

УДК 621.74.04

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ НИКЕЛЯ В СЕРЕБРЕ С ЦЕЛЮ МОДИФИЦИРОВАНИЯ СЕРЕБРЯНЫХ СПЛАВОВ

© 2012 А.А. Гущинский¹, Э.В. Мальцев¹, Е.А. Павлов¹, В.Н. Ефимов¹,
П.А. Хориков¹, А.П. Скуратов²

¹ ОАО «Красцветмет», г. Красноярск

² Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

Поступила в редакцию 03.12.2012

Рассматривается применение сплавов серебра в электротехнической промышленности. Рассмотрено влияние модифицирующей добавки никеля на свойства серебряного сплава. Описываются исследования, связанные с растворимостью никеля в расплаве серебра при различных температурах. Описана технология получения лигатуры для промышленного производства технического сплава серебра, содержащего никель.

Ключевые слова: сплав серебро-никель, электрические контакты, модифицирование, лигатура

Серебро является прекрасным материалом для различных областей промышленности, но важнейшие отрасли его применения – это электротехника и электроника. Высокая электропроводность, теплопроводность и стойкость к окислению кислородом при обычных условиях делают серебро незаменимым материалом для изготовления различных контактов электротехнических изделий, в том числе, контактов выключателей, реле, многослойных керамических конденсаторов, проводников в высокочастотных цепях и др. По международной классификации принято относить электропроводность проводников к электропроводности меди. Это отношение составляет для серебра 108,4%. Единственным препятствием использования серебра в чистом виде являются его низкие механические характеристики. Пластическая деформация полупластиков из серебра не дает значительного увеличения прочностных характеристик.

С целью улучшения механических свойств, повышения жаропрочности и сопротивления истиранию в сплавы серебра вводят

различные добавки. Так, многие сплавы серебра, предназначенные для изготовления электрических контактов, содержат никель [1]. Известно промышленное использование так называемого «мелкозернистого серебра» – двойного сплава, содержащего 0,15% никеля, предложенного Фроглихом. Модифицирующее действие добавки никеля основано, по-видимому, на образовании в затвердевающем расплаве множества мельчайших кристалликов никеля, являющихся зародышами формирующейся твердой фазы, и ограничивающих рост линейных размеров зерен серебра. Добавка никеля увеличивает твердость и прочность сплава по сравнению с чистым серебром, и не снижает существенно его пластичности. Эффективность добавки никеля особенно проявляется при повышенной температуре (рис.1). [1]. Вместе с тем, широкое применение сплавов серебра с никелем существенно сдерживается рядом проблем, связанных с трудностями их промышленного изготовления.

Гущинский Андрей Анатольевич, инженер-исследователь. E-mail: aguschinskiy@mail.ru

Мальцев Эдуард Владимирович, заместитель генерального директора – главный инженер. E-mail: emalcsev@krastsvetmet.ru

Павлов Евгений Александрович, кандидат технических наук, начальник отделения. E-mail: pea@krastchvetmet.ru

Ефимов Валерий Николаевич, кандидат химических наук, начальник участка опытно-производственного цеха

Хориков Павел Александрович, начальник отделения
Скуратов Александр Петрович, доктор технических наук, профессор кафедры «Теплотехника и гидродинамика»

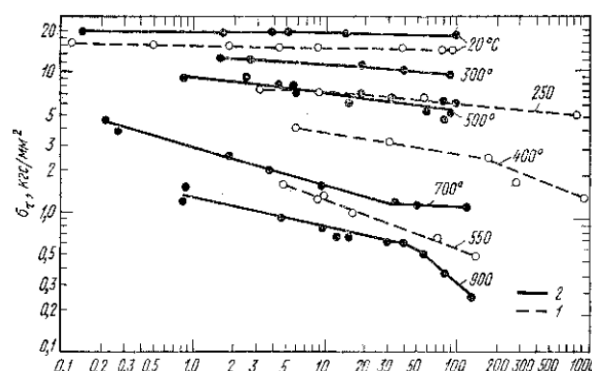


Рис. 1. Изотермы длительной прочности σ_t для серебра 99,99% (1) и сплава CrH-0,15 (2)

Следует отметить ограниченную растворимость никеля в серебре и низкую скорость процесса растворения тугоплавкого (по отношению к серебру) никеля. Кроме того, использование никеля в форме порошка может вызвать его частичное окисление кислородом, растворенным в расплаве серебра и, как следствие, получение слитка, не соответствующего заявленному составу.

В настоящей работе представлена попытка усовершенствования технологии модифицирования серебра никелем за счет использования промежуточных бинарных лигатур. Последние, в свою очередь, были разработаны и изготовлены на основе известных данных о растворимости никеля в расплавах серебра при различных температурах [2]. Диаграмма фазового равновесия системы «серебро-никель» является простой монотектической системой с обширным куполом расслаивания в жидкой фазе [2]. Сплав может образоваться только тогда, когда исходные компоненты растворяются в жидком состоянии и без остатка. Однако при кристаллизации однородного расплава могут образоваться различные типы структур. Так, максимальная растворимость никеля в твердом серебре составляет не более 0,15% мас. Очевидно, что для получения повышенного содержания никеля в лигатуре необходимо значительно перегреть серебряный расплав, содержащий никель, и затем охладить его с возможно высокой скоростью.

Экспериментальная часть работы по введению никеля в расплав серебра была проведена с помощью индукционной плавильной установки. Плавка проводилась в графитовом тигле. Для защиты шихты в камеру печи подавался инертный газ – аргон. В разогретый до 750°C тигель загружали никелевую пластину в форме крупных кусков. Затем загружали серебро в виде гранул, и продолжали разогрев. После полного плавления серебра температуру расплава поднимали до заданной, и проводили изотермическую выдержку. Слив расплава проводили через донное отверстие тигля в грануляционный бак с водой ($t=30^{\circ}\text{C}$). Была проведена серия экспериментов. После каждого опыта пластину никеля взвешивали и по убыли массы рассчитывали количество никеля, перешедшего в расплав. Расчетные данные хорошо согласуются с результатами химического анализа проб гранулированных сплавов, полученными химической лабораторией (рис. 2).

Результаты проведенных экспериментов свидетельствуют, что концентрация никеля в гранулированных серебряных сплавах в значительной степени зависит от температуры

изотермической выдержки расплава. Так, заметное увеличение концентрации никеля отмечено при температурах 1250°C и выше. В температурном интервале 1300-1400°C концентрация никеля также возрастает с температурой (достигая 1,0-1,1%), но с меньшим коэффициентом температурной зависимости. Дальнейшее увеличение температуры приводит к незначительному повышению содержания никеля в серебре (на 0,04-0,07%).

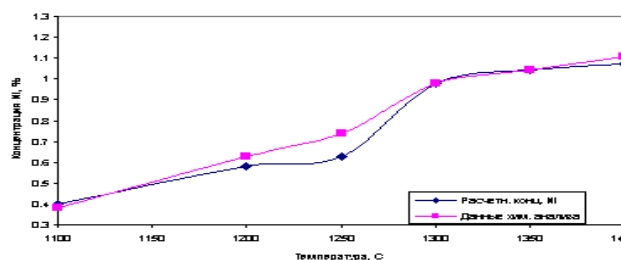


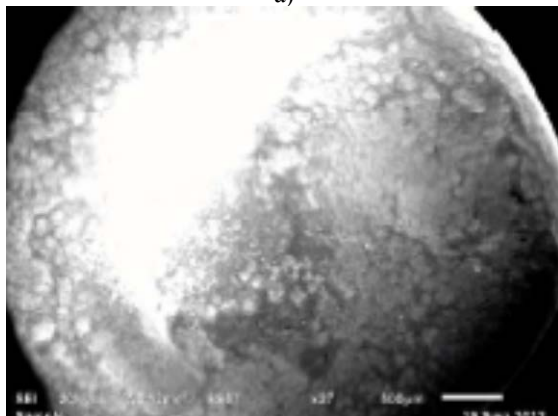
Рис. 2. Содержание никеля в лигатурных сплавах

Сопоставив полученные результаты и данные исследований по растворимости углерода в никеле [3], был сделан вывод, что поднимать температуру выше 1300°C в данном случае нецелесообразно. Это связано с тем, что растворимость углерода в никеле возрастает с температурой и при 1319°C уже достигает 0,5%. Дальнейшее повышение температуры повышает вероятность образования карбида никеля, который, как потенциальный компонент лигатуры может негативно сказаться на пластичности конечного сплава «серебро-никель». Таким образом, было установлено, что концентрация никеля в промежуточной бинарной лигатуре, равная 1%, является оптимальной для последующего использования в производстве сплава CrH-0,15 .

Дальнейшие исследования имели целью изучение влияния размера и формы формирующихся гранул лигатуры на их структуру, а также на наличие в них внутренних дефектов и пор. Для этого после слива и грануляции расплава осуществляли фракционный рассев полученных гранул и производили металлографический анализ их микроструктуры. Фракционный рассев показал, что основная масса расплава (95%) кристаллизуется в виде шаровидных частиц в диапазоне от 2 до 4 мм. Очевидно, что малая динамическая вязкость и высокое поверхностное натяжение расплава «серебро-никель» позволяют ему образовывать гранулы сферической формы за короткое время (рис. 3).



а)

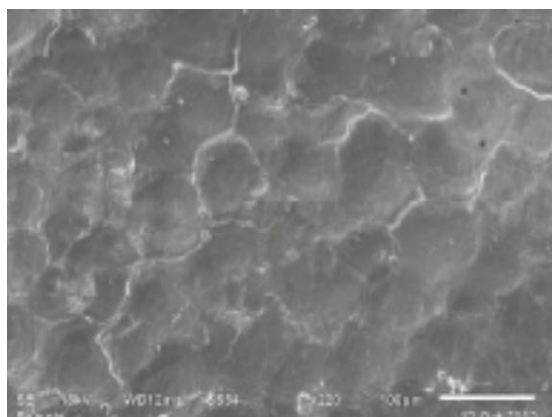


б)

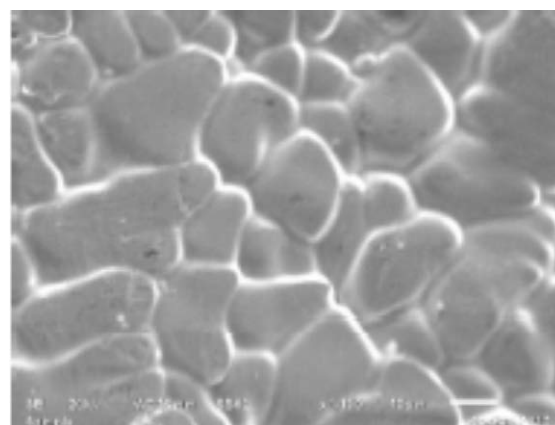
Рис. 3. Гранулы лигатуры «серебро-1% никель»: а) фракция 3,15+2 мм, б) фракция 4+3,15 мм

Металлографический анализ указал на наличие в объеме каждой гранулы сформировавшейся зеренной структуры, что косвенно свидетельствует о сильном модифицирующем влиянии никеля и равномерности его распределения по объему (рис. 4).

Полученная гранулированная лигатура была использована в опытном промышленном производстве слитков сплава «серебро-0,15% никель». Образцы полученного сплава были подвергнуты исследованию микроструктуры методами металлографии и электронной микроскопии (рис. 5).



а)



б)

Рис. 4. Структура гранул лигатуры «серебро-1% никель»: а) x 220; б) x 1100

На снимке (рис. 5а) видны узкие, вытянутые зерна к центру литого образца, что свидетельствует о высокой скорости теплоотвода при его кристаллизации. Увеличение этого изображения (рис. 5б, 5в) позволило выявить наличие в сплаве субструктуры с четкой степенью окристаллизованности субзерен, соответствующих по своей геометрии кубической гранецентрированной решетке серебра и никеля. Боковой срез (рис. 5г) показывает субструктуру в виде пилообразного рельефа, что подтверждает присутствие в сплаве структурной периодичности. Присутствие второй фазы в сплаве не наблюдается.

Механические характеристики сплава определяли по величине его микротвердости. У полученного сплава микротвердость составила 560 МПа, что свидетельствует о его достаточной пластичности после литья и указывает на возможность его дальнейшей холодной механической обработки. На основании полученных результатов данный сплав можно отнести к однофазному твердому раствору, химический состав которого подтвержден результатами анализа ЦЗЛ.

Выводы: выполненные исследования позволили предложить и успешно апробировать в опытно-промышленном масштабе усовершенствованную технологию модифицирования серебра никелем, для чего была разработана и изготовлена бинарная лигатура с повышенным содержанием никеля. Полученная гранулированная лигатура была использована в опытно-промышленном производстве слитков сплава «серебро-0,15% никель». Данный сплав был успешно использован для изготовления опытных партий технических изделий, согласно требованиям заказчика.

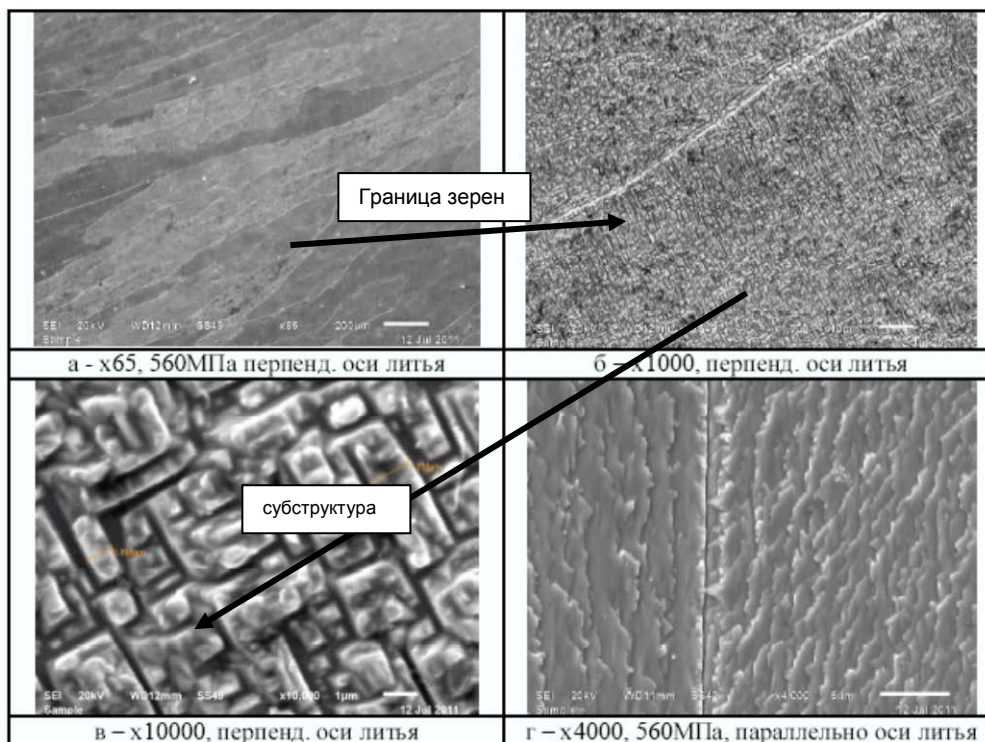


Рис. 5. Микроструктура сплава «серебро-0,15% никель»

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Мастеров, В.А.* Серебро, сплавы и биметаллы на его основе / *В.А. Мастеров, Ю.В. Саксонов.* Справочник. – М.: Металлургия, 1979. 296 с.
2. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник: В 3 т.: Т.1. Под общ. ред. *Лякишева Н.П.* – М.: Машиностроение, 1996. 992 с.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник: В 3 т.: Т. 2. Под общ. ред. *Н.П.Лякишева.* – М.: Машиностроение, 1996. 992 с.

RESEARCH THE SOLUBILITY OF NICKEL IN SILVER FOR THE PURPOSE OF SILVER ALLOYS MODIFYING

© 2012 A.A. Gushchinskiy¹, E.V. Maltsev¹, E.A. Pavlov¹, V.N. Efimov¹,
P.A. Khorikov¹, A.P. Skuratov²

¹ JSC "Krastsvetmet", Krasnoyarsk

² Siberian Federal University, Krasnoyarsk

Application of silver alloys in electrotechnical industry is considered. Influence of nickel modifying additive on properties of a silver alloy is considered. The researches connected with solubility of nickel in fusion of silver at various temperatures are described. The technology of receiving a ligature for industrial production of silver technical alloy containing nickel is described.

Key words: alloy silver-nickel, electric contacts, modifying, ligature

Andrey Gushchinskiy, Engineer-Researcher. E-mail: aguschinskiy@mail.ru; Edward Maltsev, Deputy General Director – Chief Engineer. E-mail: emaltsev@krastsvetmet.ru; Evgeniy Pavlov, Candidate of Technical Sciences, Chief of the Department. E-mail: pea@krastchvetmet.ru; Valeriy Efimov, Candidate of Chemistry, Chief of the Section of Experimental-Production Shop; Pavel Khorikov, Chief of the Section; Alexander Skuratov, Doctor of Technical Sciences, Professor at the Department "Heat Engineering and Hydro Gas Dynamics"