

Микроструктура и свойства композита Ag/ZnO из совместно осажденных солей

Н. С. Николаева, В. В. Иванов, А. А. Шубин

Изучена микроструктура и некоторые свойства композита Ag/ZnO электроконтактного назначения, изготовленного с использованием метода совместного осаждения солей. Исследовано влияние режимов термолиза осажденной солевой смеси в диапазоне температур 673 – 773 К на микроструктуру материала и его свойства. Порошки и спеченные компакты охарактеризованы рентгенофазовым, рентгенофлуоресцентным и термогравиметрическим (ТГ), дифференциальной сканирующей колориметрией (ДСК), дилатометрическим анализом (ДМА), сканирующей электронной микроскопией (СЭМ). С ростом температуры отжига порошковой смеси происходит увеличение размеров фазовых компонентов в шихте и готовом композите. Интенсивность спекания прессованных образцов при этом возрастает, а твердость HV и удельное электросопротивление ρ материала падают: HV от 91 до 82 кгс/мм², ρ — от 2,48 до 2,45 мкОм·см при плотности (гидростатическое взвешивание) $d = 9,53 - 9,62$ г/см³ и расчетной остаточной пористости 2 – 3%.

Ключевые слова: электроконтакты, соосаждение, композит, Ag/ZnO, микроструктура, свойства.

The microstructure and some properties of electrocontact composite Ag/ZnO which obtained by coprecipitation from the solution were studied. The influence of the thermal decomposition modes of coprecipitated salts on the microstructure of the material and its properties was studied in the temperature range of 673-773K. Powders and sintered compacts were characterized by X-ray diffraction, X-ray fluorescence and thermal (TGA, DSC, DMA) analysis, electronic microscopy (SEM). The size of the phase components in the burden and the composite increases with increasing the temperature of powder mixture annealing. Meanwhile, the intensity of the sintering of pressed samples increases and the hardness and resistivity of material decrease: HV = 91 – 82 kgf/mm², $\rho = 2,48 - 2,45$ $\mu\text{Ohm}\cdot\text{cm}$ at a density (hydrostatic weighing) $d = 9.53 - 9.62$ g/cm³ and calculated the porosity of 2 – 3%.

Key words: electrocontacts, coprecipitation, composite, Ag/ZnO, microstructure, properties.

Введение

Композиты состава Ag/MO широко используются в качестве разрывных электроконтактов [1, 2]. На протяжении многих лет наиболее популярным для области средних токов является материал Ag/CdO, так как оксид кадмия обладает хорошими дугогасящими свойствами, дисперсионно упрочняет материал и слабо снижает электропроводность. Однако токсичность CdO вынуждает вести поиск его эффективной замены. Одной из возможных замен в составе подобных материалов, наряду с известным диоксидом олова, является экологически безопасный оксид цинка, близкий по ряду важных физико-химических свойств. Вследствие этого, контактные элементы

Ag/ZnO характеризуются достаточно высокими функциональными свойствами [3], выпускаются промышленностью [4, 5] и остаются объектом исследований с целью совершенствования [6 – 8].

Помимо качественного и количественного состава металло-оксидного материала, эксплуатационные характеристики, как известно, существенно зависят от его микроструктуры, в частности, размера включений оксидной фазы и однородности их распределения в матрице [2]. В связи с этим уделяется внимание способам получения [9, 10], направленным на создание продукта с определенной структурой и свойствами.

В зависимости от конкретного назначения требуются материалы с различной дисперсностью

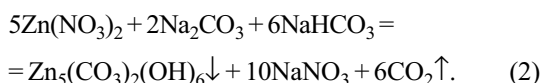
оксидной фазы. При этом целесообразно иметь универсальный метод, обладающий возможностью варьирования размеров оксидных включений в электроконтактном материале путем изменения определенных параметров в технологии производства. Одним из наиболее эффективных в этом плане и широко используемых способов получения серебро-оксидной порошковой шихты является метод соосаждения термически нестабильных солей-прекурсоров фазовых компонентов материала, позволяющий варьировать размер оксидных частиц в широких пределах и получать осадки в узком диапазоне дисперсности.

Цель работы — исследование влияния режимов термообработки смеси солей-прекурсоров, полученных соосаждением из растворов солей нитратов серебра и цинка, на микроструктуру композита.

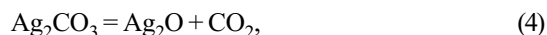
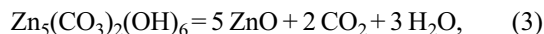
Экспериментальная часть

В работе использовали химически чистые (“хч”) реактивы: серебра нитрат (AgNO_3 , ГОСТ 1277-75), цинка нитрат гексагидрат ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ГОСТ 5106-77), натрия карбонат (Na_2CO_3 , ГОСТ 83-79), а также поверхностно-активное вещество — поливинилпирролидон медицинский (ПВП) $[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_6\text{NO})-]_n$, $M_w = 35000 \pm 5000$. Массовое содержание оксидной фазы ZnO в целевом материале составляло обычно 8%, что соответствует выпускаемым промышленностью электроконтактным изделиям [4, 5].

Синтез осуществляли соосаждением солей в присутствии поверхностно-активного вещества — ПВП. В водный раствор солей AgNO_3 (1 моль/л), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (0,11 моль/л) с содержанием 2% ПВП медленно приливали раствор осадителя Na_2CO_3 (2 моль/л) при интенсивном перемешивании. Осаждение проводили при комнатной температуре (около 300 К) и pH = 8. Реакции, протекающие в растворе, могут быть представлены уравнениями:



Полученный осадок, состоящий из карбоната серебра и основного карбоната цинка, отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили при 353 К до установления стабильной массы. Затем смесь солей-прекурсоров отжигали на воздухе при температурах 673 К, 723 К и 773 К в течение 1,5 ч, в результате чего происходит разложение термически нестабильных солей Ag_2CO_3 и $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ до металлического серебра и оксида цинка:



Из приготовленной серии образцов порошковой шихты односторонним прессованием в стальной пресс-форме при $P = 300$ МПа были отформованы образцы диаметром 8 мм и высотой около 3 мм, которые далее спекали на воздухе при $T = 1123$ К в течение 1,5 ч. После спекания компакты подвергли уплотнению в той же пресс-форме при $P = 1000$ МПа и далее отжигу при $T = 723$ К в течение 1 ч для снятия напряжений. Плотность готового материала составляла $d = 9,53 - 9,62$ г/см³ при расчетной остаточной пористости 2–3%. На готовых образцах проведены измерения плотности, электропроводности и микротвердости, а также исследована микроструктура.

Электросопротивление материалов измеряли с использованием двухзондового метода на специально изготовленных по описанной технологии образцах размером $25 \times 5 \times 2$ мм. Рентгенофазовый анализ осуществляли на приборе X’Pert-Pro (PANalytical) ($\text{Cu } K_\alpha$, $\lambda = 0,15406$ Å, диапазон съемки по 2θ от 5 до 80° с шагом $0,026^\circ$). СЭМ проводили на микроскопе JEOL JSM-7001F, а также JEOL JSM-6490LV. Микротвердость образцов измеряли при комнатной температуре на полированных образцах алмазной пирамидкой с нагрузкой 180Н. Дилатометрический анализ проводили на дилатометре индуктивного типа Netzch DIL 402C, нагрузка 0,30 Н. Элементный состав контролировали рентгенофлуоресцентным анализом на спектрометре ARL Advant“X с волновой дисперсией. Термические исследования проводили на приборе синхронного термического анализа Netzsch STA 449C Jupiter (проточная атмосфера несущего газа аргона, скорость потока 25 мл/мин) при скорости нагрева образцов 10 К/мин. Величину pH измеряли на приборе InoLAB pH-730. Плотность определяли методом гидростатического взвешивания на аналитических весах Mettler Toledo XS205 DR с приставкой для определения плотности.

Краткие обозначения исследуемых образцов приведены в таблице.

Таблица

Обозначения исследуемых образцов

	Температура отжига шихты, К		
	673	723	773
Порошковая шихта	Ш1	Ш2	Ш3
Порошковая прессовка	П1	П2	П3
Спеченный компакт	К1	К2	К3
Готовый материал	М1	М2	М3

Результаты и обсуждение

Выбранный температурный диапазон термолитза осажденной и просушенной порошковой смеси (673 – 773 К) выбран на основании полученных данных ТГ и ДМА, согласно которым разложение солей заканчивается до температуры 650 К, а процессы спекания начинаются при 800 К. Для определения характера протекающих термических превращений смесь солей подвергли термическому анализу, результаты которого в виде кривых ТГ и ДСК приведены на рис. 1.

Разложение солевой смеси имеет две основные стадии: на ДСК-кривой присутствуют два эндотермических пика — широкий в интервале около 440 – 530 К, и относительно узкий — в интервале 620 – 650 К, сопровождающиеся ступенчатыми изменениями массы на ТГ-кривой (соответственно ~16 и ~8%). Оба эндо-пика содержат тепловые эффекты от термолитза соединений серебра [11]. Так как термолитз $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$, согласно [12], начинается протекать в диапазоне температур 423 – 473 К, а разложение Ag_2CO_3 [11] около 470 К, то в результате

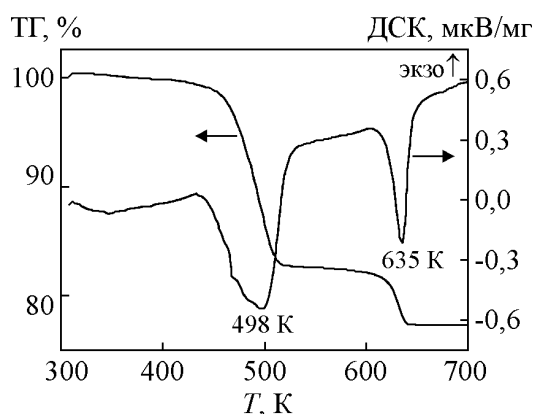


Рис. 1. ТГ и ДСК кривые нагревания солевой смеси.

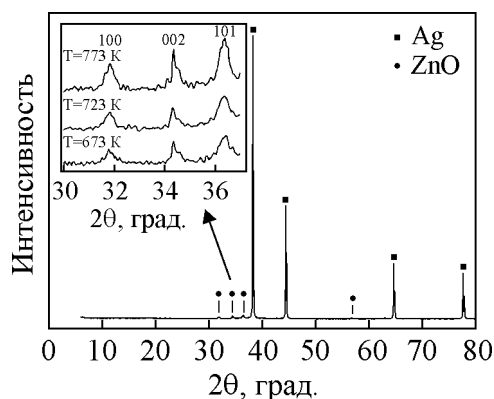


Рис. 2. Рентгенограмма термообработанных порошков целевого состава Ag/8ZnO.

этого первый эндотермический пик представляет собой совокупность тепловых эффектов термолитза карбонатов серебра и цинка. В целом, процессы разложения завершаются при температуре 650 К. Эти результаты служат обоснованием выбранных параметров термообработки смеси солей-прекурсоров.

Фазовый состав отожженных продуктов определяли методом рентгеновской порошковой дифрактометрии. На рис. 2 представлены рентгенограммы соосажденных порошковых смесей после термообработки. Если свежесажденные и просушенные солевые смеси представляют собой рентгеноаморфные композиции, то после обработки при 673 К появляются идентифицируемые рефлексы, интенсивность которых растет по мере увеличения температуры термообработки (рис. 2, вставка). Оценка количественного соотношения фаз дает низкое содержание ZnO (3 – 4 %), но оно растет с температурой и достигает 7%, что близко к заданной величине. По-видимому, после обработки при низкой температуре значительная часть оксидной фазы находится в аморфном и/или нанокристаллическом виде, что приводит к занижению определяемого содержания ZnO. С повышением температуры отжига усиливаются процессы кристаллизации и консолидации, растет и доля регистрируемого кристаллического оксида цинка. В то же время во всех случаях, начиная от свежесажденных порошков, рентгенофлуоресцентный анализ подтверждает сохранение заданного катионного состава, соответствующего содержанию 8% в пересчете на ZnO.

Изменение рентгенограмм косвенно свидетельствует о микроструктурных изменениях материала, инициированных увеличением температуры термолитза. Это подтверждают представленные на рис. 3 СЭМ-снимки микроструктуры порошковой шихты и шлифов композитов. В порошковой шихте (рис. 3, Ш1) преобладают частицы металлического серебра в диапазоне размеров ~ 0,3 – 1,5 мкм, при этом их поверхность покрыта рыхлыми полидисперсными агрегатами, состоящими из частиц ZnO размером порядка 15 – 50 нм. С ростом температуры термолитза в образцах Ш2 и Ш3 наблюдается увеличение размера частиц оксидного компонента (рис. 3, 1 – 3). Это явно проявляется на микроструктуре готового материала: снимки шлифов (рис. 3, М1 – М3) наглядно демонстрируют влияние дисперсности исходной порошковой шихты на распределение и размеры оксидных включений.

Для материала М1 (рис. 3, М1) характерно наличие наиболее мелких включений, которые образуют связные прослойки ZnO, ориентированные

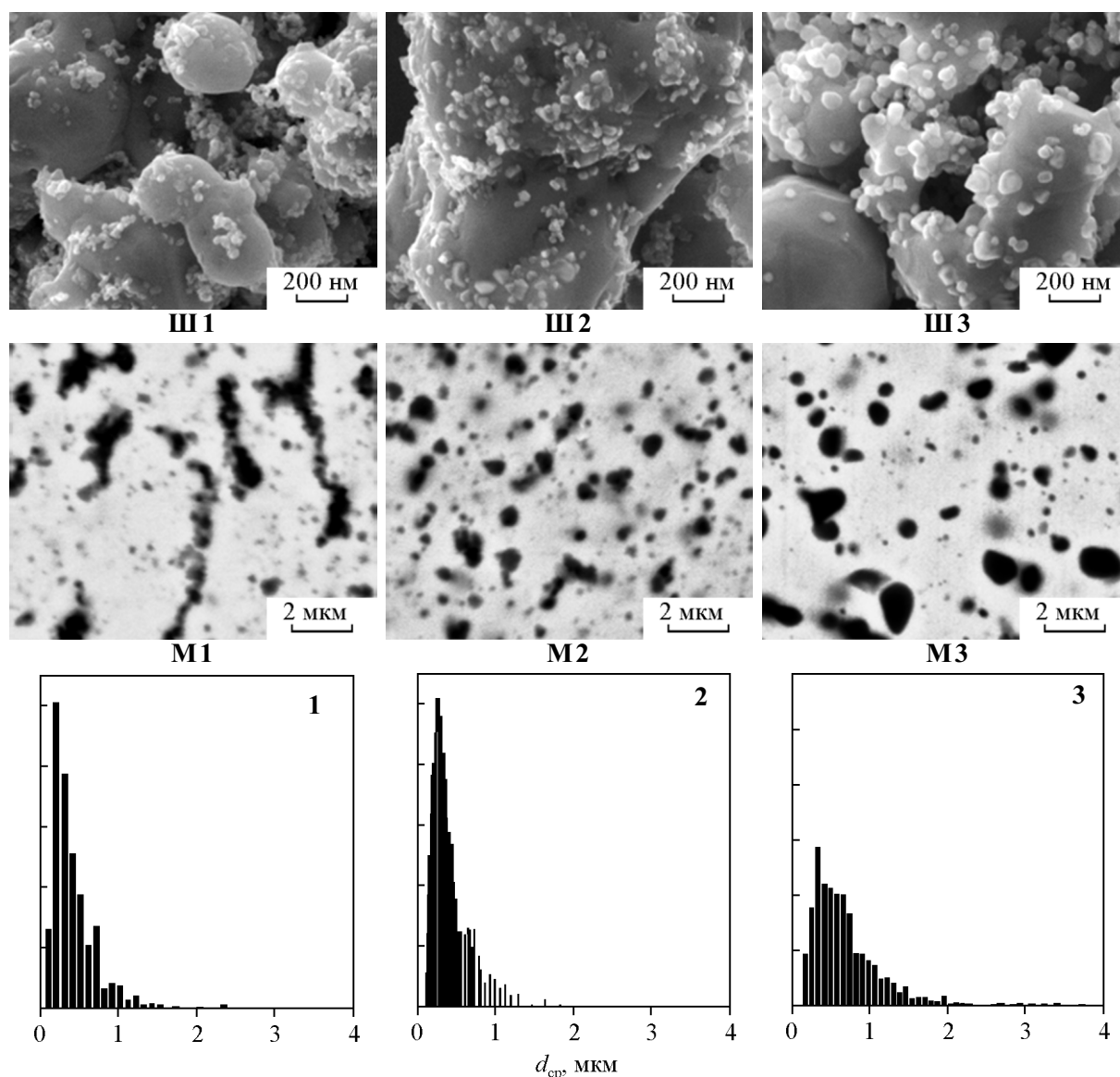


Рис. 3. Микроструктура порошковой шихты и поверхности готовых композитов.

преимущественно перпендикулярно направлению прессования, длина которых достигает 5 мкм. Формирование этих “прослоек”, по-видимому, связано со значительным различием размеров фазовых компонентов и будет подробнее рассмотрено далее. Распределение включений ZnO по размерам может быть получено путем обработки микроснимков шлифов (рис. 3, М1 – М3) в программе Image-Pro Plus 6.0. Такие распределения в виде диаграмм представлены на рис. 3 (диаграммы 1 – 3). Малые различия диаграмм 1 и 2 обусловлены особенностью обработки изображений при наличии длинных, тонких прослоек оксида, которая ведет к увеличению среднего размера частиц.

Изменение дисперсности компонентов шихты обычно отражается на интенсивности процессов спекания прессовок. На рис. 4 представлены dilatометрические кривые изменения относительного линейного размера прессовок $dL/L_0 \cdot 100\%$, (где L_0 — исходный линейный размер прессованного образца) из отожженной при разных температурах порошковой шихты, снятые в режиме линейного нагрева со скоростью 6 К/мин (П1 – П3). Вставка на рис. 4 показывает изменение плотности соответствующих образцов после спекания. Сравнение величин линейной усадки прессовок показывает, что уплотнение компакта К1 из шихты П1 (рис. 4, кривая П1) протекает с наименьшей интенсивностью (к температуре

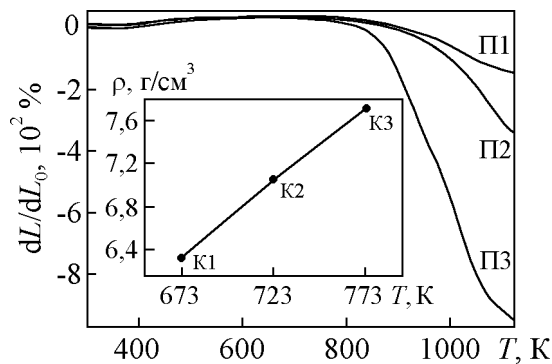


Рис. 4. Дилатометрические кривые усадки порошковых прессовок (П1 – П3) при спекании и плотность спеченных образцов К1 – К3 (вставка).

1123 К величина усадки составила 1,6%), но с увеличением температуры термолиза солевой смеси усадка растет (П2 — 3,3%, П3 — 9,4%), а вместе с ней растет и плотность спеченных образцов К1 – К3 (рис. 4, вставка).

Следовательно, уменьшение дисперсности шихты положительно влияет на интенсивность усадки прессовок. Хотя, казалось бы, что с понижением удельной поверхности падает активность порошков и влияние на усадку должно быть обратным. Причиной подобного поведения может служить большое различие дисперсности фазовых компонентов порошковой шихты, формирующееся на стадии осаждения и дальнейшей термообработки: весьма мелкие частицы ZnO и относительно крупные — Ag. При прессовании заготовок образцов происходит пластическая деформация частиц серебра, при этом рыхлые агломераты из кристаллитов ZnO раздавливаются и образуют по границам контакта более крупных частиц серебра связную сетку из тонких, протяженных слоистых скоплений (в соответствии с терминологией теории перколяции — “бесконечный кластер” [13]). Очевидно, что такие гетерофазные прослойки эффективно блокируют контакты серебряных частиц и препятствуют их спеканию. С ростом температуры происходит рост среднего размера частиц ZnO (рис. 3, 1 – 3) и уменьшается возможность формирования связных скоплений — включения обособляются.

Как известно [14], с ростом дисперсности второй фазы в двухфазном композите порог перколяции и образование связного, “бесконечного кластера” наблюдается при все меньшем содержании этой второй фазы и может быть достигнут при ~ 8 об.%. В наших композитах 8 масс.% соответствует ~14,1 об.%. Очевидный упрощенный расчет (кубические частицы Ag с ребром 2 мкм, мелкие частицы ZnO с ребром 20 нм), показывает, что удельная поверхность

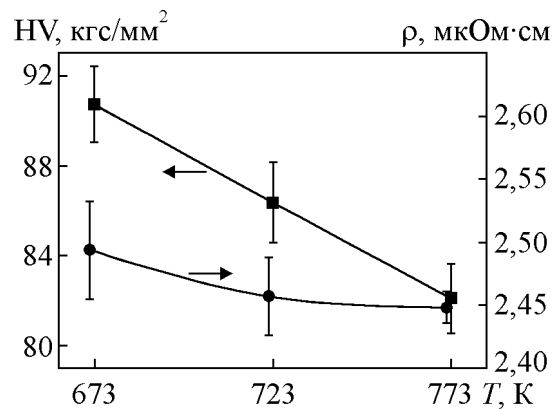


Рис. 5. Влияние температуры термообработки осажденной смеси на микротвердость и электросопротивление готового композита (М1 – М3).

оксидной фазы в 10 раз больше, чем у металлической, то есть частицы ZnO при однородном распределении способны полностью покрыть поверхность частиц Ag.

Таким образом, увеличение размеров частиц ZnO в результате термообработки шихты ведет в композите к распаду связной оксидной сетки на отдельные включения, которые все меньше изолируют спекающиеся частицы Ag и процесс интенсифицируется. Для повышения плотности спекаемых изделий, с учетом описанных причин, следует добиваться рациональной полидисперсности шихты, что будет способствовать и однородному распределению включений оксидной фазы по объему композита.

Микроструктурные особенности композита отражаются также на его физико-механических и электрических свойствах. На рис. 5 представлена зависимость микротвердости и удельного электросопротивления от температуры термообработки смеси прекурсоров. С повышением температуры наблюдается некоторое снижение этих характеристик. Для сравнения, электропроводность промышленных контакт-деталей аналогичного состава может находиться в пределах 2,0 – 3,2 мкОм·см [2, 4, 5] для порошковых материалов, уплотненных методом горячей экструзии. Значение 2,2 мкОм·см приводится для материала, полученного внутренним окислением [5]. Плотность таких серийных композитов близка к теоретической.

Представленные на рис. 5 зависимости полностью соответствуют рассмотренным выше результатам по микроструктуре композита и интерпретируются следующим образом. Микроструктура материала М1 характеризуется наибольшей дисперсностью включений оксида, что обуславливает более

высокие показатели твердости HV за счет дисперсионного твердения [15], но одновременно частичная изоляция зерен серебра оксидными прослойками ZnO приводит к повышению электросопротивления. Укрупнение оксидных включений ведет к уменьшению упрочняющего эффекта, росту площади контакта частиц серебра, что и проявляется в снижении твердости и улучшении электропроводности материала.

Заключение

Изучена микроструктура и некоторые свойства порошкового композита Ag/ZnO электроконтактного назначения, изготовленного с использованием метода совместного осаждения солей в присутствии ПАВ. Температурный режим отжига соосажденной солевой смеси в диапазоне температур 673 – 773 К существенно влияет на технологические свойства шихты, ее спекаемость а также микроструктуру готового материала и его физические свойства. С ростом температуры отжига происходит увеличение размеров фазовых включений в шихте и готовом композите. Высокая дисперсность порошковой шихты при большом различии размеров фазовых компонентов негативно влияет на спекаемость и электропроводность материала, но способствует увеличению твердости.

Литература

1. Braunovic M. Electrical contacts. Fundamentals, applications and technology. London: CRC Press, 2006, 639 p.
2. Slade P.G. Electrical Contacts-Principles and Applications. New York: Marcel Dekker, 1999, 1101 p.

3. Мастеров В.А., Саксонов Ю.В. Серебро, сплавы и биметаллы на его основе. М.: Металлургия, 1979, 296 с.
4. Silver alloys and pseudo-alloys// Company: Metalor. URL: <http://www.metalor.com/en/electrotechnics/Products/Silver-alloys>
5. Alloy// Morning Sun Electrical Company. URL: <http://www.cnmorsun.com/>
6. Joshi P.B. Preparation and characterization of Ag-ZnO powders for application in electrical contact materials. J. of Materials Science Letters, 1995, v. 14, p. 1099 – 1101.
7. Wu C.P. Investigation on microstructure and performance of Ag/ZnO contact material. J. of Alloys and Compounds, 2008, no. 57, p. 565 – 570.
8. Joshi P.B. Effect of lithium addition on density and oxide-phase morphology of Ag-ZnO electrical contact materials. J. of Materials Science Letters, 1997, v. 33, p. 1037 – 1141.
9. Pat. 4,565,590 USA. Silver and metal oxides electrical contact material and method for making electrical contacts. Grosse J., Tiefel G., Haufe W.; publ. 21.01.1986. 4 p.
10. Pat. 5,822,674 USA. Electrical contact material and method for making the same. Behrens V., Honig T.; publ. 13.10.1998. 7 p.
11. Справочник химика. Т. 2. Основные свойства неорганических и органических соединений. Под ред. Б.П.Никольского. Л.: Химия, 1971, 1168 с.
12. Kanari N. Thermal decomposition of zinc carbonate hydroxide. Thermochimica Acta, 2004, v. 410, p. 93 – 100.
13. Дульнев Г.Н., Новиков В.В. Процессы переноса в неоднородных средах. Л: Энергоатомиздат, 1991, 248 с.
14. Ruschau G.R., Newnham R.E. Critical volume fractions in conductive composites. J. Compos. Mater., 1992, v. 26, no. 18, p. 2727 – 2735.
15. Порошковая металлургия. Спеченные и композиционные материалы. Под ред. В. Шатта. М.: Металлургия, 1983, 520 с.

Николаева Наталия Сергеевна — Сибирский федеральный университет, аспирант. Специалист в области материаловедения и композиционных материалов. E-mail: nn86@mail.ru.

Иванов Виктор Владимирович — Сибирский федеральный университет, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры физической и неорганической химии. Специалист в области материаловедения, композиционных материалов и физической химии твердого вещества. E-mail: ivanovvv@g-service.ru.

Шубин Александр Анатольевич — Сибирский федеральный университет, кандидат химических наук, доцент кафедры физической и неорганической химии. Специалист в области физической химии, химии неупорядоченных сред и спектроскопических методов исследования вещества. E-mail: Ashubin@sfu-kras.ru.