

# BADANIA MODELOWE MORFOLOGII MIESZANIN PROSZKÓW Ag-C UZYSKANYCH W PROCESIE MECHANICZNEJ SYNTEZY

Andrzej Gładki<sup>1</sup>, Danuta Wójcik-Grzybek<sup>1</sup>, Krystyna Frydman<sup>1</sup>

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa  
e-mail: danuta.grzybek@itme.edu.pl

Jedną z głównych przeszkód w skutecznym zastosowaniu cząstek węgla do umocnienia kompozytów na osnowie metali jest ich niedostateczna dyspersja w samej osnowie. Szczególne trudności dyspersyjne obserwuje się w kompozytach na osnowie srebra stosowanych na nakładki stykowe w łącznikach niskonapięciowych, ponieważ srebro i węgiel nie reagują ze sobą. W artykule przedstawiono badania struktury proszków otrzymanych podczas procesu mechanicznej syntezy (MS) czystego Ag o różnych kształtach oraz mieszaniny Ag z dodatkami 0,1 % wag. i 3 % wag. węgla. Stwierdzono, że proces formowania cząstek w wyniku zgrzewania na zimno, dzięki wysokiej energii zderzeń pomiędzy kulami i cząstkami srebra, ma różny przebieg i zależy od kształtu proszku wyjściowego. W wyniku procesu MS mieszaniny sferycznego proszku Ag i C zaobserwowano zmniejszenie wielkości cząstek oraz zmianę ich kształtu. Ponadto, badania przeprowadzone na mikroskopie skaningowym wykazały, że już po 30 minutach procesu w przypadku obu rodzajów proszków Ag i kulistego proszku C tworzy się proszek kompozytowy Ag-C. Badania potwierdziły istotną zależność pomiędzy energią procesu MS a strukturą proszków kompozytowych. Otrzymane rezultaty są spójne z wnioskami zaprezentowanymi przez autorów w publikacji [11]. Uważamy, że zastosowanie procesu mechanicznej syntezy do otrzymywania kompozytów Ag-C stosowanych na styki w łącznikach niskonapięciowych może być w przyszłości dobrym rozwiązaniem.

**Słowa kluczowe:** mechaniczna synteza, mieszanina proszków Ag-C, rozdrobnienie, analiza granulometryczna

## 1. WPROWADZENIE

Współczesną inżynierię materiałową charakteryzuje nieustanne dążenie do pozyskiwania materiałów, które stają się coraz nowocześniejsze, bardziej wytrzymałe, odporne i lekkie (*hotter, stronger, stiffer, and lighter* [1]). Inżynieria materiałowa zawdzięcza postęp stale doskonalonym procesom plazmowym, osadzania z fazy gazowej czy mechanicznej syntezie, zachodzącej w trakcie wysokoenergetycznego mielenia.

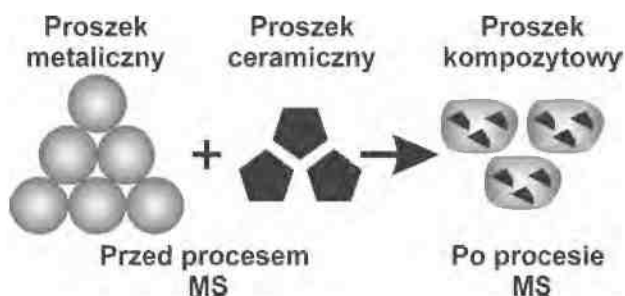
Metoda wysokoenergetycznego mielenia jest od dawna stosowana do rozdrabniania i homogenizowania materiałów. J. S. Benjamin i T. E. Volin [2] jako

pierwsi zastosowali ją do otrzymywania umacnianych dyspersyjnie stopów na bazie niklu. Zapoczątkowany w latach 80-tych XX wieku rozwój badań prowadzonych w ramach tej metody umożliwił poznanie jej elementarnych procesów i możliwości. Spowodował też, że w odniesieniu do wysokoenergetycznego mielenia (WM) zaczęto powszechnie stosować nazwę – mechaniczna synteza (MS) (*Mechanical Alloying* (MA)) [1]. MS jest procesem prowadzonym w stanie stałym i umożliwia nie tylko rozdrabnianie i homogenizację materiałów wyjściowych, ale także otrzymywanie: nanoproszków, amorficznych proszków stopowych, proszków zawierających fazy międzymetaliczne i kompozytowych proszków ceramiczno-metalowych. Dzięki tej metodzie uzyskuje się roztwory faz ciała stałego o dużym stopniu rozdrobnienia (*supersaturated solid solutions* - SSS) oraz stopy umacniane dyspersyjnie (*oxide dispersion strengthened alloys* - ODS) [1 - 4]. Pozwala też na wytwarzanie mieszanin proszków, które ze względu na dużą segregację fazową w stanie ciekłym i stałym, wysoką temperaturę topnienia składników lub dużą reaktywność chemiczną, byłyby niemożliwe do otrzymania metodami konwencjonalnymi [1 - 5].

Zjawiska zachodzące podczas mechanicznej syntezy są przedmiotem wielu badań, ale nie wszystkie są do końca wyjaśnione. Przeważa opinia [6 - 7], że decydującą rolę w procesie MS odgrywa dynamika zderzeń między mielonymi obiektami, natomiast zjawiska dyfuzji czy potencjały chemiczne składników mają wkład drugorzędny. W tej sytuacji procesy MS opisuje klasyczny potencjał termodynamiczny wyrażony przez energię wewnętrzną. Ogólnie, dynamikę MS określa charakterystyczna dawka energii, którą funkcyjnie wyrażają parametry procesu: średnica kul mielących, stosunek masy kul do masy proszku (*ball to powder ratio* – bpr), prędkość obrotowa mieszania (*rounds per minute* - rpm), własności sprężyste kul i wykładziny młynka. Dawka ta energii jest charakterystyczna ze względu na podział MS na dwa elementarne procesy: proste mielenie zmniejszające wielkość

cząstek i proces prowadzący do powstania mieszaniny o cechach amorficznych lub typu SSS czy ODS. Dominująca w procesie MS jest energia kinetyczna kul przekazywana do układu jaki stanowi proszek czy mieszanina proszków. W układzie tym, energia kinetyczna zostaje zamieniona na ciepło oraz pracę mechaniczną związaną ze zmniejszeniem objętości proszku. Wzajemne proporcje wyzwolonego ciepła [6] i pracy mechanicznej zależą od składu chemicznego proszków, ich granulacji oraz kształtu cząstek proszku. Dla identycznych składów chemicznych mniejszym objętościowo cząstkom proszków odpowiadają większe energie. Natomiast, z dwóch cząstek proszku o tej samej objętości energię minimalną posiada ten, którego kształt jest zbliżony do kulistego; energię dążącą do maksymalnej - forma włóknista.

Proces wytwarzania proszków kompozytowych metodą MS jest bardzo złożony. Schematycznie prezentuje się go tak jak na Rys. 1, wyrażając jedynie ogólną ideę nie uwzględniając sekwencji procesów pośrednich towarzyszących formowaniu proszkowego materiału kompozytowego.



**Rys. 1.** Ogólny schemat tworzenia proszku kompozytowego podczas procesu MS [1].

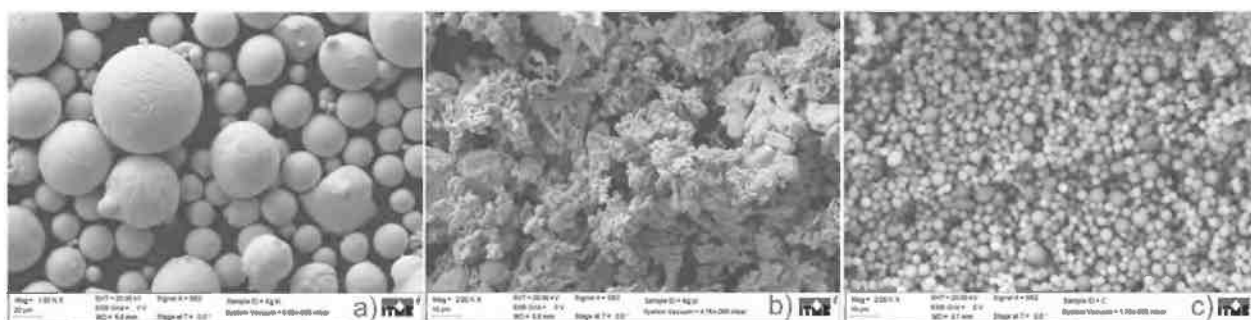
**Fig. 1.** The general diagram for composite powder formed by MA method [1].

Metoda MS znajduje praktyczne zastosowanie przy otrzymywaniu materiałów kompozytowych. Od niedawna podejmowane są także próby jej zastosowania do otrzymywania kompozytów przeznaczonych na styki elektryczne [8 - 9].

Materiały stykowe powszechnie stosowane w łącznikach niskonapięciowych są często kompozytami na osnowie srebra z dodatkiem drugiej fazy: węgla, tlenków metali lub innych metali (np. Ag-C, Ag-ZnO, Ag-SnO<sub>2</sub>, Ag-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ag-Ni, Ag-Fe). Praca elementów stykowych w warunkach łuku elektrycznego wymaga homogenicznych struktur materiałowych o gęstościach na poziomie teoretycznym. Poważnym problemem w formowaniu elementów stykowych metodą spiekania jest brak zwilżalności na granicach faz w kompozytach wytwarzanych metodą konwencjonalnego mieszania. W ekstremalnych przypadkach efekt ten całkowicie blokuje spiekanie. Istnieje uzasadniona hipoteza, w myśl której zastosowanie proszków kompozytowych do otrzymywania materiałów stykowych może poprawić ich właściwości fizyczne. Przewiduje się wzrost gęstości i twardości materiałów stykowych, a ponadto, większą jednorodność objętościową, proporcjonalną do malejącej dyspersji rozkładu wielkości cząstek tkwiących w srebrnej osnowie. Spodziewany efekt zmian koncentruje się na poprawie właściwości łączeniowych materiałów stykowych, przede wszystkim odporności na erozję lukową i odporności na szepianie. Badania wstępne kompozytów typu Ag-WC-C, Ag-W-C wykonanych z mieszanin otrzymanych na drodze mechanicznej syntezy wykazały wzrost odporności tych materiałów na erozję lukową, w porównaniu do kompozytów o tych samych składach chemicznych, ale otrzymanych z mieszanin klasycznych [8].

## 2. BADANIA WŁASNE

Do badań modelowych MS wytypowano dwa rodzaje proszków srebra, które miały stanowić osnowę przyszłego kompozytu: sferyczny, którego średnia wielkość cząstek wynosiła  $16,7 \pm 0,6 \mu\text{m}$  oraz płytkowy o granulacji  $4,0 \pm 0,1 \mu\text{m}$ . Jako drugą fazę wytypowano sferyczny proszek węgla, o wielkościach



**Rys. 2.** Morfologia proszków wyjściowych: a) kulisty proszek srebra, b) płytkowy proszek srebra, c) proszek węgla.  
**Fig. 2.** Morphology of starting powders: a) spherical silver powder, b) flat shape silver powder, c) spherical carbon powder.

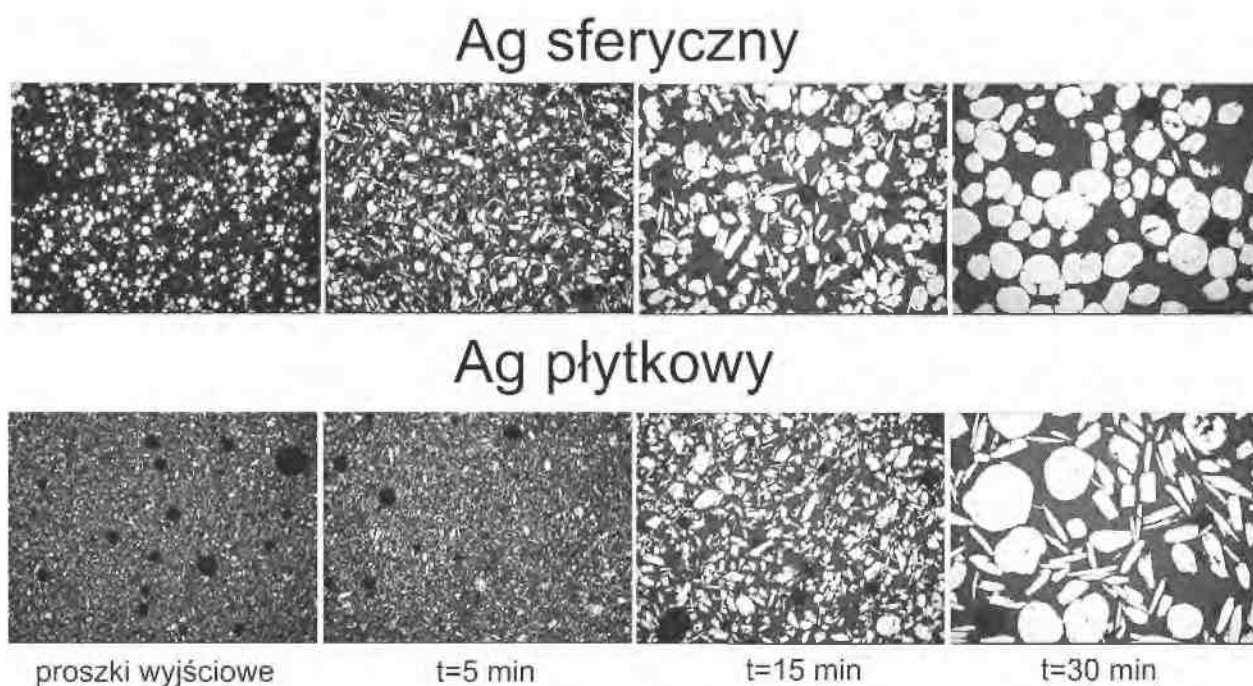


cząstek  $2,9 \pm 0,1 \mu\text{m}$ . Obrazy SEM wszystkich trzech rodzajów proszków przedstawiono na Rys. 2.

Teoretycznie, proszki srebra różniły się energią wewnętrzną. Ze względu na wielkość cząstek i kształt różny od kulistego, wyższy stopień energii posiadał płytkowy proszek srebra. Należało spodziewać się, że w eksperymentach MS przeprowadzonych na czystych proszkach srebra, posiadający większy zasób energii wewnętrznej proszek płytkowy, gwałtowniej zareaguje na energię mechaniczną dostarczoną w czasie mielenia. Sprawdzając tę hipotezę oba rodzaje proszków mielono w identycznych warunkach,

w wysokoenergetycznym młynku Pulverisette firmy Fritsch, stosując kule mielące o średnicy 5 mm, bpr - 4:1 i prędkość obrotową - 500 obr/min.

Pobrane po każdym czasowym cyklu MS próbki proszków mieszano z żywicą epoksydową, tworząc preparat do wykonania zglądów. Zglądy przygotowano szlifując i polerując inkludowane w żywicy cząstki proszków na szlifierko-polerce laboratoryjnej LaboPol2 firmy Struers. Na Rys. 3 przedstawiono obrazy zglądów obu rodzajów proszków srebra uzyskane dla wzrastających czasów wysokoenergetycznego mielenia.



**Rys. 3.** Obrazy zglądów czystych proszków srebra sferycznego i płytkowego pochodzących z różnych czasowo faz wysokoenergetycznego mielenia. Pow. x50.

**Fig. 3.** Images of intersection for spherical and flat shape silver powder coming from different times of high-energy milling. Mag. x50.

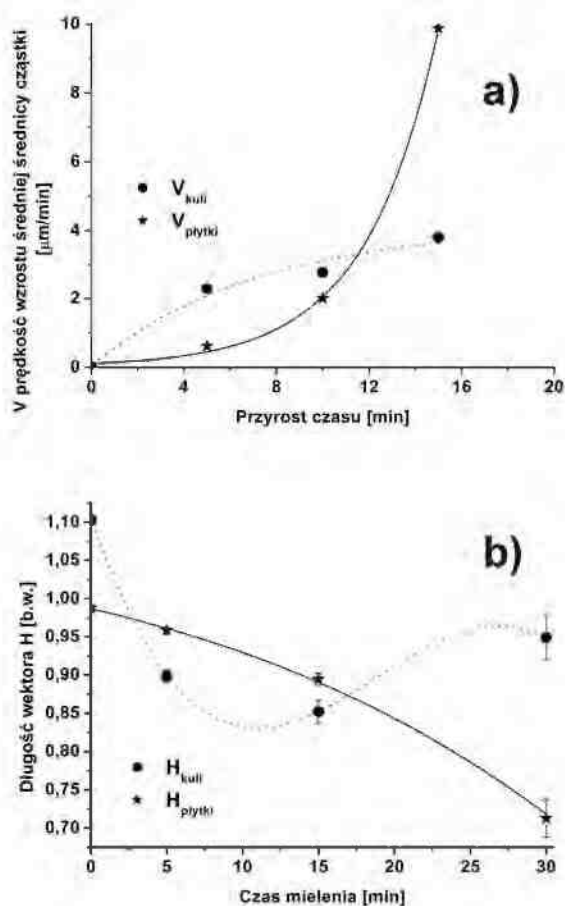
Kinetykę procesu obrazującą przyrost średniej wielkości cząstek proszków w funkcji czasu mielenia  $t$  pokazano na Rys. 4a. Charakter obu eksponencjalnych krzywych z Rys. 4a wskazuje na istotne różnice w kinetyce formowania metodą MS cząstek czystych proszków srebra. Prędkość ewolucji rozmiaru cząstek sferycznego Ag asymptotycznie dąży do stałej wartości. W płytkowym proszku Ag, w ostatniej fazie mielenia, obserwowany jest szczególnie gwałtowny wzrost wielkości cząstek.

Interesująca jest obserwacja zmian średniego kształtu cząstek przedstawiona na Rys. 4b. Wykresy na tym rysunku zostały przedstawione we współrzędnych czasowych zmian długości wektora kształtu  $\vec{H}$ . Wektor  $\vec{H}(K;W)$  ma dwie składowe o następujących

wartościach  $K = 4\pi \frac{A}{P_C^2}$  oraz  $W = \frac{F D_{\min}}{F D_{\max}}$ . Wielkość  $K$  jest współczynnikiem kształtu wyrażonym przez iloraz pola  $A$  obiektu zamkniętego i kwadratu jego obwodu wypukłego  $P_C$ . Składowa zwana  $W$  jest wydłużeniem względnym obiektu, a reprezentuje ją stosunek ekstremalnych średnic  ${}_F D$  Feret'a. Wartości obu składowych należą do przedziału  $K;W \subset (0;1]$ . Dla cząstek kolistych i przekrojów kul  $K = W = 1$ , dla obiektów wydłużonych np. elipsy, włókna  $K;W \rightarrow 0$ . Ostatecznie, wartość reprezentowanej na Rys. 4b współrzędnej  $H$  wyznaczano z normy wektora  $|\vec{H}| = \sqrt{K^2 + W^2}$ . Wartości pomiarowe zmiennych  $A; P_C; {}_F D_{\min}; {}_F D_{\max}$  uzyskano badając granulometrię proszków metodą komputerowej analizy obrazu z oprogramowaniem firmy CLEMEX.

Zmiany kształtu kulistych cząstek proszków przedstawione na Rys. 4b wskazują na cykliczność zjawiska. Wyjściowo, cząstki proszku są prawie sferyczne. Stąd, wartość  $H$  ( $t = 0$ )  $\cong 1$ . Z upływem czasu mielenia cząstki stają się wydłużone – eliptyczne, żeby w końcowej fazie mielenia, po czasie  $t = 30$  min wrócić do kształtu prawie kulistego. Ewolucja kształtu cząstek kulistego proszku srebra przedstawiona na Rys. 4b jest intuicyjnie zgodna z obserwacją obrazów zglądów cząstek tego proszku przedstawionych na Rys. 3. Rezultaty analizy kształtu dla proszku o cząstkach płytkowych wskazują na ciągle wydłużanie jego obiektów. W ostatniej fazie mielenia w obrazie zglądów zamieszczonych na Rys. 3 pojawiają się nieliczne obiekty kuliste. Jednak w przewodzie obserwuje się duże cząstki eliptyczne.

Obserwacje różnic zmian wielkości cząstek obu mielonych proszków srebra (Rys. 4a) oraz różne



**Rys. 4.** a) Czasowe szeregi wzrostu prędkości  $V$  średniej średnicy cząstek czystych proszków Ag podczas MS; b) średnie, czasowe zmiany kształtu  $H$  cząstek czystych proszków Ag obserwowane w procesie MS.

**Fig. 4.** a) Velocities time series  $V$  of the average particles diameter growing from pure Ag powders; b) average, timing changing of  $H$ -type particles shape observed for pure Ag powders after MA processes.

obrazy ewolucji kształtu (Rys. 4b), skłaniają do przyjęcia następującej hipotezy:

W analizowanych czasach mielenia proszku kulistego, energia kinetyczna uwolniona w procesie MS podzielona jest na dwie wyraźne części. Jedna skierowana jest na wyprowadzenie sferycznych cząstek proszku ze stanu minimum energii powierzchniowej – odkształcenie do form eliptycznych, a dalej cykl odwrotny. Druga część energii wykorzystywana jest w procesach spajania na zimno. W przypadku płytkowego proszku srebra, w rejestrowanym czasie procesu MS, praktycznie cała energia kinetyczna skierowana była na spajanie cząstek.

W dalszej fazie eksperymentu przeprowadzone zostały procesy wysokoenergetycznego mielenia kulistego proszku srebra z dodatkami węgla: 3% wag. (Ag-C3) i 0,1% (Ag-C0,1). Wartość procentowego udziału węgla w Ag-C3 wynikała z dotychczasowych doświadczeń z materiałami stykowymi. W materiałach stykowych typu Ag-C stosuje się zwykle zawartość węgla w ilości 2-5% wag. [10]. Wartość 0,1% wag. domieszki C ustalono przyjmując hipotezę o istotnej roli kolizji w partycji energii procesów MS [6]. Proste obliczenia pokazują, że w mieszaninie Ag-C3 liczba  $n$  cząstek proszku węgla jest dominująca. Istotnie, niech  $m$  oznacza masę proszku, a  $\rho$ ;  $V$  odpowiednio gęstość i średnią objętość cząstki proszku. Dla analizowanej mieszaniny, w której

$$\frac{\rho_{Ag}}{\rho_C} \sim 5 \text{ otrzymujemy:}$$

$$\frac{m_C}{m_{Ag}} = 0,03 \Rightarrow \frac{n_C \rho_C \bar{V}_C}{n_{Ag} \rho_{Ag} \bar{V}_{Ag}} = 0,03 \Rightarrow \frac{\bar{n}_C}{\bar{n}_{Ag}} \cong \quad (1)$$

$$\cong 0,03 \cdot 5 \cdot \left[ \frac{16,7}{2,9} \right]^3 \cong 28$$

Wynik ten oznacza, że na jedną cząstkę srebra przypada 28 cząstek węgla. W typowym, statystycznym obrazie 1000 obiektów mieszaniny istnieje – w przybliżeniu 35 cząstek srebra i 965 cząstek węgla. W procesie MS wydatek energetyczny jest sumą po częstościach zderzeń kul młynka z cząstkami proszków. Można przyjąć, że w mieszaninie Ag-C3 cząstek sferycznych, w początkowym etapie mielenia  $\sim 30$  razy częściej dochodzi do kolizji kul z cząstkami węgla niż srebra. Dłuższy czas mielenia zwiększa tę częstość na korzyść rozdrabnianego węgla. Stąd statystyczny obraz mieszaniny wynikający z pomiaru granulometrycznego swobodnych cząstek proszku mieszaniny Ag-C3 musi być zdominowany przez zmiany średniej średnicy cząstek węgla. Rezultatem takiej dominacji powinien być obserwo-



wany doświadczalnie, nadmiarowy procent węgla niewbudowanego w strukturę srebra. Wynika to z eksponencjalnego charakteru krzywych szybkości wzrostu średnicy cząstek z Rys. 4a, szczególnie ich asymptotycznych form. W przypadku mieszaniny zawierającej 0,1% wag. C relacja (1) przyjmuje wartość  $\cong 1$ . Oznacza to identyczne prawdopodobieństwo kolizji cząstek tak Ag jak i C. W tym przypadku, po

procesie MS ilość niewbudowanego w srebro węgla powinna być niezauważalna.

Zaplanowane zostały trzy podstawowe grupy eksperymentów wysokoenergetycznego mielenia mieszanin proszków srebra z węglem, których warunki prezentuje Tab. 1. Doświadczenia z grupy A różnią się od podobnych z grupy B średnicami kul użytych w procesie mielenia. Procesy grupy C są najbardziej

**Tabela 1.** Charakterystyczne, fizyczne parametry procesów A, B, i C mechanicznej syntezy.

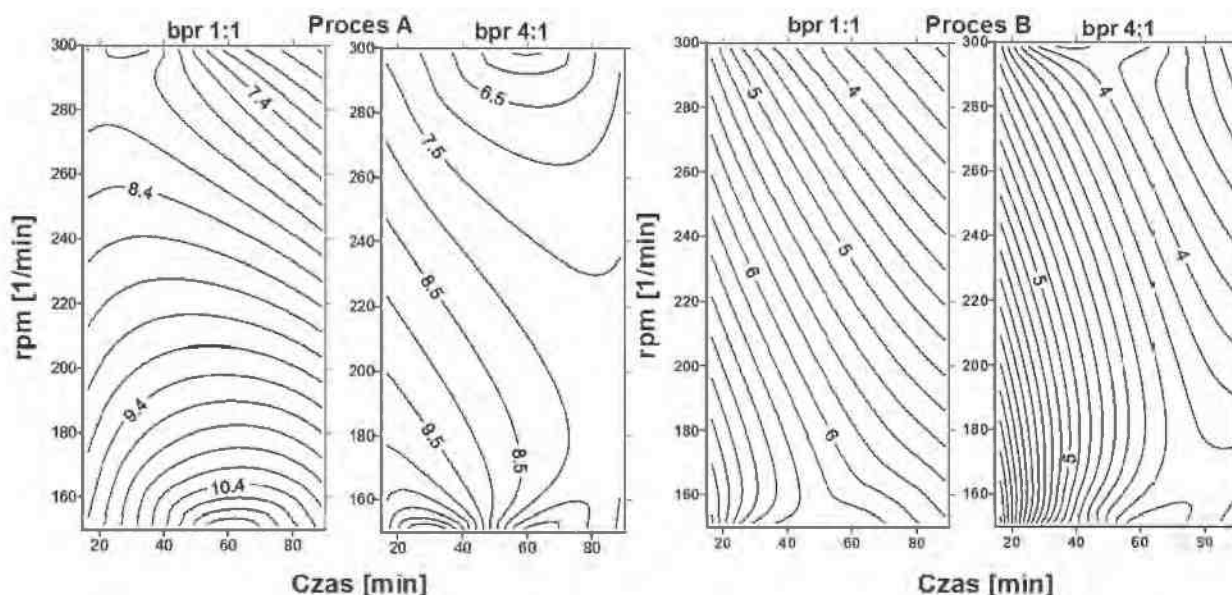
**Table 1.** Characteristics, physical parameters for A, B and C type MA process.

Oznaczenie typu procesu	Średnica kul mielących $\Phi_k$ [mm]	Prędkość mieszania [rpm]	Stosunek masy kul do masy proszku [bpr]	Czas mieszania $t$ [min]
A	3	150/300	1:1/4:1	15, 30, 60, 90
B	5	150/300	1:1/4:1	15, 30, 60, 90
C	5	500	4:1	5, 15, 30
Schemat oznaczeń procesów MS	$\cdot 1$ <i>PROCES</i> B C	1:1 <i>bpr</i> 4:1	150 300 500	$A\{1:1\}\{150\} = A11$ $B\{1:1\}\{300\} = B13$ $C\{4:1\}\{500\} = C45$

wydajnie energetycznie, na co mają wpływ maksymalne średnice kul, największy stosunek masy kul do proszku i bliska maksymalnej prędkość obrotowa młynka. Z każdego cyklu mielenia pobierano próbki mieszaniny proszków do badań granulometrycznych. Wszystkie analizy granulometryczne wykonywano wspomnianą techniką cyfrowej analizy obrazów,

wykorzystując oprogramowanie firmy CLEMEX. W pierwszej kolejności badano rozkłady wielkości swobodnych cząstek mieszaniny proszków srebra i węgla.

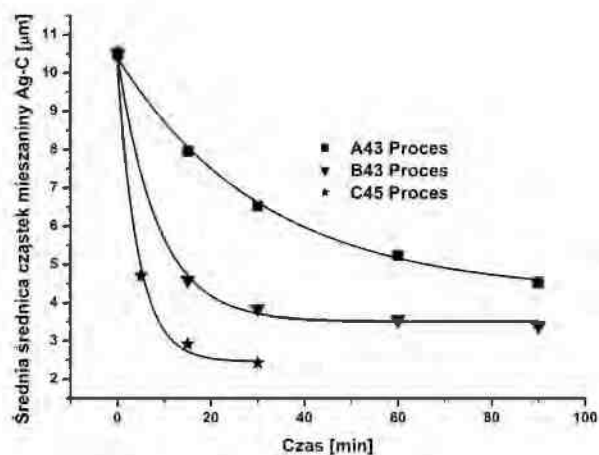
Na Rys.5 przedstawiono mapy, które są rzutami płaskimi wyników eksperymentalnych reprezento-



**Rys. 5.** Mapy reprezentujące zależności średniej średnicy cząstek (poziomnice) mieszaniny sferycznych proszków Ag i C od czasu wysokoenergetycznego mielenia i prędkości obrotowej młynka, przy ustalonych wartościach bpr.

**Fig. 5.** Maps representation of average objects size for spherical Ag and C particles mixture as a function of time and rpm milling with bpr fixed ratio.

wanych w postaci funkcyjnej  $\bar{D}_{\text{pr-const}} = f(t, \text{rpm})$ , gdzie  $\bar{D}$  jest średnią średnicą cząstek mieszaniny proszków. Poziomnice reprezentują na mapach rozmiar  $\bar{D}$  cząstek. Z przebiegu poziomnic wynika, że w obu rodzajach A i B procesów wysokoenergetycznego mielenia kulistych proszków srebra z węglem dominuje efekt rozdrobnienia cząstek. Stopień rozdrobnienia jest wprost proporcjonalny do czasu i prędkości obrotowej mielenia oraz średnicy kul użytych w procesie. Szybkość defragmentacji cząstek kulistych w badanych mieszaninach Ag-C3 zależy głównie od średnicy użytych kul i prędkości obrotowej młynka. Dokładniej efekt ten można zaobserwować porównując położenie krzywych z Rys. 6, reprezentujących zmiany wielkości cząstek proszków mieszanin w funkcji czasu mielenia. Procesy A i B z Rys. 6 różnią się jedynie średnicą użytych kul mielących - A( $\Phi = 3$  mm); B( $\Phi = 5$  mm). Natomiast procesy B i C charakteryzują różne prędkości obrotowe młynka B(300 rpm); C(500 rpm). Ze zstępującego położenia krzywych na Rys. 6 wynika, że prędkość defragmentacji cząstek w mieszaninie Ag-C3 była wprost proporcjonalna do średnicy kul młynka, jego prędkości obrotowej i czasu mielenia. Badanie granulometryczne mieszaniny Ag-C3 swobodnych cząstek proszków nie w pełni weryfikuje hipotezę o roli kolizji w procesach MS. W układzie dwuskładnikowej mieszaniny proszków, jednoznaczne wyjaśnienie postępującego z czasem rozdrobnienia możliwe jest wówczas, kiedy znana jest historia granulometryczna jednego ze składników. Z tego powodu, kolejny etap badań mieszaniny kulistych proszków Ag-C3 dotyczył

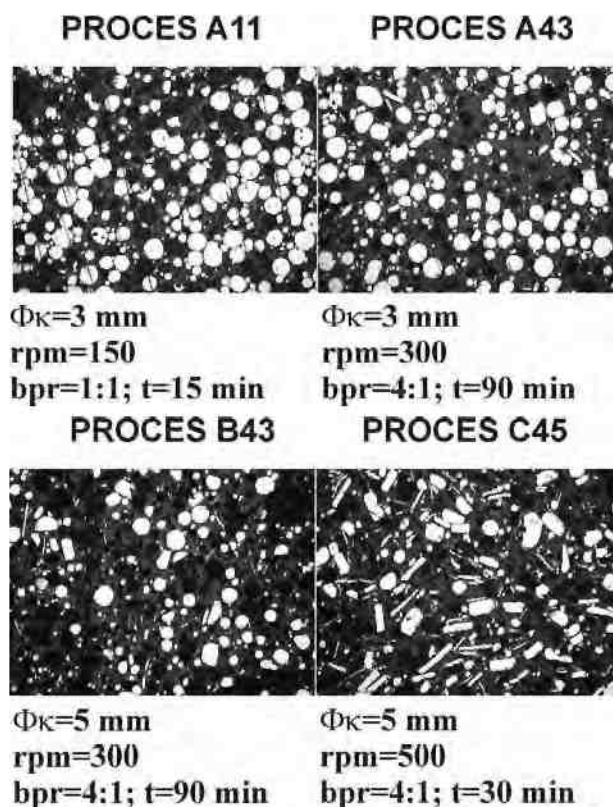


Rys. 6. Zmiany wielkości cząstek mieszaniny Ag-C3 w funkcji czasu mielenia dla wybranych procesów A, B i C.

Fig. 6. The size changing of particles Ag-C3 mixture for some A,B and C processes vs. milling time.

8

analizy wielkości i kształtu przekrojów cząstek. Mikroskopowe obrazy zglądów cząstek mieszanin przedstawiono na Rys. 7.



Rys. 7. Obrazy zglądów badanych mieszanin kulistych proszków srebra i węgla, obserwowane w mikroskopie optycznym przy powiększeniu 50x.

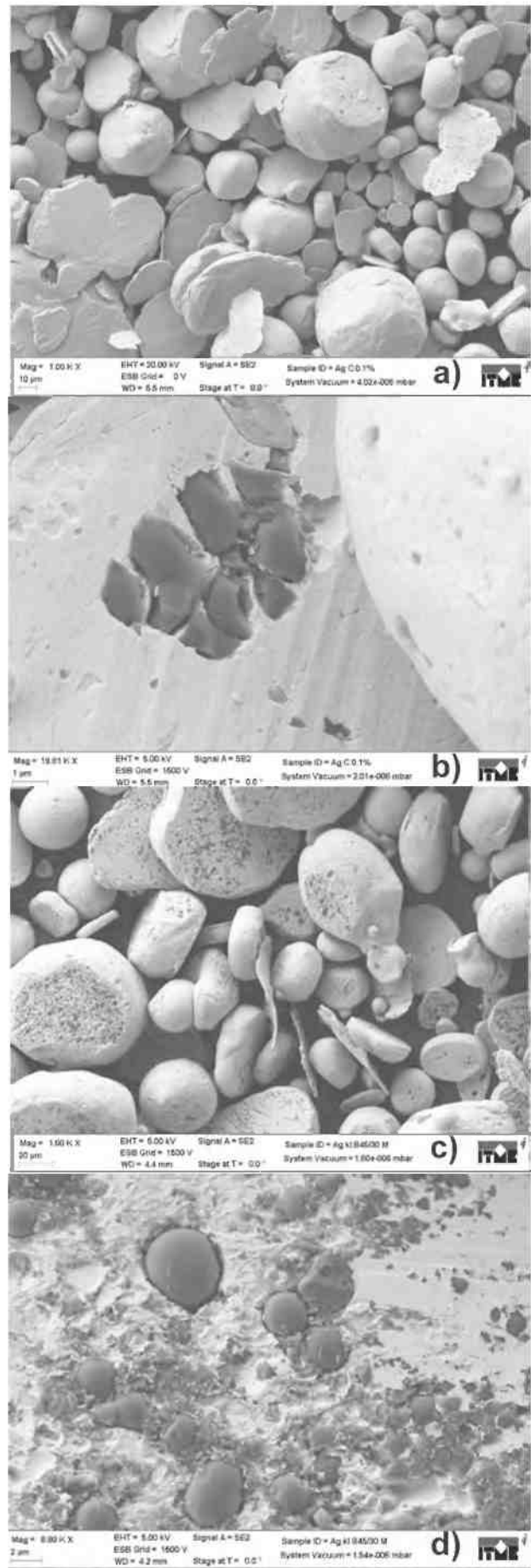
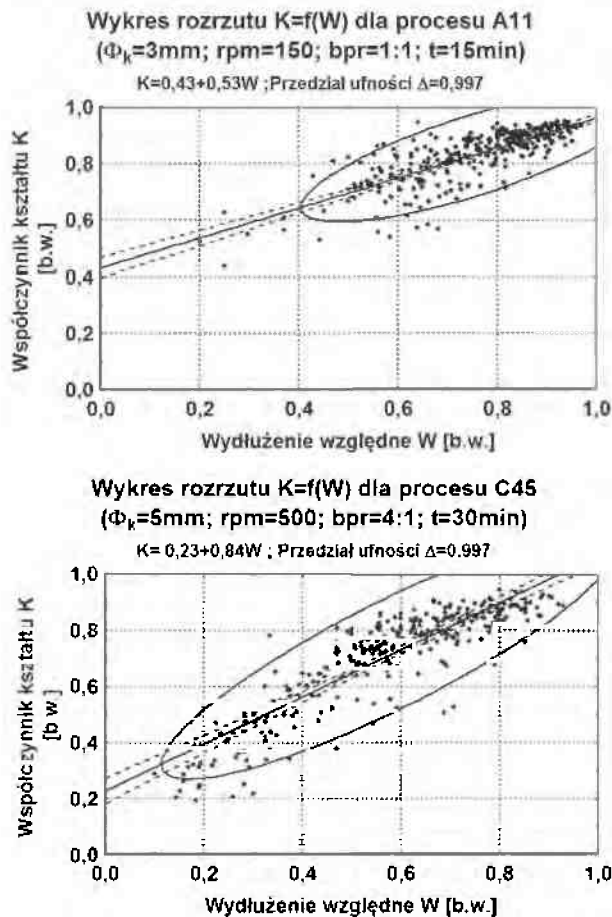
Fig. 7. The optical microscope images of intersection for spherical Ag and C particles mixture. Magnification 50x.

Uzyskane optyczne obrazy mikroskopowe pozwalały na detekcję i analizę granulometryczną cząstek srebra. Na obrazach zglądów z Rys. 7 cząstki Ag stanowi kontrastowa, jasna faza. Cząstki węgla praktycznie nie wyróżniają się z tła żywicy. Widoczne na obrazach z Rys. 7 czarne, sferyczne obiekty są porami powstałymi z powietrza wprowadzonego do żywicy w czasie jej mieszania z proszkami. Analiza granulometryczna cząstek srebra prowadzona ze zglądów mieszanin Ag-C3 kulistych cząstek srebra wykazała, że w badanych warunkach procesów MS średnia wielkość cząstek srebra pozostaje w niezmiennym, lekko poszerzonym przedziale wielkości wyjściowych –  $16,7 \pm 2,8$  µm. Natomiast, obserwowany jest efekt odkształceń kulistych cząstek proszku srebra. Fakt ten ilustrują wykresy rozrzutu wyników analizy kształtu we współrzędnych  $[K; W]$  przedstawione na Rys. 8.

Dla porównania na wykresach z Rys. 8 pokazano rozrzuty wyników analizy kształtu dla niskoenergetycznego procesu A oraz wysokoenergetycznego



typu C. Porównując oba wykresy łatwo dostrzec silne zgrupowanie cząstek kulistych w procesie A, który praktycznie nie zmienił wyjściowych struktur cząstek proszków srebra. W procesie C uwidacznia się silne rozproszenie kształtu, świadczące o osiągnięciu fazy minimum w omawianym, cyklicznym procesie przemian kształtu kulistych struktur proszku srebra.

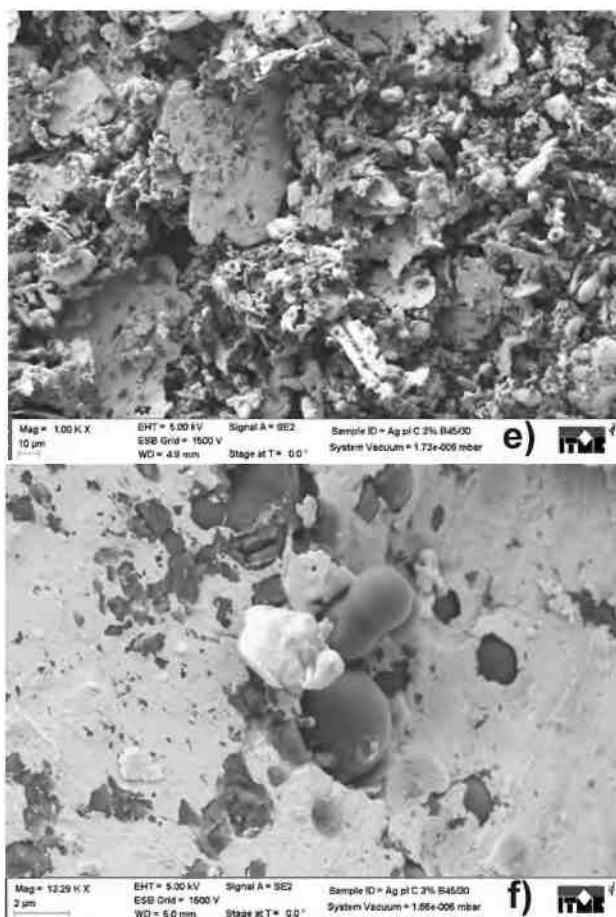


**Rys. 8.** Wykresy rozrzutu zmiennych analizy kształtu zglądów cząstek kulistego proszku srebra obserwowane w procesach typu A i C.

**Fig. 8.** The dispersion plots of shape variables for intersections of spherical Ag particles observed after processes A11 and C45 type.

Reasumując granulometryczne badania mieszaniny Ag-C3 proszków sferycznych należy stwierdzić, że w zakresie opisanych warunków ich mechanicznej syntezy dominuje efekt rozdrabniania, którego intensywność ma ścisły związek z prawdopodobieństwem kolizji. Postępujący w czasie ciągły wzrost stopnia rozdrobnienia mieszaniny Ag-C3, przy stałej wielkości cząstek srebra, wynika z większej o rząd liczby cząstek węgla w mielonym materiale.

Spektakularnym, dodatkowym dowodem potwierdzającym powyższy wniosek były nieudane próby prasowania kształtek z mieszanin Ag-C3 proszków sferycznych. Swobodne, nadmiarowe



**Rys. 9.** Obrazy SEM: a) i b) struktury kompozytowe kulistych proszków Ag-C<sub>0,1</sub> bezpośrednio po procesie typu C45 mechanicznej syntezy; c) i d) struktury kompozytowe kulistych proszków Ag-C<sub>3</sub> po procesie typu C45 mechanicznej syntezy i odmyciu nadmiarowego, swobodnego węgla. e) i f) struktury kompozytowe Ag-C<sub>3</sub> płatkowego proszku Ag i kulistego C, bezpośrednio po MS prowadzonej w warunkach procesu C45.

**Fig. 9.** SEM images: a) and b) composite structures Ag-C<sub>0,1</sub> of spherical Ag and C powders directly MA type C45 process after; c) and d) composite structures Ag-C<sub>3</sub> of spherical Ag and C powders MA process after cleaning at free C particles being in excess. e) and f) composite structures Ag-C<sub>3</sub> of flat shape Ag and spherical C powders directly MA process after, following C45 process.

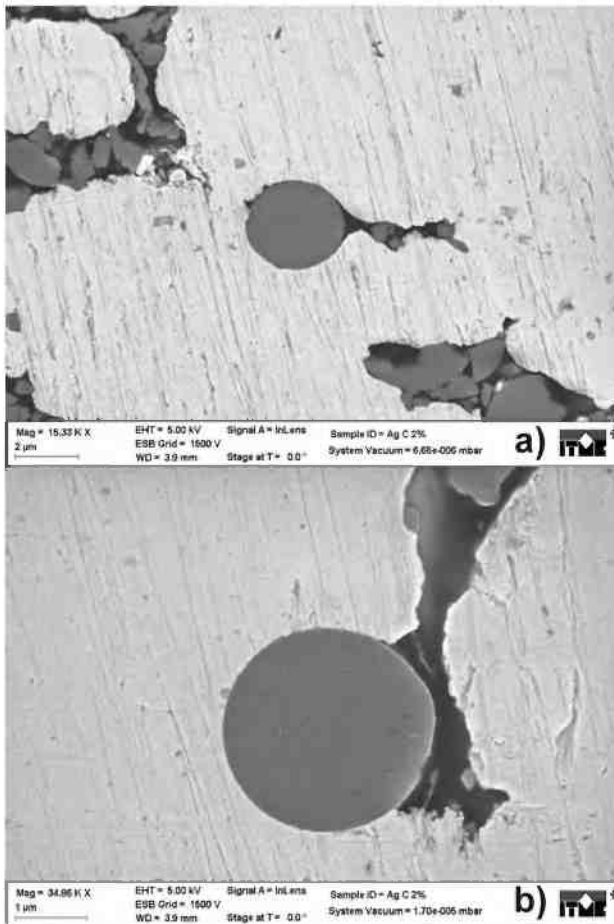
cząstki węgla uniemożliwiały formowanie trwałych wyprasek. Kolorem dominującym mieszaniny była czerń, charakterystyczna dla cząstek węgla liczbowo dominujących w mieszaninie. Radykalne zmniejszenie poziomu liczby cząstek węgla w mieszaninie proszków sferycznych Ag-C<sub>0,1</sub> spowodowało, że otrzymany w procesie MS typu C45 (Tab. 1) materiał charakteryzował się barwą metaliczną wskazującą na pełne wbudowanie sferycznego węgla w strukturę cząstek srebra. Na Rys. 9a,b prezentowane są obrazy SEM powierzchni swobodnych cząstek srebra pochodzących z wyjściowej mieszaniny proszków

sferycznych – Ag-C<sub>0,1</sub>. Obrazy uzyskano z materiału bezpośrednio po procesie MS typu C45 (Tab. 1). Na Rys. 9c,d przedstawiono obrazy swobodnych cząstek srebra wyekstrahowanych z mieszaniny Ag-C<sub>3</sub> drogą wielokrotnego, wspomaganego ultradźwiękowo wypłukiwania nadmiarowego węgla alkoholem izopropylowym. Na obrazach SEM z Rys. 9e, f) widoczne są struktury ziaren mieszaniny Ag-C<sub>3</sub> płatkowego proszku srebra i kulistego proszku węgla. W tym przypadku szczególną uwagę należy zwrócić na fakt, że prezentują one materiał utworzony bezpośrednio w procesie MS typu C45. Wyjściowa mieszanina zawierała proszki Ag i C zbliżonej granulacji, równej odpowiednio -  $F\bar{D}_{Ag} = 4,0 \pm 0,1 \mu\text{m}$ ;  $F\bar{D}_C = 2,9 \pm 0,1 \mu\text{m}$ . Tym samym energie proszków związane z ich rozmiarem oraz prawdopodobieństwa kolizji były zbliżone. Natomiast, oba proszki różniły się energią związaną z ich kształtem. Proszki srebra płatkowego; miały znacznie większą energię niż sferyczne proszki węgla. W tym przypadku, energia kinetyczna wyzwolona w procesie MS w znaczącej części została zużyta na jednoczesne procesy wtłaczania węgla w osnowę srebrną i spajanie na zimno srebra w większe cząstki. Efekt ten jest szczególnie dobrze zauważalny przy porównaniu obrazów SEM czystego proszku srebra płatkowego (Rys. 2b) z cząstkami mieszaniny Ag-C<sub>3</sub> widocznymi na Rys. 9e. W przypadku mieszanin o cząstkach kulistych, energie procesów MS dzielone były na niesprężyste odkształcenia sfer i wprasowywanie węgla w srebrną osnowę. Efekt ten ilustrują Rys. 9a, c, na których brak jest zauważalnych symptomów zwiększania wyjściowych rozmiarów cząstek srebrnej osnowy widocznych na Rys. 2a.

Wszystkie obrazy zgromadzone w Rys. 9 – szczególnie Rys. 9b, d, f) – prezentują powierzchnie proszków Ag z wbudowanymi cząstkami węgla. Jednak, obrazy te nie stanowią dostatecznego dowodu świadczącego o rozproszeniu węgla w całej objętości osnowy Ag. Z tego względu analizowane były zglądy wyprasek uzyskanych z cząstek srebra odmytych z kulistych mieszanin Ag-C<sub>3</sub>.

Na Rys. 10a, b przedstawiono, w różnych powiększeniach przykładowe obrazy świadczące o wbudowaniu cząstek węgla we wnętrza osnowy Ag. Zwraca uwagę fakt silnego połączenia niezdeformowanej fazy węgla sferycznego z osnową Ag, co jest szczególnie dobrze widoczne na Rys. 10b. Natomiast w obszarach usytuowania zdeformowanych, rozbitych cząstek węglowych występują pory, których obecność w materiale przeznaczonym na niskonapięciowe styki elektryczne jest niepożądana. Dowody potwierdzające jakościowo obecność fazy



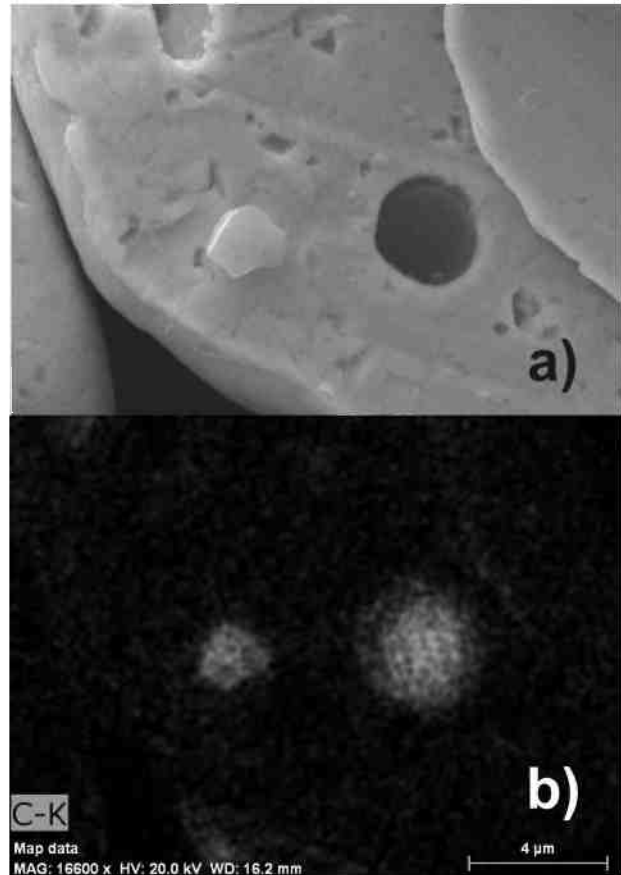


**Rys.10.** a) i b) Obrazy SEM zglądów proszków kompozytowych Ag-C3 uzyskanych ze sferycznych proszków Ag i C metodą MS w procesie typu C45.

**Fig. 10.** a) and b) SEM images of intersection for composite Ag-C3 powders created by MA process C45 type.

węglowej wewnątrz osnowy Ag wynikały z analizy rozproszonego promieniowania rentgenowskiego wzbudzonego wiązką elektronów (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) – EDS. Na Rys. 11a pokazano rzeczywisty obraz SEM cząstki srebra z wbudowanym węglem. Rys. 11b prezentuje mapę rozkładu węgla w tym samym obszarze skanowanej powierzchni. Jasne centra mapy przypisane są jakościowo do umocnień węglowych. Analiza EDS ostatecznie domyka zbiór przedstawionych etapów badań, prowadzących do zasadniczej, ogólnej konkluzji: metodą mechanicznej syntezy możliwe jest otrzymanie kompozytowego proszku z osnową srebrną z wbudowanymi cząstkami węgla.

Spostrzeżenia poczynione w trakcie badań oraz elementy wnioskowania zbieżne są z sugestiami K.Morsi i A.Esawi [11] dotyczącymi analizy procesów otrzymywania materiału kompozytowego CNT-Al (CNT - carbon nanotube), formowanego metodą mechanicznej syntezy czystych proszków Al z dodatkiem 2% i 5% wag. węgla w postaci nanorurek



**Rys.11.** a) Rzeczywisty obraz SEM sferycznej cząstki proszku C wprasowanej w osnowę Ag; b) mapa rozkładu węgla wykonana techniką EDS w obszarze ilustrowanym w ujęciu rzeczywistym.

**Fig. 11.** a) Real SEM image of C spherical particle press in Ag matrix; b) distribution of C element have got by EDS technique on the same place as real image a).

### 3. PODSUMOWANIE

W pracy przeprowadzono modelowe badania morfologii mieszanin proszków Ag-C otrzymanych metodą mechanicznej syntezy. Badania prowadzono dla sferycznego i płytkowego proszku srebra oraz sferycznego proszku węgla, dla różnych parametrów procesu wysokoenergetycznego mielenia. Analiza granulometryczna wykazała, że największe rozdrobnienie cząstek uzyskano dla procesu o najwyższych parametrach (bpr - 4:1, rpm - 500). Wydłużenie czasu mielenia powyżej badanych wartości nie wpływa w istotny sposób na rozdrobnienie ziarna, ale prawdopodobnie będzie konieczne ze względu na eliminację porów obecnych w powstałych cząstkach kompozytowych.

Na podstawie analizy strukturalnej stwierdzono, że w warunkach wysokoenergetycznego mielenia

możliwe jest wytworzenie kompozytowego proszku Ag-C. Przewidywana jest kontynuacja badań dla płytkowego proszku srebra i grafitu, uwzględniająca warunki procesu prasowania. Zaprezentowane rezultaty badań procesów mechanicznej syntezy modelowych mieszanin proszków srebra sferycznego i płytkowego z węglem sferycznym, stanowią podstawę dla opracowania warunków otrzymywania konkretnego materiału kompozytowego typu Ag-C, przeznaczonego na niskonapięciowe styki elektryczne.

*Praca realizowana była w ramach projektu badawczego nr N.N510 3061 33*

## LITERATURA

- [1] Zhang D. L.: Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling, *Progress in Materials Science*, 49, (2004), 537 - 560
- [2] Benjamin J. S., Volin T. E.: The mechanism of mechanical alloying, *Metallurgical Transactions A*, 5A, (1974), 1929 - 1943
- [3] Suryanarayana C.: Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science*, 46, (2010), 1 - 184
4. Ma E., Atzmon M.: Phase transformations induced by mechanical alloying in binary systems; *Materials Chemistry and Physics*, 39, (1995), 249 - 267
5. Chmielewski M.: Wpływ składu chemicznego i granulometrycznego proszków  $Al_2O_3$  i Cr na strukturę i wybrane własności materiałów gradientowych; Praca doktorska, Warszawa, 2005
6. Li-Lu, Lai M.O.: Formation of new materials in the solid state by mechanical alloying, *Materials&Design*, 16, 1, (1995), 33 - 39
7. Cocco G. at all : Toward a quantitative understanding of the mechanical alloying process, *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 8, 3/4, (2000), 167 - 180
8. Frydman K., Wójcik-Grzybek D., Borkowski P., Walczuk E.: Właściwości fizyczne i łączeniowe styków z kompozytów Ag-WC-C i Ag-W-C, *Inżynieria Materiałowa*, 1, (2009), 32 - 39
9. Jiang P., Li F., Wang Y.: Effect of different types of carbon on microstructure and arcing behavior of Ag/C contact materials, *IEEE ATCPT*, 29, 2, (2006), 420 - 423
10. Slade P. G.: Electrical contacts. Principles and applications, Marcel Dekker Inc., 1999
11. Morsi K., Esawi A.: Effect of mechanical alloying time and carbon nanotube (CNT) content on the evolution of aluminum (Al)-CNT composite powders, *Journal of Materials Science*, 42, (2007), 4954 - 4959

## WYKAZ SYMBOLI

$A$	- pole obiektu płaskiego np. rzutu lub przekroju cząstki proszku
$P_C$	- obwód obiektu wypukłego
$K$	- bezwymiarowy współczynnik kształtu $K \in (0,1]$
$^F D$	- średnica Feret'a obiektu płaskiego <sup>1</sup>
$^F D_{\min(\max)}$	- minimalna (maksymalna) średnica Feret'a
$W$	- bezwymiarowe wydłużenie względne $W \in (0,1]$
$H$	- wektor przestrzeni kształtów płaskich $\vec{H} = K\vec{i} + W\vec{j}$ ; $ \vec{H}  \in (0; \sqrt{2}]$
$m$	- masa
$\rho$	- ciężar właściwy
$V$	- objętość
$n$	- liczba cząstek proszku

<sup>1</sup>Z def. średnica Feret'a jest rzutem konturu cząstki na dowolnie wybrany kierunek w płaskiej przestrzeni euklidesowej.

## MODELLING INVESTIGATION OF MORPHOLOGY FOR Ag-C POWDERS MIXTURES CREATED BY MECHANICAL ALLOYING PROCESS

One of the major obstacles to the effective use of carbon particles as reinforcements in metal matrix composites is their poor dispersion within metallic matrix. Especially, within silver matrix using on low voltage electrical contact tips for reason that no nuclear phases for Ag and C elements. This paper studies the milling structures of pure, different in shape silver powders and mixtures 0,1% wt. and 3% wt. C in it, formatted during mechanical alloying (MA) processes. It was found that high energy collisions between balls and pure Ag powders cold welded particles together in different ways depending to particles shapes. Two effects: size decreasing and shape particles changing were observed for spherical powders Ag-C3 mixture, MA processes after. Moreover, SEM investigations appeared composite Ag-C structure for both shapes Ag and spherical C in powders milling 30 minutes only. The strongly compositing effects were observed for Ag flat in shape and round C particles. The investigations confirmed essential relation between MA energy and structure of composite powders. Our results and conclusions are convergent to suggestions expressed by Morsi K. and Esawi A. in publication [11]. Authors hope so mechanical alloying is good way to get Ag-C material for low voltage electrical contact tips, in the future.

**Keywords:** mechanical alloying, composit Ag-C, powders mixture