

Микроструктура и свойства медного электроконтактного материала с добавками нанодисперсионного диоксида титана

© Г.М. Зеер, Е.Г. Зеленкова, А.В. Сидорак, О.Н. Ледяева, М.Ю. Кучинский

Сибирский федеральный университет,
660041 Красноярск, Россия
e-mail: g-zeer@mail.ru

(Поступило в Редакцию 12 июля 2012 г.)

Исследовано влияние добавок нанопорошка TiO_2 на микроструктуру, физико-механические и эксплуатационные свойства композиционных материалов на основе меди. Проведено сравнение свойств полученных материалов со свойствами компактов из чистой меди. Исследованы микроструктура и состояние рабочей поверхности образцов композиционных материалов после эксплуатационных испытаний. Показано, что увеличение количества TiO_2 сопровождается ростом твердости и повышением дугогасящего эффекта.

Введение

Электрические разрывные контакты для высоко- и низковольтной аппаратуры изготавливаются в основном из композиционных материалов (КМ) на основе серебра и меди [1–4]. Для обеспечения необходимого комплекса физико-механических и эксплуатационных свойств электроконтакты получают методами порошковой металлургии [5]. Для контактов низковольтной аппаратуры в качестве матрицы чаще всего используется серебро. В состав КМ для повышения стойкости против сваривания и истирания добавляют графит, дисульфид молибдена и др.; для создания эффекта сдувания дуги – оксиды молибдена, кадмия, олова, цинка; для дисперсного упрочнения – оксиды алюминия, титана, циркония, кадмия [2,6,7]. Применение меди в качестве основы КМ осложняется тем, что она обладает склонностью к образованию на рабочей поверхности непроводящих окисных пленок, а также более низкой, по сравнению с серебром, эрозионной стойкостью. В процессе работы разрывные контакты подвергаются механическому, химическому и электроэрозионному износу. Для контактов низковольтной аппаратуры наибольшее значение имеют химический (образование на рабочей поверхности плохо проводящих химических соединений: оксидов, нитридов, карбидов) и электроэрозионный износ (дуговой и молотиковый массоперенос) [4,8]. Кроме того, периодическое воздействие электрической дуги сопровождается комплексом физических и химических процессов, вызывающих необратимые изменения в микроструктуре контактов и разрушающих их. Механический износ обусловлен ударными нагрузками и трением, возникающим в процессе работы. В связи с этим необходимо применение дисперсноупрочняющих и повышающих электроэрозионную стойкость добавок, которые позволяют получить медные электроконтакты, способные заменить серебряные [9]. Возможно введение в состав КМ на основе меди в качестве дисперсноупрочняющей фазы наноразмерного порошка диоксида титана. Известно, что сочетание порошков различной дисперсности при

конструировании КМ позволяет варьировать массовую долю добавок, позволяющих получить требуемые свойства [10]. Диоксид титана обладает высокими твердостью, модулем упругости, теплопроводностью и низким коэффициентом термического расширения. TiO_2 является диэлектриком, однако его удельная электропроводность увеличивается, начиная с 300°C , и изменяется от 10^{-11} (при 20°C) до $10^5 \Omega \cdot \text{m}$ (при 1000°C). Кроме того, медь при нагревании до 1100°C практически не восстанавливает диоксид титана [2,11].

Целью работы являлось исследование влияния дисперсноупрочняющей добавки нанопорошка TiO_2 на физико-механические и эксплуатационные свойства электроконтактного КМ на основе меди.

1. Материалы и методика эксперимента

Для изготовления образцов использовали порошок меди и нанопорошок диоксида титана, полученный методом электрохимического осаждения, физические свойства порошков приведены в табл. 1.

Образцы изготавливали методом порошковой металлургии. Смешивание порошка Cu с нанопорошками TiO_2 проводили с применением ультразвука в три этапа: нанопорошок диспергировали в среде этилового спирта; в полученную суспензию в два приема вводили порошок меди и смешивали шихту по 30 min на каждом этапе. Полученную шихту подвергали сушке и гранулированию. Образцы прессовали в жесткой матрице при удельном давлении $P \leq 300 \text{ МПа}$. Прессовки спекали в среде аргона при температуре $T = 950 \pm 10^\circ\text{C}$, время изотермической выдержки составляло $t = 2 \text{ h}$. Спеченные образцы допрессовывали при удельном давлении $P = 1000 \text{ МПа}$, после чего для снятия остаточных напряжений подвергали отжигу в среде аргона при $T = 500 \pm 10^\circ\text{C}$ в течение $t = 1 \text{ h}$. Состав и плотность прессовок и компактов приведены в табл. 2.

Таблица 1. Физические свойства и размер частиц исходных порошков

Порошок	Температура плавления, °С	Теоретическая плотность, г/см ³	Средний размер частиц	Удельная поверхность, м ² /г
Cu	1083	8.92	50 μm	–
TiO ₂ *	1850	3.89	21 nm	50

* Сертификат качества диоксида титана, ООО „УралДиал“, Екатеринбург.

Таблица 2. Состав и плотность прессовок и спеченных образцов

№ образца	Состав, wt.%		Плотность, г/см ³		Пористость компакта, %
	Cu	TiO ₂	прессовка	компакт	
К-1	100	–	6.8 ± 0.05	8.64 ± 0.05	3.5 ± 0.05
К-2	99	1	6.8 ± 0.05	8.56 ± 0.05	3.8 ± 0.05
К-3	97.5	2.5	6.6 ± 0.05	8.31 ± 0.05	5.6 ± 0.05
К-4	96	4	6.2 ± 0.05	8.26 ± 0.05	5.8 ± 0.05

Исследование микроструктуры и элементного состава фаз на различных этапах изготовления образцов осуществляли на растровом электронном микроскопе JEOL JSM 7001F с системой микроанализаторов Oxford Instruments [12]. Количество оксидных включений и их размеры рассчитывали по электронно-микроскопическим изображениям с помощью модуля для анализа изображений Auto Measure и программы AxioVision 4.6.3.

Измерение твердости проводили по методу Роквелла на приборе TP50-14, по шкале HRF при нагрузке 588 Н, в качестве индентора использовали стальной шарик $d = 1.588$ mm. Образцы испытывали на электроэрозионный износ на лабораторной установке (5000 циклов „замыкание–размыкание“) при следующих режимах: сила тока $I = 24.5$ А, напряжение $U = 380$ В, усилие прижима контактов 20 Н. Электросопротивление измерялось двухзондовым методом на специализированном лабораторном стенде.

2. Результаты исследований

Физико-механические и эксплуатационные свойства КМ зависят от состава, равномерности распределения порошков в шихте, прессовке, фаз в компакте, размеров фаз и остаточной пористости [13].

Оксидные частицы в исходной шихте всех составов довольно равномерно распределены по поверхности частиц меди и не образуют сплошного каркаса или значительных по объему агломератов (рис. 1, а). В прессовке сохраняется аналогичное распределение оксидов по поверхности матричных частиц, микрофотография поверхности разрушения прессовки приведена на рис. 1, б.

Для расчета средних размеров оксидных включений и определения равномерности их распределения в медной

матрице были проведены электронно-микроскопические исследования поверхности спеченных образцов в обратно отраженных электронах, детектирование которых позволяет с высокой эффективностью различать фазы в образце в зависимости от атомного номера химического элемента. На микрофотографии (рис. 2, а) приведена микроструктура спеченного образца, на которой темно-серые включения диоксида титана расположены по границам светло-серых зерен меди. Элементный состав спектров характеристического рентгеновского излучения (ХРИ) (рис. 2, а), полученных на зернах меди и оксидов, приведен в табл. 3. Наличие меди в спектрах 1, 3 обусловлено тем, что область генерации ХРИ при ускоряющем напряжении 10 кВ составляет около 1 μm, тогда, как размеры оксидных фаз — менее микрона.

При содержании 4 wt.% нанопорошка TiO₂ оксидная фаза не образует сплошного каркаса, при этом наблюдается укрупнение размера зерен оксидов — до 1 μm (рис. 2, б) и наличие остаточной микропористости в агломератах, образованных оксидным нанопорошком (рис. 2, а). Пористость возникает вследствие того, что температура спекания порошка оксида титана составляет 1300°С, температура спекания КМ — 950°С, вследствие чего спекание частиц TiO₂ в агломератах проходит лишь частично. Этот факт подтверждается тем, что при увеличении количества оксидов пористость увеличивается (табл. 2).

Свойства полученных КМ трех составов и образцов меди приведены в табл. 4. Следует отметить, что введение в состав КМ нанопорошка TiO₂ приводит к снижению электропроводности. Незначительный рост электрического сопротивления при введении нанопорошка TiO₂ (в количестве от 0 до 4 wt.%) обусловлен объемным вкладом непроводящего оксида титана, включения которого при определении проводимости матрицы можно учитывать как поры.

Таблица 3. Элементный состав спектров характеристического рентгеновского излучения

Спектр ХРИ	Элементарный состав, в at.%		
	O	Ti	Cu
Spectrum 1	59.14	31.27	9.59
Spectrum 2	–	–	100.00
Spectrum 3	58.95	29.20	12.86

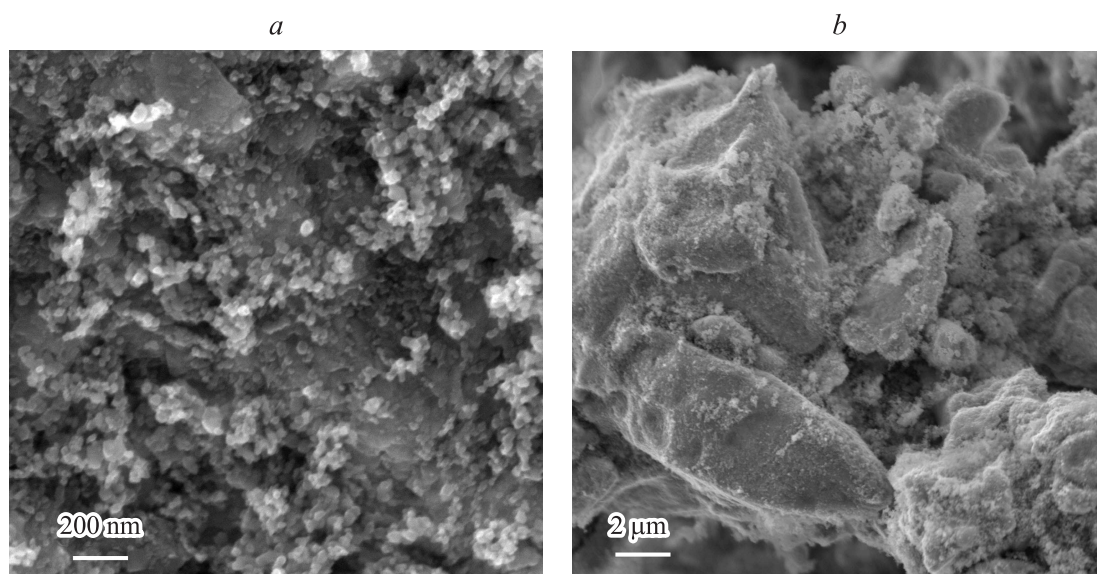


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения КМ состава К-4: *a* — исходная шихта после гранулирования, *b* — поверхность разрушения прессовки.

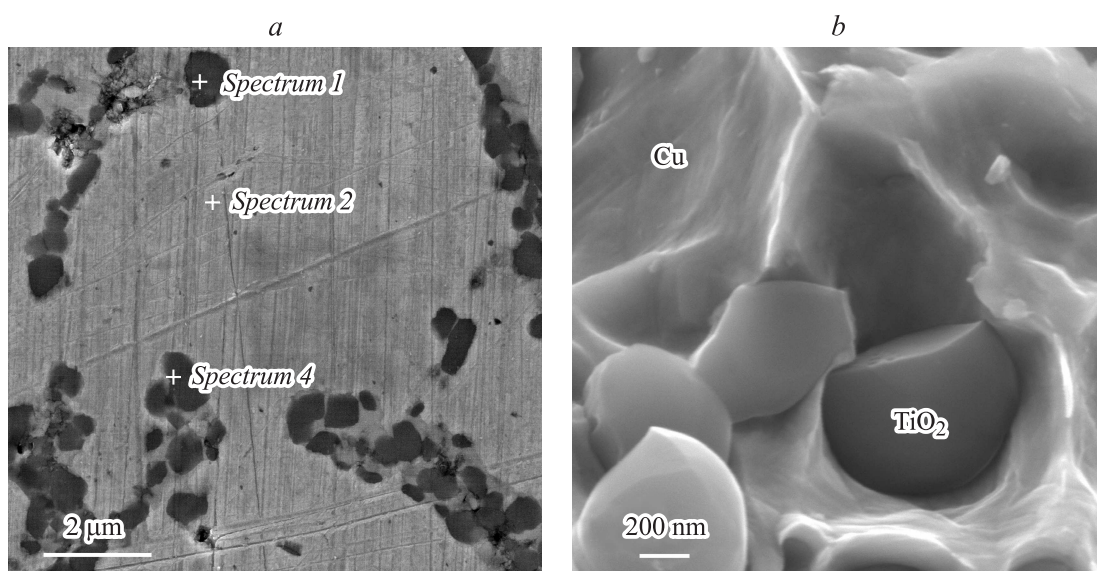


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения спеченного КМ состава К-4: *a* — микроструктура, *b* — фрактография поверхности.

Таблица 4. Свойства спеченных образцов

Свойство	Электроконтактный КМ			
	К-1	К-2	К-3	К-4
Твердость, HRF	57 ± 2	68 ± 3	72 ± 2	73 ± 2
Электросопротивление, $\Omega \cdot \text{m}$	$1.74 \cdot 10^{-8}$	$1.85 \cdot 10^{-8}$	$1.97 \cdot 10^{-8}$	$2.11 \cdot 10^{-8}$
Электроэрозионный износ, $\mu\text{g}/\text{цикл}^*$	15.5 ± 0.7	6.7 ± 0.2	8.9 ± 0.5	9.8 ± 0.3

Цикл „замыкание-размыкание“.

Повышение твердости при введении оксида титана косвенно подтверждает проявление дисперсионного упрочнения (табл. 4). Кроме того, при изучении микроструктуры рабочей поверхности после испытаний

не обнаружено „мостиков“ (рис. 3, *a*), что может быть связано с проявлением дугогасящего эффекта в процессе работы электроконтакта, в состав которого введен TiO_2 . Обнаружено снижение электроэрозионного износа от

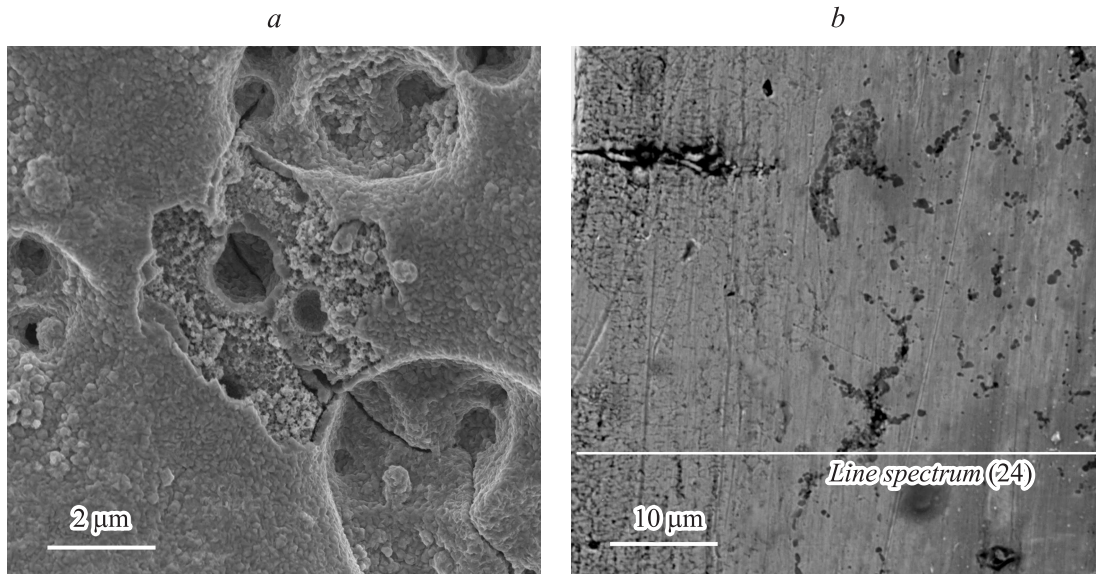


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения КМ состава К-4: *a* — траектория распространения микротрещины, *b* — микроструктура поперечного шлифа.

1.5 до 2 раз в зависимости от концентрации добавок диоксида титана по сравнению с медными образцами (К-1).

Изучение микроструктуры рабочей поверхности образцов показало, что после 5000 рабочих циклов „замыкание–размыкание“ появляются микротрещины, имеющие ломаный вид. Хрупкое разрушение в данном случае не является преобладающим, так как средняя длина трещин невелика и составляет около $10\ \mu\text{m}$. Микротрещины пересекают встречающиеся на их пути поры, включения оксидной фазы, как правило, огибаются ими по границе между зёрнами (рис. 3, *a*). На рабочей поверхности наблюдаются оксиды, застывшие капли металла, поры, образовавшиеся в результате взаимодействия твердого и жидкого металла (рис. 3, *a*).

В процессе электроэрозионных испытаний контактов рабочая поверхность обрабатывается дугой, в результате чего образуется слой наработки, который отчетливо виден на микроструктуре поперечного шлифа (рис. 3, *b*). Ширина слоя наработки пары контактов К-4 составляет $15\text{--}20\ \mu\text{m}$, по литературным данным она может достигать несколько сотен микрон [4].

По слою наработки от рабочей поверхности в глубь образца на поперечном шлифе образца К-4 методом энергодисперсионного микроанализа был определен элементный состав точечных спектров ХРИ (рис. 3, *b*). Анализ концентрационных кривых распределения титана, меди и кислорода, построенных по линии сканирования (шаг $2\ \mu\text{m}$), показывает изменение содержания меди и кислорода — при приближении к рабочей поверхности контакта количество кислорода возрастает, меди — уменьшается (рис. 4). Этот факт обусловлен окислением меди в рабочем слое под воздействием электрической дуги в процессе „замыкание–размыкание“ контакта.

Электронно-микроскопическими исследованиями выявлено, что слой наработки обеднен диоксидом титана

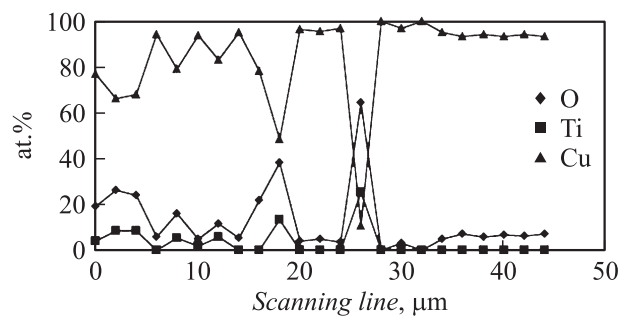


Рис. 4. Концентрационные кривые распределения титана, меди и кислорода в слое наработки КМ состава К-4.

(рис. 4). В процессе горения электрической дуги выделяется большое количество тепла, под воздействием которого происходит локальное плавление электрического контакта. Однако по литературным данным известно, что давление паров оксидов меди и металлической меди на несколько порядков превышает давление паров оксидов титана, следовательно, концентрация оксида титана не должна уменьшаться [14].

Обеднение слоя наработки диоксидом титана может быть объяснено тем, что при локальном плавлении происходит вытеснение частиц менее плотного диоксида титана на поверхность КМ. Кроме того из-за того, что процесс спекания агломератов нанопорошка прошел не полностью, частицы TiO_2 в процессе работы контактов могут выкрашиваться.

Заключение

Получены образцы КМ с различной концентрацией наноразмерного порошка TiO_2 . Исследованы мик-

роструктура и элементный состав фаз на различных этапах изготовления и исследования свойств образцов. Рассчитан средний размер оксидных включений $d_{\text{ср}}$, отмечен его рост с увеличением концентрации TiO_2 . Выявлено, что при данных концентрациях оксидная фаза не образует сплошного каркаса на матричных зернах меди.

Изучены физико-механические и эксплуатационные свойства КМ в зависимости от количества оксидной фазы. Сравнение свойств полученных КМ со свойствами компактов из чистой меди показало, что добавки TiO_2 повышают твердость, снижают электроэрозионный износ и незначительно увеличивают электросопротивление. Так, КМ с содержанием TiO_2 1 wt.% (К-2) по сравнению с компактом чистой меди обладает более высокой твердостью, электроэрозионный износ практически в 2 раза ниже, чем у медных образцов.

Исследованы микроструктура и состояние рабочей поверхности образцов КМ после эксплуатационных испытаний. Выявлено, что слой наработки обеднен диоксидом титана, что может быть связано с температурой спекания компактов, которая ниже температуры спекания агломератов из нанопорошка TiO_2 , а также воздействием электрической дуги. Электронно-микроскопические исследования рабочей поверхности показали отсутствие мостиков, что косвенно может говорить о том, что наряду с дисперсным упрочнением, TiO_2 работает и как дугогасящая добавка. Введение в состав КМ на основе меди диоксида титана в количестве до 1 wt.% позволит повысить дугогасящие свойства и прочность электротехнических материалов на основе меди.

Авторы благодарят ООО „УралДиал“, Екатеринбург, за предоставленный для исследований аттестованный наноразмерный порошок TiO_2 .

Список литературы

- [1] *Braunovic M., Konchits V.V., Myshkin N.K.* Electrical Contacts: Fundamentals, Applications, and Technology. London, New York : CRC Press, Taylorand Francis Group, 2007. 646 p.
- [2] Спеченные материалы для электротехники и электроники: справ. изд. Под ред. Г.Г. Гнесина М.: Металлургия, 1981. 338 с.
- [3] *Денисова Л.Т., Белоусова Н.В., Денисов В.М.* и др. // Журнал СФУ, серия Техника и технологии, Красноярск, 2009. Т. 3, № 2. С. 250–277.
- [4] *Holm H.* Electric Contacts. Berlin : Springer-Verlang, 2010. 482 p.
- [5] *Иванов В.В.* Физико-химические основы технологии и материаловедение порошковых электроконтактных композитов. Красноярск : ИПЦ КГТУ, 2002. 273 с.
- [6] *Кулас С.* Сваривание контактов при замыкании электрической цепи. Электрические контакты и электроды: Тр. ИПМ им. И.Н. Францевича НАН Украины. 2010. С. 145–150.
- [7] *Егоров Е.Г., Генин В.С., Зубрицкий В.В.* Разнородные контактные пары на основе меди и серебра в контакторах напольного электротранспорта. // Мат-лы Международной конференции „Электрические контакты“. 1996. С. 32.
- [8] *Разумихин М.А.* Эрозионная устойчивость маломощных контактов. М.–Л.: Энергия, 1964. 80 с.
- [9] *Гордеев Ю.И., Зеер Г.М., Зеленкова Е.Г.* и др. // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2010. № 4. С. 47–51.
- [10] *Афонин М.П., Овчинникова М.Н.* // Электрические контакты и электроды: Тр. ИПМ им И.Н. Францевича НАН Украины. 2010. С. 116–122.
- [11] *Лучинский Г.П.* Химия титана. М.: Химия, 1971. 471 с.
- [12] *Зеер Г.М., Фоменко О.Ю., Ледяева О.Н.* Журн. Сибирского федерального ун-та. Красноярск: Сер. Химия, 2009. Т. 2, № 4. С. 287–293.
- [13] *Findik F., Uzun H.* Materials and Design. 2003. N 24, P. 489–492.
- [14] *Казенас Е.В., Цветков Ю.К.* Термодинамика испарения оксидов. М.: ЛКИ, 2008. 480 с.