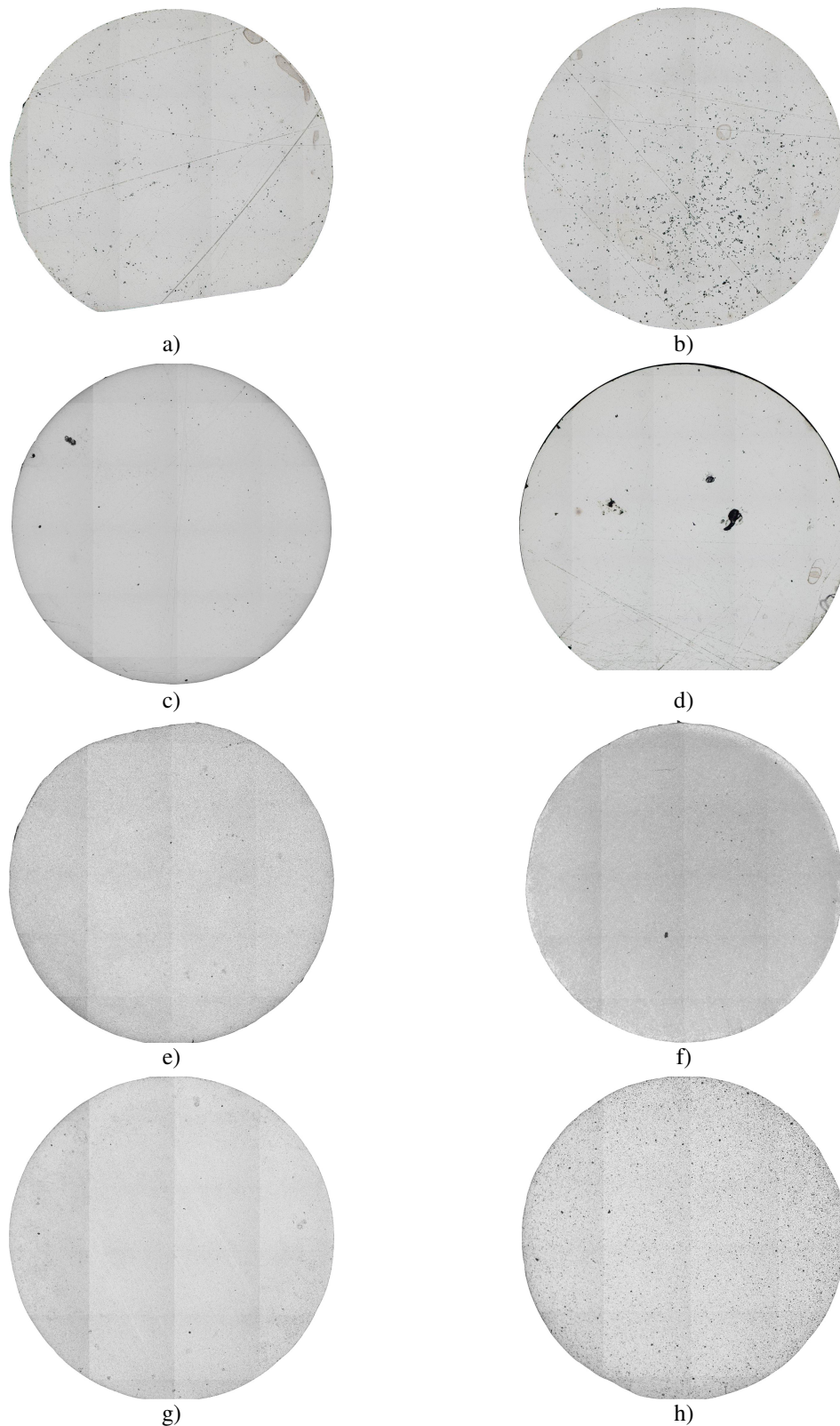
Rys. 53 Mapping powierzchni kompozytu Ag-WO₂ sprasowanego pod ciśnieniem 500 [MPa], a następnie spiekanego w temperaturze 850°C przez 45 minut w atmosferze argonu: a) fragment powierzchni wybrany do mappingu, b) fragment powierzchni z naniesionymi obszarami występowania pierwiastków (kolor żółty – Ag, kolor niebieski – wolfram), c) fragment powierzchni z naniesionym obszarem występowania srebra (kolor żółty), d) fragment powierzchni z naniesionym obszarem występowania wolframu (kolor niebieski), e) punkty występowania srebra (kolor żółty), f) punkty występowania wolframu (kolor niebieski)

5.8 Określenie porowatości otwartej spieków Ag oraz wybranych spieków kompozytowych Ag-TiB₂, Ag-SiC i Ag-WO₂

Określono porowatość otwartą spieków srebrowych oraz tych spieków kompozytowych, które (ze względu na najwyższe przewodnictwo właściwe) zostały wytypowane do badań rezystancji przejścia. Porowatość otwartą wyznaczano dla jednej powierzchni spieku. Każdorazowo wybierano jedną z dwóch powierzchni prostopadłych do kierunku działania siły w czasie prasowania próbki. Na rys. 54 przedstawiono mikrostruktury powierzchni, które posłużyły do przeprowadzenia analizy obrazu za pomocą programu Aphelion. Otrzymane wyniki porowatości otwartych zamieszczono w tab. 36. W przypadku spieków srebrowych wielkość porowatości otwartej sięga, co najwyżej, niewiele ponad 1%. Nie zaobserwowano korelacji z zastosowanym ciśnieniem prasowania. Natomiast spieki kompozytowe cechowały się znacznie mniejszą porowatością otwartą.

Tabela 36.
Wartości porowatości otwartej wytypowanych próbek

opis próbki	porowatość otwarta wybranej powierzchni [%]
czyste Ag $p = 100$ [MPa]	0,200
czyste Ag $p = 300$ [MPa]	1,260
czyste Ag $p = 500$ [MPa]	0,096
czyste Ag $p = 700$ [MPa]	0,840
Ag + 2% TiB ₂ $p = 700$ [MPa]	0,034
Ag + 5% TiB ₂ $p = 700$ [MPa]	0,097
Ag + 2% SiC $p = 500$ [MPa]	0,051
Ag + 2% WO ₂ $p = 500$ [MPa]	0,151



Rys. 54 Mikrostruktury wybranych powierzchni wytypowanych próbek o średnicy 9,54 [mm]. Próbki sprasowano, a następnie spiekano w temperaturze 850°C przez 45 minut w atmosferze argonu: a) spiek Ag, ciśnienie prasowania 100 [MPa]; b) spiek Ag, ciśnienie prasowania 300 [MPa]; c) spiek Ag, ciśnienie prasowania 500 [MPa]; d) spiek Ag, ciśnienie prasowania 700 [MPa]; e) spiek kompozytowy Ag-TiB₂, 2% wag. TiB₂, ciśnienie prasowania 700 [MPa]; f) spiek kompozytowy Ag-TiB₂, 5% wag. TiB₂, ciśnienie prasowania 700 [MPa]; g) spiek kompozytowy Ag-SiC, 2% wag. SiC, ciśnienie prasowania 500 [MPa]; h) spiek kompozytowy Ag-WO₂, 2% wag. WO₂, ciśnienie prasowania 500 [MPa].

5.9 Analiza fazowa spieków kompozytowych

5.9.1 Analiza fazowa kompozytów Ag-TiB₂

Wykonano dyfrakcyjną analizę rentgenowską spieku Ag-TiB₂ zawierającego 10% wag. dodatku ceramicznego i sprasowanego pod ciśnieniem 500 [MPa]. Uzyskane wartości d_{hkl} wraz ze względnymi intensywnościami pików porównano z danymi zawartymi w kartach identyfikacyjnych (JCPDS) substancji wzorcowych: Ag, TiB₂, TiAg, AgTi₃ oraz AgB₂ (tab. 37²⁴). Jest oczywiste, że w badanym spieku są obecne obie fazy: Ag i TiB₂. Celem wykonania dyfrakcyjnej analizy rentgenowskiej była próba odpowiedzi na pytanie, czy podczas procesu spiekania nie nastąpiła dyfuzja Ti lub B do Ag, z utworzeniem nowych faz.

Na rys. 55 przyporządkowano pikom odpowiednie fazy zgodnie z tab. 37. Z powodu nakładania się pików pochodzących od różnych faz nie można wyciągnąć wniosków odnośnie utworzenia nowych faz. Do nakładania się pików dochodzi przypuszczalnie dlatego, że fazy zbudowane z tych samych pierwiastków często krystalizują w takich samych układach krystalograficznych i posiadają zbliżone wartości stałych sieciowych.

²⁴ Tabela nie zawiera danych dla tytanu, ponieważ nie stwierdzono jego występowania.

5. Wyniki badań i ich dyskusja

Tabela 37.

Wartości d_{hkl} oraz względne intensywności pików pochodzących od faz, które istnieją, lub mogą zaistnieć, w spieku Ag-TiB₂ o zawartości 10% wag. TiB₂, spiekanego w temperaturze 850°C przez 45 minut w atmosferze argonu

doświadczalne d_{hkl} [nm]	$I_{dośw.}$ [%]	Ag ^{a)}		TiB ₂ ^{b)}		TiAg ^{c)}		AgTi ₃ ^{d)}		AgB ₂ ^{e)}	
		d_{hkl} [nm]	I_{JCPDS} [%]	d_{hkl} [nm]	I_{JCPDS} [%]	d_{hkl} [nm]	I_{JCPDS} [%]	d_{hkl} [nm]	I_{JCPDS} [%]	d_{hkl} [nm]	I_{JCPDS} [%]
0,3224	4,9			0,3230	22					0,3240	47,1
0,3179	3,8										
0,2616	2,9			0,2625	55					0,2598	89,1
0,2355	100,0	0,2359	100,0			0,2362	100	0,2369	100		
0,2262	2,6										
0,2041	38,7	0,2043	46,6	0,2037	100	0,2054 0,2034	30 16			0,2027	100,0
0,1613	1,6			0,1615	12					0,1620	8,0
0,1514	1,1			0,1515	27					0,1500	17,3
0,1444	19,3	0,1445	24,7			0,1452 0,1446	10 18	0,1438	70		
0,1375	1,3			0,1375	16					0,1375	16,6
0,1372	1,4			0,1372	18						
0,1232	19,0	0,1232	25,8			0,1237 0,1230	14 8				
0,1229	12,4										
0,1179	6,4	0,1180	7,2			0,1184	8	0,1184	70		
0,1177	5,2										
0,1105	1,2			0,1105	14					0,1101	8,9
0,1022	2,8	0,1022	3,2	0,1018	5	0,1016	2				
0,0996	1,3			0,0996	8					0,0997	5,7
0,0948	1,4			0,0948	13						

^{a)} Ag – układ regularny, sieć ściennie centrowana, $a = b = c = 0,4086$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

^{b)} TiB₂ – układ heksagonalny, sieć prymitywna, $a = b = 0,3030$ nm, $c = 0,3230$ nm, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$

^{c)} TiAg – układ tetragonalny, sieć prymitywna, $a = b = 0,4104$ nm, $c = 0,4077$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

^{d)} AgTi₃ – układ tetragonalny, sieć prymitywna, $a = b = 0,4187$ nm, $c = 0,3950$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

^{e)} AgB₂ – układ heksagonalny, sieć prymitywna, $a = b = 0,3000$ nm, $c = 0,3240$ nm, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$

5. Wyniki badań i ich dyskusja

Tabela 37. cd.

Wartości d_{hkl} oraz względne intensywności pików pochodzących od faz, które istnieją, lub mogą zaistnieć, w spieku Ag-TiB₂ o zawartości 10% wag. TiB₂, spiekanego w temperaturze 850°C przez 45 minut w atmosferze argonu

doświadczalne d_{hkl} [nm]	$I_{dośw.}$ [%]	Ag ^{a)}		TiB ₂ ^{b)}		TiAg ^{c)}		AgTi ₃ ^{d)}		AgB ₂ ^{e)}	
		d_{hkl} [nm]	I_{JCPDS} [%]	d_{hkl} [nm]	I_{JCPDS} [%]	d_{hkl} [nm]	I_{JCPDS} [%]	d_{hkl} [nm]	I_{JCPDS} [%]	d_{hkl} [nm]	I_{JCPDS} [%]
0,0938	8,5	0,0937	10,3			0,0940	8			0,0940	9,4
0,0935	5,8							0,0936 0,0934	70 90		
0,0914	7,3	0,0914	9,8			0,0919 0,0914	6 6				
0,0912	5,3										

^{a)} Ag – układ regularny, sieć ściennie centrowana, $a = b = c = 0,4086$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

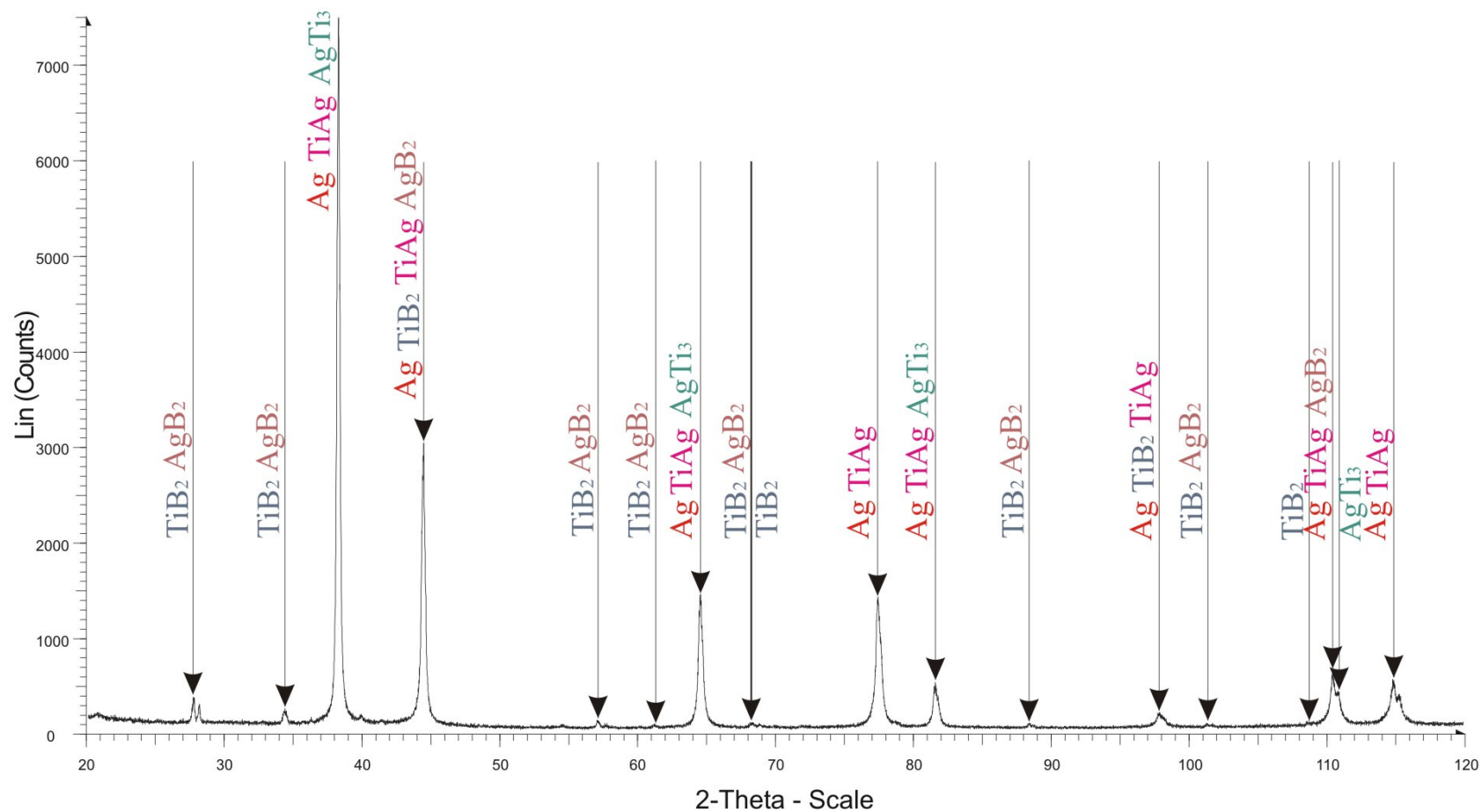
^{b)} TiB₂ – układ heksagonalny, sieć prymitywna, $a = b = 0,3030$ nm, $c = 0,3230$ nm, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$

^{c)} TiAg – układ tetragonalny, sieć prymitywna, $a = b = 0,4104$ nm, $c = 0,4077$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

^{d)} AgTi₃ – układ tetragonalny, sieć prymitywna, $a = b = 0,4187$ nm, $c = 0,3950$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

^{e)} AgB₂ – układ heksagonalny, sieć prymitywna, $a = b = 0,3000$ nm, $c = 0,3240$ nm, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$

5. Wyniki badań i ich dyskusja



File: Probka3_20_120_0.01_4_1_0.6_2.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 20.000 ° - End: 120.000 ° - Step: 0.010 ° - Step time: 4. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 26 s - 2-Theta: 20.000 ° - Theta: 10.000 ° - Operations: Import

Rys. 55 Dyfraktogram spieku Ag-TiB₂

5.9.2 Analiza fazowa kompozytów Ag-SiC

Wykonano także dyfrakcyjną analizę rentgenowską spieku Ag-SiC zawierającego 10% wag. węgla krzemu i sprasowanego pod ciśnieniem 500 [MPa]. Otrzymane wartości d_{hkl} wraz ze względnymi intensywnościami pików porównano z danymi zawartymi w kartach identyfikacyjnych (JCPDS) substancji wzorcowych: Ag, SiC, Ag₂Si, Ag₃Si oraz Ag₄Si (tab. 38²⁵). W badanym kompozycie stwierdzono oczywiście obecność fazy Ag oraz SiC. Nie można natomiast jednoznacznie powiedzieć, czy zaszła dyfuzja krzemu do srebra, z utworzeniem nowych faz, ponieważ piki pochodzące od różnych faz nakładają się na siebie (rys. 56).

²⁵ Tabela nie zawiera danych dla krzemu, ponieważ nie stwierdzono jego występowania.

5. Wyniki badań i ich dyskusja

Tabela 38.

Wartości d_{hkl} oraz względne intensywności pików pochodzących od faz, które istnieją, lub mogą zaistnieć, w spieku Ag-SiC o zawartości 10% wag. SiC, spiekanego w temperaturze 850°C przez 45 minut w atmosferze argonu

doświadczalne d_{hkl} [nm]	$I_{dośw.}$ [%]	Ag ^{a)}		SiC ^{b)}		Ag ₂ Si ^{c)}		Ag ₃ Si ^{d)}		Ag ₄ Si ^{e)}	
		d_{hkl} [nm]	I_{JCPDS} [%]	d_{hkl} [nm]	I_{JCPDS} [%]	d_{hkl} [nm]	I_{JCPDS} [%]	d_{hkl} [nm]	I_{JCPDS} [%]	d_{hkl} [nm]	I_{JCPDS} [%]
0,4195	8,0										
0,2610	6,3			0,2603	18						
0,2515	6,8			0,2518	100	0,2581	10	0,2489	60	0,2485	25,2
0,2356	100,0	0,2359	100,0	0,2374 0,2342	36 31	0,2386	60				
0,2042	39,3	0,2043	46,6	0,2049	4	0,2083	70				
0,1539	2,9			0,1541	72						
0,1444	21,5	0,1445	24,7	0,1432	16			0,1442	60	0,1435	12,8
0,1314	2,3										
0,1232	21,7	0,1232	25,8							0,1243	1,7
0,1229	14,6							0,1229	60		
0,1179	7,6	0,1180	7,2								
0,1177	5,6										
0,1022	3,3	0,1022	3,2					0,1026	20	0,1029	1,6
0,1019	2,8										
0,0938	8,9	0,0937	10,3					0,0938	50	0,0939	1,2
0,0935	6,4										
0,0914	8,9	0,0914	9,8							0,0920	6,8
0,0912	5,9										

a) Ag – układ regularny, sieć ściennie centrowana, $a = b = c = 0,4086$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

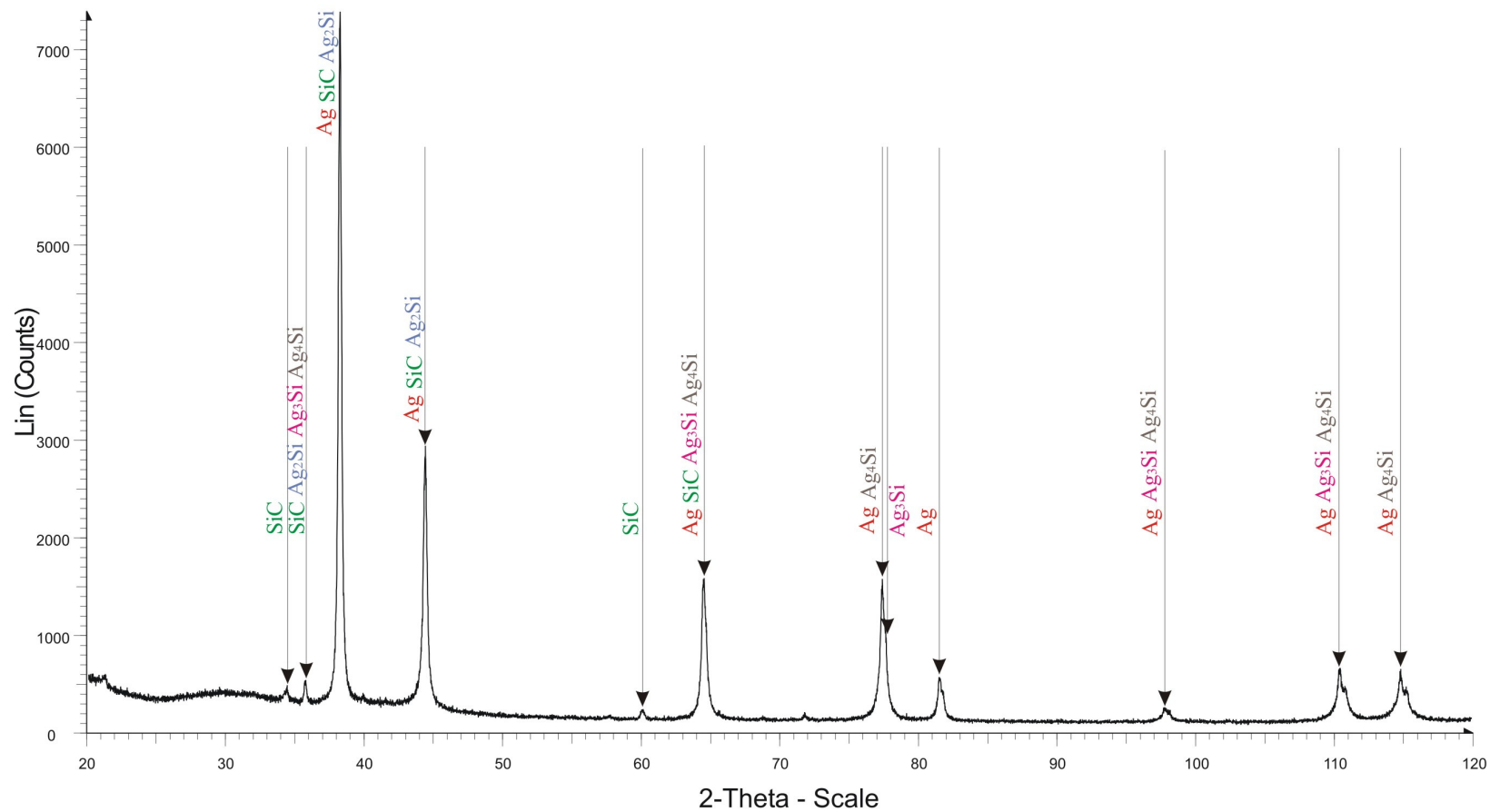
b) SiC – układ heksagonalny, sieć prymitywna, $a = b = 0,3081$ nm, $c = 8,3100$ nm, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$

c) Ag₂Si – układ ortorombowy, sieć centrowana na podstawach, $a = 0,5560$ nm, $b = 0,9160$ nm, $c = 0,8475$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

d) Ag₃Si – układ heksagonalny, sieć prymitywna, $a = b = 0,2870$ nm, $c = 0,4528$ nm, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$

e) Ag₄Si – układ heksagonalny, sieć prymitywna, $a = b = 0,2870$ nm, $c = 0,4520$ nm, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$

5. Wyniki badań i ich dyskusja



File: Probka2_20_120_0.01_4_1_0.6_2.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 20.000 ° - End: 120.000 ° - Step: 0.010 ° - Step time: 4. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 26 s - 2-Theta: 20.000 ° - Theta: 10.000 ° - Operations: Import

Rys. 56 Dyfraktogram spieku Ag-SiC

5.9.3 Analiza fazowa kompozytów Ag-WO₂

Spiek kompozytowy Ag-WO₂ zawierający również 10% wag. ceramiki i sprasowany pod ciśnieniem 500 [MPa] poddano dyfrakcyjnej analizie rentgenowskiej. Uzyskane wartości d_{hkl} wraz ze względnymi intensywnościami pików porównano z danymi zawartymi w kartach identyfikacyjnych (JCPDS) substancji wzorcowych: Ag, W, WO₂, WO_{1,09}, W₃O, WO_x, a także Ag₃O, Ag₂O, Ag₂O₂, AgO, Ag₂O₃, Ag₃O₄ (tab. 39²⁶). Co zrozumiałe, w badanym spieku kompozytowym obecne są fazy Ag oraz WO₂. Natomiast w układzie tym w razie zajścia dyfuzji tlenu do srebra ewentualnie byłoby możliwe powstanie aż sześciu rodzajów tlenków. Przepuszczalnie otrzymano by także czysty wolfram lub jego tlenki, stechiometrycznie zawierające jednak mniej tlenu niż WO₂. Jednakże, podobnie jak w przypadku kompozytów Ag-TiB₂ oraz Ag-SiC, nie jest możliwe wnioskowanie odnośnie utworzenia nowych faz, ponieważ także tutaj dochodzi do nakładania się pików pochodzących od różnych faz (rys. 57).

Dodatkowo, w oparciu o dane zawarte w tablicach termodynamicznych [95], obliczono entalpie swobodne tworzenia niektórych tlenków srebra (Ag₂O, Ag₂O₂, Ag₂O₃)²⁷ w temperaturze spiekania 850°C (1123K). Wyniki obliczeń przedstawiono w tab. 40. Pokazują one, że termodynamicznie jest możliwe powstanie wszystkich tych tlenków.

Tabela 40.
Entalpie swobodne tworzenia tlenków srebra

Związek	ΔG_{1123} [kJ/mol]	
	I przybliżenie ΔH i $\Delta S \neq f(T) \rightarrow \Delta c_p = 0$	II przybliżenie $\Delta c_p = \text{const.}$
Ag ₂ O	-139,9	-135,4
Ag ₂ O ₂	-196,6	-192,2
Ag ₂ O ₃	-187,6	brak danych

²⁶ Należy wspomnieć, że srebro z wolframem nie tworzy żadnych faz.

²⁷ Jedynie dla tych związków dostępne są dane w tablicach termodynamicznych.

5. Wyniki badań i ich dyskusja

Tabela 39.

Wartości d_{hkl} oraz względne intensywności pików pochodzących od faz, które istnieją, lub mogą zaistnieć, w spieku Ag-WO₂ o zawartości 10% wag. WO₂, spiekanego w temperaturze 850°C przez 45 minut w atmosferze argonu

doświadczalne d_{hkl} [nm]	$I_{dośw.}$ [%]	Ag ^{a)}		W ^{b)}		WO ₂ ^{c)}		WO _{1,09} ^{d)}		W ₃ O ^{e)}		WO _x ^{f)}	
		d_{hkl} [nm]	I_{JCPDS} [%]	d_{hkl} [nm]	I_{JCPDS} [%]	d_{hkl} [nm]	I_{JCPDS} [%]	d_{hkl} [nm]	I_{JCPDS} [%]	d_{hkl} [nm]	I_{JCPDS} [%]	d_{hkl} [nm]	I_{JCPDS} [%]
0,4208	8,0					0,4219	2,6	0,4290	12,6				
0,3780	5,7					0,3811	100	0,3780	21,6				
0,3734	5,2											0,3750	100
0,3641	3,7												
0,3453	2,5							0,3459	80,0				
0,3398	3,4					0,3399	0,1						
0,3173	1,9					0,3185	0,1						
0,2915	2,4												
0,2747	2,2												
0,2657	1,9					0,2647	0,4					0,2670	60
0,2611	2,9												
0,2573	2,2							0,2580	12,7				
0,2523	2,1									0,2540	50		
0,2434	2,2					0,2434	38,7						
0,2357	100,0	0,2359	100			0,2349	4,4						
0,2261	2,3					0,2260	13,4	0,2281	80,8	0,2265	100		
0,2237	3,8			0,2238	100	0,2228	0,2	0,2211	36,4				
0,2042	40,3	0,2043	46,6					0,2068	10,6	0,2067	70		

a) Ag – układ regularny, sieć ściennie centrowana, $a = b = c = 0,4086$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

b) W – układ regularny, sieć przestrzennie centrowana, $a = b = c = 0,3165$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

c) WO₂ – układ ortorombowy, sieć prymitywna, $a = 0,9716$ nm, $b = 0,8438$ nm, $c = 0,4756$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

d) WO_{1,09} – układ ortorombowy, sieć centrowana na podstawach, $a = 1,7160$ nm, $b = 0,5160$ nm, $c = 0,3780$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

e) W₃O – układ regularny, sieć prymitywna, $a = b = c = 0,5047$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

f) WO_x – brak danych

5. Wyniki badań i ich dyskusja

Tabela 39. cd.

Wartości d_{hkl} oraz względne intensywności pików pochodzących od faz, które istnieją, lub mogą zaistnieć, w spieku Ag-WO₂ o zawartości 10% wag. WO₂, spiekanego w temperaturze 850°C przez 45 minut w atmosferze argonu

doświadczalne d_{hkl} [nm]	$I_{dośw.}$ [%]	Ag ^{a)}		W ^{b)}		WO ₂ ^{c)}		WO _{1,09} ^{d)}		W ₃ O ^{e)}		WO _x ^{f)}	
		d_{hkl} [nm]	I_{JCPDS} [%]	d_{hkl} [nm]	I_{JCPDS} [%]	d_{hkl} [nm]	I_{JCPDS} [%]	d_{hkl} [nm]	I_{JCPDS} [%]	d_{hkl} [nm]	I_{JCPDS} [%]	d_{hkl} [nm]	I_{JCPDS} [%]
0,1892	1,5					0,1891	13,0	0,1890	32,7				
0,1868	1,4					0,1869	0,1	0,1866	1,1			0,1870	30
0,1777	1,2					0,1785	0,2	0,1788	2,9				
0,1743	1,3					0,1759	11,7						
0,1583	1,7			0,1582	15	0,1584	0,3	0,1576	6,7				
0,1444	19,2	0,1445	24,7			0,1441	0,1	0,1438	23,2	0,1458	10		
0,1363	1,1					0,1369	1,9						
0,1292	1,4			0,1292	23	0,1299	0,1	0,1290	14,7				
0,1232	20,9	0,1232	25,8			0,1231	0,5	0,1235	0,4				
0,1229	13,6					0,1228	0,4	0,1226	0,3				
0,1180	7,4	0,1180	7,8			0,1180	2,7	0,1187	1,5				
0,1177	5,1					0,1177	1,4	0,1174	2,7				
0,1022	3,1	0,1022	3,2										
0,1020	2,3												
0,0938	8,4	0,0937	10,3										
0,0935	5,7												
0,0914	7,7	0,0914	9,8	0,0914	4								
0,0912	5,1												

a) Ag – układ regularny, sieć ściennie centrowana, $a = b = c = 0,4086$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

b) W – układ regularny, sieć przestrzennie centrowana, $a = b = c = 0,3165$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

c) WO₂ – układ ortorombowy, sieć prymitywna, $a = 0,9716$ nm, $b = 0,8438$ nm, $c = 0,4756$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

d) WO_{1,09} – układ ortorombowy, sieć centrowana na podstawach, $a = 1,7160$ nm, $b = 0,5160$ nm, $c = 0,3780$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

e) W₃O – układ regularny, sieć prymitywna, $a = b = c = 0,5047$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

f) WO_x – brak danych

5. Wyniki badań i ich dyskusja

Tabela 39. cd.

Wartości d_{hkl} oraz względne intensywności pików pochodzących od faz, które istnieją, lub mogą zaistnieć, w spieku Ag-WO₂ o zawartości 10% wag. WO₂, spiekanego w temperaturze 850°C przez 45 minut w atmosferze argonu

doświadczalne d_{hkl} [nm]	$I_{dośw.}$ [%]	Ag ₃ O ^{g)}		Ag ₂ O ^{h)}		Ag ₂ O ₂ ⁱ⁾		AgO ^{j)}		Ag ₂ O ₃ ^{k)}		Ag ₃ O ₄ ^{l)}	
		d_{hkl} [nm]	I_{JCPDS} [%]	d_{hkl} [nm]	I_{JCPDS} [%]	d_{hkl} [nm]	I_{JCPDS} [%]	d_{hkl} [nm]	I_{JCPDS} [%]	d_{hkl} [nm]	I_{JCPDS} [%]	d_{hkl} [nm]	I_{JCPDS} [%]
0,4208	8,0												
0,3780	5,7												
0,3734	5,2												
0,3641	3,7												
0,3453	2,5											0,3438	5,1
0,3398	3,4	0,3372	0,6	0,3343	1,7			0,3417	0,2	0,3340	100		
0,3173	1,9									0,3217	13,6	0,3156	24,5
0,2915	2,4					0,2901	<1	0,2898	1,2				
0,2747	2,2			0,2730	100	0,2769	100	0,2734	100	0,2742	89,0	0,2755	7,9
0,2657	1,9	0,2659	20,4									0,2675	100
0,2611	2,9					0,2621	35			0,2623	29,4	0,2614	6,2
0,2573	2,2												
0,2523	2,1											0,2502	54,6
0,2434	2,2					0,2415	90	0,2416	47,8	0,2429	0,4	0,2414	28,0
0,2357	100,0	0,2343	100	0,2364	40,7							0,2346	3,2
0,2261	2,3					0,2284	31	0,2281	20,5			0,2264	43,2
0,2237	3,8												
0,2042	40,3							0,2062	0,1	0,2033	6,0	0,2038	1,7

g) Ag₃O – układ heksagonalny, sieć prymitywna, a = b = 0,5318 nm, c = 0,4951 nm, α = β = 90°, γ = 120°

h) Ag₂O – układ regularny, sieć prymitywna, a = b = c = 0,4728 nm, α = β = γ = 90°

i) Ag₂O₂ – układ jednoskośny, sieć prymitywna, a = 0,5854 nm, b = 0,3482 nm, c = 0,5497 nm, α = γ = 90°, β = 107,511°

j) AgO – układ tetragonalny, sieć przestrzennie centrowana, a = b = 0,6833 nm, c = 0,9122 nm, α = β = γ = 90°

k) Ag₂O₃ - układ ortorombowy, sieć ściennie centrowana, a = 1,2869 nm, b = 1,0490 nm, c = 0,3664 nm, α = β = γ = 90°

l) Ag₃O₄ – układ jednoskośny, sieć prymitywna, a = 0,3579 nm, b = 0,9208 nm, c = 0,5677 nm, α = γ = 90°, β = 106,135°

5. Wyniki badań i ich dyskusja

Tabela 39. cd.

Wartości d_{hkl} oraz względne intensywności pików pochodzących od faz, które istnieją, lub mogą zaistnieć, w spieku Ag-WO₂ o zawartości 10% wag. WO₂, spiekanego w temperaturze 850°C przez 45 minut w atmosferze argonu

doświadczalne d_{hkl} [nm]	$I_{dośw.}$ [%]	Ag ₃ O ^{g)}		Ag ₂ O ^{h)}		Ag ₂ O ₂ ⁱ⁾		AgO ^{j)}		Ag ₂ O ₃ ^{k)}		Ag ₃ O ₄ ^{l)}	
		d_{hkl} [nm]	I_{JCPDS} [%]	d_{hkl} [nm]	I_{JCPDS} [%]	d_{hkl} [nm]	I_{JCPDS} [%]	d_{hkl} [nm]	I_{JCPDS} [%]	d_{hkl} [nm]	I_{JCPDS} [%]	d_{hkl} [nm]	I_{JCPDS} [%]
0,1892	1,5					0,1911	<1	0,1897	0,1			0,1895	2,0
0,1868	1,4					0,1861	<1	0,1856	0,2			0,1856	3,2
0,1777	1,2					0,1793	<1	0,1763	0,1	0,1762	16,3	0,1783	0,3
0,1743	1,3	0,1741	0,3			0,1741	7			0,1729	1,3	0,1744	9,7
0,1583	1,7			0,1576	0,1			0,1600	0,1			0,1578	5,0
0,1444	19,2	0,1466	0,4			0,1450	8	0,1449	24,0			0,1445	3,7
0,1363	1,1			0,1365	7,4	0,1353	3	0,1367	9,7	0,1361	0,6	0,1363	2,5
0,1292	1,4	0,1284	7,6					0,1286	0,1	0,1294	4,1	0,1294	1,4
0,1232	20,9	0,1238	1,4					0,1243	0,1			0,1239	0,8
0,1229	13,6							0,1227	0,1	0,1230	0,5	0,1226	0,3
0,1180	7,4			0,1182	3,8							0,1180	0,7
0,1177	5,1	0,1171	2,5					0,1171	0,1	0,1177	0,1	0,1176	0,9
0,1022	3,1							0,1024	0,1				
0,1020	2,3							0,1019	0,1				
0,0938	8,4												
0,0935	5,7							0,0934	0,1				
0,0914	7,7							0,0914	0,1				
0,0912	5,1			0,0910	8,3			0,0911	2,0				

g) Ag₃O – układ heksagonalny, sieć prymitywna, a = b = 0,5318 nm, c = 0,4951 nm, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$

h) Ag₂O – układ regularny, sieć prymitywna, a = b = c = 0,4728 nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

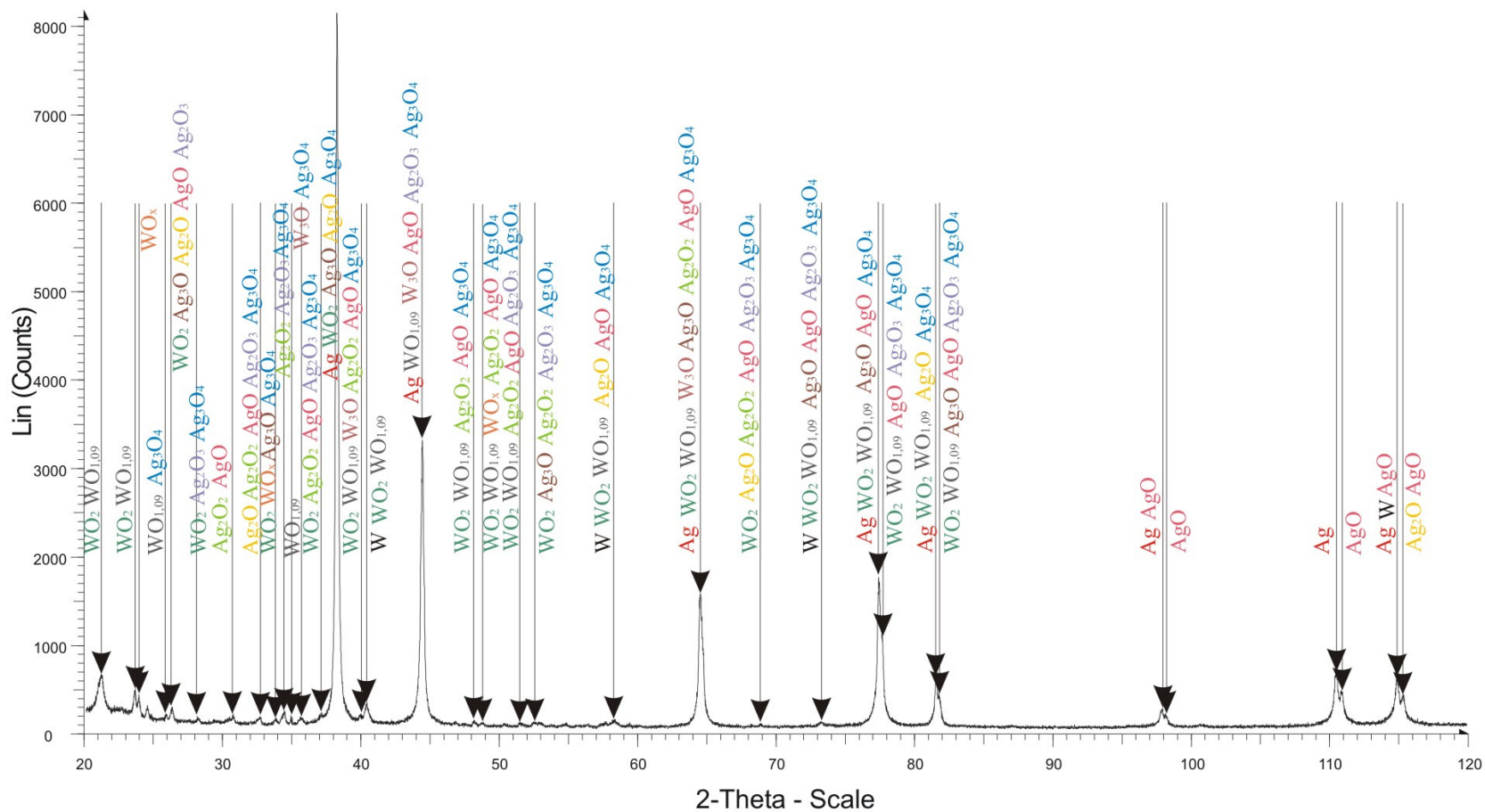
i) Ag₂O₂ – układ jednoskośny, sieć prymitywna, a = 0,5854 nm, b = 0,3482 nm, c = 0,5497 nm, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 107,511^\circ$

j) AgO – układ tetragonalny, sieć przestrzennie centrowana, a = b = 0,6833 nm, c = 0,9122 nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

k) Ag₂O₃ - układ ortorombowy, sieć ściennie centrowana, a = 1,2869 nm, b = 1,0490 nm, c = 0,3664 nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

l) Ag₃O₄ – układ jednoskośny, sieć prymitywna, a = 0,3579 nm, b = 0,9208 nm, c = 0,5677 nm, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 106,135^\circ$

5. Wyniki badań i ich dyskusja



File: Probka1_20_120_0.01_4_1_0.6_2.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 20.000 ° - End: 120.000 ° - Step: 0.010 ° - Step time: 4. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 3 s - 2-Theta: 20.000 ° - Theta: 10.000 ° - Operations: Import

Rys. 57 Dyfraktogram spieku Ag-WO₂

6. Wnioski końcowe

Specyficzne właściwości fizyczne i chemiczne srebra czynią z niego doskonały materiał stykowy. W celu podwyższenia jego własności użytkowych stosuje się dodatki. Znakomite rezultaty daje połączenie srebra z ceramiką. Zastosowanie metody metalurgii proszków (prasowanie-spiekanie) pozwala na uzyskanie kompozytowych materiałów stykowych o bardzo dobrych własnościach w przeciwieństwie do materiałów odlewanych. Ze względu na niską zwilżalność cząstek ceramicznych przez ciekły metal, a także trudności w równomiernym rozmieszczeniu ich w masie kompozytu, tą drogą uzyskuje się materiały gorszej jakości. Zaproponowane w tej pracy zastosowanie proszku srebra otrzymanego na drodze katodowej redukcji AgCl w ogniwie jako osnowy do produkcji kompozytowych materiałów stykowych z dodatkiem ceramiki pozwala na jednoczesne zagospodarowanie roztworów odpadowych zawierających srebro i na otrzymanie gotowego wyrobu (o własnościach użytkowych) w czasie kilku prostych i szybkich procesów.

W oparciu o uzyskane wyniki badań laboratoryjnych można wyciągnąć następujące wnioski:

- 1) Proces redukcji jonów Ag^+ w ogniwie $\text{Zn}|\text{H}_2\text{SO}_4, \text{AgCl}|\text{Ag}$ prawdopodobnie biegnie w obszarze aktywnym.
- 2) Niezależnie od stężenia kwasu siarkowego(VI) stopień redukcji jonów Ag^+ w ogniwie $\text{Zn}|\text{H}_2\text{SO}_4, \text{AgCl}|\text{Ag}$ jest wysoki.
- 3) Katodowe wydajności prądowe w ogniwie $\text{Zn}|\text{H}_2\text{SO}_4, \text{AgCl}|\text{Ag}$ są wysokie niezależnie od stężenia kwasu.
- 4) Średnie ciężkiy ziaren proszków srebra otrzymanych w ogniwie $\text{Zn}|\text{H}_2\text{SO}_4, \text{AgCl}|\text{Ag}$ niezależnie od zastosowanego stężenia kwasu siarkowego(VI) wynoszą około 1 [μm].
- 5) Optymalne parametry procesu odpowiadają pracy ogniwa w 0,5 [mol/dm^3] H_2SO_4 (drobne ziarno, najkrótszy czas redukcji, wysoki stopień redukcji, wysoka katodowa wydajność prądowa).
- 6) Wyrażna zmiana morfologii ma miejsce podczas otrzymywania proszku srebra w procesie elektrolizy z zastosowaniem techniki PCR w warunkach: $I = 0,4$ [A], $t_w/t_{rw} = 100/10$.

- 7) Wzrost ciśnienia prasowania pociąga za sobą wzrost gęstości rzeczywistych kształtek srebro-ceramika prasowanych na zimno; jest spełniane równanie podane w monografii Rutkowskiego [15].
- 8) Wraz ze wzrostem zawartości dodatków ceramicznych do srebra obserwuje się pogorszenie zgęszczalności prasowanych próbek.
- 9) Operacja spiekania wpłynęła pozytywnie na zgęszczalność kompozytów, powodując jednak niewielkie, kilku procentowe przyrosty gęstości.
- 10) Dodatek ceramiki do proszku srebra zapobiega występowaniu pęcznienia wyprasek, w porównaniu z kształtkami Ag, podczas procesu spiekania wyprasek nawet o małej porowatości.
- 11) Istnieje korelacja pomiędzy gęstością względną spieków srebro-ceramika, a ich twardością oraz przewodnictwem właściwym.
- 12) 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).
- 13) Na podstawie mikrostruktur spiekanych kompozytów i wykonanego mappingu powierzchni można wnioskować, że rozmieszczenie cząstek ceramicznych w metalicznej osnowie jest równomierne.
- 14) Zastosowanie metody metalurgii proszków (prasowanie-spiekanie) do otrzymywania spieków kompozytowych srebro-ceramika prowadzi do uzyskania materiałów o małej porowatości otwartej.
- 15) Niezależnie od zastosowanego dodatku analiza fazowa spieków kompozytowych srebro-ceramika nie daje jednoznacznej odpowiedzi na temat przebiegu procesów dyfuzyjnych w czasie spiekania tych materiałów.

Literatura cytowana:

- [1] *Monografia KGHM Polska Miedź S.A.* Praca zbiorowa pod redakcją Piestrzyńskiego A., Wydawnictwo PROFIL, Lubin 1996 r.
- [2] www.kghm.pl.
- [3] Sędzimir J., Harańczyk I., Bogacz Z.: *Sposób odzyskiwania srebra z odpadowych roztworów zawierających związki srebra*. Patent nr 153647 z dnia 10.03.1992.
- [4] Łętowski F.: *Podstawy hydrometalurgii*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1975 r.
- [5] Wroński W.: *Produkcja srebra ze szlamów anodowych w Hucie Miedzi GŁOGÓW*. Materiały Konferencji „Metale Szlachetne”, Fundacja Metale Nieżelazne Tradycja i Rozwój, Niedzica 2000 r., s. 2-21.
- [6] Sędzimir J.: *Odzysk srebra wysokiej czystości z odpadowych rafinacyjnych roztworów azotanowych*. Rudy i Metale Nieżelazne, R. 47, Nr 4, 2002 r., s. 190-194.
- [7] Sędzimir J., Szymańska H., Harańczyk I., Bogacz Z., Kornobis S.: *Przyczyny strat srebra podczas elektrochemicznej rafinacji*. Rudy i Metale Nieżelazne, R. 31, Nr 10, 1986 r., s. 350-355.
- [8] Sędzimir J., Harańczyk I.: *Reduction of AgCl by Al in the presence of HCl solutions*. Archives of Metallurgy, Vol. 32, 1987 r., s. 645-661.
- [9] Sędzimir J., Harańczyk I., Dziadur W.: *Recovery of silver from its chloride by reduction in the cell Ag|AgCl, electrolyte|Al*. Archives of Metallurgy, Vol. 34, 1989 r., s. 217-237.
- [10] Sędzimir J., Harańczyk I.: *Cathodic reduction of silver chloride*. Proceedings of the Second International Conference on Hydrometallurgy, Changsha, China, October 1992, s. 523-527.
- [11] Sędzimir J.: *Precipitation of metals by metals (cementation) – kinetics, equilibria*. Hydrometallurgy, Vol. 64, 2002 r., s. 161-167.
- [12] Sędzimir J., Harańczyk I.: *Cathodic reduction of the AgCl slime in the cell with the insoluble anode*. Archives of Metallurgy, Vol. 39, 1994 r., s. 9-23.
- [13] Bielański A.: *Podstawy chemii nieorganicznej*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1987 r.

- [14] Despic A. R., Diggle J., Bockris J. O'M.: Mechanism of the Formation of Zinc Dendrites. *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 115, Nr 5, 1968 r., s. 507-508.
- [15] Rutkowski W.: *Projektowanie właściwości wyrobów spiekanych z proszków i włókien*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1977 r.
- [16] Lawley A.: *Rapidly solidified powder processes – atomization models and mechanisms*. Drexel University, Philadelphia, Pennsylvania, USA 1990 r.
- [17] Harańczyk I., Gacek S.: *Praktyczne wykorzystanie srebra odzyskanego z odpadów*. Materiały Konferencji „Metale Szlachetne”, Fundacja Metale Nieżelazne Tradycja i Rozwój, Niedzica 2000 r., s. 34-48.
- [18] Harańczyk I., Gacek S., Karwan – Baczevska J.: *Kompozyty metaliczne na podstawie srebra*. Materiały Konferencji „Metale Szlachetne”, Fundacja Metale Nieżelazne Tradycja i Rozwój, Niedzica 2001 r., s. 1-15.
- [19] Harańczyk I., Gacek S., Karwan – Baczevska J.: *Metallic composites based on silver powder cathodically reduced from AgCl*. *Powder Metallurgy*, Vol. 45, No. 4, 2002 r., s. 359-366.
- [20] Gumowska W.: *Pasywacja anod w procesie elektrochemicznej rafinacji miedzi*. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo – Dydaktyczne AGH, Kraków 2000 r.
- [21] Nosek E. M.: *Konserwacja wczesnośredniowiecznego srebrnego kielicha i pateny z grobu biskupa Maura w Katedrze na Wawelu*. *Studia Waweliana*, T. II, 1993 r., s. 31-40.
- [22] Rediel R.: *Novel ultrahard materials*. *Adv. Mater.*, 6(1994)549 [23].
- [23] Olszyna A. R.: *Ceramika supertwarda*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2001 r.
- [24] Williams W. S.: *Electrical properties of hard materials*. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 17, Nr 1-3, 1999 r., s. 21-26.
- [25] www.webelements.com.
- [26] Burzyńska L.: *Metody hydrometalurgiczne otrzymywania kompozytów*. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo – Dydaktyczne AGH, Kraków 2003 r.
- [27] *Słownik chemii*. Praca zbiorowa pod redakcją Daintitha J., Pruszyński i S-ka, Warszawa 2000 r.
- [28] Dobrzański L. A.: *Metaloznawstwo z podstawami nauki o materiałach*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1998 r.

- [29] Stobierski L.: *Węglik krzemu – budowa, właściwości i otrzymywanie*. Ceramika, 48, 1996 r. [23].
- [30] encyclopedia.jrank.org
- [31] Gacek S.: *Srebro w materiałach wytwarzanych technologią metalurgii proszków*. Materiały Konferencji „Metale Szlachetne”, Fundacja Metale Nieżelazne Tradycja i Rozwój, Niedzica 2000 r., s. 49-62.
- [32] Biało D.: *Wytwarzanie kompozytów w procesach metalurgii proszków*. Kompozyty, R. 1, Nr 1, 2001 r., s. 89-92.
- [33] Stolarz S.: *Materiały na styki elektryczne*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1968 r.
- [34] Shen Y.-S., Lattari P., Gardner J., Wiegard H.: *Powder Metallurgy Electrical Contact Materials*. ASM Handbook, Powder Metal Technologies and Applications, Lee P.W., Trudel Y., eds., ASM, Materials Park, OH, 1998, Vol. 7, s. 1021-1030.
- [35] Burzyńska L., Ciuman – Krzemień A.: *Kompozyty na osnowie srebra umacniane cząstkami dyspersyjnymi. Materiały stykowe*. Rudy i Metale Nieżelazne, R. 47, Nr 9, 2002 r., s. 461-467.
- [36] Ciał A., Pieczonka T.: *Własności proszków metali i ich badanie*. Wydawnictwo AGH, Kraków 1989 r.
- [37] German R. M.: *Powder Metallurgy Science*. Metal Powder Industries Federation, Princeton 1994 r.
- [38] Piszczek T., Stolarz S.: *Opór elektryczny proszków srebra w funkcji parametrów prasowania i spiekania*. Metalurgia Proszków, T. 21, Nr 2, 1988 r., s. 57-64.
- [39] Piszczek T., Stolarz S., *Powder Metallurgy Int.*, T. 18, Nr 1, 1986 r., s. 9 [38].
- [40] Piszczek T., Stolarz S.: *Opis procesu spiekania proszku srebra w oparciu o zmiany długości wyprasek*. Metalurgia proszków, T. 19, Nr 4, 1986 r., s. 119-124.
- [41] Piszczek T., Stolarz S.: *Badanie procesu spiekania proszku miedzi przy użyciu dylatometru*. Metalurgia Proszków, T. 16, Nr 4, 1983 r., s. 119-122 [40].
- [42] Schreiner H., Tusche R.: *Sintervorgänge und Stufensinterung von Silber- und Kupferpulvern in fester Phase*. Metall., T. 34, Nr 11, 1980 r., s. 1005 [40].
- [43] Chang S.-Y., Lin J.-H., Lin S.-J., Kattamis T. Z.: *Processing Copper and Silver Matrix Composites by Electroless Plating and Hot Pressing*. Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 30A, 1999 r., s. 1119-1136.

- [44] Chang H., Pitt C. H., Alexander G. B.: *Powder metallurgy preparation of new silver-tin oxide electrical contacts from electrolessly plated composite powders*. Materials Science and Engineering B, Vol. 8B, 1991 r., s. 99-105.
- [45] Chang H., Pitt C. H., Alexander G. B.: *Novel Method for Preparation of Silver-Tin Oxide Electrical Contacts*. Journal of Materials Engineering and Performance, Vol. 1(2), 1992 r., s. 255-260.
- [46] Chang S.-Y., Lin S.-J., Flemings M. C.: *Thermal Expansion Behavior of Silver Matrix Composites*. Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 31A, 2000 r., s. 291-298.
- [47] Hsu C.-J., Chang S.-Y., Chou L.-Y., Lin S.-J.: *Resistance of fibrous reinforced silver matrix composites to repeated make-break arc erosion*. Journal of Materials Science, Vol. 39, 2004 r., s. 4179-4184.
- [48] Stolarz S., Wojtasik K.: *Materiały złożone srebro-tlenki metali i srebro-węgliki metali wysokotopliwych*. Metalurgia Proszków, T. 29, 1996 r., s. 23-30.
- [49] Mason J. R.: *Switch engineering handbook*. McGraw-Hill, New York 1993 r.
- [50] Domański R., Jaworski M., Rebow M.: *Wymiana ciepła – komputerowe wspomaganie obliczeń, tablice właściwości termofizycznych*. Oficyna Wydawnicza PW, Warszawa 2000 r.
- [51] Krupkowski A., Rutkowski W., Stolarz S.: *Sintered Electrical Contacts – Preliminary Experiments*. Henry Brucher, Technical Translations P.O. Box 157, nr 6458, Akademia California 1964 [33].
- [52] Rutkowski W., Stolarz S.: *Gesinterte Kontaktstoffe auf der Grundlage Wolfram-Kupfer und Wolfram-Silber*. Die Technik, 1954, t. 9, z. 7, s. 391-393 [33].
- [53] Rutkowski W., Stolarz S.: *Infiltration of Porous Tungsten with Copper and Silver*. Henry Brucher, Technical Translations P.O. Box 157, nr 3481, Akademia California 1955 [33].
- [54] Stolarz S.: *Forschungsarbeiten über hochschmelzende Metalle und Legierungen. Werkstoffprobleme hochschmelzender und reaktiver Metalle*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1962, s. 248-256 [33].
- [55] Stolarz S.: *Opracowanie technologii produkcji styków elektrycznych ze stopów srebra*. Sprawozdanie IMN nr 450/57, 1957 nie publikowane [33].
- [56] Stolarz S.: *Gesinterte Kontaktwerkstoffe auf Silberbasis*. I. Internationale Pulvermetallurgische Tagung. Eisenach 1957 (referat) [33].

- [57] Schreiner H.: *Pulvermetallurgie elektrischer Kontakte*. Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1964 [33].
- [58] *Elektricheskiye kontakty i elektrody*. Mat. III Konf. Materiały elektrokontaktne, Kijów 1974, 160-165 [65].
- [59] Besterci M., Prohazka V., *Kovove Materiały* 1974, 2, 12, 258-261 [65].
- [60] Gacek S.: *Struktura spiekanych materiałów AgNi₂₀*. Rudy i Metale Nieżelazne, R. 43, Nr 4, 1998 r., s. 190-195.
- [61] Ashby M. F., *Z. Metallkunde*, 1964, 5 [65].
- [62] Gacek S., Frydrych J., Stolarz S.: *Sintering of Silver-Nickel Mixtures with Additions of Magnesium Oxide Particles*. Powder Metallurgy International, Vol. 14, No. 1, 1982 r., s. 30-32.
- [63] Gacek S.: *Wpływ dodatku tlenku magnezu i warunków wytwarzania na własności spieków AgNi₂₀*. Materiały Konferencji „Metale Szlachetne”, Fundacja Metale Nieżelazne Tradycja i Rozwój, Zakopane 2002 r., s. 88-96.
- [64] Gacek S.: *Własności materiałów stykowych AgNi₂₀ z dodatkiem dyspersyjnych cząstek MgO*. Kompozyty, R. 3, Nr 8, 2003 r., s. 370-375.
- [65] Gacek S., Olszewska I.: *Wpływ dyspersyjnej fazy MgO na przebieg spiekania materiału AgNi₂₀*. Kompozyty, R. 4, Nr 11, 2004 r., s. 254-259.
- [66] Bukat A., Rutkowski W.: *Teoretyczne podstawy procesów spiekania*. Wydawnictwo Śląsk, 1974 r., s.130 [63].
- [67] Stolarz S.: *Herstellung und Eigenschaften von gesinterten Silber-Graphit-Kontakten*. Kontakte in der Elektrotechnik. Akademie-Verlag, Berlin 1962, s. 235-241 [33].
- [68] Stolarz S.: *Wytwarzanie i własności spiekanych styków srebro-grafit*. Narada Sekcji Metalurgii Proszków, 1962, referat nie publikowany [33].
- [69] Stolarz S.: *Sposób wytwarzania styków elektrycznych srebro-grafit*. Patent 45264. Świadectwo autorskie nr 8977, wydane przez Urząd Patentowy PRL dnia 15. 8. 1961 [33].
- [70] Stolarz S.: *Spiekane styki elektryczne srebro-tlenek kadmu*. Hutnik 1954, t. 21, z. 1, Biul. Inf. Inst. Min. Hutn. 1954, t. 5, z. 1, s. 1-3 [33].
- [71] Stolarz S.: *Materiały używane w produkcji styków elektrycznych*. Hutnik 1957, t. 24, z. 6, s. 241-245 [33].

- [72] Stolarz i inni: *Sposób wytwarzania styków elektrycznych srebro-tlenek kadmu*. Patent 46062. Świadcstwo autorskie nr 9829, wydane przez Urząd Patentowy PRL dnia 14. 5. 1962 [33].
- [73] Książek S., Wittchen T., Klir T., Durst K., Borecki T., Grzegorzczak J., Mikłasz W., Rudnicki K., Galubińska J.: *Sposób wytwarzania drutów przeznaczonych na styki elektryczne z materiału metalowo-ceramicznego*. Patent nr 165438 z dnia 28.04.1995, WUP 04/95.
- [74] Książek S., Besztak B., Rudnicki K., Dziemianko J., Sadowski M., Kazana W., Durst K., Poloczek W.: *Druty z materiału $AgSnO_2Bi_2O_3$ stosowane do produkcji styków elektrycznych*. Rudy i Metale Nieżelazne, R. 43, Nr 4, 1998 r., s. 185-190.
- [75] Książek S., Besztak B.: *Wires used in the production of electric contacts*. Wire Journal International, April 2000 r., s. 208-213.
- [76] Stolarz S.: *Innerlich oxydierte Kontaktwerkstoffe Ag-Cu, Ag-Cd*. Kontakte in der Elektrotechnik. Akademie-Verlag, Berlin 1965, s. 111-125 [33].
- [77] Vambersky A.: *Kontakty z drahych a spekaných kovů*. Statni Nakladatelstvi Technicke Literatury, Praha 1955 [33].
- [78] Schatt W., Wickers K. P.: *Powder Metallurgy Processing and Materials*. VDI, Verlag GmbH Dusseldorf 1994 [83].
- [79] Babiński W.: *Srebro i jego zastosowanie*. Gliwice 1986 [83].
- [80] Gacek S., Gut S.: *Copper-Silver-Nickel Sinters Structure*. Inżynieria Materiałowa, Nr 4, 1998 r., s. 1215-1218.
- [81] Gacek S., Woźniak A., Czarski A.: *Kształtowanie struktury w spiekach srebro-miedź-nikiel*. Materiały Konferencji „Metale Szlachetne”, Fundacja Metale Nieżelazne Tradycja i Rozwój, Niedzica 2001 r., s. 1-12.
- [82] Gacek S., Woźniak A.: *Forming the structure of CuAgNi sinters*. Metallurgy and Foundry Engineering, Vol. 28, No. 1, 2002 r., s. 57-64.
- [83] Gacek S., Kozłowski M.: *Spiekanie materiałów trójskładnikowych miedź-srebro-nikiel*. Rudy i Metale Nieżelazne, R. 47, Nr 5, 2002 r., s. 289-292.
- [84] Gacek S.: *Zmiany gęstości i struktury podczas spiekania materiałów wieloskładnikowych miedź-srebro-nikiel*. Kompozyty, R. 2, Nr 5, 2002 r., s. 288-291.

- [85] Gacek S.: *Investigation of the sintering process of compacts from copper, silver, and nickel powders mixture*. Metallurgy and Foundry Engineering MaFE, Vol. 30, No. 2, 2004 r., s. 109-116.
- [86] Gacek S.: *Kształtowanie struktury spieków z proszków miedzi, srebra i niklu*. Materiały Konferencji „Metale Szlachetne”, Fundacja Metale Nieżelazne Tradycja i Rozwój, Zakopane 2004 r., s. 19-28.
- [87] Gacek S.: *Spiekanie trójskładnikowych materiałów z proszków miedzi, srebra i niklu*. Materiały Konferencji „Metale Szlachetne”, Fundacja Metale Nieżelazne Tradycja i Rozwój, Zakopane 2005 r., s. 94-101.
- [88] Stolarz S., Czepelak M.: *Właściwości elektryczne materiałów kompozytowych srebro-wolfram-grafit i srebro-węglik wolframu-grafit o różnej zawartości grafitu*. Rudy i Metale Nieżelazne, R. 50, Nr 6, 2005 r., s. 341-351.
- [89] *Spiekane materiały metaliczne z wyjątkiem węglików spiekanych – Przepuszczalne spiekane materiały metaliczne – Oznaczanie gęstości, zawartości oleju i porowatości otwartej*. PN-EN ISO 2738.
- [90] *Metale. Pomiar twardości sposobem Brinella. Część 1: Metoda badań*. PN-EN ISO 6506-1.
- [91] Burzyńska L., Harańczyk I., Ciuman – Krzemień A.: *Recovery of silver from AgCl by using the cell Zn|H₂SO₄|AgCl|Ag*. Archives of Metallurgy, Vol. 49, 2004 r., s. 169-181.
- [92] Harańczyk I., Sędzimir J.: *Dependence of the current, in the cell Ag|AgCl, electrolyte|Al or Zn, on the external and internal resistance and on the electrode reactions*. Archives of Metallurgy, Vol. 36, 1991 r., s. 185-200.
- [93] Papanastasiou G., Jannakoudakis D., Amblard J., Froment M.: *Influence of tartaric acid on the electrodeposition of silver from aqueous AgNO₃ solutions*. Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 15, 1985 r., s. 71-76.
- [94] Ciuman – Krzemień A., Burzyńska L., Galanty M.: *Wykorzystanie proszku srebra uzyskanego na drodze katodowej redukcji AgCl jako matrycy do produkcji kompozytów srebro-ceramika metodą metalurgii proszków*. Materiały Konferencji „XXXIII Szkoła Inżynierii Materiałowej”, Ustroń 2005 r., s. 305-310.
- [95] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. David R. Lide Editor, CRC Press, 79th edition 1998-1999.

