

05

Микроструктура и свойства электроконтактного материала Cu-(ZnO/TiO₂)

© Г.М. Зеер, Е.Г. Зеленкова, В.В. Белецкий, С.В. Николаев, А.Н. Кожурин,
М.Ю. Кучинский, О.А. Григорьева

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

(Поступило в Редакцию 17 марта 2015 г.)

Методами электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа проведены исследования образцов композиционного электроконтактного материала на основе меди, упрочненного дисперсными фазами оксида цинка и титаната цинка. Выявлено равномерное распределение оксидных фаз в образцах, содержащих в исходной шихте 2.5 wt.% смеси нанопорошков оксидов. Повышение количества оксидов приводит к увеличению их размеров в процессе спекания. В результате лабораторных испытаний получена зависимость электроэрозионного износа образцов от их состава. Показано, что при введении смеси оксидов больше 2.5 wt.% идет интенсивный износ рабочих поверхностей и рост времени приработки образцов контактов.

Введение

Электрические разрывные контакты для низко- и высоковольтной аппаратуры изготавливаются в основном методами порошковой металлургии из композиционных материалов (КМ) на основе серебра и меди [1–6]. Применение меди в качестве основы КМ осложняется склонностью к образованию на рабочей поверхности непроводящих оксидных пленок и более низкой по сравнению с серебром эрозионной стойкостью. В процессе работы периодическое воздействие электрической дуги, возникающей в момент включения-выключения контакта, сопровождается комплексом физических и химических процессов, вызывающих необратимые изменения в микроструктуре контактов и их разрушение, ударные нагрузки и трение приводят к механическому износу [7]. В связи с этим необходимо применение дисперсноупрочняющих и повышающих электроэрозионную стойкость добавок, которые позволят получить медные электроконтакты, по физико-механическим и эксплуатационным свойствам близкие к свойствам КМ на основе серебра [8,9].

В качестве таких добавок возможно применение наноразмерных порошков оксида цинка и диоксида титана [10,11]. При введении в состав КМ смеси нанопорошков оксидов цинка и титана, образующийся в результате твердофазного взаимодействия при спекании оксидов ортотитанат цинка является дисперсноупрочняющей и дугогасящей фазой в КМ на основе меди. В системе ZnO–TiO₂ образуются шесть химических соединений различного типа, наиболее хорошо изучены орто- и метатитанат. Ортотитанат цинка Zn₂TiO₄ представляет собой кристаллы в форме правильных октаэдров кубической сингонии ($a = 0.846 \text{ nm}$). Zn₂TiO₄ обладает химической и температурной стабильностью до 1550°C. Введение смеси нанопорошков с большим весовым коли-

чеством оксида цинка позволяет получить КМ, в медной матрице которого распределены упрочняющие дисперсные фазы оксида цинка и титаната цинка, обладающие дугогасящими свойствами.

Сочетание порошков различной дисперсности при конструировании КМ позволяет варьировать массовую долю добавок оксидной составляющей [9,12]. При разработке электроконтактных КМ важным является комплексное изучение физико-механических и эксплуатационных свойств, таких, как плотность, пористость, твердость, электросопротивление, электроэрозионный износ и др. [5,6,13].

Целью настоящей работы является исследование влияния дисперсноупрочняющих и дугогасящих фаз — оксида цинка и титаната цинка, образующихся при твердофазном взаимодействии нанопорошков оксидов титана и цинка, на микроструктуру, физико-механические и эксплуатационные свойства электроконтактного КМ на основе меди.

Объекты и методики исследований

Для изготовления образцов использовали порошки Cu, ZnO и TiO₂. Порошок Cu, полученный методом электрохимического осаждения, имеет средний размер частиц $50 \pm 12 \mu\text{m}$. ZnO получен термическим разложением гидроксокарбоната цинка, синтезированного смешиванием водных растворов гидрокарбоната аммония и нитрата цинка, средний размер частиц $11 \pm 4 \text{ nm}$. Нанопорошок TiO₂ со средним размером $20 \pm 5 \text{ nm}$ получен методом электрического взрыва проводников.

Образцы электроконтактного КМ изготавливали методами порошковой металлургии с применением ультразвукового воздействия на всех этапах смешивания шихты [14].

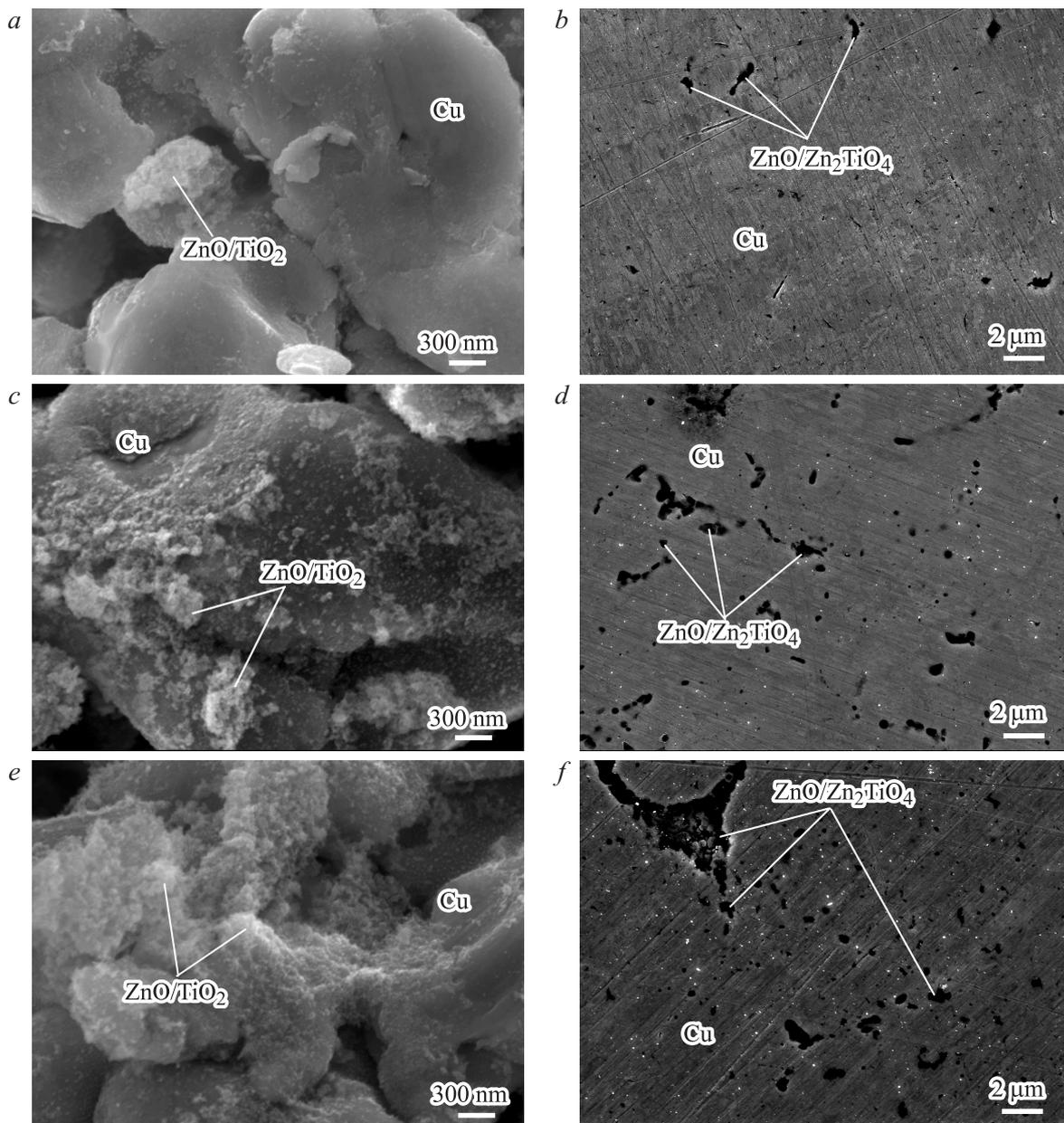


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение микроструктуры образцов: *a–c* — поверхность разрушения прессовок: KM1 (*a*), KM2.5 (*b*), KM4 (*c*); *d–f* — шлифы спеченных компактов KM1 (*d*), KM2.5 (*e*), KM4 (*f*).

Исследование микроструктуры и элементного состава образцов проводили методами сканирующей электронной микроскопии с помощью JSM-7001F с системой микроанализаторов Oxford Instruments. Твердость измеряли по методу Роквелла на приборе TP50-14, данные снимали по шкале HRN при нагрузке 588 Н, в качестве индентора использовали стальной шарик $d = 1.588$ мм. Образцы испытали на электроэрозионный износ на лабораторной установке (проведено 11 000 циклов „замыкание-размыкание“) при следующем режиме: сила тока $I = 24.5$ А, напряжение $U = 380$ В, усилие прижима контактов 20 Н.

Результаты и их обсуждение

В соответствии с диаграммой состояния ZnO–TiO₂ при весовом соотношении оксидов ZnO:TiO₂ $\approx 3:1$ в результате твердофазного взаимодействия формируется фаза Zn₂TiO₄ [15]. Так как в качестве дисперсноупрочняющих и дугогасящих фаз в КМ на основе меди используются оксид цинка и титанат цинка в соотношении ZnO:Zn₂TiO₄ $\approx 3:1$, количество нанопорошков в исходной шихте составляет ZnO:TiO₂ = 4:1. Определение физико-механических и эксплуатационных свойств, элементного состава, исследование микроструктуры было

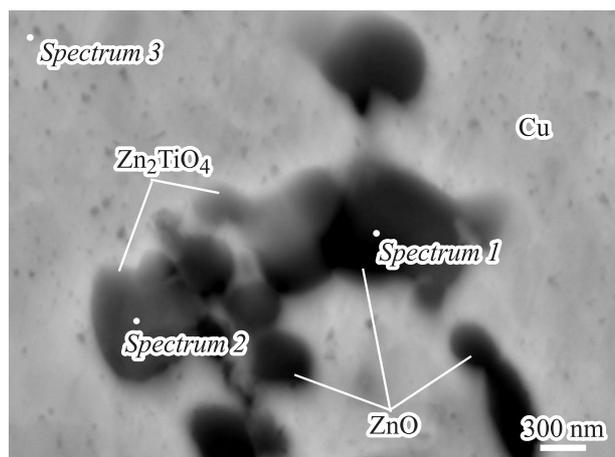


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение микро-структуры образца KM 2.5 с маркерами спектров ХРИ.

выполнено на прессовках и компактах, в составе которых количество смеси нанопорошков составляет 1 wt.% (KM1), 2.5 wt.% (KM2.5), 4 wt.% (KM4), а также на образцах из порошков меди без добавок оксидов (KM0).

Анализ микроструктуры показывает равномерное распределение порошков в прессовках (рис. 1, *b*) и оксидных фаз в компактах (рис. 1, *d*), в составе которых количество оксидов составляет 2.5 wt.%.

Оксидные фазы располагаются в виде отдельных включений или цепочек из них по границам зерен меди, не образуя при этом сплошного слоя на их поверхности. При содержании нанопорошков 4 wt.% в прессовках обнаружены участки меди, покрытые протяженным слоем нанопорошка (рис. 1, *c*), что при спекании приводит к зональному обособлению и образованию агломератов размером до $10\ \mu\text{m}$ (рис. 1, *f*).

В процессе спекания прессовок идет твердофазное взаимодействие компонентов с образованием новых фаз, определение элементного состава которых проведено с использованием метода энергодисперсионного микроанализа по спектрам характеристического рентгеновского излучения (ХРИ). На рис. 2 приведено изображение типичного участка микроструктуры образца KM2.5 с нанесенными на структуру точечными маркерами спектров ХРИ. Исследование микроструктуры образцов проведено с применением метода композиционного контраста, позволяющего различить фазы по градациям серого

Таблица 1. Элементный состав спектров ХРИ исследуемых фаз

Спектр	Элементный состав, at.%			
	O	Ti	Cu	Zn
1	48.58	9.12	21.45	20.85
2	38.85	—	20.10	41.05
3	—	—	100.00	—

(рис. 2): фазы, в состав которой входят более легкие элементы, имеют темный цвет; фазы, в составе которых более тяжелые, имеющие высокую плотность химические элементы — светло-серого цвета. Результаты определения элементного состава в атомном соотношении приведены в табл. 1.

Спектр ХРИ 1, полученный на темно-сером включении, по соотношению химических элементов соответствует соединению $\approx \text{Zn}_2\text{TiO}_4$, спектр 2 (светло-серое включение) — соединению $\approx \text{ZnO}$.

Спектр 3 соответствует медной матрице. В спектрах ХРИ 1 и 2 наличие меди обусловлено малыми размерами оксидных зерен (до $1\ \mu\text{m}$), которые по величине меньше области возбуждения ХРИ электронным зондом микроскопа при ускоряющем напряжении 15 kV и при определении их элементного состава в область анализа попадает матричная медь.

Включений, в состав которых входят титан и кислород (т.е. фаза TiO_2), не обнаружено, из чего следует, что оксид титана при твердофазном превращении перешел в титанат цинка. Таким образом, в результате твердофазного взаимодействия получен КМ, имеющий медную матрицу, в которой распределены включения оксида цинка и титаната цинка.

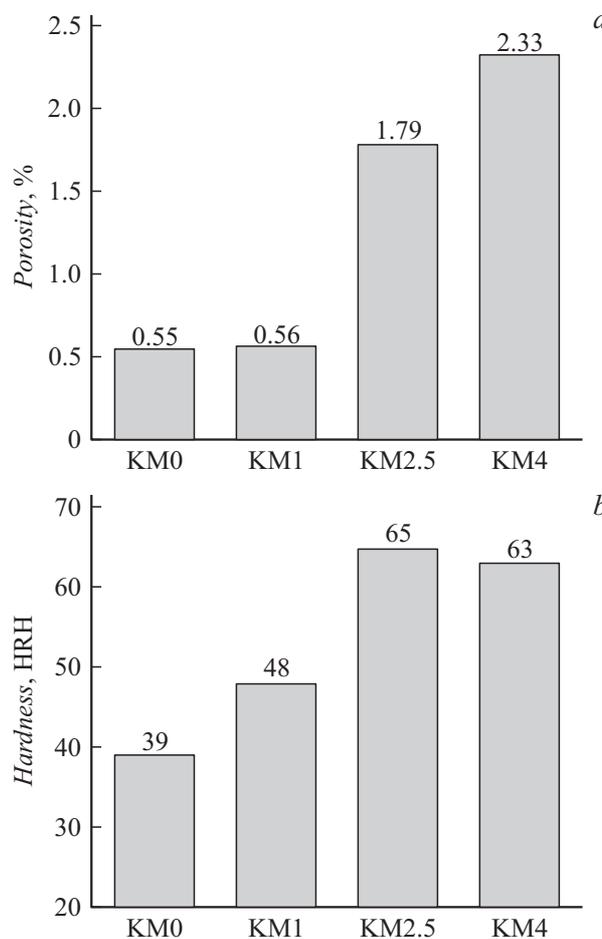


Рис. 3. Зависимости пористости (*a*) и твердости (*b*) КМ от количества оксидных добавок.

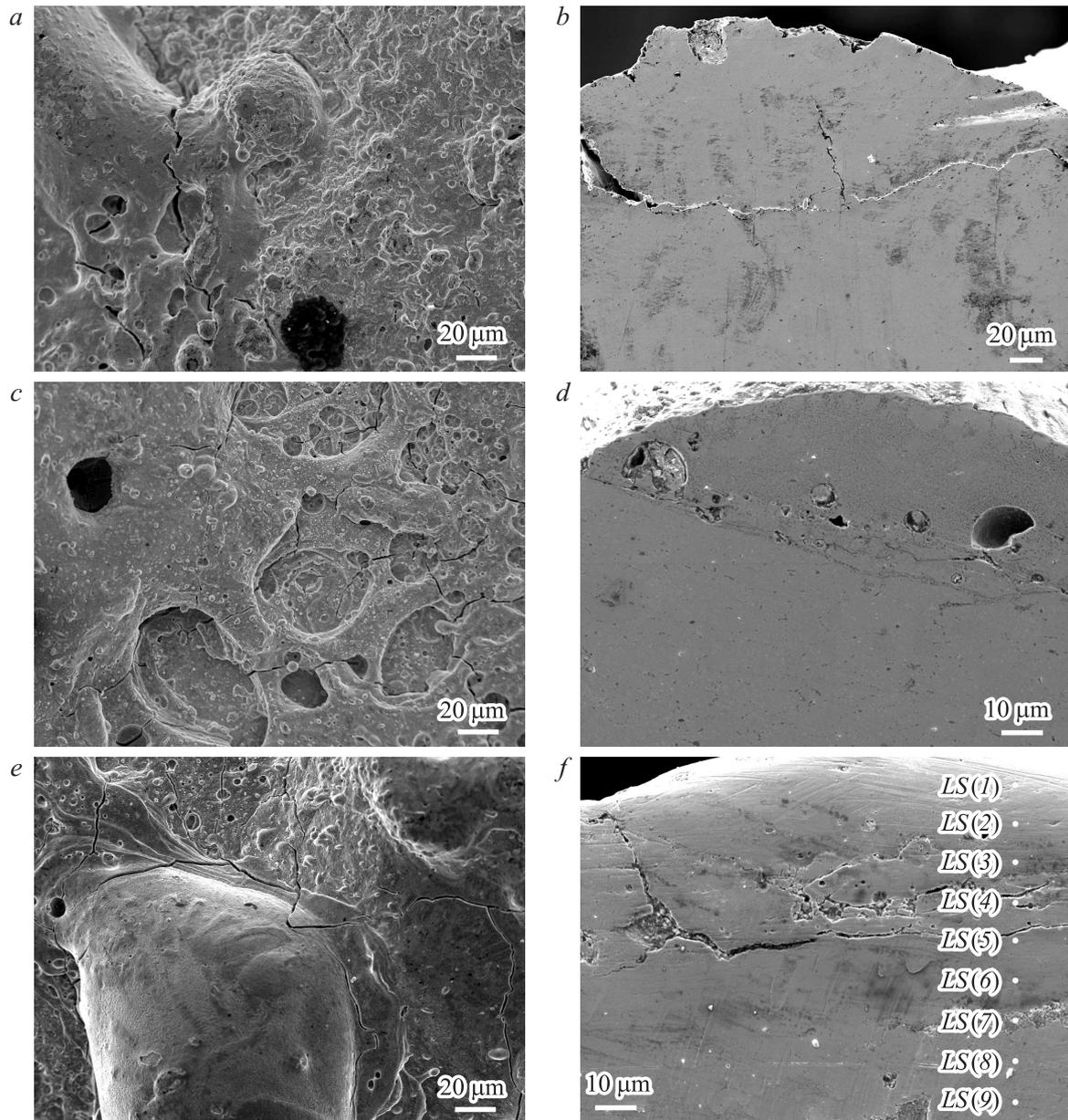


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение микроструктуры образцов после лабораторных эксплуатационных испытаний: *a–c* — рабочая поверхность, *d–f* — поперечный шлиф, *a, d* — КМ1, *b, e* — КМ2.5, *c, f* — КМ4.

Результаты определения плотности и пористости спеченных образцов приведены на рис. 3.

С увеличением количества добавок смеси нанопорошков плотность прессовок и компактов падает, пористость (рис. 3, *a*) и твердость (рис. 3, *b*) растут, что объясняется дисперсностью исходных порошков, приводящей к образованию агломератов в процессе смешивания, а также зональному обособлению при их спекании и образованию микропор (рис. 2, *a*). Максимальная твердость получена на образце, содержащем 2.5 wt.% оксидной составляющей, уменьшение твердости при дальнейшем повышении нанопорошков (КМ4) связано с формированием крупных оксидных включений (рис. 2, *b*), имеющих

внутреннюю микропористость, высокую твердость и склонных к хрупкому разрушению.

В лабораторных условиях спеченные образцы прошли испытания на электроэрозионный износ, после чего исследованы элементный состав и микроструктура рабочей поверхности в двух плоскостях: вид сверху (рис. 4, *a–c*) и поперечное сечение (рис. 4, *d–f*). Процессы, происходящие на рабочей поверхности под действием дугового разряда, обусловлены в основном тепловым воздействием, что приводит к плавлению и окислению материала, а также его массопереносу. При размыкании дуги в месте плавления идет кристаллизация, локальные участки, имеющие различный рельеф, соединяются

Таблица 2. Элементный состав спектров ХРИ, полученных на КМ4

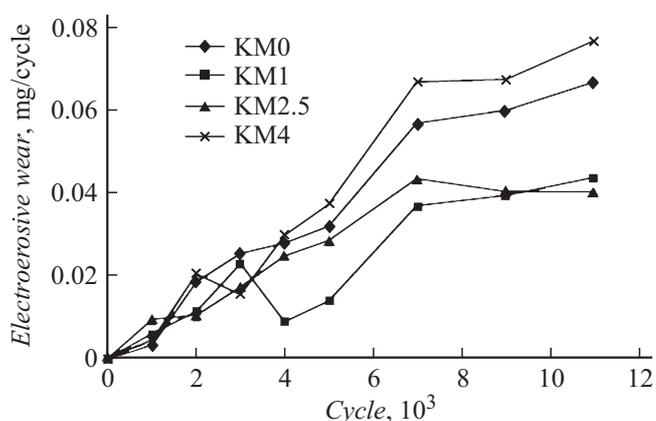
Линия спектра	Элементный состав, at.%				
	C	O	Ti	Cu	Zn
1	12.70	—	—	87.30	—
2	5.75	3.51	—	90.74	—
3	8.20	7.39	—	84.41	—
4	8.85	14.29	—	76.86	—
5	7.92	—	—	92.08	—
6	7.60	—	—	92.40	—
7	27.27	38.42	6.17	—	28.15
8	6.60	—	—	93.40	—
9	0	—	—	100.14	—

в непрерывные, появляются выступы округлой формы (рис. 4, *a, b*), трещины (рис. 4, *d*) и поры бимодального размера (рис. 4, *e*). Наиболее развитый рельеф с максимальными размерами трещин, пор и сколами получен на КМ4 (рис. 4, *c*). Рабочая поверхность в процессе эксплуатации окисляется, элементный состав спектров ХРИ включает медь и кислород (рис. 4, *a–c*).

Элементный состав по поперечному сечению рабочей поверхности образцов определен по линии с шагом $10\ \mu\text{m}$ (рис. 4, *e*). В табл. 2 приведен элементный состав типичных спектров для образца КМ4, имеющего более крупные по размеру оксидные включения. В точечных спектрах ХРИ всех образцов обнаружены С, О, Ti, Zn и Cu.

В спектрах ХРИ 1–6, полученных на выступе, образовавшемся на рабочей поверхности, титан и цинк не определены, так как под воздействием дугового разряда включения ZnO и Zn_2TiO_4 переходят в газовую фазу, т. е. проявляют дугогасящий эффект. Аналогичный состав линейных спектров ХРИ получен на образцах всех составов.

Результаты электроэрозионного износа спеченных образцов, проведенного в лабораторных условиях, пред-

**Рис. 5.** Зависимость электроэрозионного износа образцов от количества циклов включения–выключения.

ставлены на рис. 5. Образцы КМ1 и КМ2.5 показывают более низкий электроэрозионный износ по сравнению с КМ0 и КМ4, а также наличие периода приработки, который заканчивается при достижении $7 \cdot 10^3$ циклов включения-выключения, после чего электроэрозионный износ практически не растет. Выявлено, что более равномерный износ на этапе приработки и далее наименьший износ показали образцы КМ2.5, в составе которых 2.5 wt.% оксидной составляющей, что можно объяснить более однородной микроструктурой и дисперсными включениями оксидных фаз, равномерно расположенными в медной матрице КМ (рис. 1, *e*).

Заключение

Получены образцы контактов, в составе исходной шихты которых количество смеси нанопорошков варьирует от 0 до 4 wt.%.

Исследование микроструктуры и элементного состава фаз показало наличие оксида цинка и титаната цинка, образовавшихся в результате твердофазного взаимодействия в процессе спекания образцов. Более равномерное распределение дисперсных оксидных фаз выявлено в образцах, содержащих 2.5 wt.% оксидов. Дальнейшее увеличение количества нанопорошков оксидов приводит к росту оксидных фаз до $1.5\text{--}2\ \mu\text{m}$. Получена зависимость электроэрозионного износа от состава образцов, которая показывает, что при увеличении до 4 wt.% смеси оксидов в исходной шихте растет величина износа и время приработки рабочих поверхностей образцов контактов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, грант № 13-08-01003а и министерства образования и науки РФ (в рамках государственного задания Сибирскому федеральному университету на 2014 г. в части проведения научно-исследовательских работ).

Список литературы

- [1] Braunovic M., Konchits V.V., Myshkin N.K. Electrical Contacts: Fundamentals, Applications, and Technology. London, NY: CRC Press, Teilorand 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. // Журн. СФУ. Сер. Техника и технологии. Красноярск, 2009. Т. 3. № 2. С. 250–277.
- [4] Holm H. Electric Contacts. Berlin: Springer-Verlang, 2010. 482 p.
- [5] Кулас С. Сваривание контактов при замыкании электрической цепи. Электрические контакты и электроды: Тр. ИПМ им. И.Н. Францевича НАН Украины. 2010. С. 145–150.
- [6] Радько И.П. // Актуальные вопросы современной науки. 2014. № 31. С. 174–181.

- [7] Милых В.И., Павленко Т.П. // Электротехнические и компьютерные системы. Изд-во: Одесского нац. политех. ун-та, 2011. № 3. С. 325–326.
- [8] Гордеев Ю.И., Зеер Г.М., Зеленкова Е.Г. и др. // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2010. № 4. С. 47–51.
- [9] Зеер Г.М., Зеленкова Е.Г., Сидорак А.В., Ледяева О.Н., Кучинский М.Ю. // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 5. С. 88–92.
- [10] Zhou D., Qiu F., Wan H., Jian Q. // J. Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.). 2014. Vol. 27. N 5. P. 798–805.
- [11] Лучинский Г.П. Химия титана. М.: Химия, 1971. 471 с.
- [12] Афонин М.П., Овчинникова М.Н. // Электрические контакты и электроды: Тр. ИПМ им. И.Н. Францевича НАН Украины, 2010. С. 116–122.
- [13] Abbaoui M., Lefort A., Sallais D., Benjema N. // Proceedings of the 52 nd IEEE Holm conference on electrical contacts. 25–27 September 2006 The Delta Centre-Ville Montreal Montreal, Quebec, Canada H3C 3Z6. 2006. P. 103–109.
- [14] Зеер Г.М., Зеленкова Е.Г., Ледяева О.Н. и др. Пат. N 2525882. Дата подачи заявки: 24.12.2012. Дата публикации заявки: 27.06.2014. Опубликовано: Бюл. № 23. 20.08.2014.
- [15] Dulin F.H., Rase D.E. // J. Americ. Ceramic Societ. 1960. Vol. 43. N 3. P. 125–131.