

STRUKTURA I KINETIKA INTERNE OKSIDACIJE Ag-Sn LEGURA

STRUCTURE AND KINETICS OF INTERNAL OXIDATION IN Ag-Sn ALLOYS

MIRJANA FILIPOVIĆ, ŽELJKO KAMBEROVIĆ, ENDRE ROMHANJI

Tehnološko-metalurški fakultet, Karnegijeva 4, Beograd

IZVOD

U radu su prikazani rezultati ispitivanja mogućnosti primene interne oksidacije kod legura Ag-Sn-In-Te i Ag-Sn-Cu-Bi dobijenih putem ingot metalurgije. Ispitivanja su obuhvatila karakterizaciju mikrostrukture legura u livenom stanju, nakon homogenizacije na 800°C i posle interne oksidacije na 700°C u slobodnoj atmosferi vazduha. Dobijeni rezultati ukazuju na mogućnost da proces oksidacije usporavaju u strukturi prisutne čestice sekundarne faze (najverovatnije intermetalne ζ-faze). U oksidisanom sloju Ag-Sn-In-Te legura zapaža se pojava "talasaste interne oksidacije". Kod obe legure tipa Ag-Sn-In-Te je zapažena pojava i eksterne oksidacije koja brzo dovodi do pasivizacije. Ispitivanja kinetike oksidacije pokazala su da je brzina oksidacije kod Ag-Sn-In-Te legura u odnosu na Ag-Sn-Cu-Bi niža.

Ključne reči: kontaktni materijali, AgSn legure, interna oksidacija

ABSTRACT

Internal oxidation in Ag-Sn-In-Te and Ag-Sn-Cu-Bi alloys was tested. Microstructures of casted and homogenized samples, as well as after internal oxidation were followed by optical microscopy. The structure of Ag-Sn-Cu-Bi alloy was found finer, and the oxidation rate is considerably higher compared to the Ag-Sn-In-Te type alloy sheets. It seems that the size and volume fraction of secondary phase particles (probably ζ type) can influence the process of internal oxidation. In the Ag-Sn-In-Te alloy type "wavy oxidation" was noticed with oxide free regions.

Key words: contact materials, AgSn alloy, internal oxidation

1. UVOD

Za izradu prekidača električne struje u velikom broju slučajeva koriste se kontaktne materijali na bazi srebra zahvaljujući visokoj električnoj provodljivosti (~103 IACS-a). Legiranjem sa različitim elementima (Cd, Mg, Sn, C, W, Ni, itd.), pored visoke provodljivosti mogu se obezbediti druge bitne kontaktne funkcionalne

karakteristike, kao što su: (i) mala erozija u procesu uključivanja i prekidanja struje, (ii) visoka otpornost na zavarivanje, (iii) dobra sposobnost gašenja luka itd. [1-3].

Najstarija i najpoznatija legura ovog tipa je AgCdO, koja praktično zadovoljava sve gore navedene zahteve [1]. Međutim, u toku eksploatacije prekidača ili sklopke sa AgCdO kontaktima, dolazi do disocijacije CdO u Cd i O₂, tj do pojave Cd pare. Kadmijumove pare se smatraju veoma štetnim po zdravlje čoveka [4]. Usled generalne toksičnosti Cd-a, veoma opsežna istraživanja su vršena u poslednjih 25-30 godina sa ciljem da se pronadje novi materijal sa sličnim performansama, ali koji je manje štetan po ljudsko zgravlje i uopšte ekološki prihvatljiviji.

Dugogodišnja istraživanja u cilju iznalaženja zamene za Ag-CdO kontaktni materijal ukazala su na mogućnost uvođenja Ag-SnO₂ legure, pošto je ustanovljeno da je termička stabilnost SnO₂ veoma visoka (viša nego kod CdO), pa se moglo očekivati da će i termička stabilnost AgSnO₂ biti veoma visoka [3]. Ova karakteristika direktno doprinosi visokoj otpornosti na zavarivanje i eroziju prilikom eksploatacije kontaktora. Osnovni problem koji se pojavio kod dobijanja Ag-SnO₂ materijala je nemogućnost potpune oksidacije Sn-a u leguri (maksimalna količina koja se može oksidisati je 4-5 tež.%), zbog segregacije SnO₂ slojeva na površini i stvaranja za kiseonik iz spoljašnjosti neprobojnog sloja. Drugim rečima zbog paralelnog procesa eksterne i interne oksidacije, interna zamire sa napredovanjem eksterne. Da bi se ovaj problem rešio dodavani su treći legirajući elementi kao što su In, Bi, Te, itd., koji sprečavaju eksternu oksidaciju i omogućavaju da se poveća udeo oksidisanog Sn-a. [5-8].

Istraživanja na suzbijanju limitirajućeg uticaja eksterne oksidacije na procenat interno oksidisanog kalaja [6,9] pokazala su da se dodatkom In-a eksterna oksidacija uspešno suzbija i povećava količinu SnO₂ u strukturi a takodje se poboljšava njegova disperzija. Sličan efekat je ustanovljen nakon dodatka „trećeg legirajućeg elementa“ kao što su Bi, Te ili Cu [5,7]. Poboljšanje interne oksidacije pod dejstvom „trećeg legirajućeg elementa“ svodi se na to da se i oni sami oksidišu i služe kao centri za nukleaciju SnO₂ oksida [5,10]. Pored toga, oni usporavaju difuziju kalaja u srebru, poboljšavaju kvašljivost SnO₂ u tečnom srebru i na taj način sprečavaju stvaranje oksidne troske, poboljšavaju duktilnost kompozita menjanjem oblika, veličine oksida i njegove disperzije. U livene legure takodje se dodaje Ni, Fe ili Co [3] radi rafinacije zrna. Sadržaj ovih elementa je obično nizak [11] : 0.001% - 1% ili prema [12] : 0.01% - 1%. Novija istraživanja [13] pokazala su da se u određenim tehnološkim uslovima veoma povoljna interna oksidacija odigrava kod legura tipa Ag-Sn-Bi (Cu).

Za dobijanje kontaktnih materijala danas postoje dve tehnološke mogućnosti: (i) ingot metalurgija, gde se dobijanje metalnih oksida u matrici postiže postupkom interne oksidacije; (ii) metalurgija praha, koja pored direktne interne oksidacije kompaktiranih komada predviđa i mogućnosti oksidacije u procesu mlevenja u energetsom mlinovima, mešanja čestica oksida sa česticama matriksa, kompaktiranje, sinterovanje, itd. [14].

Cilj ovog rada je razmatranje karakteristika procesa interne oksidacije kod livenih i termo-mehanički tretiranih limova na bazi livenih legura tipa Ag-Sn-In-Te i Ag-Sn-Cu-Bi.

2. EKSPERIMENTLNI RAD

Hemijski sastav ispitivanih legura dat je u tabeli 1. Odabrane su dve legure iz sistema Ag-Sn-In-Te (tako da je ukupan sadržaj legirajućih elemenata 10%) i jedna legura iz sistema Ag-Sn-Cu-Bi.

Tabela 1: Hemijski sastav legura

Table 1: Chemical composition of the tested alloys (wt.%)

Legure	Hemijski sastav, mas. %						
	Sn	In	Cu	Te	Bi	Ni	Ag
L1	5	4	-	1	-	0.1	ostatak
L2	7	2.5	-	0.5	-	0.1	ostatak
L3	6	-	2	-	0.3	0.2	ostatak

Tehnološki režim obuhvatao je: 1. topljenje i livenje, 2. hladno valjanje, i 3. internu oksidaciju.

Ag-Sn legure su topljene u visokofrekventnoj indukcionoj peći u redukcionoj atmosferi. Liveni blokovi su podeljeni u dve grupe i podvrgnuti su sledećim režimima termomehaničke prerade:

Grupa I: Liveni blokovi debljine 6,0 mm su hladno valjani do debljine od 4,5 mm (redukcija 25%). Na pločama nisu zapažene prsline. Treba pomenuti da prema literaturnim podacima [16] ove legure mogu da izdrže max 30% redukcije pri hladnom valjanju. Ploče debljine 4,5 mm su posle homogenizujućeg žarenja na 600°C u trajanju od 1h u zaštitnoj atmosferi argona, i hlađenja na vazduhu, ponovo hladno valjane do debljine od 3,2 mm (redukcija 30%). Na površinama hladno valjanih ploča nisi uočene prsline.

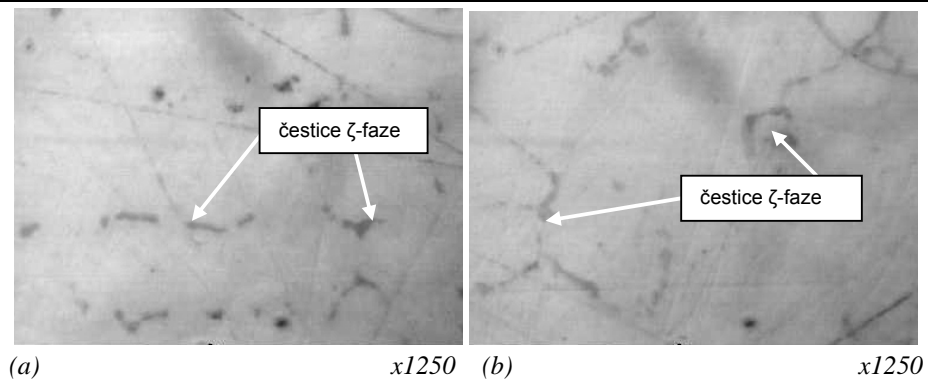
Grupa II: Liveni blokovi debljine 6,0 mm su prvo homogenizovani na 800°C/2h u zaštitnoj atmosferi argona (hlađenje na vazduhu), a zatim hladno valjani do debljine od 4,5 mm. Međutim, ovi uzorci su popucali u toku valjanja i dalja prerada nije bila moguća.

Nakon hladnog valjanja uzorci iz grupe I podvrgnuti su internoj oksidaciji na 700°C u atmosferi vazduha, u trajanju 3h - 360h.

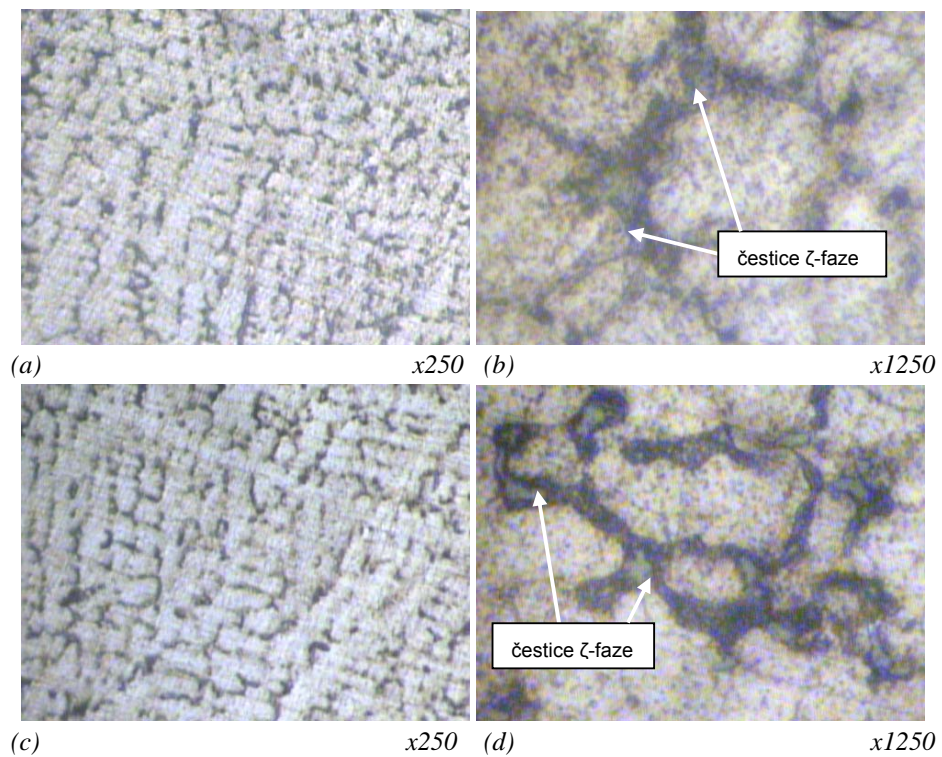
3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. Mikrostruktura u livenom stanju

Mikrostruktura Ag-Sn-In-Te (L1 i L2) i Ag-Sn-Cu-Bi (L3) legura u livenom stanju prikazana je na slikama 1-3.

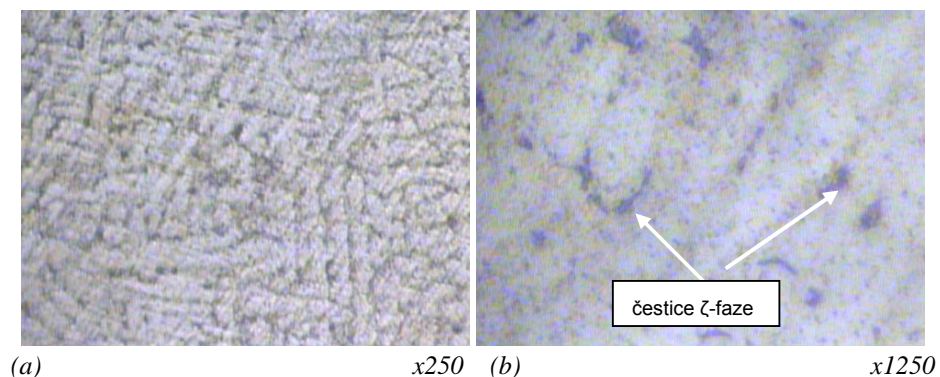


Slika 1. Mikrostruktura legura L2 (a) i L3 (b) u livenom stanju, pre nagrivanja.
Figure 1. Microstructure of casted alloys L2 and L3 before etching.



Slika 2. Mikrostrukture livenih legura Ag-Sn-In-Te: L1 (a, b) i L2 (c, d) posle nagrivanja.
Figure 2. Microstructure of casted Ag-Sn-In-Te alloys: L1 (a, b), and L2 (c, d) after etching.

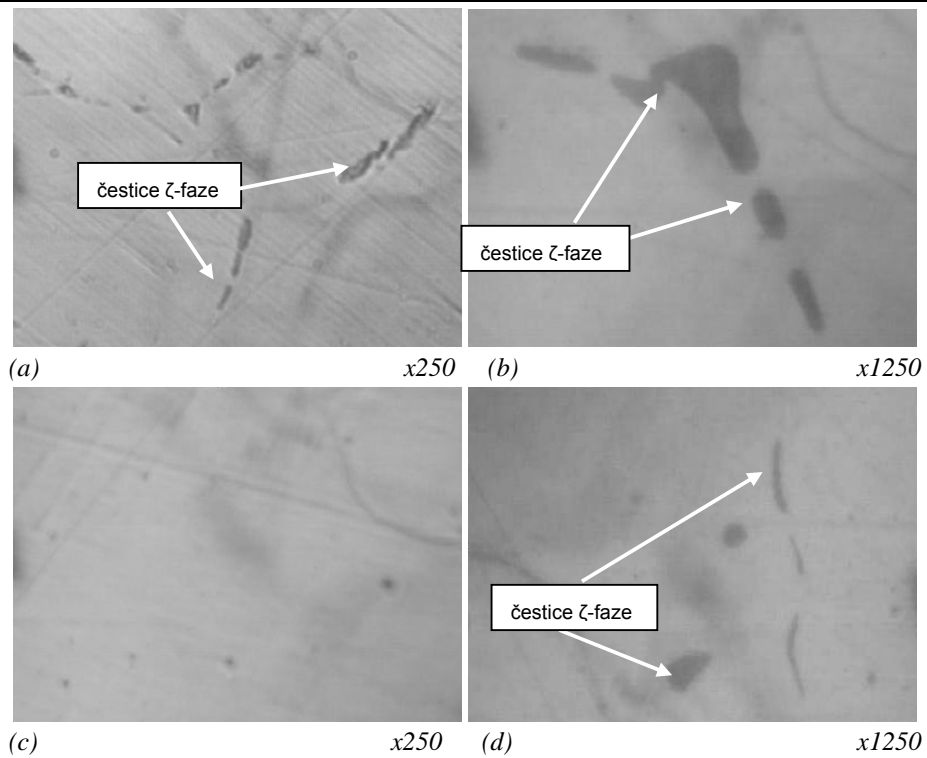
U strukturi su osim α -čvrstog rastvora srebra, prisutne i tamno nagrižene čestice (označene strelicama na sl. 1, 2b, 2d i 3b). Ove čestice su vrlo fine, veličine 1-3 μm . Prema literaturnim podacima [15] čestice formirane uglavnom po granicama zrna čvrstog rastvora su čestice intermetalne ζ -faze tipa Ag_4Sn , Ag_3In . Zapreminski udeo ovih čestica u Ag-Sn-In-Te (L1 i L2) legurama (sl. 1a i 2), znatno je veći nego u Ag-Sn-Cu-Bi (L3) leguri (sl. 1b i 3). Za razliku od kalaja i indijuma, koji se delom rastvaraju u α -čvrstog rastvoru srebra, a delom učestvuju u formiranju sekundarne ζ -faze [15], ukupan sadržaj bakra u Ag-Sn-Cu-Bi leguri se rastvara u α -čvrstom rastvoru [5]. S tim u vezi, treba naglasiti da pored činjenice da su uslovi očvršćavanja ispitivanih legura bili isti, zbog različitog hemijskog sastava, tj. različitog uticaja legirajućih elemenata na temperaturno područje u kome dolazi do izdvajanja sekundarne faze, količina formirane ζ -faze je različita. U livenoj strukturi ispitivanih legura zapaža se neravnomernost u nagrizanju α -čvrstog rastvora srebra (sl. 2 i 3) što ukazuje na nehomogenost u sastavu.



Slika 3. Mikrostruktura livene legure Ag-Sn-Cu-Bi: L3 (a,b) posle nagrizanja.
 Figure 3. Microstructure of casted alloy Ag-Sn-Cu-Bi: L3 (a, b) after etching

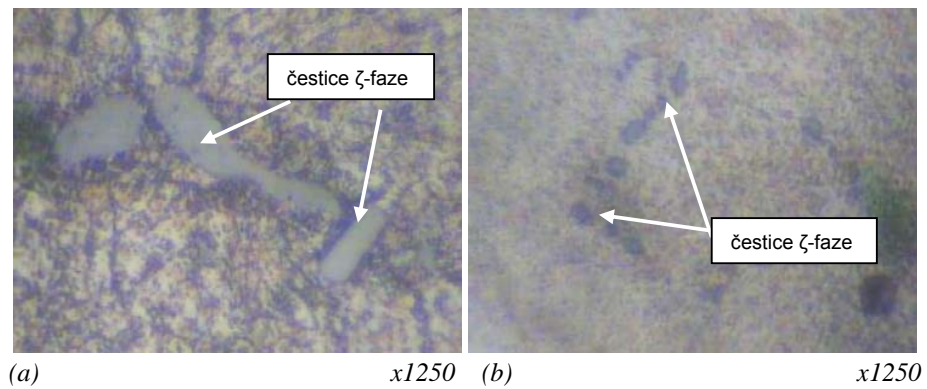
3.2. Mikrostruktura posle homogenizacionog žarenja na 800 °C/2h

Da bi se smanjio stepen nehomogenosti α -čvrstog rastvora srebra zapažen u livenoj strukturi ispitivanih legura, jedna grupa legura (grupa II), kao što je već rečeno, podvrgnuta je homogenizacionom žarenju na 800°C/2h u zaštitnoj atmosferi argona. Posle homogenizacije uzorci su hladjeni na vazduhu i nakon toga hladno valjani. Mikrostrukture ispitivanih legura nakon homogenizacionog žarenja prikazane su na slikama 4 i 5. Lako se uočava da strukturu karakterišu zrna α -čvrstog rastvora srebra i čestice intermetalne ζ -faze (označene strelicama), kao što je bio slučaj i kod livene strukture (sl. 1-3). Međutim, zrna α -čvrstog rastvora, kao i čestice intermetalne faze su znatno krupnija u odnosu na livenu strukturu, tako da kod homogenizovane strukture sekundarne faze postaju jasno vidljive već pri povećanju 250x (sl.4a).



Slika 4. Mikrostrukture nakon homogenizacije legure L2 (a, b) i legure L3 (c, d) pre nagrivanja.

Figure 4. Microstructures of homogenized alloys L2 (a, b), and L3 (c, d) before etching.

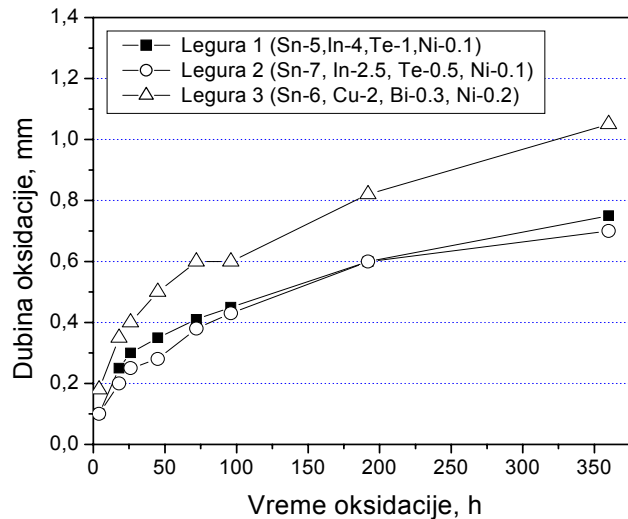


Slika 5. Mikrostruktura homogenizovanih legura L2 (a) i L3 (b) posle nagrivanja.
Figure 5. Microstructures of homogenized alloys L2 (a), and L3 (b) after etching.

Čestice krte sekundarne ζ -faze izdvojene po granicama zrna različite morfologije i veličine, od 2 - 12 μ m (sl. 4 i 5), verovatno su uzrok pojave početnih prslina koje su se tokom valjanja brzo širile i na taj način dovele do smanjenja sposobnosti za preradu hladnim valjanjem ovih legura.

3. 3. Interna oksidacija

Dijagram zavisnosti dubine oksidacije od vremena oksidacije na 700°C je prikazan na slici 6. Krive brzine oksidacije ispitivanih legura imaju paraboličan oblik (sl. 6). Najveću brzinu oksidacije ima Ag-Sn-Cu-Bi (L3) legura. Brzina oksidacije u leguri L1 nešto je veća nego u leguri L2.

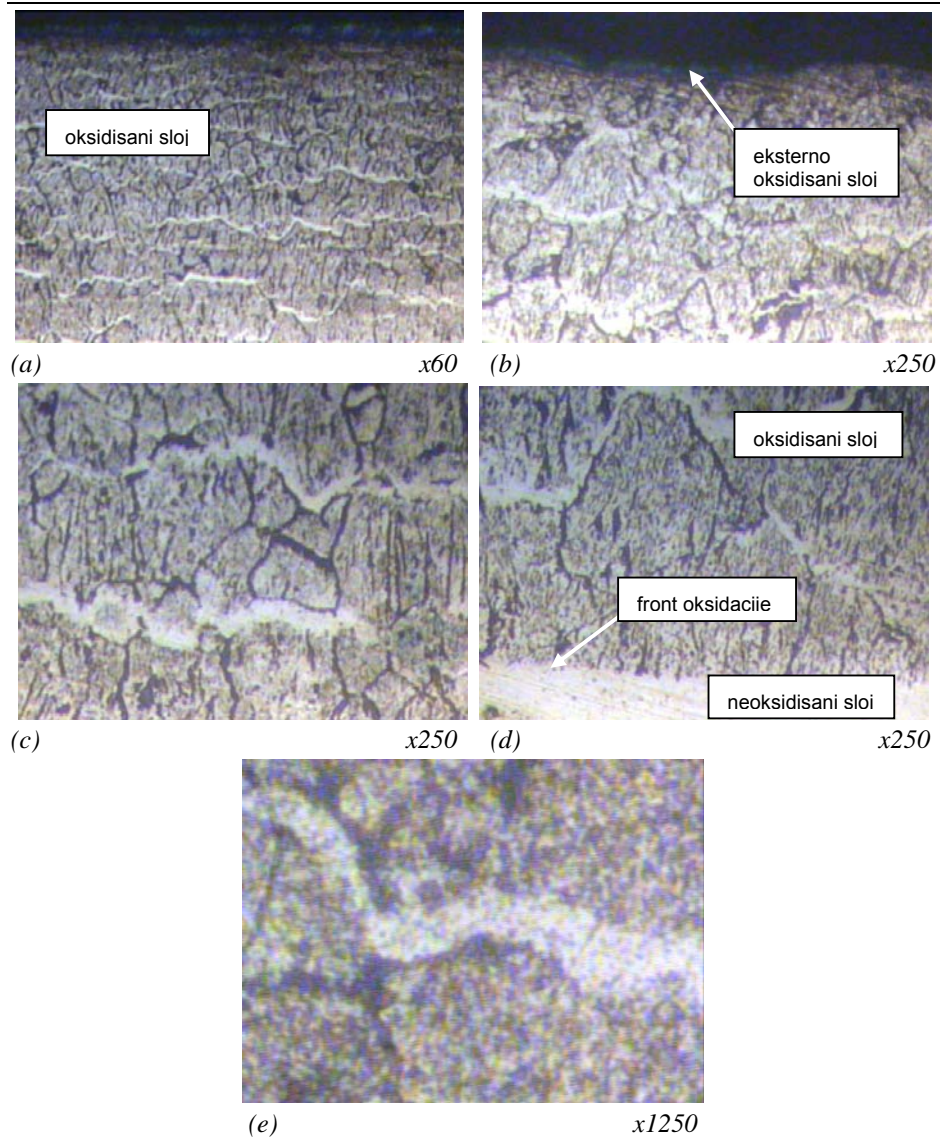


Slika 6. Zavisnost dubine oksidacije od vremena oksidacije na temperaturi 700°C.

Figure 6. Internal oxidation depth (mm) dependence on the time (h) at 700°C.

Mikrostruktura posle interne oksidacije na 700°C/360h u slobodnoj atmosferi vazduha Ag-Sn-In-Te (L2) legure prikazana je na slici 7, a Ag-Sn-Cu-Bi (L3) legure na slici 8. U površinskoj zoni oksidisanog sloja Ag-Sn-In-Te (L2) legure uočava se eksterna oksidacija (sl. 7b). Prisustvo eksterno oksidisanog površine ukazuje na to da je u datim uslovima oksidacije difuzija kalaja iz središnjeg sloja ka frontu oksidacije znatno veća od brzine difuzije kiseonika sa površine uzorka prema frontu oksidacije. U oksidisanom sloju se zapaža pojava "talasaste interne oksidacije" (sl. 7). U nekim ranijim istraživanjima je takodje zapažena ova pojava [5] i dovedena je u vezu sa specifičnim uticajem indijuma i telura na proces interne oksidacije. Na fotografiji 7e prikazani su detalji „talasaste strukture“ koji sada podsećaju na zone osiromašene sa oksidima, što navodi na problem raspodele legirajućih elemenata koji se oksidišu. Front oksidacije je ravan, kao što pokazuje sl. 7d, što znači da bi sa produženjem vremena oksidacije na ispitivanoj temperaturi dalja oksidacija bila moguća, tj. da nije došlo do pasivizacije [12].

Kao što se sa slika 8a može videti eksterno oksidisan sloj se ne zapažena u mikrostrukturi Ag-Sn-Cu-Bi legure (L3). Osim toga, u oksidisanom sloju ove legure ne uočava se pojava "talasaste interne oksidacije".



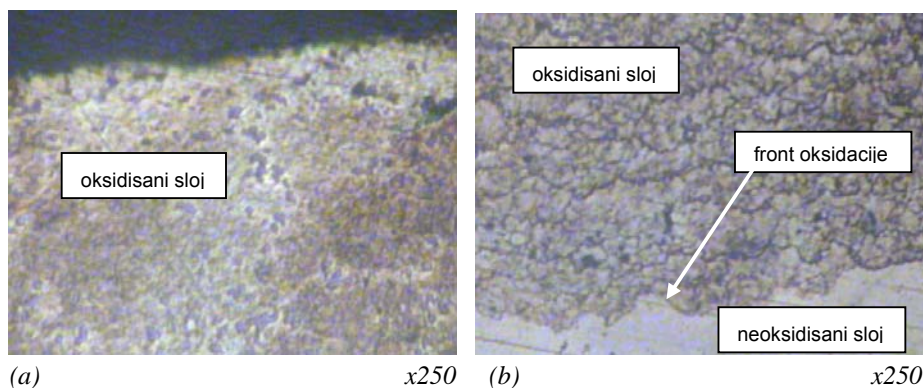
Slika 7. Mikrostruktura Ag-Sn-In-Te (L2) legure posle interne oksidacije na 700°C/360h : (a)-oksidisani sloj, (b) površinska zona oksidisanog sloja, (c) centralna zona oksidisanog sloja, (d) front oksidacije, (e) detalj „talasaste strukture“

Figure 7. Microstructures of Ag-Sn-In-Te (L2) alloy after internal oxidation at 700°C/360h: (a) oxidized zone, (b) surface layer, (c) central part and the oxidation front, and (e) detail of the „wavy structure“.

Manja brzina oksidacije Ag-Sn-In-Te legura u odnosu na Ag-Sn-Cu-Bi leguru (sl. 6) je posledica pojave eksterne oksidacije (sl. 7b) u Ag-Sn-In-Te legurama. Osim toga, proces oksidacije verovatno usporavaju i u strukturi prisutne čestice sekundarne ζ -faze (zapreminski udeo ovih čestica je znatno veći kod Ag-Sn-In-Te legura).

4. ZAKLJUČAK

Livenu mikrostrukturu legura ispitivanih u ovom radu čine zrna α -čvrstog rastvora srebra i čestice intermetalne ζ -faze, veličine 1-3 μm , koje su uglavnom izdvojene po granicama zrna.



Slika 8. Mikrostruktura Ag-Sn-Cu-Bi (L3) legure posle interne oksidacije uzorka na 700°C/360h: (a) površinska zona oksidisanog sloja, (b) front oksidacije.

Figure 8. Microstructures of Ag-Sn-Cu-Bi (L3) alloy after internal oxidation at 700°C/360h: (a) surface of oxidized zone, (b) oxidation front.

Nakon žarenja na 800°C struktura postaje znatno grublja u odnosu na livenu strukturu. Čestice krte sekundarne ζ -faze izdvojene po granicama zrna različite morfologije i veličine, od 2-15 μm , verovatno su uzrok pojave početnih prslina koje su se tokom valjanja brzo širile i dovode do sniženja sposobnosti za preradu hladnim valjanjem.

Manja brzina oksidacije Ag-Sn-In-Te legura u odnosu na Ag-Sn-Cu-Bi leguru može se dovesti u vezu sa pojavom eksterne oksidacije kod legura Ag-Sn-In-Te kao i sa prisustvom većeg zapreminskog udela intermetalne ζ -faze.

U oksidisanom sloju Ag-Sn-In-Te legura zapaža se pojava "talasaste interne oksidacije" sa zonama osiromašenim oksidima.

LITERATURA

- [1] T. Nowicki, C. Carbonnaux, J. de Physique IV, Coloque C7, Supl. J. de Physique III, 3(1993)509-518.
- [2] E. Romhanji, Neobjavljeni rezultati laboratorijskih ispitivanja na AgCdO₁₀ leguri, TMF, Beograd, 2002 god.
- [3] V. Behrens, W. Weise, Contact materials, Landolt-Bornstein, New Series VIII/2AI, 2003, p.10.1-10.27.
- [4] M. Schwert, "Removing Cadmium from Relays and Switches", TTI Inc, May 24, 2004.
- [5] S. Emani, P. Nash, TPTC Presentation, Ilionis Institute of Technology, 2004.
- [6] C. Leung, E. Streicher, D. Fitzgerald, J. Cook, Conf. Proc. Electrical Contacts, 2005. Fifty-First IEEE Holm, 26-28 Sept. 2005, p.22- 27
- [7] J. W. Lee, Hu-Chul Lee, Scripta mater., 42(200)169-173.
- [8] Diskusija stručnjaka AMI DODUCO i MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION u okviru patentnog spora T 0380/99-3.2.2, br. publ. 0508055, naziv predmeta: "Silver-base metal oxide material for electrical contacts". Board of Appel of European Patent Office.
- [9] Y. Shen, W. Cote, L. Gould, 32 nd Holm Conference, 1986, p. 71-76.
- [10] Special – purpose Materials, ASTM Handbook, Electrical Contac Materials, p.856.
- [11] S. Tanaka, T. Hirata, M.Yida, "Ag-SnO₂ electrical contact materials by high pressure internal oxidation", US Patent 5078810, Publ. date 1992-01-07.
- [12] S. Tanaka, T. Hirata, M.Yida, "Ag-SnO₂ electrical contact materials by high pressure internal oxidation", US Patent 5147728, Publ. date 1992-09-15.
- [13] D. Zhongmin, L. Xianyong, Z. Fuqian, X. Ming, L. Jianliang, S. An, Precious Metals, No1, 22(2001)8-11.
- [14] F. Heringhaus, P. Braumann, D. Rühlicke, E. Susnik, R. Wolmer, Konf.Proc. 20th ICEC, Stockholm, 2000, p.199-204.
- [15] G. P. Vassilev, E. S. Dobrev, J. C. Tedenac, „Experimental study of the Ag-Sn-In phase diagram“, Journal of Alloys and Compounds, 399 (2005) 118-125
- [16] S. Akira, "Method of Internally Oxidizing Ag-Sn Alloy Conatct Material", US Patent 4472211, Publ. date 1984-09-08.