

ESTUDIO DE LA OBTENCIÓN DE POLVOS DE UNA ALEACIÓN Ag – ZnO MEDIANTE ALEADO MECÁNICO Y MOLIENDA REACTIVA, PARA USO EN CONTACTORES ELÉCTRICOS

D. Guzmán⁽¹⁾, L. Navea⁽¹⁾, L. Troncoso⁽²⁾, C. Aguilar⁽³⁾, S. Ordoñez⁽⁴⁾, D Serafini⁽⁵⁾
y P. Tapia⁽²⁾.

- (1) Departamento de Metalurgia, Facultad de ingeniería, Universidad de Atacama y Centro Regional de Investigación y Desarrollo Sustentable de Atacama (CRIDESAT), CHILE.
- (2) Departamento de Metalurgia, Facultad de ingeniería, Universidad de Atacama, CHILE.
- (3) Instituto de Materiales y Procesos Termomecánicos, Facultad de Ciencias de la Ingeniería, Universidad Austral de Chile, CHILE.
- (4) Departamento de Metalurgia, Facultad de ingeniería, Universidad de Santiago de Chile, CHILE.
- (5) Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Santiago de Chile, and Center for Interdisciplinary Research in Materials, CIMAT, CHILE.

E-mail (L. Navea): lilian.navea@uda.cl

RESUMEN

Este trabajo tuvo como objetivo estudiar la obtención de polvos de una aleación Ag – ZnO, mediante un proceso combinado de aleado mecánico y molienda reactiva. El procedimiento experimental se dividió en dos etapas. En la primera de ellas, granallas de Ag y Zn fueron aleadas mecánicamente bajo atmósfera de Ar, utilizando un molino SPEX 8000D. En la segunda etapa, los polvos obtenidos mediante aleado mecánico fueron sometidos a molienda reactiva, bajo atmósfera de aire y utilizando etanol como agente de control. La caracterización microestructural de los polvos fue realizada mediante difracción de rayos X y microscopía óptica. En base a los resultados obtenidos, se concluye que mediante la combinación de aleado mecánico y molienda reactiva, es posible obtener polvos con una fina y homogénea distribución de precipitados de ZnO en una matriz de Ag.

Tópico 5: Materiales compuestos.

Palabras clave: aleado mecánico, molienda reactiva, materiales para contacto eléctrico.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales utilizados en la fabricación de contactos eléctricos, como requisitos deben presentar una alta resistencia a la soldabilidad y erosión eléctrica sumado a una buena conductividad tanto eléctrica como térmica. Estas propiedades a menudo se logran combinando un metal (alta conductividad eléctrica y térmica) con un material cerámico o metálico de alto punto de fusión (alta resistencia a la soldabilidad y erosión eléctrica) [1]. Generalmente, el material metálico empleado es la Ag debido a su inmejorable conductividad tanto térmica como eléctrica y a su bajo grado de reactividad con el oxígeno. En este sentido, la aleación comercial más popular para la fabricación de contactos eléctricos para uso en amperajes medios a bajos (< 30 A) es la Ag 5 - 15 % en masa CdO [2], la cual se fabrica generalmente por una secuencia de procesos que involucran: fusión-solidificación, laminación y oxidación interna [3].

Debido a que la solubilidad del Cd en Ag a temperatura ambiente se encuentra cercana al 40 % en masa [4], luego de la solidificación se obtiene una solución sólida monofásica, la cual se somete a reiteradas laminaciones en frío, con el objetivo de aumentar el grado de deformación, y por ende el número sitios disponible para la nucleación del CdO, de manera de obtener una distribución homogénea y de menor tamaño de estos precipitados durante la etapa de oxidación interna, la cual generalmente se lleva a cabo a temperaturas entre los 700 y 750 °C, por un tiempo de varias horas a presión atmosférica [3].

Una ruta alternativa para la fabricación de aleaciones Ag óxido, es la ruta pulvimetalúrgica [5], en ella los polvos de óxido y Ag son mezclados, compactados y sinterizados. Generalmente la distribución de las partículas de óxido en la matriz metálica alcanzada por éste método, presenta una mayor heterogeneidad y tamaño que la lograda por el proceso de oxidación interna, ya que ésta dependerá del tamaño y morfología de los polvos iniciales de Ag y CdO [2].

El Cd hoy en día se encuentra en las listas de materiales de alta toxicidad a los que se aplican procedimientos de control rigurosos, debido a su persistencia y bioacumulación en la cadena alimenticia y a sus nocivos efectos sobre la salud [7-8]. Sólo en EE.UU., el Cd está regulado como sustancia peligrosa, contaminante peligroso del aire, residuo peligroso, sustancia química tóxica y uno de los principales contaminantes. Las restricciones de la Unión Europea en la utilización de determinadas sustancias peligrosas (ROHS 2002/95/EC y WEEE 2002/96/EC), además de otras restricciones a nivel mundial, conducirán sin lugar a dudas en un futuro próximo a un completo abandono del uso del Cd.

Debido a lo planteado anteriormente, en el último tiempo se han realizado numerosos esfuerzos en pos de encontrar un sustituto para el Cd en los materiales usados como contactos eléctricos. En este sentido se han probado aleaciones base Ag-SnO₂ [9], Ag-ZnO [10], Ag-Fe₂O₃ [11], Ag-Ce [12], Ag-Y [13], Ag-Ni [14] entre otras, sin poder alcanzar el mismo desempeño a igual costo que presentan las aleaciones base Ag-Cd.

Entre las aleaciones investigadas se ha encontrado que la Ag-ZnO, presenta una buena respuesta a la erosión por arco eléctrico y una alta conductividad eléctrica (< 0,5 mΩ) [11], sin embargo su fabricación por métodos convencionales de fusión-solidificación, laminación y oxidación interna, resulta muy compleja debido a que en aleaciones que exceden el 3 % en masa de Zn, se forma una capa de ZnO en la superficie, la cual evita que el proceso de oxidación interna continúe [15].

Considerando que las propiedades tanto mecánicas como eléctricas de las aleaciones para uso en contactos eléctricos, dependen notoriamente del alto grado de dispersión de la fase oxidada en la matriz metálica [10], el problema descrito anteriormente presenta hoy en día un gran desafío para la ciencia de los materiales.

El proceso de aleado mecánico (AM), desarrollado por Benjamín et al. [16-17] a principios de la década del 70, ha sido ampliamente utilizado para la producción de aleaciones y compuestos de equilibrio estable [18-19], y materiales en estado metaestable como soluciones sobre saturadas [20] y aleaciones amorfas [21]. Por otro lado, el proceso de molienda reactiva ha sido utilizado exitosamente en la obtención de aleaciones endurecidas por precipitación [22 -23], debido a la fina y homogénea distribución de precipitados que es posible obtener por éste método.

Considerando lo descrito anteriormente, el presente trabajo tuvo como objetivo estudiar la posibilidad de obtener polvos de una aleación Ag-ZnO, con una fina y homogénea distribución de precipitados de ZnO, mediante la combinación de aleado mecánico y molienda reactiva.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Materiales: esta investigación se realizó con granallas de Ag (99,9% de pureza, Sigma Aldrich) y granallad de Zn (99,9 % pureza, Merk). Además se utilizó Ar (99,998 % pureza, trazas de O₂, N₂ y H₂O) para realizar las pruebas de aleado mecánico y etanol 95° como agente de control en el proceso de molienda reactiva.

Aleado mecánico: con el objetivo de determinar el tiempo mínimo de aleado mecánico necesario para obtener una solución sólida Ag - 12 % masa Zn, se realizaron 4 moliendas, con tiempos de 2, 4, 8 y 16 h, las que se llevaron a cabo en un molino SPEX 8000D, bajo atmósfera inerte de Ar, utilizando 3,61 g de Ag y 0,49 g de Zn y una razón en masa bolas : material de 20:1.

Molienda reactiva: con el fin de establecer la posibilidad de obtener polvos con una fina y homogénea distribución de precipitados de ZnO en una matriz de Ag, la muestra con menor tiempo de aleado mecánico en la cual se obtuvo la solución sólida Ag - 12 % masa Zn (etapa "aleado mecánico"), fue sometida a molienda reactiva bajo aire durante 20 h, en un molino SPEX 8000D, utilizando etanol como agente de control y una razón en masa bolas : material de 20:1.

Caracterización: La caracterización microestructural de los polvos fue realizada mediante difracción de rayos-X (Shimadzu XRD 6000, $K\alpha$ de Cu) y microscopía óptica (Olympus BX41M). No se utilizó reactivo de ataque para observar las muestras metalográficas. El parámetro reticular del Ag fue obtenido mediante el método de Cohen [24], mientras que su tamaño medio de cristalita se calculó utilizando el método de Scherrer [24], considerando la difracción del plano (220).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 presenta la secuencia de difracciones de rayos X obtenidos a partir de las muestras sometidas a diferentes tiempos de molienda. Los difractogramas presentados están normalizados con respecto a la intensidad máxima, de modo de observar con más detalle la evolución de las fases durante el proceso de aleado mecánico. Se aprecia que los picos de difracción de Zn desaparecen completamente luego de las 4 h de molienda. En cuanto a los picos de difracción de Ag, se observa un paulatino corrimiento hacia ángulos mayores, lo que implica una disminución de su parámetro reticular.

La figura 2 presenta la variación del parámetro reticular de la Ag con respecto al tiempo de aleado mecánico. Se observa que el parámetro reticular disminuye drásticamente producto de las cuatro primeras horas de molienda, pasando de 0,4084 a 0,4060 nm. A medida que el tiempo de molienda avanza, se aprecia una disminución de la velocidad de reducción del parámetro reticular, alcanzándose un valor final de 0,4058 nm para la muestra con 8 h de molienda.

En base a los resultados obtenidos y considerando que la incorporación continua de átomos de impurezas en el proceso de aleado mecánico [26], provocaría una variación paulatina y constante del parámetro reticular de la Ag, se puede establecer que la disminución del parámetro reticular de la Ag, se relaciona principalmente a la formación de una solución sólida Ag-Zn (SS Ag-Zn).

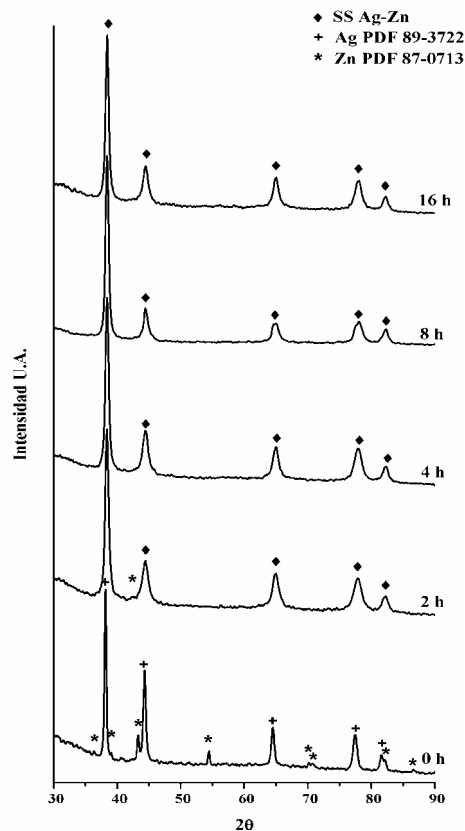


Figura 1.- Difractogramas de rayos X de muestras sometidas a diferentes tiempos de molienda.

En relación a la velocidad de refinamiento microestructural, se puede observar en la figura 3, que el tamaño de cristalita promedio de la Ag y posteriormente de la SS Ag-Zn, disminuye fuertemente durante las dos primeras horas de molienda, pasando de 20 a 9 nm. A medida que el tiempo de aleado mecánico aumenta, la velocidad de refinamiento microestructural disminuye, alcanzándose un tamaño promedio de cristalita de 7 nm para la muestra sometida a 16 h de molienda. Este tamaño de cristalita se encuentra subdimensionado, debido a que el método de Sherrer, asocia únicamente la disminución del tamaño de cristalita al ensanchamiento los picos de difracción, despreciando los efectos de las microdeformaciones y fallas de apilamiento. La obtención de un tamaño mínimo de cristalita, bajo el cual el refinamiento microestructural se detiene, es un hecho conocido en literatura [25-27]. Lo anterior sucede, cuando se establece un equilibrio entre los procesos de deformación plástica y recuperación del material [28, 29].

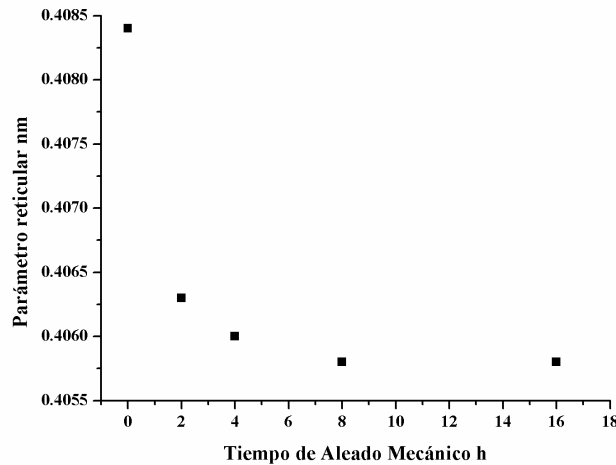


Figura 2.- Evolución del parámetro reticular de la Ag con respecto al tiempo de aleado mecánico.

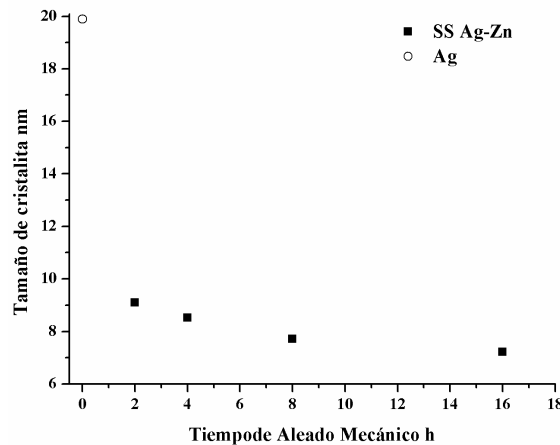


Figura 3.- Efecto del tiempo de aleado mecánico sobre el tamaño promedio de cristalita de la SS Ag-Zn.

La figura 4 (a) presenta una micrografía óptica de una muestra sometida a 2 h de molienda. Se aprecia una zona laminar formada por Ag (zona clara) y Zn (zona oscura), característica de las primeras etapas del aleado mecánico de materiales dúctiles [25]. Esta observación corrobora los resultados obtenidos por difracción de rayos X (figura 1). A medida que el tiempo de molienda aumenta, las zonas bifásicas desaparecen (figura 4 (b)), siendo evidencia de la verificación del proceso de aleación mecánica, lo cual se ratifica mediante los resultados de difracción de rayos X. En base a lo discutido, se puede concluir que el tiempo mínimo de aleado mecánico necesario para obtener una solución sólida nominal Ag-12 % masa Zn, es de 8 h.

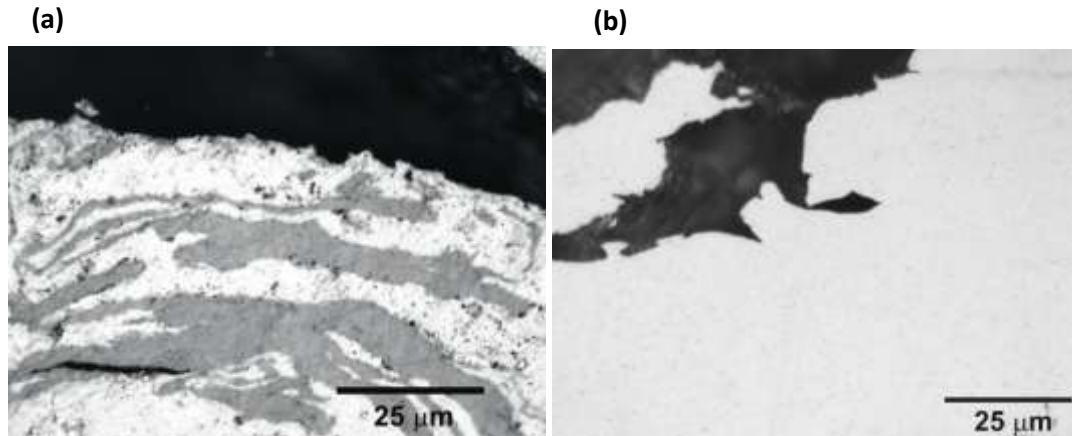


Figura 4.- Micrografías ópticas de muestra obtenida con (a) 2 h y (b) 8 h de aleado mecánico.

En la segunda etapa de este trabajo, se procedió a someter la muestra obtenida con 8 h de aleado mecánico (SS Ag-Zn) a un proceso de molienda reactiva durante 20 h. La figura 5 (a) presenta el difractograma obtenida de ésta muestra. Se observa la presencia de ZnO y Ag, lo cual es una evidencia que se produjo una reacción in situ del Zn presente en la solución sólida con el O aportado por el aire y/o el agente de control. Lo anterior se sustenta en el análisis del parámetro reticular, el cual aumento producto del proceso de molienda reactiva, a un valor (0,4085 nm) similar al que presentaba la Ag pura empleada en este trabajo (0,4084 nm).

En la figura 5 (a) se aprecia una micrografía de la muestra sometida a molienda reactiva, en ella se observa que los polvos están formados por una matriz de Ag y pequeños precipitados de ZnO. La distribución de precipitados de ZnO obtenida por mediante aleado mecánico/molienda reactiva, es más fina y homogénea que la distribución de precipitados de CdO obtenida mediante fusión-solidificación, laminación y oxidación interna (figura 5 (b)). La homogeneidad de esta distribución se puede comprender considerando dos efectos: a) el alto grado de defectos originados durante los procesos de aleado mecánico/molienda reactiva (figura 2), lo cual incrementa los sitios disponibles para la nucleación del ZnO y b) el alto grado de homogeneización inherente al proceso de molienda. Por otro lado, el pequeño tamaño de los precipitados de ZnO, se explica considerando la baja temperatura global (temperatura ambiente) a la cual se realiza la molienda reactiva, la que dificulta los procesos difusivos, generando de esta forma, una barrera efectiva para el crecimiento del ZnO.

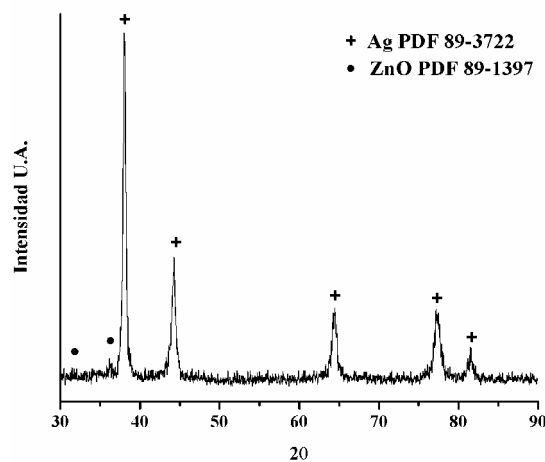


Figura 5.- (a) Difractograma de rayos X de muestra sometida a molienda reactiva.

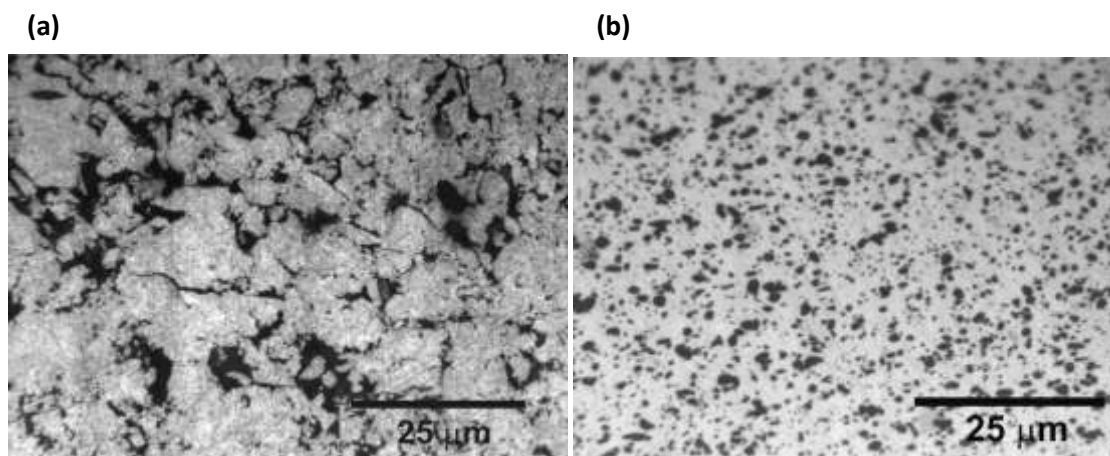


Figura 6.-Micrografía ópticas de (a) polvos Ag-ZnO obtenidos mediante aleado mecánico más molienda reactiva (b) contactor comercial Ag-Cd.

5. CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos en este trabajo, se puede concluir:

- Al someter a molienda granallas de Ag y Zn bajo atmósfera inerte de Ar, se verifica la formación de una solución sólida luego de 8 h de molienda.
- El ingreso de átomos de Zn (radio atómico 0,138 nm) a la estructura cristalina de la Ag (radio atómico 0,144 nm), provoca una contracción de su celda unitaria. Se determinó que cuando ingresa alrededor de 12% masa de Zn, se produce una reducción del parámetro reticular de la Ag de 0,4084 a 0,4058 nm.
- Mediante la combinación de los procesos de aleado mecánico y molienda reactiva, se obtuvieron polvos de una aleación Ag-ZnO, con una fina y homogénea distribución de precipitados de ZnO, imposible de obtener mediante fusión y oxidación interna.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Dirección de Investigación y Postgrado de la Universidad de Atacama, quien financió el proyecto DIUDA 221176, de cuya ejecución se obtuvieron los resultados presentados en este trabajo.

6. REFERENCIAS

1. F. R. Hensel, "Electric contact material"; USA patent 2,145,690, 1939.
2. ASM handbook, "Powder metal technologies and applications Vol.7"; 1998, ASM International.
3. S. Kabayama, E. Kamijyo, "Electric contact material and method of making the same"; USA patent 3,607,244, 1967.
4. T. B. Massalski, "Binary alloy phase diagrams Vol 1"; 1992, ASM International.
5. C. Richard, "Powder metallurgy silver-tin oxide electrical contact material"; USA patent 5,258,052, 1993.
6. R. Goyer, J. Liu, M. Woolkes, "Cadmium and cancer of prostate and testis"; *Biometals*, Vol. 17 (2004), p. 555-558.
7. A. Sahnoun, L. Case, S. Jackson, G. Schwartz, "Cadmium and prostate cancer: a critical epidemiologic analysis"; *Cancer Invest.*, Vol. 23 (2005), p. 256-263.
8. M. Nishijo, Y. Morikawa, H. Nakagawa, "Causes of death and renal tubular dysfunction in residents exposed to cadmium in the environment"; *Occup. Environ. Med.*, Vol. 63 (2006), p. 545-550.
9. F. Meng, J. Lu, Y. Zhu, N. Lu, Z. Chen, Q. Huang, "Failure characteristics of Ag-SnO₂ contact material in AC level"; *Rare Met.*, Vol. 27 (2008), p. 18-21.
10. P. B. Joshi, N. S. S. Murti, V. L. Gadgeel, V. K. Kaushik, P. Ramakrishana, "Preparation and characterization of Ag-ZnO powders for applications in electrical contact materials"; *J. Mater. Sci. Lett.*, Vol. 14 (1995), p. 1099-1101.

11. K. Wojtasik, W. Missol, "PM helps develop cadmium-free electrical contacts"; Metal Powder Report, Vol. 59 (2004), p. 34-39.
12. F. Meng, J. Lu, N. Lu, Z. Chen, Q. Chen, "Study on the failure mechanism of Ag-Ce contacts in DC level"; J. Zhejiang Univ. Sci. A, Vol. 8 (2007), p. 449-452.
13. C. Wu, D. Yi, J. Chen, J. Li, H. Liu, B. Wang, X. Fang, "Internal oxidation thermodynamics and microstructures of Ag-Y alloy"; Trans. Nonferrous Met. Soc. China, Vol. 17 (2007), p. 262-266.
14. K. Tsuji, H. Inada, K. Kojima, M. Satoh, K. Higashi, K. Miyamoto, S. Tanimura, "Manufacturing process and material characteristics of Ag-Ni contacts consisting of nickel-compounded particles"; J. Mater. Sci., Vol. 27 (1992), p. 1179-1183.
15. M. Satoh, M. Hijikata, H. Maeda, I. Morimoto, "Electrical contact material of silver base alloy"; USA patent 4,131,458, 1978.
16. J. Benjamin, "Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying"; Metall. Trans., Vol. 1 (1970), p. 2943-2951.
17. J. Benjamin, T. Volin, "The mechanism of mechanical alloying"; Metall. Trans., Vol. 5: (1974), p. 1929-1934.
18. S. Ordoñez, P. Rojas, O. Busto, V. Martínez, D. Serafini, A. San Martín, "Crystalline Mg₂Ni obtained from Mg-Ni amorphous precursor produced by mechanical alloying"; J. Mat. Sci. Lett., Vol. 22 (2003), p. 717-720.
19. P. Rojas, S. Ordoñez, D. Serafini, A. Zúñiga, E. Lavernia, "Microstructural evolution during mechanical alloying of Mg and Ni"; J. Alloys Compd., Vol. 391 (2005), p. 267-276.
20. V. de P. Martínez, C. Aguilar, J. Marín, S. Ordoñez, F. Castro, "Mechanical alloying of Cu-Mo powder mixtures and thermodynamics study of solubility"; Mater. Lett., Vol. 61 (2007), p. 929-933.
21. D. Guzmán, S. Ordoñez, D. Serafini, P. Rojas, O. Bustos, "Effect of the milling energy on the production and thermal stability of amorphous Mg₅₀Ni₅₀"; J. Alloys Compd., Vol. 471 (2009), p. 435-441.
22. R. Palma, A. Sepúlveda, A. Zúñiga, E. Donoso, M.J. Dianez, J.M. Criado, "Caracterización microestructural de aleaciones base cobre obtenidas mediante molienda reactiva"; Rev. Metal. Madrid, Vol. 46 (2010), p. 197-205.
23. R. Espinoza, R. Palma, A. Sepúlveda, V. Fuenzalida, G. Solórzano, A. Craievich, D. Smith, T. Fujita, M. López, "Microstructural characterization of dispersion-strengthened Cu-Ti-Al alloys obtained by reaction milling"; Mat. Sci. Eng. A-Struct., Vol. 454-455 (2007), p. 183-193.
24. B. Cullity, "Elements of X ray diffraction"; 1978, Eds. Addison-Wesley Publishing Co.
25. C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling"; 2004, Marcel Dekker.
26. L. Lu, M.O. Lai, "Mechanical alloying"; 1998, Kluwer Academic Publishers.
27. P.R. Soni, "Mechanical alloying"; 2000, Cambridge International Science Publishing.
28. C. Suryanarayana; Prog. Mater. Sci., Vol. 46 (2001), p. 1-184.
29. R. Cahn, P. Haasen, "Physical Metallurgy"; 1996, Elsevier.