

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Политехнический институт
Кафедра материаловедения и технологий обработки материалов

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

_____/ Темных В.И.

(подпись)

«__»_____ 2019 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

Направление 22.03.01 Материаловедение и технологии материалов

Получение оксидной керамики и изучение ее микроструктуры и свойств

Научный руководитель

подпись, дата

Зеер Г.М.

Выпускник

подпись, дата

Скоробогатова Л.А.

Нормоконтроль

подпись, дата

Свечникова Л.А.

Красноярск, 2019

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|----|
| Введение..... | 4 |
| 1 Оксидная керамика на основе цинка и олова, получение, свойства, применение..... | 5 |
| 1.1 Оксидная керамика..... | 5 |
| 1.2 Дугогасящие и дисперсно-упрочняющие оксидные добавки, применяемые для электроконтактных материалов..... | 6 |
| 1.3 Физические свойства оксидов кадмия, цинка и олова..... | 6 |
| 1.4 Методы получения и физико-механические свойства нанопорошка ZnO..... | 7 |
| 1.5 Методы получения и физико-механические свойства размерность порошка SnO ₂ | 9 |
| 1.6 Взаимодействие оксидов цинка и олова и свойства станнатов цинка..... | 10 |
| 1.7 Применение механоактивации в порошковых материалах..... | 11 |
| 1.8 Электроконтакты для низковольтной аппаратуры, составы, способы получения, свойств..... | 12 |
| 2 Методики получения и исследования керамики на основе цинка и олова..... | 18 |
| 2.1 Методика получения керамики из оксидов цинка и олова | 18 |
| 2.2 Плотность и пористости спеченных керамик..... | 18 |
| 2.3 Методика электронно-микроскопического исследования микроструктуры и состава..... | 19 |
| 2.4 Рентгенофазовый анализ..... | 20 |
| 3 Эксперимент и обсуждение результатов..... | 21 |
| 3.1 Исходные материалы, составы, режимы спекания..... | 21 |
| 3.2 Исследование формы, размеров и кристаллической решетки исходных порошков ZnO и SnO ₂ | 22 |
| 3.3 Плотность и пористость прессовок и спеченных образцов..... | 25 |

| | |
|---|----|
| 3.4 Исследование микроструктуры и элементного состава фаз керамики ZnO–SnO ₂ методами сканирующей электронной микроскопии | 26 |
| 3.5 Исследование фазового состава оксидной керамики методом рентгенофазового анализа..... | 30 |
| Заключение..... | 36 |
| Список используемых источников..... | 37 |

ВВЕДЕНИЕ

В электрических контактах в качестве дугогасящих и дисперсно-упрочняющих добавок применяются оксиды металлов, основным из них является оксид кадмия. Он обладает высокой электропроводностью и давлением паров. Однако в связи с токсичностью оксида кадмия есть необходимость замены его, например, на оксиды цинка и олова, имеющие близкие, но не обладающие токсичным эффектом. Поэтому изучение фазообразования при температуре спекания контактов на основе серебра в системе $ZnO - SnO_2$ является актуальным. Образование ортостанната цинка в этой системе возможно при спекании прессовок в определенном интервале температур. Для создания активных состояний в нанопорошках применяют механоактивацию шихты.

В работе рассмотрены два вида смешивания шихты с последующим спеканием прессовок при разных температурных режимах. Получение шихты осуществляли путем механического смешивания и смешивания с механоактивацией. Исследование полученных образцов проведено для определения оптимального способа смешивания и режима спекания.

Целью работы является получение оксидной керамики на основе $ZnO-SnO_2$ и изучение ее микроструктуры и свойств.

Задачи:

- 1 Изготовить образцы, отработать режимы смешивания порошков оксидов/
- 2 Определить плотность и пористость прессовок и спеченных образцов.
- 3 Изучить методами электронной микроскопии микроструктуру, элементный состав фаз, сформировавшихся в процессе твердосплавного спекания.
- 4 Методом дифрактометрии определить фазовый состав и тип кристаллической структуры образцов.

1 Оксидная керамика на основе цинка и олова, получение, свойства, применение

1.1 Оксидная керамика

Под керамикой понимают материалы, полученные при высокотемпературном спекании минеральных порошков. Она представляет собой пористый материал, содержащий ковалентные или ионные кристаллы – сложные оксиды, карбиды или твердые растворы на их основе. Хрупкость – это характерная особенность керамических материалов. Сопротивление разрушению зависит от размера кристаллов и пористости [1].

Керамика получается нагревом до высокой температуры изделий, сформованных из уплотненного порошка. Процесс производства по существу один и тот же для всех видов промышленной керамики. Обычно берется порошок (размер частиц около 1 мкм), полученный размолотом или из растворов путем химического осаждения, распыления или сублимационной сушки, и уплотняется давлением в пресс-форме. К порошку можно добавлять немного органической связки (например, воска) для придания прессовке прочности и способности сохранять форму. Впоследствии, во время обжига, связка выжигается. Затем форма заготовки может быть изменена путем резания, сверления или другого вида механической обработки.

Особенностью керамических материалов является их способность работать при высоких температурах. Также они стойки против коррозии, эрозии и не нуждаются в принудительном охлаждении. В качестве недостатков этой группы материалов можно выделить сложность получения плотного беспористого материала и трудности изготовления деталей

1.2 Дугогасящие и дисперсно-упрочняющие оксидные добавки, применяемые для электроконтактных материалов

Дисперсионно-упрочненными называются материалы, сопротивление пластической деформации которых определяется торможением дислокаций на препятствиях в виде, как правило, наноразмерных частиц. Такие структуры получают различными способами — выделением наночастиц из пересыщенного твердого раствора (дисперсионно-твердеющие сплавы), методом порошковой металлургии, в том числе механическим легированием, методами внутреннего окисления и азотирования и др. Материал частицы выбирают из ряда наиболее стабильных соединений — оксидов, карбидов, нитридов, боридов (Al_2O_3 , SiC , $\text{SiO}_2\cdot\text{BN}$) [1].

В дисперсно-упрочненных композиционных материалах основную нагрузку воспринимает матрица, а дисперсные частицы упрочнителя оказывают сопротивление движению дислокаций при нагружении материала, мешают развитию пластической деформации. Для дисперсно-упрочненных материалов характерно непрерывное возрастание отношения их прочности к прочности матричного металла с повышением температуры. Это объясняется тем, что при наличии в матрице второй фазы скольжения дислокаций в зернах металла становится возможным лишь при существенно больших напряжениях, подвижность границ этих зерен блокируется, а рост зерен затормаживается практически до температуры плавления матрицы [2].

1.3 Физические свойства оксидов кадмия, цинка и олова

Оксид кадмия (CdO) — основное сырьё для производства других соединений кадмия. Редко встречается в природе в минерале монтепоните. Оксид кадмия образует кристаллическую структуру, сходную с решёткой NaCl . Он обладает рядом специфических свойств, таких как высокая электропроводность и давление паров (табл. 1). Использование оксида кадмия в электроконтактных

материалах приводит к повышению механических свойств контактов и увеличивает вязкость расплава. Несмотря на незаменимость оксида в материалах разрывных электроконтактов, он очень токсичен: вдыхание паров может привести к летальному исходу; наряду с другими соединениями кадмия, оксид канцерогенен [3].

В связи с токсичностью оксида кадмия, его альтернативой в электрических контактах являются оксиды цинка и олова, обладающие свойствами, подобными свойствам оксида кадмия. Оксид цинка в электроконтактных материалах выступает в качестве теплопоглощающей составляющей, которая проявляет отдувной эффект, когда при определенных параметрах электрической цепи возникает электрическая дуга.

Таблица 1 – Физические свойства оксидов цинка, олова и кадмия

| № | Состав | Свойства | |
|---|------------------|-----------------------------------|-----------------------|
| | | $T_{\text{плав}}, ^\circ\text{C}$ | $\rho, \text{г/см}^3$ |
| 1 | ZnO | 1975 | 5,7 |
| 2 | SnO ₂ | 1630 | 6,95 |
| 3 | CdO | 321,1 | 8,65 |

Оксид цинка эффективно снижает отрицательное воздействие дуги, возникающей при коммутировании, т.к. температура диссоциации ZnO ниже точки кипения матричного металла (серебра), и поэтому способствуют гашению электрической дуги.

1.4 Методы получения и физико-механические свойства порошка ZnO

Оксид цинка (ZnO) является кристаллическим материалом – прямозонным полупроводником n-типа. Оксид цинка вызывает значительный интерес в научной и технической сферах для разнообразных прикладных применений.

Высокодисперсные формы ZnO в виде наночастиц, стержней и пленок представляют интерес в использовании их в электроконтактных материалах.

Цвет оксида цинка меняется от белого до желто-зеленого, это зависит от отклонения от стехиометрии и наличия различных примесей. Плотность соединения составляет $5,7 \cdot 10^3$ кг/м². Температура плавления оксида цинка составляет 1975 °С.

Одним из практических применений оксида цинка является возможность использования их как дугогасящих и дисперсно-упрочняющих добавок в электроконтактных материалах на основе серебра и меди [4–6].

Оксид цинка переходит под воздействием электрической дуги, возникающей при включении и выключении электрических контактов, из твердой фазы в газовую, минуя жидкое состояние, проявляя этим дугогасящий эффект.

Для получения керамического материала с хорошими свойствами надо, чтобы его микроструктура была мелкозернистой, однородной, без дефектов и воспроизводимой. Главным условием этого является производство высококачественных порошков. Для реализации этой цели были исследованы два подхода. Первый состоит в использовании порошков чрезвычайно мелких частиц (размером 10–100 нм). Однако с такими порошками трудно работать, т.к. их частицы имеют склонность к адгезии. Вторым подходом является получение сферических частиц диаметром около 1 мкм, которые стремятся расположиться регулярным и соразмерным образом, что приводит к образованию зернами регулярной структуры. Для реализации обоих подходов требуются технологические условия, труднодостижимые в традиционных отраслях керамической промышленности.

В литературе описан ряд методов получения оксида цинка, включая пиролиз аэрозолей, газофазное осаждение, осаждение наночастиц ZnO из водных растворов солей Zn²⁺ в щелочных средах. Гидротермальным методом удалось синтезировать однородные частицы ZnO с узким распределением по размерам [7–9].

Наибольшее распространение получил метод химического осаждения термически нестабильных соединений в растворах с дальнейшим их разложением [10].

1.5 Методы получения и физико-механические свойства и размерность порошка SnO₂

Диоксид олова – соединение, имеющее обширную область практического применения. Различают два вида оксида данного металла, двух- и четырехвалентный. Оба они имеют как сходные характеристики, так и значительные отличия. Четырехвалентный оксид олова представляет собой порошок белого цвета, который получают путем сжигания основы, то есть олова, при высоких температурах. Температура плавления оксида составляет 1903 К. При погружении в кислоты или щелочи, порошок не растворяется, что показывает хорошую его стойкость. В воде этот оксид не растворяется. Двухвалентный же оксид легко растворяется в кислотах, но к воде и щелочам он стоек. Получают его путем нагрева гидроксида олова.

Промышленные микропорошки SnO₂ целесообразно использовать в случае применения компактной керамики. В случае использования SnO₂ в виде нанопорошков и тонких пленок стоит рассматривать ряд жидкофазных методов получения исходного материала. К этим методам относятся: химическое осаждение, золь-гель-метод с различными вариациями. Самый распространенный способ синтеза SnO₂ – распылительный пиролиз. В основе большинства методов получения SnO₂ лежат процессы разложения термически нестабильных соединений [11–13].

1.6 Взаимодействие оксидов цинка и олова и свойства станнатов цинка

Станнаты цинка – результат твердофазного взаимодействия оксидов цинка и олова. Станнат цинка является дисперсно-упрочняющей фазой. Известно, что станнат цинка существует в двух кристаллических формах: орторомбический перовскит $ZnSnO_3$ и кубическая шпинель Zn_2SnO_4 . В зависимости от соотношения количества исходных металлооксидов ZnO и SnO_2 тройное соединение на их основе может иметь состав $ZnSnO_3$ либо Zn_2SnO_4 . Ортостаннат цинка, по литературным данным, образуется синтезом механической смеси порошков ZnO и SnO_2 при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 часов. Экспериментально подтвержден синтез продукта на 40 % при температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$, и при $950\text{ }^\circ\text{C}$ достигает 83 % [14].

Также одним из методов получения ортостанната цинка является твердофазное взаимодействие оксидов ZnO и SnO_2 при температурах $900\text{--}1200\text{ }^\circ\text{C}$. Применение ортостанната цинка весьма разнообразно. Его применение находят в литиевых аккумуляторах, газовых сенсорах и др. Основным направлением его применение является оксидная фаза в электроконтактных композитах Ag/Cu как альтернатива экологически вредному оксиду кадмия. Наиболее эффективным применением ортостанната цинка рассматривается, если оксид высокодисперсный и однородно распределен в металлической матрице [15].

Получают ортостаннат цинка разными способами: твердофазный синтез, окисление сплавов, термическая обработка соосажденных солей и др. Для использования оксидов наноразмерной величины применяют метод соосажденных солей. Так как с его помощью получают достаточно однородные осадки солей, что является одним из необходимых условий использования оксидов в электроконтактах.

1.7 Применение механоактивации в порошковых материалах

Механоактивацией называют процесс образования более химически активного вещества предварительной механической обработкой. Механоактивация происходит тогда, когда скорость накопления дефектов превышает скорость их исчезновения.

Механоактивация сопровождается изменением энергии кристаллической решетки обрабатываемого материала. В результате механоактивации материалы приобретают уникальные физико-механические и химические свойства. Происходит активирование твердых веществ их механической обработкой. Измельчение в ударном, ударноистирающем или истирающем режимах приводит к накоплению структурных дефектов, увеличению кривизны поверхности, фазовым превращениям и даже аморфизации кристаллов, что влияет на их химическую активность.

По мере удаления от состояния равновесия число параметров, определяющих состояние системы растет, в силу чего расширяется многообразие структур, реализуемых в материале, а, следовательно, и его свойств. Механоактивация позволяет создавать активные состояния в твёрдом теле, открывая определённую перспективу для проведения и ускорения химических реакций между твёрдыми телами и получения материалов в высоконеравновесном состоянии. Формирующиеся структуры в высоконеравновесных условиях устойчивы, поэтому необходимо более тщательное изучение эволюции структуры частиц при механоактивации многокомпонентных смесей [16].

1.8 Электроконтакты для низковольтной аппаратуры, составы, способы получения, свойства

Электрические контакты – это соприкасающиеся поверхности материалов, обладающие электропроводностью и соединяющие между собой несколько токоведущих элементов в электрической цепи.

Электрические контакты также бывают подвижные и неподвижные. Подвижные контакты в процессе работы замыкаются, соединяясь между собой, либо размыкаются, разъединяясь с помощью механического или электромеханического привода, при этом устройства между собой остаются надежно скрепленными. В процессе работы неподвижных контактов, токоведущие надежно и плотно соединенные между собой элементы не перемещаются друг относительно друга.

Электрический контакт должен иметь высокую электро- и теплопроводность, твердость и износостойкость, коррозионную стойкость, а также стойкость к эрозии. Необходимо обеспечить наличие дугогасящей способности. Комплексом свойств, описанных выше, обладают только композиционные материалы. Совокупность свойств удается получить за счёт свойств отдельных фаз, находящихся в композиционном материале [17].

Электроконтактные материалы делятся на материалы для силовоточной и слаботочной электротехники. Следует учитывать, что в каждой из категорий есть нагрузки, которые характерны соответствующим материалам. Электрическая дуга возникает при разрыве коммутационных элементов в силовоточных контактах. Основной проблемой силовоточных контактов является угар, образующийся вследствие расплавления металла от образующейся электрической дуги. В слаботочных контактах необходимо обеспечить коррозионную стойкость и минимизировать перенос материала электродов. Материал с рабочей стороны одного контакта перемещается на рабочую часть второго электрода, в результате чего на первой происходит образование кратера, а на второй – избыточный слой материала (конус) [18].

Теплофизические процессы, происходящие на площади соприкосновения контактов, определяют условия работы электрических контактов для низковольтной аппаратуры. Механический контакт поверхностей происходит на участках, которые составляют от десятых до сотых долей процента видимой площади контакта материалов [19].

Для контактов низковольтной аппаратуры применяют ряд материалов. Эти материалы должны обладать совокупностью свойств, обеспечивающих длительную эксплуатацию.

Серебро. Серебро и сплавы на основе серебра используют для данных аппаратов. В контактах из чистого серебра совмещаются такие свойства, как: низкая электроэрозионная стойкость, низкая прочность и износостойкость при трении, низкое переходное сопротивление. Контакты на основе серебра разнообразны по назначению, области применения, характеру работы: скользящие и разрывные; контакты, предназначенные для вакуумных выключателей и для работы в газе (воздух, элегаз), в масле [20].

Более распространены разрывные контактные материалы для низковольтных аппаратов сплавы на основе серебра с добавками металлов Ni, Co, Fe, W, Mo, окислов CdO, ZnO, CuO, PbO.

Для достижения высокой тепло и электропроводности в материале, а также хорошей пластичности в контактах низковольтной аппаратуры используют серебро как основу материала. Серебро в них является матрицей, в которой в виде отдельных дисперсных включений или цепочек располагается второй компонент. Кроме бинарных псевдосплавов, в качестве материала для электрических контактов используют и тройные системы, в которых третий компонент вводится для улучшения адгезии на межфазных границах и смачивания, такие, например, как Ni, Co и др. [21].

Эрозионную стойкость и сопротивление механическому износу этих металлов повышают либо путем легирования, либо деформацией изделий в условиях глубокой вытяжки при температурных режимах, исключаяющих рекристаллизацию [22].

Медь. Этот металл является самым распространенным контактным материалом, используемым как для разборных, так и для коммутирующих контактов. В разборных соединениях применяют антикоррозионные покрытия рабочих поверхностей. Только медь имеет удельную электропроводность лишь на 6 % меньше, чем серебро, потому только медь может быть основой контактного материала взамен серебра [2, 5].

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 мостиковый массоперенос). 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.

Технология получения керамики включает в себя: смешивание порошков, прессование, спекание, допрессовывание, отжиг для снятия остаточных напряжений.

Для изготовления электроконтактов из порошков или смесей порошков применяют, как правило, два основных технологических варианта. Более распространено прессование заготовок и их последующее спекание в защитной атмосфере или вакууме. Мелкодисперсную шихту гранулируют для получения гранул размером 200–300 мкм, что позволяет повысить и стабилизировать ее насыпную плотность, улучшить текучесть и, в результате, вести прессование на прессах-автоматах. Давление прессования во всех случаях достаточно высокое (300–500 МПа и даже более 1500 МПа – при изготовлении серебряно-

вольфрамовых и медно-вольфрамовых контактов). Спекают прессовки Ag-W при 1000 °С, Cu-W при 1100 °С, Ag-CdO, Ag-CuO при 800–950 °С, причем для мелкодисперсных порошков температура спекания примерно на 100 °С ниже; длительность изотермической выдержки составляет 3–4 ч. Отжиг осуществляется при температуре 0,4–0,6 $T_{пл}$ матрицы. Структура спеченного контактного материала, определяющая эксплуатационные свойства контакта, может быть значительно улучшена его глубокой пластической деформацией, экструдированием или прокаткой, придающей частицам форму вытянутых волокон. Кроме того, прокаткой и экструзией или волочением после экструзии получают соответственно ленту или проволоку различного диаметра, из которых затем изготавливают контакты.

Другим технологическим вариантом изготовления контакта является прессование пористого каркаса из более тугоплавкого компонента композиции и инфильтрация его более легкоплавким компонентом. Для уменьшения краевого угла смачивания и улучшения качества инфильтрации к порошку тугоплавкого металла перед прессованием добавляют небольшое количество порошка инфильтрующего или какого-либо другого достаточно легкоплавкого металла (например, к вольфраму добавляют медь, серебро, кобальт или никель). Температура инфильтрации на 100–150 °С должна превышать $T_{пл}$ инфильтрующего металла. Скорость инфильтрации составляет от нескольких десятых миллиметра до 5–10 мм/с.

Область применения. Контакты предназначены для включения электрических цепей, передачи в течение некоторого времени электрического тока и размыкания цепей. Контакты из чистых металлов и гомогенных сплавов зачастую не соответствуют предъявляемым требованиям [23].

В электрическом контакте должны сочетаться эксплуатационные свойства, такие как: высокая тепло- и электропроводность, тугоплавкость, высокая прочность, твердость и износостойкость, коррозионная и эрозионная стойкость. Материал электрического контакта при этом должен обладать дугогасящей способностью, не должен свариваться, проявлять склонность к мостикообразо-

ванию. Совместить все эти свойства можно лишь в композиционных материалах, получаемых методами порошковой металлургии. В таких материалах суммируются свойства отдельных фазовых составляющих в желаемом сочетании.

Композиционные материалы сочетают свойства отдельных компонентов без их значительного снижения (электро- и теплопроводность, температура плавления) и имеют, как правило, прочное каркасное строение. Поэтому основные типы применяемых в настоящее время электроконтактных систем являются гетерогенными композиционными материалами с компонентами, ограниченно растворимыми в твердой фазе [24].

Электроконтактные материалы делятся на материалы для высоковольтной и низковольтной аппаратуры, в каждой подотрасли электротехники имеются типичные нагрузки, выдержать которые в состоянии лишь материалы определенного состава. Материалы сильноточной техники в той или иной степени подвергаются действию электродуговой эрозии, возникает опасность приварки контактов при прохождении тока; в слаботочной технике на первом плане стоят проблемы постоянства переходного сопротивления и переноса материала.

Для контактов высоковольтных выключателей и других аппаратов, коммутирующих токи высокого напряжения, используют псевдосплавы на основе вольфрама, молибдена, карбидов вольфрама и молибдена с серебром или медью в широком диапазоне составов. Учитывая процессы, протекающие при коммутации электрического тока в аппаратах высокого напряжения особенно на дугогасительных контактах, применяют электроконтактные материалы каркасного строения с высоким содержанием тугоплавкой составляющей [3].

Снижают отрицательное влияние воздействия разрушающих факторов физико-химические свойства контактного материала:

- умеренные температуры плавления и кипения, высокие теплоты плавления и испарения, теплоемкость, теплопроводность;
- низкая упругость паров, высокое поверхностное натяжение расплава;
- высокие электропроводность, работа выхода электрона, потенциал ионизации;

– высокая коррозионная стойкость, высокая летучесть продуктов коррозии и их электропроводность, оптимальные прочность поверхностных слоев и сила их связи с основой.

К основным эксплуатационным свойствам электрического контакта можно отнести:

- высокую электроэрозионную стойкость под воздействием дуги;
- низкое и стабильное переходное сопротивление при работе в коррозионно-активной атмосфере.

2 Методики получения и исследования керамики на основе оксидов цинка и олова

2.1 Методика получения керамики из оксидов цинка и олова

Образцы получали методом порошковой металлургии по стандартной технологии: смешивание порошков, прессование в пресс-форме на гидравлическом прессе при удельном давлении $P = 200\text{МПа}$, спекание на воздухе в муфельной печи *WiseTherm* в течение 2 часов при температурах $860\text{ }^\circ\text{C}$ и $1200\text{ }^\circ\text{C}$.

2.2 Плотность и пористость спеченных керамик

Плотность определяли материала на электронных весах фирмы *MettlerToledoXP205*, укомплектованных приспособлением для гидростатического взвешивания. Измерение проводилось три раза на каждом образце.

Теоретическая плотность образцов определялась по формуле (г/см^3):

$$\rho_{\text{теор}} = \frac{m_1 + m_2 + m_3 + m_4}{\frac{m_1}{\rho_1} + \frac{m_2}{\rho_2} + \frac{m_3}{\rho_3} + \frac{m_4}{\rho_4}} \quad (1)$$

где, m_1, m_2, m_3, m_4 – массы исходных материалов; $\rho_1, \rho_2, \rho_3, \rho_4$ – плотности исходных материалов.

Пористость образцов определялась по формуле, (%):

$$П = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_{\text{теор}}}\right) \cdot 100\% \quad (2)$$

где ρ – плотность образцов, полученная методом гидростатического взвешивания; $\rho_{\text{теор}}$ – теоретическая плотность, рассчитанная по формуле (1).

2.3 Методика электронно-микроскопического исследования микро-структуры и состава

ПЭМ. Исследование микроструктуры и элементного состава образцов проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с помощью *JSM-7001F* с системой микроанализаторов *Oxford Instruments* и *JEM-2100*.

Для исследования порошков методами ПЭМ порошок диспергировали в среде C_2H_5OH в ультразвуковой ванне, после чего наносили каплю порошка на держатель образца – сеточку. Методами ПЭМ определяли формы, размера порошков, типа кристаллической решетки и фазовый состав – методом нанодифракции.

СЭМ. Методами СЭМ исследовали исходную шихту, микроструктуру и элементный состав фаз спеченных образцов. Для этого смесь, состоящую из оксида цинка и оксида олова в соотношении 1:1, наносили на углеродный скотч. На спеченных образцах делали шлифы путем механической обработки на шлифовальной бумаге трех типоразмеров абразивного зерна (табл. 2) [25].

Таблица 2 – Применение шлифовальной бумаги для механической обработки

| № | Маркировка согласно ГОСТ 3647-80/ISO-6344 | Размеры зерна, мкм | Спекание при 860 °С, механическое смешивание | Спекание при 860 °С, механическое смешивание с механоактивацией | Спекание при 1200 °С, механическое смешивание | Спекание при 1200 °С, механическое смешивание с механоактивацией |
|---|---|--------------------|--|---|---|--|
| 1 | 5-Н, M63/P240 | 50–63 | - | - | - | + |
| 2 | M40, Н-3/P400 | 28–40 | - | - | + | + |
| 3 | M28, Н-2/P600 | 20..28 | - | + | + | + |
| 4 | M14/P1200 | 10..14 | + | + | + | + |

Контроль качества поверхности шлифов осуществляли на оптическом микроскопе *NIKON ECLIPSE LV100*. Полученные шлифы крепили с помощью двухстороннего углеродного скотча на столик образцов.

2.4 Методика рентгенофазового анализа

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на приборе *BRUKERD8 ADVANCE* на порошковой смеси и образцах после спекания. Спеченные образцы утоняли на нескольких видах мелкозернистой шлифовальной бумаги до высоты 1 мм (табл. 2).

Смесь, состоящую из оксида цинка и оксида олова в соотношении 1 : 1, помещали в кювету, подпрессовывали и помещали в держатель образца на гониометре. Исследование образцов проводили при комнатной температуре в интервале углов θ от 20 до 140° с шагом 0,007.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведена отработка режимов смешивания исходных порошков и спекания образцов керамики на основе оксидов цинка и олова. Выбран оптимальный режим в соответствии с результатами исследования физических свойств, микроструктуры, элементного и фазового состава компактов.

Получены образцы оксидной керамики состава 50 вес. % ZnO – 50 вес. % SnO₂ при температурах 860 °C и 1200 °C. Образцы оксидной керамики изготавливали по технологии порошковой металлургии. Отжиг исходных порошков проводили на воздухе в течение 2-х часов при $T=250$ °C. Механическое смешивание и смешивание с механоактивацией исходных компонентов осуществляли в вибромельнице, прессование образцов – в жесткой матрице при давлении $P=200$ МПа, спекание проводили на воздухе при температурах 860 и 1200 °C в течение 2-х часов.

На спеченных образцах керамики измерена плотность и пористость. Методами электронной микроскопии исследованы микроструктура образцов и фазовый состав.

Максимальное значение плотности и минимальное значение пористости наблюдается у образца, спеченного при 1200 °C, шихта которого получена путем механического смешивания с механоактивацией. Это связано с тем, что шихта образца, имеющего максимальную плотность, подвергалась механоактивации во время механического смешивания, т.е. в шихте созданы активные состояния, позволяющие образовывать химические соединения при меньших температурах спекания. Определены фазы, формирующие микроструктуру компактов – ZnO, SnO₂, Zn₂SnO₄.

Результаты исследований методами дифрактометрии показали наличие в спеченных образцах Zn₂SnO₄, из чего следует сделать вывод, что в выбранном температурном интервале режимов проходит твердофазная реакция с образованием Zn₂SnO₄. Формирование данной фазы подтверждено элементным анализом фаз, выполненном методами СЭМ.

Исследование микроструктуры и элементного состава фаз показало, что в образцах, шихта которых получена разными методами, наблюдаются различия как в размерах зерен, так и в количественном соотношении фаз. У образцов, шихта которых получена механическим смешиванием с механоактивацией, спеченных при температурах 860 и 1200 °С, наблюдаются меньшие размеры зерен, чем у образцов, шихта которых получена механическим смешиванием.

Выводы:

- 1 Проведен анализ литературы по технологии изготовления, составам и свойствам оксидной керамики.
- 2 Изготовлены образцы оксидной керамики на основе ZnO и SnO₂. При смешивании порошки подвергнуты механоактивации.
- 3 Изучены физические свойства прессовок и спеченных образцов.
- 4 Исследована микроструктура и определены фазы, входящие в состав образцов керамики. У всех образцов наблюдается образование фазы Zn₂SnO₄. Оптимальной микроструктурой и свойствами обладает компакт, шихта которого получена путем механического смешивания с механоактивацией, спеченного при 1200 °С.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Влияние содержания и дисперсности оксидов на эрозионную стойкость и стойкость против сваривания контактов из композиционных материалов на основе серебра: /М. П. Афонин, М. Н. Овчинникова. г. Истра: НПО “Благовест”. 2010, 3 с.
- 2 Шатт В. Порошковая металлургия. Спеченные и композиционные материалы / В. Шатт. – М: 1983. – 520 с.
- 3 Денисова Л.Т., Белоусова Н.В., Денисов В.М., Иванов В.В. Применение серебра: обзор // Журн. Сибирского федерального университета. Химия. 2009. Т.2. №3. – С. 250-277.
- 4 Браунович М. Электрические контакты: учебно – справочное руководство / М. Браунович, Н. К. Мышкин, В. В. Кончиц. – Долгопрудный: Интеллект, 2008. – 558 с.
- 5 Франкевич И.Н. Порошковая металлургия в СССР: История. Современное состояние. Перспективы. / И.Н. Францевич, В.И. Трефилов – М.: Наука, 1986. – 296 с.
- 6 Григорьев А.А. Анализ физических процессов износа электрических контактов коммутационных низковольтных аппаратов / А. А. Григорьев, М. А. Ваткина. – Чебоксары: Чувашский государственный педагогический университет им. И. Я. Яковлева, 2014. – С.1 – 6
- 7 Синтез порошков Zn_2SnO_4 термообработкой соосажденных соединений/ А.В. Сидорак, А.А. Шубин, В.В. Иванов, Н.С. Николаева. – Журн. Сибирского федерального университета. Химия. 2011. Т. 4. №3. 285–292 с
- 8 Наноразмерный оксид цинка для электротехнических материалов на основе серебра/ Г. М. Зеер, Н. С. Николаева, М. Ю. Кучинский, О. Н. Ледяева. – Мат-лы 5-й конференции «Наноматериалы и нанотехнологии в аэрокосмической отрасли» 3.10-5.10.2010. Красноярск, СибГАУ им. Решетнева– С. 579 – 580 с.

9 Влияние содержания и дисперсности оксидов на эрозионную стойкость и стойкость против сваривания контактов из композиционных материалов на основе серебра: /М. П. Афонин, М. Н. Овчинникова – НПО “Благовест”, г. Истра, Московская обл., Россия. 2010, – 3 с.

10 Либенсон Г.А., Производство порошковых изделий. – М.: Metallurgia, 1990. 240 с.

11 Зеер Г.М., Зеленкова Е.Г., Сидорак А.В., Ледяева О.Н., Кучинский М.Ю. Микроструктура и свойства медного электроконтактного материала с добавками нанодисперсного диоксида титана // ЖТФ. 2013. Т. 83. Выпуск 5. С. 88 – 92.

12 Зеер Г.М. Исследование микроструктуры и свойств электроконтактного материала серебро – нанопорошок оксида цинка // ФММ. 2012. Т. 113. №9, С. 951-955.

13 Гордеев Ю.И., Зеер Г.М., Зеленкова Е.Г., Абкарян А.К., Суровцев А.В., Плотников С.Г. Перспективы использования наночастиц в контактных материалах городского электротранспорта // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2010. № 4. С. 47–51.

14 Laudise R. A., Ballman A.A. Hydrothermal synthesis of Zinc oxide and Zinc sulfide // Journal of Physical Chemistry. 1960. V.64. P. 688-691.

15 Castellano M., Matijević E. Uniform Colloidal zinc compounds of various morphologies // Chemistry of Materials. 1989. V 1. №.1. P. 78 – 82.

16 Andrés Vergés M., Mifsud A., Serna C.J. Formation of rod-like zinc oxide microcrystals in homogeneous solutions // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. 1990. V .86. №6. P. 959 – 963.

17 Синтез высокодисперсных форм оксида цинка: химическое осаждение и термолиз/ Н.С. Николаева, В.В. Иванов, А.А. Шубин // Журн. Сибирского федерального университета. Химия. 2010. Т.2. №3. С. 153-173.

18 Powder diffraction file (*PDF* 4+, 2015). Inorganic Phases. International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, USA.

- 19 А.П. Бибичев, Бабушкина, А.М. Братковский и др. Физические величины: Справочник /А.П. Бибичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др. – Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. –М.; Энергоатомиздат, 1991. – С.103.
- 20 В.В. Иванов, А.А. Шубин, Л.А. Иртыго. Синтез порошков CdO разложением термически нестабильных солей для материалов разрывных электроконтактов // Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии. 2009. Т.2. №4. С. 409 – 417.
- 21 Bernardi M.I.B., Feitosa C.A.C., Paskocimas C.A., Longo E., Paiva-Santos C.O. Development of metal oxide nanoparticles by soft chemical method // Ceramics International. 2009. V. 35. P. 463 – 466.
- 22 Wang J., Yang M., Li Y., Chen L., Zhang Y., Ding B., Synthesis of Fe-doped nanosized SnO₂ powders by chemical coprecipitation method // J. Of Non - Crystalline Solids. 2005. V 351. P. 228 – 232.
- 23 Taib, H., Sorrell, C.C. Preparation of tin oxide // J. of the Australian Ceramic Society. 2007. V. 43(1). С. 56 – 61.
- 24 А.В. Сидорак, А.А. Шубин, В.В. Иванов, Н.С. Николаева. Синтез порошков Zn₂SnO₄ термообработкой соосажденных соединений // Журн. Сибирского федерального университета. Химия. 2011. Т.3. №4. С. 285 – 293.
- 25 ГОСТ 3647-80. Материалы шлифовальные. Классификация. Зернистость и зерновой состав. Методы контроля. – Введ. 01.01.1982. – Москва: ИПК Издательство стандартов. 1997. – 4 – 6 с.
- 26 Зеер Г.М., Фоменко О.Ю., Ледяева О.Н. Применение сканирующей электронной микроскопии в решении актуальных проблем материаловедения // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2009. Т. 2. № 4. 287 – 293 с.
- 27 Жарков С.М. Методы современной электронной микроскопии в исследовании материалов // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. 2009. Т. 2. № 4. 294 – 306 с.

28 Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Выпуск 5. Двойные системы. Часть 1. Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова. – Л.: Наука, 1985. –284 с.

29 Анциферов В.Н., Пещеренко С.Н., Ярмонов А.Н. Неравновесная растворимость при механическом легировании // Физика и химия обработки материалов. 2000. № 12. С. 13 – 18.

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Политехнический институт

Кафедра материаловедения и технологий обработки материалов

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой



Темных В.И.

(подпись)

« ___ » _____ 2019 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

Направление 22.03.01 Материаловедение и технологии обработки мате-
риалов

Получение оксидной керамики и изучение ее микроструктуры и свойств

Научный руководитель


подпись, дата

Зеер Г.М.

Выпускник


подпись, дата

Скоробогатова Л.А.

Нормоконтроль


подпись, дата

Свечникова Л.А.

Красноярск, 2019