СОЗДАНИЕ МЕТОДОМ SPS ПЛОТНЫХ ОБРАЗЦОВ ИЗ НАНОПОРОШКОВ НИКЕЛЯ И СЕРЕБРА

CREATION OF DENSE SAMPLES OF NICKEL AND SILVER NANOPOWDERS BY SPS METHOD

УДК 620.17, ВАК 05.16.08, DOI: 10.22184/1993-8578.2017.72.2.100.104

В.Лысенко¹, А.Анисимов², В.Мали², В.Емелькин¹, Г.Поздняков¹, Г.Трубачев¹ / vl@itam.nsc.ru
V.Lysenko¹, A.Anisimov², V.Mali², V.Emelkin¹, G.Pozdnyakov¹, G.Trubachev¹

Исследуются механические свойства образцов из нанодисперсных порошков никеля и серебра, полученных методом электроискрового спекания.

Mechanical properties of samples of the nanodispersed powders of nickel and silver created by spark plasma sintering are investigated.

Отличия между нано- и крупнозернистыми материалами в упругих, демпфирующих, прочностных, тепловых, электрических, магнитных и диффузионных свойствах обусловлены не только малым размером зерен в наноматериалах, но и особым состоянием поверхности или границ зерен в них [1]. Одним из направлений нанотехнологий является создание образцов из наноразмерных порошков при сохранении очень малых размеров зерна. Предполагается, что такие образцы будут обладать высокими пластичностью и плотностью, что отразится на их прочности и твердости.

Известно, что чем меньше размер зерен и чем больше развита зернистая структура, тем прочнее и тверже полученные образцы. Вместе с тем, в нанопорошках, используемых для получения таких образцов, существуют устойчивые трудно-разрушаемые агломераты наночастиц [2], что требует применения нестандартных методов компактирования, например горячего прессования.

В настоящей работе исследуются образцы, созданные из нанопорошков никеля и серебра.

Никель является основой большинства суперсплавов – жаропрочных материалов. Он применяется при никелировании (создании покрытия на поверхности другого металла с целью предохранения его от коррозии), в производстве аккумуляторов, химических и радиацион-

ных технологиях, медицине, монетном деле, для производства обмотки струн музыкальных инструментов.

Серебро применяется в электротехнике и электронике как покрытие или материал ответственных контактов и проводников в высокочастотных цепях, в многослойных керамических конденсаторах, в составе припоев, в составе сплавов для изготовления катодов гальванических элементов, в ювелирном деле, при чеканке монет и медалей, в СВЧ-технике для покрытия внутренней поверхности волноводов, как покрытие для зеркал с высокой отражающей способностью, как катализатор в реакциях окисления, как дезинфицирующее вещество (в основном для обеззараживания воды) и в других областях.

Целью настоящей работы было создание с помощью метода SPS (Spark Plasma Sintering – электроискровое спекание или горячее прессование с использованием спекающей искровой плазмы) плотных и твердых образцов-таблеток с мелкозернистой (менее микрона) структурой из нанодисперсных порошков никеля и серебра.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ

В исследованиях использовались нанопорошки никеля и серебра, созданные российской

¹ Институт теоретической и прикладной механики им. С.А.Христиановича СО РАН / Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics of SB RAS.
² Институт гидродинамики им. М.А.Лаврентьева СО РАН / Lavrentyev Institute of Hydrodynamics of SB RAS.

фирмой "Новосибирские наноматериалы" (NskNano) методом электрического взрыва проводника.

Порошок никеля Ni обладал следующими свойствами:

- средний размер частиц (APS) 60–70 нм;
- удельная поверхность (SSA) 10,0 м²/г;
- чистота 95,3%;
- цвет – черный;
- морфология (форма частиц) – сферическая.

На рис.1 приведена электронная микроскопия этого нанопорошка.

Порошок серебра Ag (полностью кристаллическое серебро) обладал следующими свойствами:

- средний размер частиц 90–100 нм;
- удельная поверхность (измеренная методом БЭТ) 6,5 м²/г;
- чистота 99,9 %;
- цвет – серый;
- насыпная плотность 5,8 г/см³.

Предварительно для демонстрации отличий свойств микро- и нанопорошков были проведены эксперименты по сжимаемости используемого в данной работе нанопорошка никеля и микропорошка никеля ПНЭ-1, изготовленного электролитическим способом (средний размер частиц 40–70 мкм). На рис.2 приведены зависимости относительной плотности порошка (относительно теоретической плотности никеля 9,8 г/см³) от приложенного к нему давления в диапазоне 1–14 МПа. Две верхние зависимости – для ПНЭ-1, две нижние – для нанопорошка никеля. На рисунке видно, что сжимаемость микро- и нанопорошков различна.

Рис.1. Электронная микроскопия исходного нанопорошка никеля

Fig.1. Electron microscopy of initial nickel nanopowder

В основных экспериментах спекание нанопорошков никеля и серебра проводилось на установке Labox компании Sinter Land в ИГиЛ СО РАН методом SPS, когда импульсы электрического тока проходят через заранее спрессованный порошок (в данных экспериментах сила тока достигала 2 кА при напряжении 3–4 В). Основным отличием SPS от традиционного прессования (при последовательных прессованиях и спеканиях) является подведение импульсного электрического тока непосредственно к образцу, что способствует быстрому нагреву порошка и сохранению в значительной

The differences between nano- and coarse-grained materials in elastic, damping, strength, thermal, electric, magnetic and diffusive properties are caused not only by the small size of the grains in nanomaterials, but also by a special state of the surface or borders of grains in them [1]. One of the areas of nanotechnology is the creation of samples from nano-sized powders while maintaining a very small grain size. It is expected that these samples will have high ductility and density,

which will affect their strength and hardness.

It is known that the smaller is the grain size and the more developed is granular structure, the stronger and firmer are the samples. However, nanopowders used for obtaining such samples, contain strong hard-destructible agglomerates of nanoparticles [2], which requires use of non-standard methods of compaction, for example, hot pressing.

The present paper analyses the samples created from nanopowder of nickel and silver.

Nickel is the basis of most superalloys – heat-resistant materials. It is used in the plating (coating on the surface of another metal to protect it from corrosion), in the production of batteries, chemical and radiation technologies, medicine, coinage alloys, production of strings for musical instruments.

Silver is used in electrical engineering and electronics as coating or material of the contacts and conductor in high frequency circuits, in multilayer

Рис.2. Сжимаемость порошка никеля

Fig.2. Compressibility of nickel powder

степени его микроструктурных параметров в консолидированном материале. Прессование проводилось при давлении 40 МПа и максимальных температурах 800 и 910 °С для никеля (температура плавления 1453 °С) и 600 °С для серебра (температура плавления 962 °С). Скорость нагрева составляла 100 °С/мин, а выдержка при максимальной температуре – 3 мин.

Микротвердость всех образцов исследовалась с помощью микротвердомера ПМТ-3.

Предел текучести на сжатие и модуль упругости Юнга определялись с помощью машины для прочностных испытаний материалов Zwick/Roell Z005 (Германия).

На электронном сканирующем микроскопе ZEISS EVO-50WDS-XVP-BU ИТПМ СО РАН исследовались

сколы образцов-таблеток после напыления на них слоя золота.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Диаметр и толщина полученных образцов никеля составляли 10,3–10,4 мм и 1,8–1,9 мм, плотность при $T_{\max} = 800$ °С была 8,23 г/см³, а при $T_{\max} = 10$ °С – 8,3 г/см³ (плотность относительно табличной – 0,93).

Диаметр и толщина полученного образца серебра составляли 10,5 и 1,4 мм, а плотность была 10,2 г/см³, то есть весьма высокой (относительная плотность 0,97).

Микротвердость образца серебра составляла 2,7 ГПа, а микротвердость образцов никеля $H_v = 5,5$ ГПа (табличные значения твердости компактных серебра и никеля – 0,25 и 0,64 ГПа соответственно).

Предел текучести на сжатие для образца серебра $\sigma_T = 150$ МПа, а у образцов никеля – примерно 400 МПа (табличные значения предела текучести компактных серебра и никеля – 50 и 120 МПа соответственно).

Модуль упругости Юнга для образца серебра был $E = 100$ ГПа, а у образцов никеля – примерно 300 ГПа (табличные значения для компактных серебра и никеля – 80 и 210 ГПа соответственно).

На рис.3 приведена электронная микроскопия скола образца-таблетки никеля при $T_{\max} = 800$ °С. Размер зерен полученного образца составил около 500–1000 нм.

ceramic capacitors, solders, alloys for the manufacture of cathodes for electrochemical cells, jewelry, manufacturing of coins and medals, in microwave equipment for coating the inner surface of the waveguides, as a coating for mirrors with high reflectivity, as a catalyst in oxidation reactions, as a disinfectant substance (mainly for water disinfection) and in other areas.

The aim of this project was the creation using SPS (Spark Plasma Sintering – hot pressing using sintering spark plasma) of tight and solid tablets with fine-grained (sub-micron) structure

from nanodispersed powders of nickel and silver.

DESCRIPTION OF EXPERIMENTAL CONDITIONS

Nanopowders of nickel and silver created by the Russian company NskNano by the method of electrical explosion of wire were used in researches.

Nickel powder had the following features:

- average particle size (APS) of 60–70 nm;
- specific surface area (SSA) of 10.0 m²/g;
- purity of 95.3%;
- color is black;

- morphology (shape of particles) is spherical.

Fig.1 shows electron microscopy of this nanopowder.

Silver powder (a fully crystalline silver) had the following properties:

- average particle size of 90–100 nm;
- specific surface area (measured by BET) of 6.5 m²/g;
- purity of 99.9%;
- color is grey;
- bulk density of 5.8 g/cm³.

Previously, to demonstrate the differences in the properties of micro- and nanopowders experiments on the compressibility of

Рис.3. Электронная микроскопия скола образца никеля
Fig.3. Electron microscopy of cleaved nickel sample

Рис.4. Электронная микроскопия скола образца серебра
Fig.4. Electron microscopy of cleaved silver sample

На рис.4 приведена электронная микроскопия скола образца-таблетки серебра при $T_{\max} = 600^\circ\text{C}$. Размер зерен полученного образца оказался около 1–2 мкм.

Рис.3 и 4 показывают, что с помощью метода SPS получены мелкозернистые плотные образцы никеля и серебра.

Таким образом, с помощью метода электроискрового спекания SPS на основе наноразмерных порошков никеля и серебра созданы мелкозернистые (0,5–2 мкм), плотные (с относительной плотностью 0,93–0,97), прочные образцы-таблетки с микротвердостью 2,7 ГПа (для серебра) и 5,5 ГПа (для никеля).

Работа выполнена при поддержке СО РАН (проект III.23.4.1).

ЛИТЕРАТУРА

1. Моисеев И.И., Климов Д.М., Спицын Б.В., Котов Ю.А., Русанов А.И., Микаэлян А.Л., Алфимов М.В., Раховский В.И. Обсуждение проблем нанотехнологии // Вестник Российской академии наук. 2003. Т. 73. №7. С. 429–449.
2. Анциферов В.Н., Перельман В.Е. Механика процессов прессования порошковых и композиционных материалов. М., 2001. С 175–202.

nickel nanopowder used in this project and nickel micropowder PNE-1 made by the electrolytic method (the average particle size from 40 to 70 μm) were carried out. Fig.2 shows the dependence of the relative density of powder (relative to the theoretical density of nickel of 9.8 g/cm^3) on the applied pressure in the range of 1–14 MPa (at the top are presented dependencies for PNE-1, at the bottom – for the nickel nanopowder). The figure shows that the compressibility of micro- and nanopowders is different.

In the main experiments, the sintering of nickel and

silver nanopowders was carried out on the Sinter Land Labox device in Lavrentyev Institute of Hydrodynamics of SB RAS by the method of SPS, when the electric current pulses pass through the pre-pressed powder (in these experiments, the current was up to 2 kA at a voltage of 3–4 V). The main difference between SPS and conventional pressing (at consecutive pressing and sintering) is the application of the pulse electric current directly to the sample, which contributes to the rapid heating of the powder and preservation in a large degree of microstructural

parameters in the consolidated material. Pressing was carried out at a pressure of 40 MPa and maximum temperatures of 800 and 910 $^\circ\text{C}$ for nickel (melting point of 1453 $^\circ\text{C}$) and 600 $^\circ\text{C}$ for silver (melting point of 962 $^\circ\text{C}$). The heating rate was 100 $^\circ\text{C}/\text{min}$ with holding at maximum temperature for 3 minutes.

Microhardness of all samples was studied by means of hardness tester PMT-3.

The yield strength in compression and a young's modulus were determined using Zwick / Roell Z005 (Germany)

НОВЫЕ КНИГИ ИЗДАТЕЛЬСТВА "ТЕХНОСФЕРА"

НАНОТЕХНОЛОГИИ В ЭЛЕКТРОНИКЕ – 3.1

Под редакцией чл.-корр. РАН Ю.А.Чаплыгина

М.: ТЕХНОСФЕРА,
2016. – 480 с.
ISBN 978-5-94836-423-0

Цена 975 руб.

Книга представляет собой сборник научных работ сотрудников и выпускников Национального исследовательского университета "МИЭТ" и касается развивающихся направлений нанотехнологий в электронике. Следует отметить, что каждая из статей – это законченный труд научно-исследовательского или аналитического характера, отражающий современное состояние исследований в обсуждаемых авторами областях.

Книга будет полезна специалистам в различных областях микро- и наноэлектроники, а также молодым исследователям – аспирантам и студентам-магистрантам.

КАК ЗАКАЗАТЬ НАШИ КНИГИ?

✉ 125319, Москва, а/я 91; ☎ (495) 234-0110; 📠 (495) 956-3346; knigi@technosphera.ru, sales@technosphera.ru

machines for strength testing of materials.

Electron scanning microscope ZEISS EVO-50WDS-XVP-BU in Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics of SB RAS was used to study of cleaved samples after deposition of gold layer.

RESULTS AND DISCUSSION

The diameter and thickness of obtained samples of nickel amounted to 10.3–10.4 mm and 1.8–1.9 mm, the density at $T_{\max} = 800^\circ\text{C}$ was of 8.23 g/cm^3 , and at $T_{\max} = 910^\circ\text{C}$ – of 8.3 g/cm^3 (0.93 relative to table value).

The diameter and thickness of the obtained sample of silver was of 10.5 and 1.4 mm and the density was of 10.2 g/cm^3 , i.e. very high (relative density of 0.97).

The microhardness of the sample of silver was of 2.7 GPa, and the microhardness of samples of nickel $H_v = 5.5\text{ GPa}$ (table values of hardness for compact silver and nickel are of 0.25 and 0.64 GPa, respectively).

The yield strength in compression for silver sample $\sigma_T = 150\text{ MPa}$, and for nickel samples – approximately 400 MPa (table values of the yield strength for the compact silver and nickel are 50 and 120 MPa, respectively).

The young's modulus for the of silver sample $E = 100\text{ GPa}$, and for nickel samples is approximately 300 GPa (table values for the compact silver and nickel are 80 and 210 GPa, respectively).

Fig.3 shows electron microscopy of the cleaved nickel sample

at $T_{\max} = 800^\circ\text{C}$. The grain size of the obtained sample was approximately 500–1000 nm.

Fig.4 shows electron microscopy of the cleaved silver sample at $T_{\max} = 600^\circ\text{C}$. The grain size of the obtained sample was about 1–2 μm .

Fig.3 and Fig.4 show that fine-grained dense samples of nickel and silver were obtained using SPS.

Thus, a solid, fine-grained (0.5–2 μm), dense (relative density from 0.93 to 0.97) samples with a hardness of 2.7 GPa (for silver) and 5.5 GPa (for nickel) were obtained from nano-powders of nickel and silver using spark plasma sintering. ■

The project is supported by SB RAS (project III.23.4.1).