

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

Danny Guzmán^{1*}, Lilian Navea¹, Laura Troncoso², Claudio Aguilar³, Stella Ordoñez⁴, Daniel Serafini⁵, Patricia Tapia²

1: Dpto. de Metalurgia, Universidad de Atacama y Centro Regional de Investigación y Desarrollo Sustentable de Atacama, CRIDESAT. Copiapó, Chile.

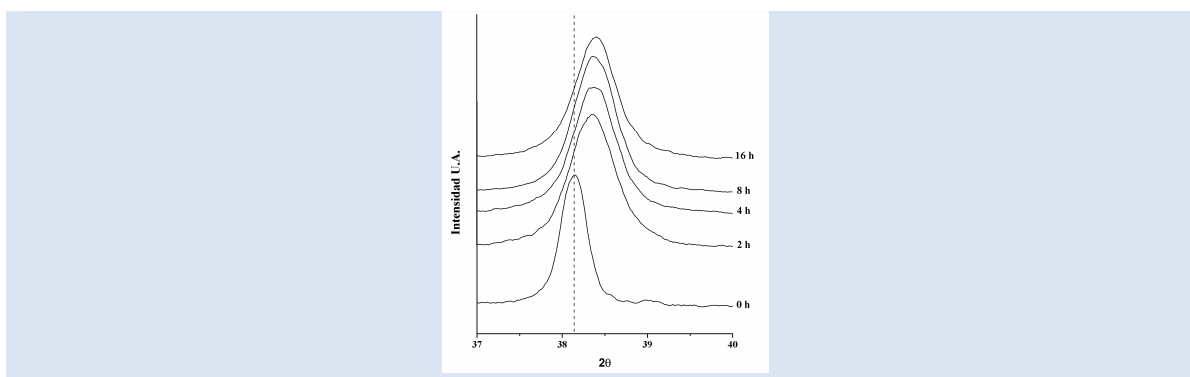
2: Dpto. de Metalurgia, Universidad de Atacama. Copiapó, Chile.

3: Dpto. de Ciencia de Materiales, Universidad Técnica Federico Santa María. Valparaíso, Chile.

4: Dpto. de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Santiago de Chile. Santiago, Chile.

5: Dpto. de Física, Universidad de Santiago de Chile y Center for Interdisciplinary Research in Materials, CIMAT. Santiago, Chile

* e-mail: danny.guzman@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.

Palabras Claves: Aleado Mecánico, Molienda Reactiva, Materiales para Contacto Eléctrico

STUDY OF POWDERS PRODUCTION OF AG-ZNO ALLOY BY MEANS OF MECHANICAL ALLOYING AND REACTION MILLING, FOR USE IN ELECTRICAL CONTACTS

ABSTRACT

The objective of this work was to study the production of powders of Ag-ZnO alloy by means of mechanical alloying and reaction milling. The experimental procedure was divided in two stages. During the first stage, Ag and Zn turnings were mechanically alloyed under Ar atmosphere using a SPEX 8000D mill. In the second stage, the powders obtained by mechanical alloying were milled under air using ethanol as process control agent. The powders microstructural characterization was carried out by X-ray diffraction and optical microscopy. Based on the results obtained it can be conclude that by means of combination of mechanical alloying and reaction milling processes it is possible to obtain a Ag-ZnO alloy with a fine and homogeneous distribution of ZnO precipitates.

Keywords: Mechanical Alloying, Reaction Milling, Electrical Contact Materials

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales utilizados en la fabricación de contactos eléctricos, como requisitos deben presentar una alta resistencia a la soldabilidad y erosión eléctrica sumada 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: fundición-solidificación, laminación en frío y oxidación interna [3]. Los lingotes de aleación monofásica Ag-Cd [4] son laminados en frío con el doble objetivo de alcanzar las dimensiones deseadas y aumentar los sitios disponibles para la nucleación del CdO durante el proceso de oxidación interna. Este último proceso, se lleva a cabo a temperaturas cercanas a los 750°C , bajo atmósfera de aire y por un tiempo de varias horas [3].

Una ruta alternativa para la fabricación de aleaciones Ag-óxido metálico, 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 óxido [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 [6-8]. 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 ($< 0,5$ m Ω) [11], sin embargo su fabricación por métodos convencionales de fundición-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 Benjamin 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 un proceso novedoso que involucra la combinación de aleado mecánico y molienda reactiva.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Materiales: esta investigación se realizó con granallas de Ag (99,9% de pureza, Sigma Aldrich) y Zn (99,9 % pureza, Merk). Además se utilizó Ar extra puro (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, se estudió el proceso de molienda reactiva de las aleaciones obtenidas mediante aleado mecánico, este proceso se realizó 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 α de Cu) y microscopía óptica (Olympus BX41M). No se utilizó reactivo de ataque para observar las muestras metalográficas. Los difractogramas fueron corregidos mediante el método propuesto por Rachinger [24]. El parámetro reticular del Ag fue obtenido mediante el procedimiento elaborado por 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(a) 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, tal como se aprecia en la figura 1(b) la cual presenta la evolución de la línea de difracción del plano (111) en función del tiempo de molienda.

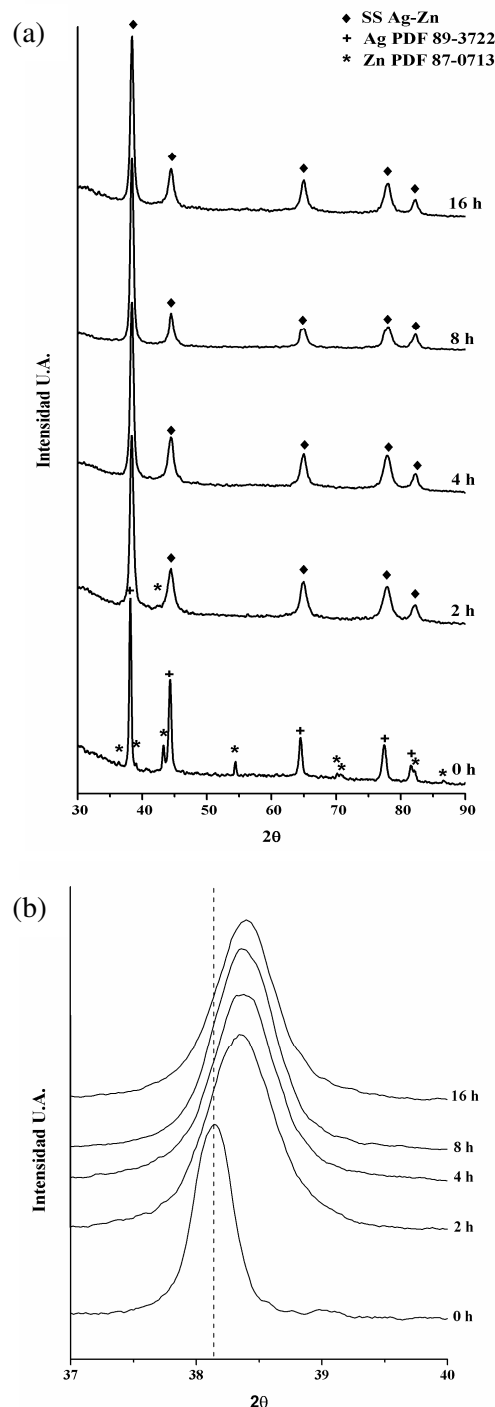


Figura 1. (a) Difractogramas de rayos X de muestras sometidas a diferentes tiempos de molienda (b) evolución de la línea de difracción del plano (111) de la Ag en función del tiempo de aleado mecánico.

La figura 2 presenta la variación del parámetro reticular de la Ag con respecto al tiempo de aleado mecánico. Las barras de error representan el error estándar cometido en el cálculo del parámetro reticular por el método de Cohen. Se observa que el parámetro disminuye drásticamente producto de las cuatro primeras horas de molienda, pasando de $0,4087 \pm 0,0002$ a $0,4062 \pm 0,0010$ nm, para luego mantenerse prácticamente constante.

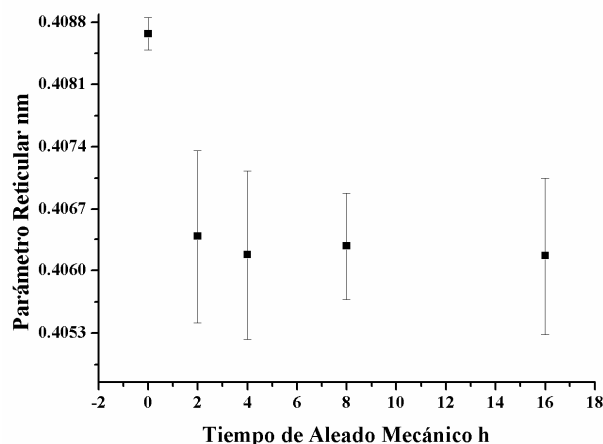


Figura 2. Evolución del parámetro reticular de la Ag con respecto al tiempo de aleado mecánico. Las barras de error representan el error estándar cometido en el cálculo del parámetro reticular.

En base a los resultados obtenidos y considerando que la incorporación continua de átomos de impurezas en el proceso de aleado mecánico, 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).

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 Scherrer, 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, 26]. Lo anterior sucede, cuando se establece un equilibrio entre los procesos de deformación plástica y recuperación del material [26].

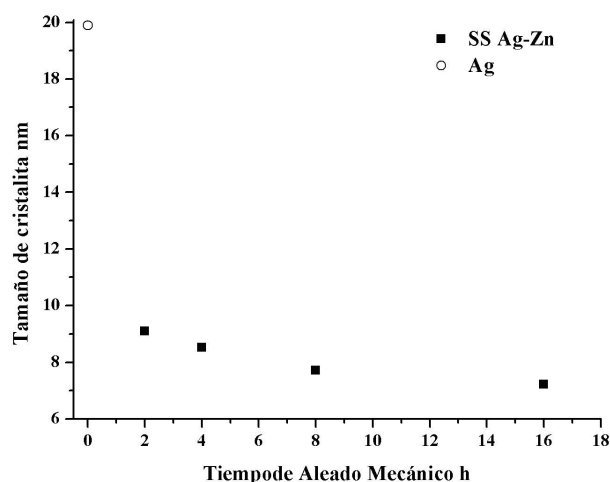


Figura 3. Efecto del tiempo de aleado mecánico sobre el tamaño promedio de cristalita de la SS Ag-Zn.

La figura 4(a) presenta una micrografía óptica de una muestra sometida a 2 h de molienda. Se aprecia una zona laminar formada por una fase rica en Ag (zona clara) y una fase rica en 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)). A medida que el tiempo de molienda aumenta, las zonas bifásicas desaparecen (figura 4(b) y 4(c)), 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, se encuentra entre las 2 y 4 h.

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 presenta el difractograma obtenido 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 [27] y/o el agente de control [28, 29]. No se han

realizado pruebas para determinar la magnitud de la contribución de la atmósfera de molienda y del agente de control al proceso de oxidación selectiva del Zn, ya que este objetivo escapa del alcance de este trabajo.

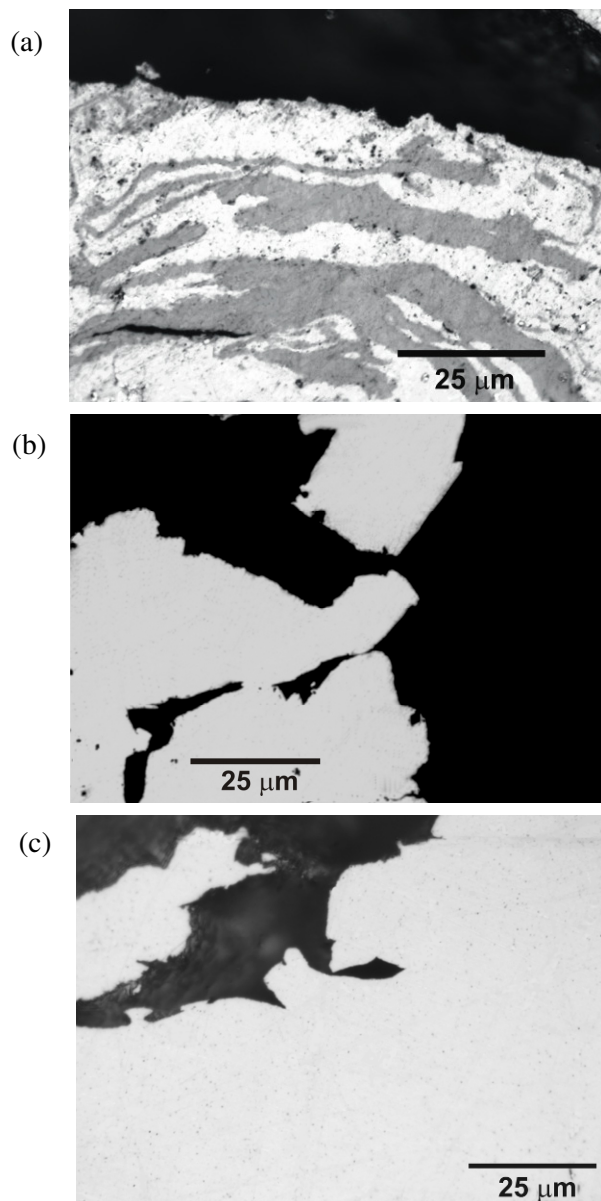


Figura 4. Micrografías ópticas de muestra obtenida con (a) 2, (b) 4 y (c) 8 h de aleado mecánico.

Debido a la pérdida Zn producto de su oxidación durante el proceso de molienda reactiva, el parámetro de la SS Ag-Zn aumentó a un valor ($0,4088 \pm 0,0001\text{nm}$) similar al que presentaba la Ag pura empleada en este trabajo ($0,4087 \pm 0,0002\text{nm}$).

En la figura 6(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 (las zonas negras que se aprecian corresponden a los espacios vacíos entre los polvos). Con el objetivo de comparar los resultados obtenidos, se presentan micrografías de una aleación comercial Ag-CdO producida mediante fundición-solidificación/oxidación interna (figura 6(b)) y de una aleación Ag-ZnO producida mediante un proceso combinado de aleado mecánico/oxidación interna. Observando la figura 6 (b), se corrobora la aparición de una capa superficial de ZnO durante el proceso de oxidación interna de aleaciones Ag-Zn [30].

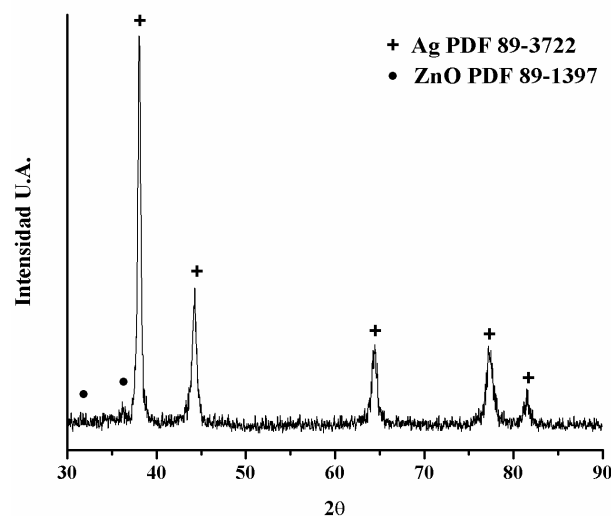


Figura 5. Difractograma de rayos X de muestra sometida a molienda reactiva.

En base a los resultados obtenidos, se puede concluir que la distribución de precipitados de ZnO obtenida mediante aleado mecánico/molienda reactiva, es más fina y homogénea que la distribución de precipitados de CdO obtenida mediante fundición/oxidación interna (figura 6(b)) y la distribución de precipitados ZnO obtenida mediante aleado mecánico/oxidación interna [30] (figura 6 (c)). 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 3), 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.

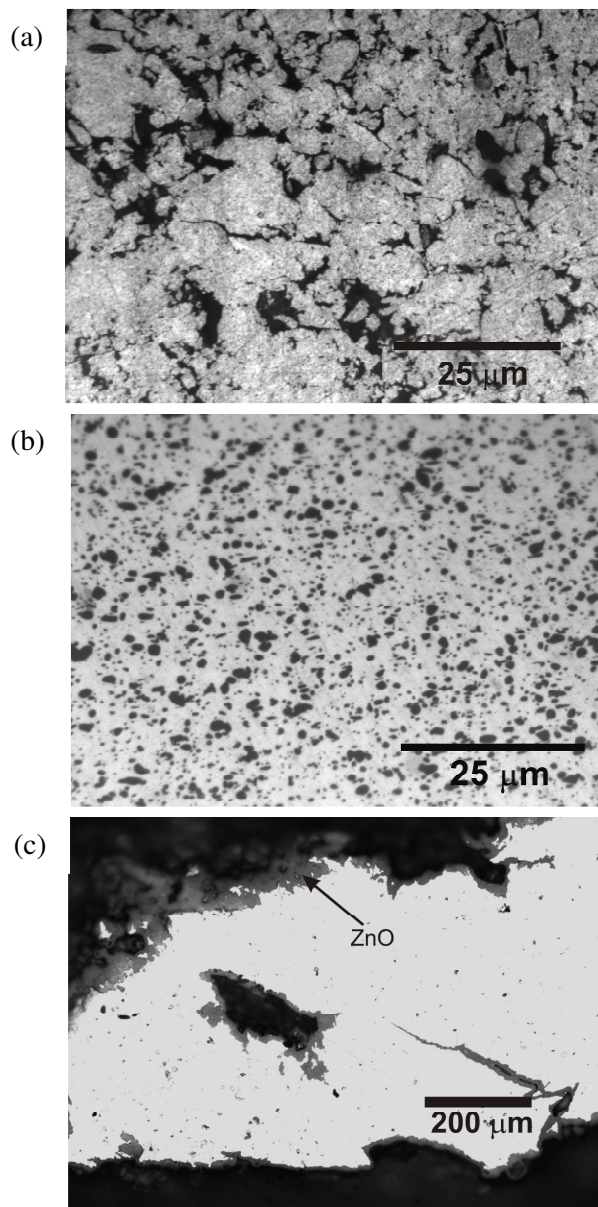


Figura 6. Micrografía óptica de (a) polvos Ag-ZnO obtenidos mediante aleado mecánico más molienda reactiva (b) contactor comercial Ag-CdO (c) polvo de aleación Ag-ZnO producida mediante aleado mecánico y oxidación interna [30].

Si consideramos que las propiedades eléctricas de las aleaciones Ag-óxido metálico (conductividad eléctrica, resistencia a la soldadura y erosión por arco eléctrico, entre otras) están íntimamente

relacionadas con la dispersión de óxidos en la matriz de Ag [10], se puede inferir que las aleaciones fabricadas mediante la combinación de aleado mecánico y molienda reactiva tendrá un buen desempeño como material para aplicaciones de contacto eléctrico.

4. 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 entre las 2 y 4 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 $0,4087 \pm 0,0002$ a $0,4062 \pm 0,0010$ nm.
- Mediante la combinación de los procesos de aleado mecánico y molienda reactiva, se obtuvieron polvos de una aleación Ag-ZnO, con una distribución de precipitados de ZnO fina y homogénea, imposible de obtener mediante fusión y oxidación interna.

5. 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]. Hensel FR. Electric contact material, USA patent 2,145,690, 1939.
- [2]. ASM handbook. Powder metal technologies and applications Vol. 7, ASM International 1998, p. 2565.
- [3]. Kabayama S, Kamijyo E. Electric contact material and method of making the same, USA patent 3,607,244, 1967.
- [4]. ASM handbook. Alloy phase diagrams Vol 3, ASM International, 1992, p. 2.27.
- [5]. Richard C. Powder metallurgy silver-tin oxide electrical contact material, USA patent 5,258,052, 1993.
- [6]. Goyer R, Liu J, Woolkes M. Biometals 2004; (17): 555-558.

- [7]. Sahmoun A, Case L, Jackson S, Schwartz G. *Cancer Invest.* 2005; (23): 256-263.
- [8]. Nishijo M, Morikawa Y, Nakagawa H. *Occup. Environ. Med.* 2006; (63): 545-550.
- [9]. Meng F, Lu J, Zhu Y, Lu N, Chen Z, Huang Q. *Rare Met.* 2008; (27): 18-21.
- [10]. Joshi P, Murti N, Gadgeel V, Kaushik V, Ramakrishana P. *J. Mater. Sci. Lett.* 1995; (14): 1099-1101.
- [11]. Wojtasik K, Missol W. *Metal Powder Report* 2004; (59): 34-39.
- [12]. Meng F, Lu J, Lu N, Chen Z, Chen Q. *J. Zhejiang Univ. Sci. A* 2007; (8): p. 449-452.
- [13]. Wu C, Yi D, Chen J, Li J, Liu H, Wang B, Fang X. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 2007; (17): 262-266.
- [14]. Tsuji K, Inada H, Kojima K, Satoh M, Higashi K, Miyanami K, Tanimura S. *J. Mater. Sci.* 1992; (27): 1179-1183.
- [15]. Satoh M, Hijikata M, Maeda H, Morimoto I. Electrical contact material of silver base alloy, USA patent 4,131,458, 1978.
- [16]. Benjamin J. *Metall. Trans.* 1970; (1): 2943-2951.
- [17]. Benjamin J, Volin T. *Metall. Trans.* 1974; (5): 1929-1934.
- [18]. Ordoñez S, Rojas P, Busto O, Martínez V, Serafini D, San Martín A. *J. Mat. Sci. Lett.* 2003; (22): 717-720.
- [19]. Rojas P, Ordoñez S, Serafini D, Zúñiga A, Lavernia E. *J. Alloys Compd.* 2005; (391): 267-276.
- [20]. Martinez V, Aguilar C, Marín J, Ordoñez S, Castro F. *Mater. Lett.* 2007; (61): 929-933.
- [21]. Guzmán D, Ordoñez S, Serafini D, Rojas P, Bustos O. *J. Alloys Compd.* 2009; (471): 435-441.
- [22]. Palma R, Sepúlveda A, Zúñiga A, Donoso E, Diane M, Criado J. *Rev. Metal. Madrid* 2010; 46: 197-205.
- [23]. Espinoza R, Palma R, Sepúlveda A, Fuenzalida V, Solórzano G, Craievich A, Smith D, Fujita T, López M. *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* 2007; 454-455: p. 183-193.
- [24]. Cullity B. *Elements of X ray diffraction*, Eds. Addison-Wesley Publishing Co, 1978, Cap. 9 and 11.
- [25]. Suryanarayana C. *Mechanical alloying and milling*, Marcel Dekker; 2004, Cap. 6.
- [26]. Suryanarayana C. *Prog. Mater. Sci.* 2001; 46: 1-184.
- [27]. Glushenkov A.M, Zhang H.Z., Chen Y. *Materials Letters* 2008; 62:4047-4049
- [28]. Shah M. *African Physics Review* 2008; 2:106-109
- [29]. Shah M. *Advanced Materials Research* 2009; 67: 215-219.
- [30]. Troncoso L. Estudio de la obtención por medio de aleado mecánico y oxidación interna/molienda reactiva de polvos de una aleación Ag-ZnO para uso en contactores eléctrico. Tesis de Ingeniería Civil en Metalurgia Copiapó (Chile): Universidad de Atacama, 2010.