

Gruboziarniste proszki srebra otrzymywane metodą spiekania

WSTĘP

. Szybki rozwój elektroniki wywołuje intensywny wzrost zapotrzebowania na srebro i jego stopy. Wzrasta również zapotrzebowanie na drobno- i gruboziarniste proszki srebra.

Drobnoziarniste proszki srebra, o wielkości ziarna od 0,1 do kilkunastu mikrometrów, są stosowane w produkcji klejów i lakierów oraz past srebrowych, używanych na kontakty do kondensatorów, a także past srebrowo-palladowych i srebrowo-platynowych, używanych na kontakty i ścieżki przewodzące w układach grubowarstwowych w mikroelektronice hybrydowej.

Gruboziarniste proszki srebra, o wielkości ziarna od kilkudziesięciu do kilkuset mikrometrów, są stosowane do produkcji stopów kontaktowych, np. Ag, CdO, srebra płatkowego oraz różnego typu wyprasek. W tym przypadku są szczególnie korzystne proszki o małym ciężarze nasypowym, w granicach $1,2 \div 4 \text{ g/cm}^3$, o dużej powierzchni właściwej i dobrej sypkości, ułatwiającej wymieszanie proszku z innymi składnikami stopowymi.

Proszki srebra o małej granulacji otrzymuje się głównie metodami redukcji srebra z alkalicznych roztworów jego soli. Do redukcji stosuje się hydroksylaminę [1], formalinę [2], [3], hydrazynę [4], [5] i inne reduktory [6], [7]. Z innych metod otrzymywania, stosuje się elektrolityczne osadzenie proszku srebra [8] - [10] oraz termiczny rozkład jego soli [11] - [15]. Silnie zdyspergowane srebro płatkowe można otrzymać metodą napyłania bardzo cienkich warstw srebra na folię plastikową, a następnie dyspergowanie napyłonej warstwy w koloidalnym roztworze [16]. Nie napotkano wzmianki na temat stosowania do produkcji proszków srebra, rozpowszechniającej się ostatnio metody otrzymywania proszków drogą rozpyłania stopionego metalu przy użyciu specjalnie do tego celu skonstruowanych dysz [17].

Wymienionymi tu metodami nie można otrzymać proszków srebra o dużej granulacji.

Metodę otrzymywania proszku srebra o wielkości ziarna $0,2 \div 2 \text{ mm}$ podał Graafen [18]. Proszek srebra osadzono w procesie elektrolizy na obracającej się wokół poziomej osi srebrnej katodzie o kształcie dysku, skąd w sposób ciągły zbierano go przy użyciu srebrnej łopatką do podstawionego zbiornika. Przeprowadzone przez nas próby wykazały, że metoda jest mało wydajna i trudna do zastosowania na skalę przemysłową.

Interesującą metodę otrzymywania sferycznych proszków srebra podał Sarajonagi Teczuo [19]. Rozdrobnione w sposób mechaniczny srebro mieszano z rozpuszczalną w wodzie solą, o temperaturze topnienia wyższej niż temperatura topnienia srebra. Mieszanie podgrzewano następnie powyżej temperatury topnienia srebra. Z ostudzonej mieszaniny przez wypłukanie wodą wydzielano sferyczne srebro. Metoda nie gwarantuje wysokiej czystości otrzymywanego produktu.

1. PRZEBIEG BADAŃ

Celem badań było opracowanie technologii otrzymywania proszku srebra o wielkości ziarna rzędu kilkuset mikrometrów, o małym ciężarze nasypowym i dobrych własnościach prasowalniczych.

Do badań zastosowano metodę spiekania drobnoziarnistego proszku srebra. Materiałem wyjściowym był proszek srebra o średniej wielkości ziarna ok. 1 μm i ciężarze nasypowym 1,1 g/cm^3 , otrzymywany metodą redukcji azotanu srebra w alkalicznym środowisku.

Próbki do spiekania przygotowywano dwoma sposobami: pierwszy polegał na mieszanii proszku srebra z roztworami wysokopolimeryzowanych związków organicznych o charakterze lepików, drugi - na prasowaniu drobnoziarnistego srebra w brykiety.

W sposobie pierwszym próbkę proszku srebra o masie 100 g ucierano w ciągu 10 min z roztworem lepiku organicznego. Ilość i stężenie lepików dobierano tak, aby otrzymać zwartą masę o możliwie małej zawartości rozpuszczalnika. Masę suszono w suszarce w temperaturze ok. 100°C, a następnie granulowano na siatce nylonowej o wielkości oczek 1 mm. Otrzymany granulát spiekano w piecu. Zależność ciężaru nasypowego, otrzymanego proszku srebra od rodzaju i ilości zastosowanego lepiku oraz od temperatury spiekania, dla czasu spiekania 10 min, podano w tablicy.

Tablica

Ciężar nasypowy granulatu srebra w zależności od temperatury spiekania i rodzaju lepiku

Rodzaj lepiku	Ilość lepiku w ml na 100 g Ag	Temperatura spiekania (°C)	Ciężar nasypowy (g/cm^3)
4% wodny roztwór metylocelulozy	36	650	3,16
		550	3,01
5% wodny roztwór gumy arabskiej	40	650	2,67
		550	1,93
5% wodny roztwór alkoholu poliwinylowego	77	650	2,64
		550	1,89

Drugi sposób przygotowania próbek do spiekania polegał na prasowaniu drobnoziarnistego proszku srebra w brykiety i granulowaniu ich przez siatkę nylonową o wielkości oczek 1 mm. Brykiety otrzymywano z matrycy w kształcie walca, o średnicy 11,3 mm /powierzchnia 100 cm²/, przez prasowanie próbek srebra o masie 500 g. Zbadano wpływ ciśnienia prasowania /w granicach 7,5÷40 kg/cm²/ oraz temperatury spiekania /w granicach 450÷550 °C/ na ciężar nasypowy otrzymywanego granulatu srebra. Wyniki badań zestawiono na wykresach /rys. 1/.

Zdjęcia granulatów wykonane na mikroskopie skanningowym przy różnych powiększeniach wykazują ich silnie porowatą strukturę oraz dużą równomierność budowy.

Zawartość zanieczyszczeń metalicznych w obu granulatach kształtuje się na poziomie 10⁻⁴% /dla Fe, Bi, Zn, Pb/ oraz 10⁻⁵% /dla Cu, Mg, Au, Pt, Cd, Sb, Te, Pd, Al/.

Skład granulometryczny granulatu srebra o ciężarze nasypowym 1,9 g/cm³ i o wielkości ziarna do 630 μm, uzyskanego metodą prasowania i spiekania, kształtuje się następująco:

zawartość frakcji drobnej /poniżej 60 μm/ - ok. 20%

zawartość frakcji podstawowej /60÷630 μm/ - ok. 80%

2. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Wyniki przeprowadzonych badań pozwoliły na znalezienie zakresu temperatur spiekania, w którym otrzymuje się granulaty srebra o żądanym ciężarze nasypowym. Ponadto w pierwszym sposobie przygotowania próbek dobrano właściwe lepiki organiczne i ustalono ich ilość potrzebną do przygotowania granulatów srebra. Dla drugiego sposobu przygotowania próbek ustalono zakres ciśnień prasowania próbek.

Granulaty otrzymywane wg obu sposobów nie różnią się zasadniczo między sobą: są sypkie, niehigroskopijne, posiadają dużą powierzchnię właściwą i dają się prasować w kształtki również z proszkami innych metali.

Metoda prasowania proszku jest korzystniejsza z uwagi na mniejsze zapotrzebowanie energii oraz mniejszą możliwość zanieczyszczenia produktu końcowego.

Wyniki przeprowadzonych badań posłużyły do opracowania technologii produkcji granulatu srebra na skalę przemysłową, która stała się przedmiotem patentu [20].

3. PODSUMOWANIE

Zbadano wpływ ciśnienia prasowania i temperatury spiekania na ciężar nasypowy granulatu srebra. Wyniki posłużyły do opracowania metody produkcji granulatu srebra o wielkości ziarna rzędu kilkuset mikrometrów, o ciężarze nasypowym około 2 g/cm³, o dużej sypkości i dobrych własnościach prasowniczych.

Literatura

1. Smirnov A.A.: Pat. ZSRR, kl C 22b, B 23F, B 22f, 253364, 1970
2. Omelčenko J.V.: Zurn. Prikl. Chimii 44, 7, 1971, 1491-5
3. Mechasenko V.P. i in. Paluch.: Svoistv. Primien Tonkich Metal. Porosk. Dokl. Vsesojuznoj Konf. 1970. Kijev, Naukova Dumka 1971
4. Blumenthal W.B.: Pat. RFN, kl C 22b, 11/04, 2161517, 1972.
5. Mai Gerhard, Pat. RFN, kl C 22b, 11/04, 2219531, 1973
6. Saplygin V.S. i in. Tr. Vsech. Nouc. - Issled. Inst. Chimii Reakt. Osob. Christ. Chim. Vesc. 32, 1970, 131-136
7. Morkant Vernon H.: Pat. ong., kl C 7D, C 22b, 11/04, 1343004, 1974
8. Jompolskij A.: Elektroliticeskoje osazdenie blagorodnych i redkich metallo. Leningrad, Izd. Masynostr. 1971
9. Bondarenko A.V.: Porošk. Metall. 6, 102, 1971, 1-4
10. Sabanowo Z.V.: Trudy Novocerk. Politechn., In-to, 259, 1972, 94-99
11. Kolesnikov N.V.: Kinetyka i kataliz 3, 1972 665-671
12. Jereškaja G.P., Dunajeva T.I., Skolozubov M.F.: Pat. ZSRR, kl C, 22b 248980, 1969
13. Resaku K., Chirosuke N: Pat. japoński, kl B 22f, 9/00, 1974, 49-1153
14. Chimiczenka J.: Pat. ZSRR, kl. B 22f, 9/00, 384623, 1973; 359282, 1973
15. Komelian G.A.: Tr. Arm. n-1 i proekt. in-ta cvet. metallurgii 2/11/, 1973, 397-400
16. Narii Chirosi i in.: Pat. jap., kl. 12 c 24/B 22f 9/00, 1973, 48-4313
17. Słomski J., Ostrowski J.: Pat. PRL, kl. 31 b2 23/08, 62981
18. Graafen H.: Pat. RFN, kl. 22d, 2129776, 1972
19. Sirajanagi Teczuo, Maczue Akiro: Pat. jap., kl. C 24/B 22f, 170059, 1971
20. Jawdżka H., Wolski K., Kaliszuk K., Woźnica D.: Sposób otrzymywania proszku srebra o wielkości ziarna do 600 μm . Zgł. pat. P. 180652, 1975