

УДК 544.77
ББК 24.5

Виктор Александрович Зеленский,
кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник,
Институт металлургии и металловедения им. А. А. Байкова РАН,
119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр-т, 49,
e-mail: zelensky55@bk.ru

Сергей Фёдорович Забелин,
доктор технических наук, профессор, член корреспондент РАЕН,
Забайкальский государственный университет,
672039, Россия, г. Чита, ул. Александро-Заводская, 30,
e-mail: s.zabelin2012@yandex.ru

Алексей Борисович Анкудинов,
старший научный сотрудник
Институт металлургии и металловедения им. А. А. Байкова РАН,
119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр-т, 49,
E-mail: a-58@bk.ru

Ирина Владимировна Трегубова,
старший научный сотрудник
Институт металлургии и металловедения им. А. А. Байкова РАН,
119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр-т, 49,
tregubova.01@bk.ru

Исследование механических и технологических свойств дисперсно-упрочнённых электроконтактных материалов на основе композиционных порошков серебра¹

Методами порошковой металлургии изготовлены экспериментальные образцы из шихты композиционного состава 90 % Ag + 10 % Y₂O₃, а для сравнения, из порошка чистого серебра МДС-1. Исследовано влияние упрочняющей добавки нанопорошка Y₂O₃ на прессуемость и механические свойства дисперсно-упрочнённых компактных материалов на основе серебра. Композиционный порошок по параметрам прессования уступает порошку чистого серебра, при давлении прессования 600 МПа на серебряной шихте плотность — 95,2 %, на композиционной в тех же условиях — 81,7 %. Максимум твёрдости композиционных образцов, спрессованных под давлением 600 МПа и спечённых при температуре 800°С, равен 318 МПа, что превышает твёрдость контрольных компактов из чистого серебра в два раза.

Ключевые слова: электроконтактные материалы, дисперсно-упрочнённые структуры серебра, нанопорошки, механические свойства (плотность, твёрдость) и прессуемость

¹Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-08-00124-а).

Victor Aleksandrovich Zelensky,
Candidate of Physics and Mathematics, Leading Researcher,
Institute of Metallurgy and Material Science A. A. Baykov,
the Russian Academy of Science,
49, Leninsky Pr., Moscow, Russia, 119991,
e-mail: zelensky55@bk.ru

Sergey Fyodorovich Zabelin,
Doctor of Technical Sciences, Professor,
Corresponding Member of the Russian Academy of Natural Sciences,
Transbaikal State University
30, Alexander-Zavodskay st., Chita, Russia, 672039,
e-mail: s.zabelin2012@yandex.ru

Alexey Borisovich Ankudinov,
Senior Researcher,
Institute of Metallurgy and Material Science A. A. Baykov,
the Russian Academy of Science,
49, Leninsky Pr., Moscow, Russia, 119991,
E-mail: a-58@bk.ru

Irina Vladimirovna Tregubova,
Senior Researcher,
Institute of Metallurgy and Material Science A. A. Baykov,
the Russian Academy of Science,
49, Leninsky Pr., Moscow, Russia, 119991,
tregubova.01@bk.ru

The Study of Mechanical and Technological Properties of Dispersion-Strengthened Electric-Based Materials on the Base of Composite Powders Argent¹

The experimental samples of furnace charge of composite structure of 9 % of Ag + 10 % of Y_2O_3 , and for comparison, of powder of pure MDS-1 silver were made with methods of powder metallurgy. Influence of the strengthening nanopowder Y_2O_3 additive on a compressibility and mechanical properties of disperse strengthened compact materials on the basis of silver is investigated. Composite powder in parameters of pressing concedes to powder of pure silver, with a pressure of pressing of 600 MPa on silver furnace charge density — 95,2 %, on composite in the same conditions — 81,7 %. The maximum of hardness of the composite samples pressed under pressure of 600 MPa and baked at temperature of 800 ^{circ}C is equal to 318 MPa that twice exceeds the hardness of control compacts from pure silver.

Keywords: electro-contact materials, disperse strengthened structures of silver, nanopowders, mechanical properties (density, hardness), compressibility/

Введение. Около четверти мирового производства серебра расходуется на нужды электроники и электротехники, в основном на изготовление контактов, поэтому даже незначительное улучшение эксплуатационных характеристик приводит к существенной экономии серебра. Повышение надёжности и долговечности контактов может быть достигнуто посредством изменения дисперсного состава структуры материала.

В частности, введение в структуру материала зерен нанодисперсного диапазона повысит твёрдость и износостойкость материалов электроконтактов при сохранении электропроводности [1].

¹This work was supported by RFBR (grant № 12-08-00124- а.

В дисперсно-упрочнённых материалах матрица является основным элементом, несущим нагрузку. Дисперсные частицы тормозят в металле движение дислокаций, увеличивая его прочность при нормальной и повышенных температурах. Высокая прочность достигается при размере частиц упрочнителя 0,001...0,01 мкм. Объёмное содержание частиц зависит от схемы армирования, но обычно не превышает 5...10 объёмных процентов.

В качестве упрочняющих фаз используются частицы тугоплавких фаз — оксидов, нитридов, боридов, карбидов. Дисперсно-упрочнённые композиционные материалы в основном получают методами порошковой металлургии. Совершенствование технологии синтеза нанодисперсных порошков серебра рассмотрено в работе [2].

Цель работы заключается в исследовании влияния упрочняющей добавки нанопорошка Y_2O_3 на прессуемость и механические свойства композиционного материала на основе серебра. Анализ влияния оценивали на каждой стадии технологического процесса получения композиционного материала при: получении нанопорошков оксида иттрия; подготовке порошковой шихты; прессовании; спекании.

Материалы и методика эксперимента. В качестве нанодисперсного компонента, вводимого в состав порошковой шихты из серебра, использовали нанопоршки Y_2O_3 с размером частиц 23–25 нм. Доля наночастиц составляла 10 % масс.

Нанопорошки оксида иттрия получали химико-металлургическим методом, в основу которого положен метод гетерофазного взаимодействия твёрдой соли металла с растворами, содержащими гидроксильные группы и термообработку полученных прекурсоров [3].

Нанопорошки гидроксида иттрия были получены с использованием твёрдой соли треххлористого иттрия шестиводного ($YCl_3 \times 6H_2O$) и концентрированного раствора аммиака. 13 грамм $YCl_3 \times 6H_2O$ всыпали в концентрированный раствор аммиака объёмом 25 мл. Через час отделяли осадок на воронке Бюхнера, промывали дистиллированной водой до рН=7, сушили на воздухе до пыления. Удельную поверхность полученных порошков измеряли на анализаторе удельной поверхности и пористости TriStar-3000 по низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ). Удельная поверхность полученного полупродукта составляла 105 м²/г. Содержание хлора в осадке определяли титрометрически. По данным химического анализа, содержание хлора в полученном порошке менее 0,01 % масс. На рис. 1 представлены результаты ТГА анализа маловодного гидроксида иттрия. Видно, что процесс перехода гидроксида в оксид заканчивается при температуре приблизительно 450 °С. Поэтому отжиг гидроксидов проводили в муфельной печи на воздухе при температуре 500 °С. После отжига удельная поверхность нанопорошков оксида иттрия равнялась 48 м²/г (размер частиц 23–25 нм). Определение фазового состава анализировали методом рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с математической обработкой результатов и использованием информации каталога данных ASTM.

Для изготовления методом порошковой металлургии экспериментальных образцов использовали две шихты – шихта композиционного состава 90 % Ag + 10 % Y_2O_3 и, для сравнительного анализа результатов экспериментов, шихта из порошка чистого серебра МДС-1.

Смешение порошков Ag и Y_2O_3 и получение шихты 90 % Ag + 10 % Y_2O_3 проводили в турбулентном смесителе С 2.0. В стеклянную ёмкость с порошками суммарной массой $m=120$ г засыпали 200 г стальных шаров диаметром 3 мм из стали ШХ-15, закрывали плотной крышкой и ставили на смешение. Смешение проводили на скорости «7» в течение 324 минут без промежуточных остановок. После смешения на сите вручную отделяли порошок от шаров. Потери порошка при смешении составляли около 0,3 г.

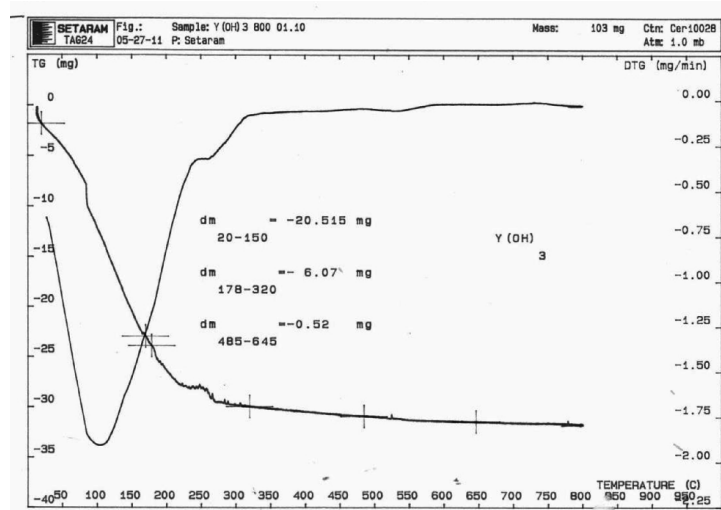


Рис. 1. Результаты ТГА анализа маловодного гидроксида.

Данные рентгенофазового анализа полученного нанопорошка оксида иттрия приведены на рис. 2.

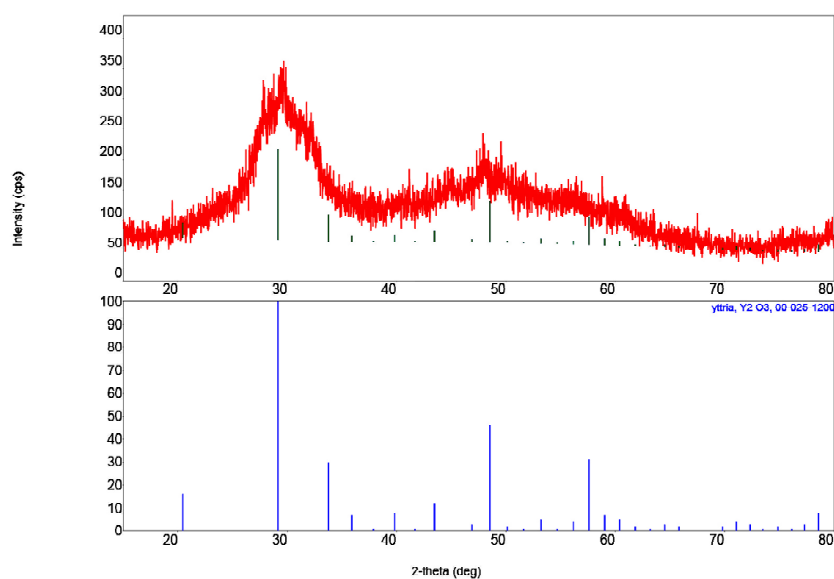


Рис. 2. Рентгенограмма нанопорошка оксида иттрия

Прессование шихт из порошка МДС-1 и композиционной шихты состава 90 % Ag + 10 % Y₂O₃ производили на немецком ручном прессе KNUTH-130042. Прессование всех образцов производилось в разъёмной матрице диаметром 13,6 мм при давлении от 37,5 до 600 МПа. Осуществлялось одноосное одностороннее прессование, матрица перед прессованием обрабатывалась порошком стеарата цинка для уменьшения бокового трения. На засыпку брали 8,5 г порошка. Диаметр всех полученных прессовок – 13,6 мм. Высота менялась от образца к образцу – этот параметр зависит от типа шихты и давления прессования. Спекание образцов проводили в печи Nabertherm НТ 1616 на воздухе. Температура спекания варьировалась от 500 до 900 °С. В печь закладывали одновременно пять образцов состава 90 % Ag + 10 % Y₂O₃ и два контрольных образца из серебра. Режим спекания был следующим: нагрев за 60 минут до температуры спекания; выдержка 2 часа при температуре спекания; охлаждение образцов с печью до комнатной температуры Тк. Измерение

значений твёрдости производилось на приборе ПМТ-3 с нагрузкой 50 г. Характеристики образцов, спечённых при температуре 500, 700 и 900 °С (геометрические размеры, плотность, твёрдость), представлены в таблице и на рис. 3–12.

Таблица 1

Характеристики прессовок и спечённых образцов серебра и образцов состава 90 %Ag + 10 %Y₂O₃

Хим.состав	Давление прессования, МПа	Температура спекания, °С	m, г	d, мм	h, мм	ρ, г/см ³	ρ, %	Микротвёрдость, кГ/мм ²
90 %Ag + 10 %Y ₂ O ₃	600	прессовка без спекания	8,48	13,6	7,6	7,68	91,7	–
	600		8,51	13,6	8,8	6,66	70,8	–
	150		8,52	13,6	9,9	5,92	63,0	–
	75		8,51	13,6	11,2	5,23	55,6	–
	37,5		8,52	13,6	12,3	4,77	50,7	–
100 % Ag	600		8,47	13,6	6,0	9,72	95,2	–
	75		8,48	13,6	9,2	6,35	60,4	–
90 %Ag + 10 %Y ₂ O ₃	600	500	8,46	13,5	7,5	7,88	83,8	23,9
	300		8,47	13,45	8,7	6,68	72,9	13,8
	150		8,48	13,45	9,85	6,06	64,5	7,65
	75		8,47	13,45	11,1	5,37	57,1	5,50
	37,5		8,47	13,4	12,1	4,96	52,8	2,74
100 % Ag	600		8,47	14,6	6,6	7,67	73,0	9,10
	75		8,48	12,9	9,0	7,21	68,7	13,8
90 %Ag + 10 %Y ₂ O ₃	600	700	8,43	13,5	7,5	7,91	84,2	30,65
	300		8,45	13,45	8,7	6,84	72,7	16,5
	150		8,45	13,45	9,85	6,04	64,2	11,45
	75		8,44	13,45	11,1	5,35	56,9	5,40
	37,5		8,44	13,4	12,1	4,95	52,6	2,92
100 % Ag	600		8,47	14,35	6,5	8,06	76,7	11,2
	75		8,47	12,1	8,6	8,56	81,6	15,25
90 %Ag + 10 %Y ₂ O ₃	600	700	8,33	13,2	7,35	8,28	88,1	29,5
	300		8,33	13,05	8,3	7,49	79,7	23,9
	150		8,32	13,0	9,4	6,68	71,1	9,65
	75		8,33	12,7	10,1	6,50	69,2	5,50
	37,5		8,32	11,85	10,5	7,19	76,5	3,10
100 % Ag	600		8,46	14,9	7,1	6,83	71,8	8,4
	75		8,47	11,65	8,25	9,61	91,5	11,7

Результаты и обсуждение. На рис. 3 представлена зависимость плотности прессовок от давления прессования. Отчётливо видно, что прессуемость шихты состава 90 % Ag + 10 % Y₂O₃ хуже, чем шихты из порошка серебра МДС-1. Разница абсолютных величин плотности прессовок возрастает с увеличением давления прессования. Однако относительная разница остаётся величиной почти постоянной и имеет значение около 10 %. Интересно отметить, что при давлении прессования 600 МПа на серебряной шихте достигается очень высокая плотность – 95,2 %, при этом на композиционной шихте в тех же условиях – 81,7 %. Столь высокие значения объясняются тем, что предел текучести серебра в данном случае превышен в несколько раз.

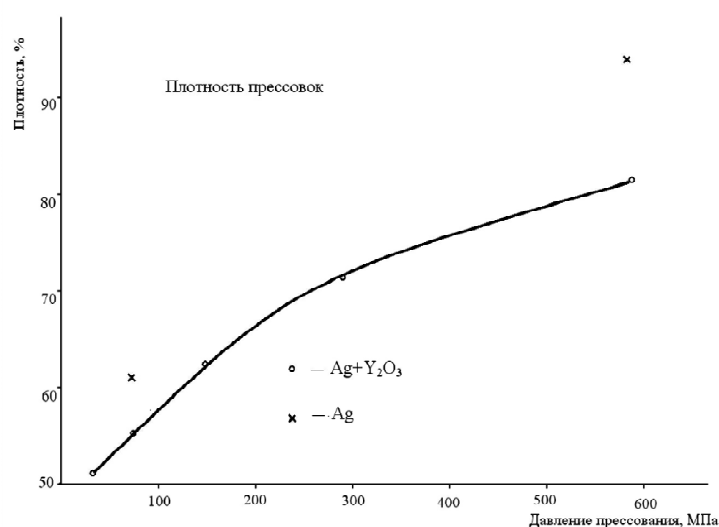


Рис. 3. Плотность прессовок в зависимости от давления прессования

На рис. 4–6 представлены графики зависимостей плотности спечённых при различных температурах образцов от давления прессования. Видно, что для композиционных образцов во всём диапазоне температуры спекания наблюдается существенный рост плотности спечённых компактов при увеличении давления прессования. Для компактов из серебра при температуре 700 °С и 900 °С картина обратная — более плотная прессовка даёт после спекания менее плотный компакт. Вероятно, при значении плотности прессовки 95,2 % в ней уже почти сформирована закрытая пористая структура, которая при спекании не позволяет выходить воздуху в процессе спекания, при этом на поверхности образца видны «вспучины» от внутренних газовых пузырей (см. рис. 7). Спекание при температуре 900 °С приводит к понижению плотности от 76,7 до 71,8 %, что оказывается ниже исходной плотности прессовки. Таким образом, можно констатировать, что при спекании наблюдается распухание образца.

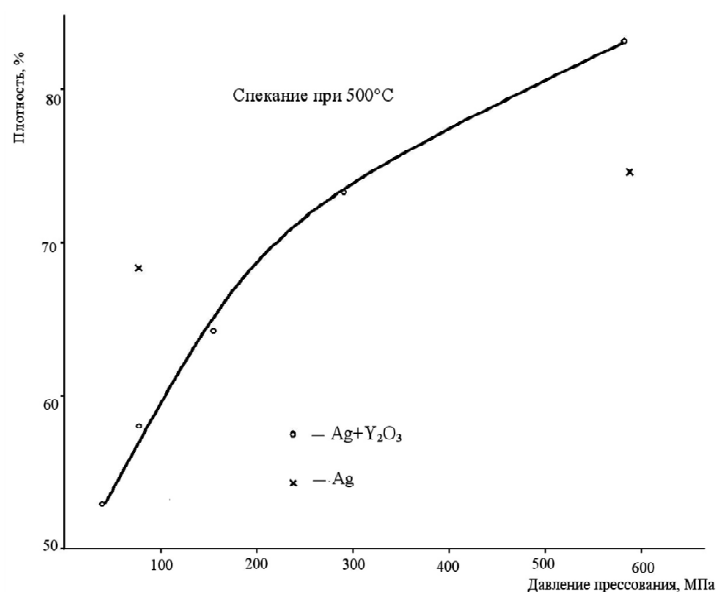


Рис. 4. Плотность спечённых при 500 °С образцов в зависимости от давления прессования

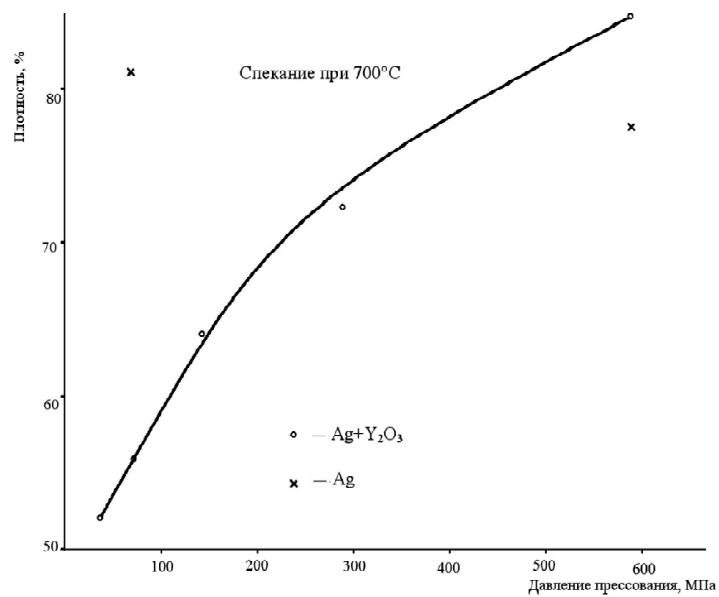


Рис. 5. Плотность спечённых при 700 °С образцов в зависимости от давления прессования

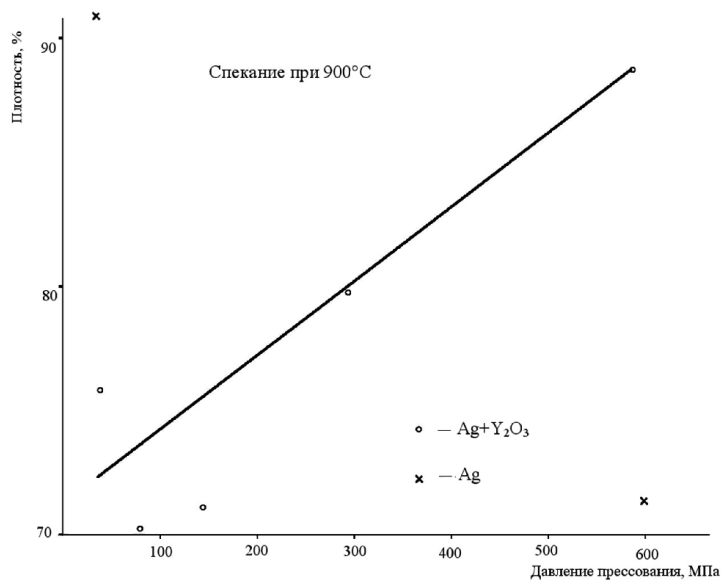


Рис. 6. Плотность спечённых при 900 °С образцов в зависимости от давления прессования



Рис. 7. «Вспучины» на поверхности образца серебра

На рис. 8–10 представлены графики зависимостей твёрдости спечённых при различных температурах образцов от давления прессования. Во всём диапазоне температуры спекания для композиционных образцов наблюдается существенный рост твёрдости спечённых компактов при увеличении давления прессования. При давлении прессования 600 МПа твёрдость оказывается на уровне 250–300 МПа и даже немного выше при спекании при 700 °С.

Образцы из серебра почти не меняют твёрдость при увеличении температуры спекания от 500 °С до 900 °С, напротив при 900 °С обнаруживается небольшое её уменьшение. Последнее, по-видимому, объясняется укрупнением зёрновой структуры за счёт собирательной рекристаллизации и уменьшением предела текучести согласно закону Холла-Петча: $\sigma_T = \sigma_0 + Kd^{-1/2}$, где σ_0 – некоторое напряжение трения, которое необходимо для скольжения дислокаций в монокристалле, а K – индивидуальная для каждого материала константа, также называемая «коэффициентом Холла-Петча».

Твёрдость всех экспериментальных образцов состава 90 % Ag + 10 % Y_2O_3 , спечённых при давлении прессования 600 МПа, оказывается как минимум в два раза выше максимальной твёрдости образцов из серебра.

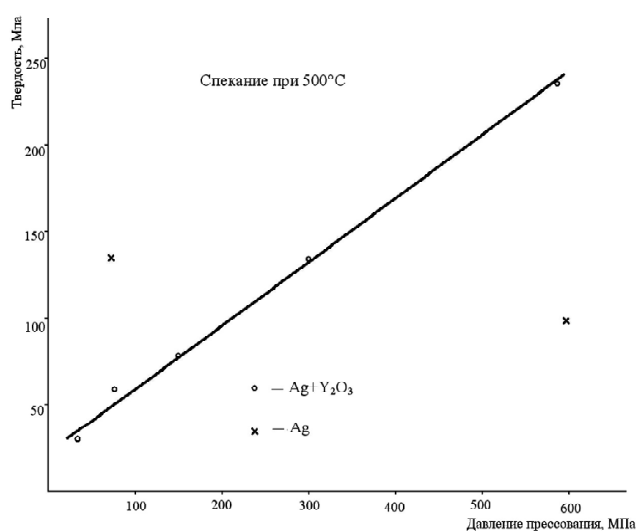


Рис. 8. Твёрдость спечённых при 500 °С образцов в зависимости от давления прессования

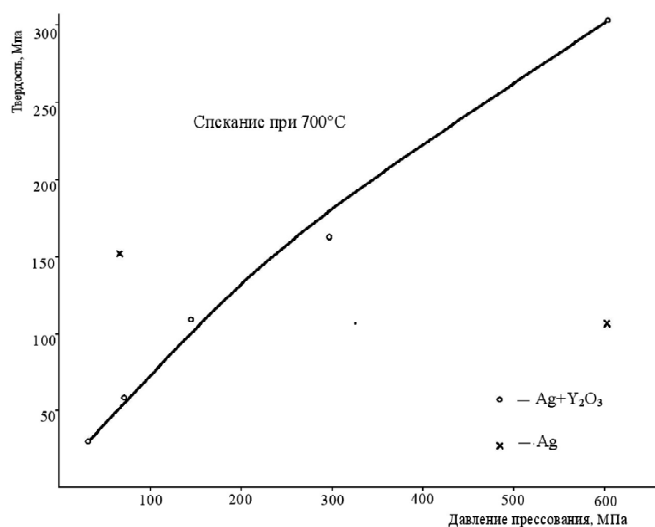


Рис. 9. Твёрдость спечённых при 700 °С образцов в зависимости от давления прессования

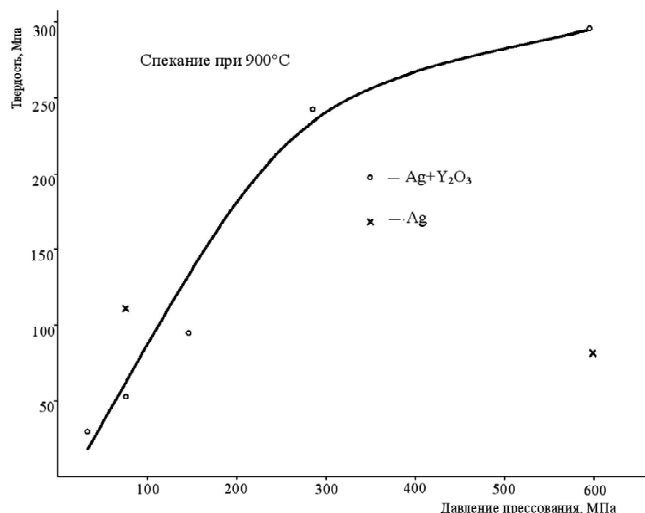


Рис. 10. Твёрдость спечённых при 900 °С образцов в зависимости от давления прессования

На рис. 11 представлены графики зависимостей плотности экспериментальных композиционных образцов от температуры спекания для разных значений давления прессования. Видно, что независимо от давления прессования наблюдается рост плотности спечённых компактов при увеличении температуры. При меньшем значении давления прессования рост оказывается более заметным.

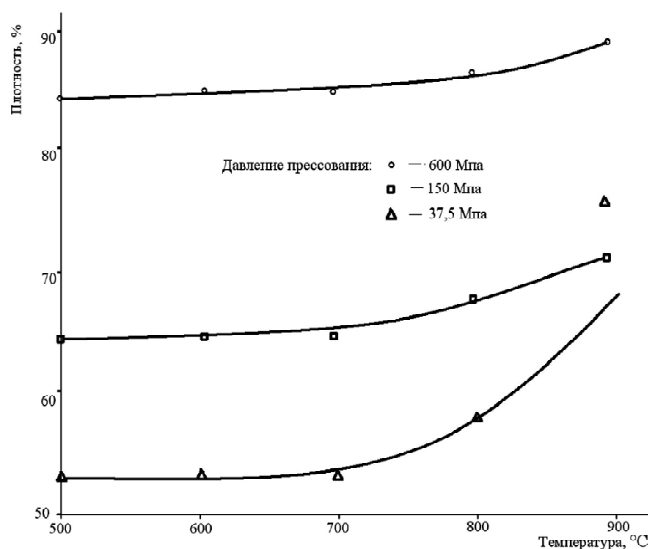


Рис. 11. Зависимости плотности образцов состава 90 %Ag + 10 %Y₂O₃ от температуры спекания при разных давлениях прессования

На рис. 12 представлены графики зависимостей твёрдости экспериментальных композиционных образцов от температуры спекания для разных значений давления прессования. Независимо от давления прессования максимальное значение твёрдости наблюдается при спекании при температуре 800 °С. Причём максимум на кривых твёрдости становится заметнее при увеличении давления прессования. Абсолютный максимум твёрдости достигнут на экспериментальном образце состава 90 %Ag + 10 %Y₂O₃, спрессованном под давлением 600 МПа в условиях спекания при температуре 800 °С. Твёрдость равна 318 МПа, что превышает твёрдость всех контрольных образцов из серебра как минимум в два раза.

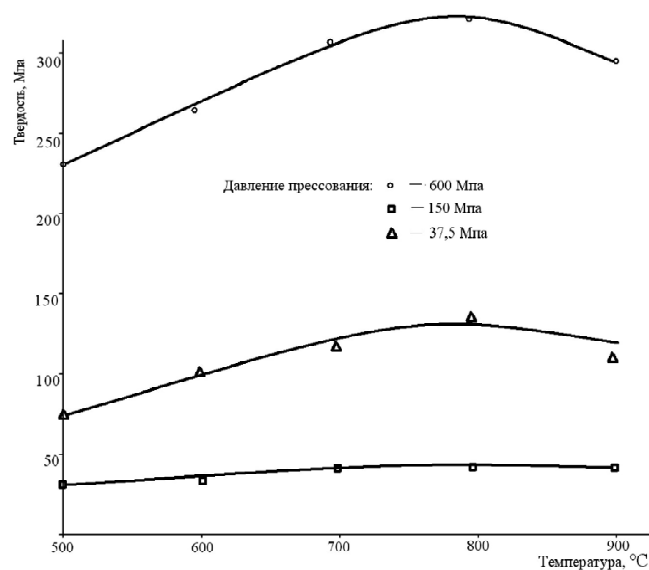


Рис. 12. Зависимости твердости образцов состава 90 % Ag + 10 % Y₂O₃ от температуры спекания при разных давлениях прессования

Выводы. Методами порошковой металлургии изготовлены экспериментальные образцы из шихты композиционного состава 90 % Ag + 10 % Y₂O₃ и, для сравнительного анализа, из порошка чистого серебра МДС-1. Исследовано влияние упрочняющей добавки нанопорошка Y₂O₃ на прессуемость и механические свойства материалов на основе серебра.

Композиционный порошок по параметрам прессования уступает порошку чистого серебра. Разница становится более заметной при увеличении давления прессования до 600 МПа. При давлении прессования 600 МПа на серебряной шихте достигается плотность – 95,2 %, при этом на композиционной шихте в тех же условиях – 81,7 % .

Твердость спечённых серебряных компактов слабо зависит от температуры спекания в диапазоне от 500 °C до 900 °C. Для образцов состава 90 % Ag + 10 % Y₂O₃ наблюдается существенный рост твердости при увеличении температуры спекания. Независимо от давления прессования максимум твердости достигается спеканием при температуре 800 °C. Максимум на кривых твердости становится заметнее при увеличении давления прессования. Абсолютный максимум твердости наблюдается на экспериментальном образце состава 90 % Ag + 10 % Y₂O₃, спрессованном под давлением 600 МПа и спечённом при температуре 800 °C. Твердость равна 318 МПа, что превышает твердость всех контрольных компактов из серебра как минимум в два раза.

Список литературы

1. Перспективные наукоёмкие технологии. Физика и химия новых неорганических материалов / М. Н. Сивков, М. Н. Ермаков, С. Н. Никифоров [и др.] // Научная сессия МИФИ-1999. Ч. 5. М.: МИФИ, 1999. С. 100.
2. Зеленский В. А., Забелин С. Ф. Совершенствование технологии синтеза нанопорошков серебра // Ученые записки ЗабГУ. Сер. «Физика, математика, техника, технологии». 2014. № 3 (56). С. 42–51.
3. Леонтьева О. Н., Трегубова И. В. Способ получения мелкодисперсного, порошка двуокиси титана. Патент РФ № 1770280 МКИ С01С 23/058.

References

1. Perspektivnye naukoemkie tekhnologii. Fizika i khimiya novykh neorganicheskikh materialov / M. N. Sivkov, M. N. Ermakov, S. N. Nikiforov [i dr.] // Nauchnaya sessiya MIFI-1999. Ch. 5. M.: MIFI, 1999. S. 100.
2. Zelenskii V. A., Zabelin S. F. Sovershenstvovanie tekhnologii sinteza nanoporoshkov serebra // Uchenye zapiski ZabGU. Ser. «Fizika, matematika, tekhnika, tekhnologii». 2014. № 3 (56). S. 42–51.
3. Leont'eva O. N., Tregubova I. V. Sposob polucheniya melkodispersnogo, poroshka dvoukisi titana. Patent RF № 1770280 MKI SO1S 23/058.

Статья поступила в редакцию 10.05.2015