

На правах рукописи



**Николаева Наталия Сергеевна**

**СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ И КОМПОЗИТОВ  
Ag/Zn<sub>1-x</sub>(Al,Ga,In)<sub>x</sub>O ДЛЯ ЭЛЕКТРОКОНТАКТОВ**

Специальность:

05.16.06 – порошковая металлургия и композиционные материалы

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Красноярск – 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Сибирский федеральный университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
Иванов Виктор Владимирович

Официальные оппоненты: Кульков Сергей Николаевич  
доктор физико-математических наук,  
профессор, Институт физики  
прочности и материаловедения СО  
РАН, лаборатория керамических  
композиционных материалов,  
заведующий лабораторией.

Прошкин Александр Владимирович  
доктор технических наук, профессор,  
ООО «Инженерно-технический центр»  
компания РУСАЛ, лаборатория  
углеродных и футеровочных  
материалов, начальник лаборатории.

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Московский  
государственный университет имени  
М.В. Ломоносова»

Защита состоится «27» ноября 2014 г. в 14.00 часа на заседании диссертационного совета Д 212.099.19 при ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет» по адресу: 660074, г. Красноярск, ул. Киренского, 26, ауд. УЛК 115.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Сибирского федерального университета по адресу <http://www.sfu-kras.ru>.

Автореферат разослан «\_\_» октября 2014 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Редькин Виктор Ефимович

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы: Композиционные материалы серебро-оксид ( $\text{Ag/CdO}$ ,  $\text{Ag/SnO}_2$ ,  $\text{Ag/ZnO}$ ) – основные материалы коммутирующих электроконтактов в низковольтной (до 1000 В) аппаратуре (НВА) на средние токи (до 1000 А). Включения оксидов, помимо дисперсионного упрочнения металлической матрицы, выполняют функцию гашения дуги размыкания, что обеспечивает долговечность и надежность работы электроаппаратов. Функциональные свойства электроконтактного материала зависят, главным образом, от количества, дисперсности и однородности распределения оксидной фазы в композите. Применяемые в России экологически опасные композиты  $\text{Ag/CdO}$  уже запрещены к использованию во многих странах мира (страны Евросоюза, Китай и др.). Одной из альтернатив оксиду кадмия в составе подобных материалов из-за близости основных физико-химических свойств является оксид цинка. Контактные элементы из композита  $\text{Ag/ZnO}$  применяют в ограниченном количестве для диапазона токов  $>500\text{А}$ , где они характеризуются высокой устойчивостью к дуговой эрозии и контактной сварке.

Создание экологически безопасных материалов для НВА и расширение их номенклатуры при сохранении экономически целесообразной технологии производства требует развития новых подходов к проектированию химического и фазового состава композита. Реализация такой задачи основана на понимании всего комплекса физико-химических процессов, сопровождающих получение и эксплуатацию композиционных электроконтактов.

В настоящее время в производстве электроконтактной продукции используются традиционные методы порошковой металлургии. Однако эти методы имеют недостатки, связанные с трудностью достижения желаемой микроструктуры и функциональных свойств. Требуется развитие альтернативных методов синтеза металл-оксидных порошковых композиций с использованием методов физико-химической гомогенизации. Один из технологически рациональных методов – совместное осаждение из раствора термически нестабильных соединений – предшественников фазовых компонентов материала. Метод основан на процессах химической конденсации и привлекателен с точки зрения эффективной «гомогенизации» осаждаемой смеси, а также возможности управления размерами фазовых составляющих посредством варьирования параметров осаждения и добавок ПАВ.

Цель работы. Синтез и исследование высокодисперсных порошков и композитов  $\text{Ag/Zn}_{1-x}(\text{Al,Ga,In})_x\text{O}$  для электротехнических контактов с использованием метода химического осаждения.

В соответствии с поставленной целью были сформулированы следующие основные задачи:

– выбор компонентов и определение условий синтеза высокодисперсных порошков  $\text{Ag/Zn}_{1-x}(\text{Al,Ga,In})_x\text{O}$  методом совместного осаждения термически нестабильных соединений;

- разработка лабораторной технологии получения оксидной и металлооксидной порошковой шихты на основе физико-химического исследования процессов соосаждения и термообработки смеси прекурсоров;
- изготовление образцов допированной оксидной керамики и электроконтактного композита, исследование их основных свойств, взаимосвязей состав-структура-свойство и оценка влияния допирования оксидной компоненты на адгезию фаз в композите;
- лабораторное тестирование целевых композитов системы  $\text{Ag}/\text{Zn}_{1-x}(\text{Al},\text{Ga},\text{In})_x\text{O}$  для оценки функциональных электроконтактных свойств.

Научная новизна. Физико-химически и экспериментально обоснован метод синтеза высокодисперсных порошков и композитов  $\text{Ag}/\text{Zn}_{1-x}(\text{Al},\text{Ga},\text{In})_x\text{O}$  с допированной оксидной фазой для электроконтактов.

Предложен энергосберегающий метод совмещенного синтеза, где допирование оксидной фазы и спекание композита происходит в едином процессе термообработки («in-situ»).

Получены и систематизированы новые экспериментальные данные по синтезу и свойствам порошков и компактных материалов системы  $\text{Ag}/\text{ZnO}$ .

Практическая значимость работы. Разработан композит  $\text{Ag}/\text{Zn}_{1-x}(\text{Al},\text{Ga},\text{In})_x\text{O}$  для контакт-деталей НВА и его технологические параметры изготовления, позволяющие управлять микроструктурой, функциональными свойствами и адаптировать готовый материал к условиям службы в конкретных типах электроаппаратов (контакты, магнитные пускатели, автоматические выключатели, реле) в зависимости от рода и величины рабочего тока, наличия дугогашения, контактного усилия и др.

На способ получения высокодисперсной порошковой шихты  $\text{Ag}/\text{ZnO}$  получен патент РФ.

Физико-химические и технологические подходы, предложенные в работе, полезны для других материалов данного класса

На защиту выносятся:

- методология синтеза высокодисперсных и однородных порошковых композиций  $\text{Ag}/\text{ZnO}$  для материалов электрических контактов на основе метода химического соосаждения термически нестабильных соединений;
- энергосберегающий метод совмещенного синтеза и допирования оксидной фазы в едином процессе термообработки;
- результаты исследований адгезионных и электропроводящих свойств допированных керамик  $\text{ZnO}$  и композитов  $\text{Ag}/\text{Zn}_{1-x}(\text{Al},\text{Ga},\text{In})_x\text{O}$ , лабораторных испытаний образцов электроконтактов;
- химический и фазовый состав перспективных для дальнейшей разработки электроконтактных композитов системы  $\text{Ag}/\text{ZnO}$  с повышенным уровнем функциональных свойств.

Личный вклад автора: Большинство экспериментальных исследований проведено лично автором или при его непосредственном участии на кафедре физической и неорганической химии ИЦМиМ СФУ. Автор также участвовал в постановке задач исследования, в обработке и обсуждении результатов.

Апробация работы и публикации: Результаты работы представлены на конференции «Материалы и технологии XXI века» (Пенза, 2010), конференции «Решетневские чтения» (Красноярск, 2010), Международных конференциях молодых ученых и аспирантов «Ломоносов» (Москва, 2011, 2013), на IX Российской конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2012); на XX Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Красноярск, 2013); на XIV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России (Санкт-Петербург, 2013), на XVIII Международном симпозиуме «Реакционная способность твердых тел» (Санкт-Петербург, 2014).

Основные результаты диссертации опубликованы в 6 статьях российских реферируемых журналов из списка ВАК и 8 тезисах трудов научных конференций, а также в патенте на изобретение.

Структура и объем работы: Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методической части, результатов и их обсуждения, выводов и списка литературы. Работа изложена на 115 страницах печатного текста и содержит 37 рисунков и 9 таблиц.

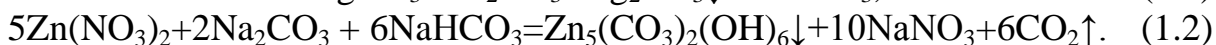
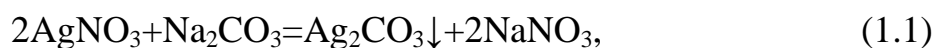
## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проблемы, сформулированы цель и задачи работы. В первой части литературного обзора рассмотрено общее состояние вопроса по разрывным электрическим контактам: требования к материалу, составы и свойства. В частности, описаны составы и характеристики типичных композитов Ag/MO. Во второй части представлены технологические и физико-химические основы получения композитов Ag/MO с последующим анализом достоинств и недостатков известных методов получения. Сделан акцент на способы химического осаждения прекурсоров металл-оксидных порошков, в этом контексте рассмотрены современные методы синтеза из растворов дисперсных форм ZnO с контролируемыми размерами и морфологией. Третья часть посвящена электропроводящим свойствам допированного ZnO: рассмотрены литературные данные о допировании и способы регулирования электропроводности.

## 1 МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В разделе описаны методические вопросы получения порошковых смесей  $\text{Ag/Zn}_{1-x}\text{O}(\text{Al,Ga,In})_x$  и  $\text{Zn}_{1-x}(\text{Al,Ga,In})_x\text{O}$ , процессы получения из синтезированных порошков композитов и керамик с малой остаточной пористостью, методы исследования и характеристики объектов, а также методики оценки функциональных свойств композитов и керамик.

Смесь солей-прекурсоров для композиции Ag/ZnO получали химическим соосаждением из растворов солей  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  в присутствии ПАВ – 2% поливинилпирролидона (ПВП). Осадитель –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , температура ~300 К, pH=8. Реакции, протекающие в растворе:



Осадок отфильтровывали, промывали и сушили. Затем смесь солей-прекурсоров отжигали на воздухе при  $T = 673\text{--}773\text{ K}$  в течение 0,5-1,5 ч, с целью разложения карбонатных солей до металлического серебра и оксида цинка.

Допирующие примеси вводили в композицию Ag/ZnO на этапе осаждения: в раствор нитратов серебра и цинка добавляли раствор нитрата (в случае с Cu – раствор ацетата меди) соответствующего допанта (Al, Ga, In) в количестве, соответствующем заданному содержанию относительно ZnO. В результате реакции образуется осадок из карбоната серебра, гидроксокарбоната цинка и гидроксида алюминия (галлия, индия) или гидроксокарбоната меди. Термообработка осадка приводит к дегидратации соединений с последующим разложением до соответствующих оксидов.

Серии образцов композитов и керамики изготавливали по традиционным технологическим схемам порошковой металлургии с параметрами отдельных стадий, принятых для подобных материалов. Ряд параметров требовал корректировки и дополнительной экспериментальной оптимизации.

Из полученной металлооксидной порошковой шихты при  $P = 300\text{ МПа}$  прессовали образцы необходимой формы. Затем обрабатывали при следующих условиях: спекали на воздухе ( $1123\text{ K}$ , 1,5 ч), уплотняли допрессовкой ( $P = 1000\text{ МПа}$ ), отжигали ( $T = 723\text{ K}$ , 1 ч). Плотность готового материала –  $d = 9,53\text{--}9,62\text{ г/см}^3$  при расчетной остаточной пористости 2-3%.

Оксидные композиции  $\text{Zn}_{1-x}(\text{Al,Ga,In,Cu})_x\text{O}$ , ( $x = 0,05\text{--}1\text{ мол. \%}$ ) получали термообработкой порошка ZnO ( $T = 673\text{ K}$ , 1 ч.), пропитанного спиртовым раствором нитрата соответствующего допанта (или раствором ацетата меди). Далее прессованием при  $P = 150\text{ МПа}$  формовали заготовки образцов и спекали на воздухе при  $T = 1373\text{ K}$  в течение 2 ч. Относительная плотность керамики составила 0,9-0,97.

Для изучения порошковых продуктов и компактных материалов использовали физико-химические методы исследований с применением современного оборудования:

- Рентгенофазовый анализ – дифрактометр X'Pert-Pro (PANalytical) (Cu K $\alpha$ ,  $\lambda = 0,15406\text{ \AA}$ , диапазон съемки по  $2\theta$  от  $5$  до  $80^\circ$  с шагом  $0,026^\circ$ ).
- Исследование морфологии порошковых продуктов и микроструктуры композиционных материалов – оптический микроскоп Nikon Eclipse LV 100, сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) JEOL JSM-7001F, а также JEOL JSM-6490LV.
- Рентгенофлуоресцентный анализ – спектрометр ARL Advant`X с волновой дисперсией.
- Термические исследования
  - Термогравиметрия (ТГА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) – прибор синхронного термического анализа Netzsch STA 449C Jupiter (проточная атмосфера несущего газа аргона, скорость потока 25 мл/мин, скорость нагрева 10 К/мин).

- Дилатометрический анализ – дилатометр индуктивного типа Netzsch DIL 402C, нагрузка 30 сН.
- Величина pH – pH-метр InoLAB pH-730.
- Плотность определяли методом гидростатического взвешивания на аналитических весах Mettler Toledo XS205 DR с приставкой для определения плотности.

Лабораторное тестирование компактных материалов проведено на специализированном стенде для измерения коммутационного износа  $i_k$  контактной пары в процессе циклов замыкания-размыкания (30А, 380В,  $\cos\varphi=0,8$ ). Удельный коммутационный износ в симметричных контактных парах («сам-по-себе») определяли в виде потери массы или как отношение изменения массы  $\Delta m$  пары контактов к количеству циклов  $N$  включения тока за время испытания:

$$i_k = \Delta m / N. \quad (1.3)$$

Стойкость против сваривания оценивали качественно по факту отсутствия сварок.

Удельное сопротивление  $\rho$  высокопроводящих композитов измеряли двухзондовым методом, основанным на определении разности потенциалов  $U_{1,2}$  на участке длиной  $l$  образца в виде правильного параллелепипеда с поперечным сечением  $S$ , через торцы которого пропускают ток  $I$ :

$$\rho = \frac{U_{1,2} \cdot S}{I \cdot l}. \quad (1.4)$$

Суммарная погрешность измерений – около 5%.

Оценочные измерения электропроводности керамик проводили с использованием метода относительного стандарта, основанного на измерении падения напряжения  $U_x$  на концах образца с сопротивлением  $R_x$ , в то время как падение напряжения  $U_{ст}$  на стандартном сопротивлении  $R_{ст}$  позволяет оценить величину тока в цепи.

Контактное взаимодействие расплава серебра ( $C_p999$ ) и керамик  $Zn_{1-x}M_xO$  ( $M=Al, Ga, In, Cu$ ,  $x=1$  мол. %) оценивали методом лежащей капли. Работу адгезии на межфазной границе рассчитывали по уравнению Юнга-Дюпре:

$$W_a = \sigma_{жг}(1 + \cos\theta), \quad (1.5)$$

где поверхностное натяжение  $\sigma_{жг}(Ag) = 930$  мН/м при 1273 К,  $\theta$  – краевой угол смачивания.

Эксперимент проводили при совместном нагреве подложки и расплава в вакууме  $1,25 \times 10^{-3}$  Па и на воздухе при  $T=1323$  К. Регистрацию  $\theta$  осуществляли видеосъемкой профиля капли с последующей обработкой изображения в программе прибора SCA20 (Department Of Welding Science, Harbin Institute of Technology). Ошибка определения угла – 3%.

## 2,3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### 2.1 Процессы соосаждения солевых смесей цинка и серебра

Метод совместного осаждения термически нестабильных солей (СОС) привлекателен с точки зрения простоты технологической реализации при достаточно высокой однородности осаждаемой смеси и возможности управления размерами фазовых составляющих посредством варьирования параметров осаждения и добавок ПАВ. Для получения однородных порошков Ag/ZnO, а также установления наиболее рациональных исходных компонентов и оптимальных параметров осаждения, проведены расчеты и их экспериментальное обоснование.

#### 2.1.1 Выбор и обоснование осаждаемых форм, осадителя

Проведена теоретическая оценка совместной кристаллизации оксалатов, карбонатов, оксида серебра и гидроксида цинка из растворов, которые являются наиболее подходящими соединениями среди термически нестабильных солей в рамках данной задачи. Сопоставление указанных форм показало, что наиболее целесообразно карбонатное осаждение металлов, при котором первоначально осаждается около 88% серебра в виде карбоната, а остальные 12% выпадают в осадок совместно с карбонатом цинка. В то же время при оксалатном осаждении менее 1% оксалата серебра осаждается вместе с оксалатом цинка, а совместное осаждение гидроксидов в одной системе осложняется обратным переходом гидроксида цинка в раствор с ростом  $\text{pH} > 10,5$ , что делает использование данных форм невозможным.

В качестве осадителя могут выступать растворы карбонатных солей аммония и щелочных металлов. Однако присутствие в растворе комплексообразующего лиганда  $\text{NH}_3$  влияет на растворимость осаждающихся карбонатов серебра и цинка за счет связывания катионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Zn}^{2+}$  в соответствующие комплексы (п. 3.1.2), поэтому использование карбонатных солей аммония в качестве осадителя приведет к существенному нарушению заданного состава осадка. Для карбонатов щелочных металлов реакции комплексообразования протекают при значительном пересыщении, в связи с этим именно их (например,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) следует использовать в качестве осадителя.

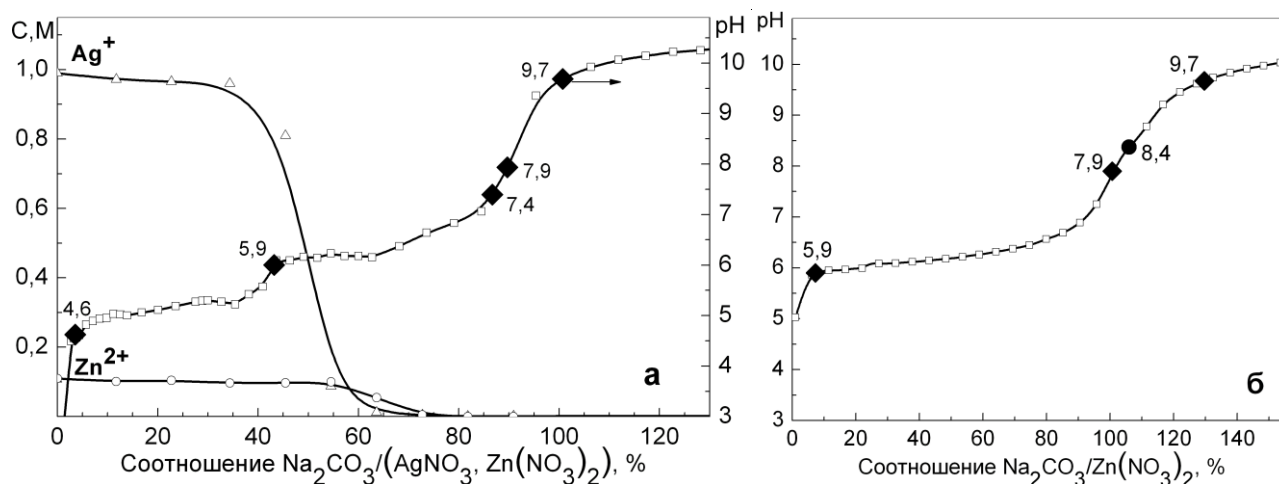
#### 2.1.2 Обоснование условий осаждения

Полное осаждение солей, как известно, прежде всего зависит от величин их ПР. Упрощенный расчет для солей двухосновной кислоты показывает, что полное осаждение  $\text{Zn}^{2+}$  достигается при  $\text{pH}=7,9$ , а  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  – при  $\text{pH}=7,4$ .

Эти количественные значения не учитывают возможные процессы в растворе (явления гидролиза катиона или аниона, комплексообразования, влияния ионной силы раствора и т.д.) и не гарантируют достаточной точности значений  $\text{pH}$ , поэтому проведено экспериментальное исследование процессов осаждения в системе  $\text{AgNO}_3\text{-ZnNO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$  в зависимости от  $\text{pH}$  и состава



раствора. Изменение элементного состава маточного раствора и pH среды при добавлении осадителя представлено на рис. 2.1.



**Рис. 2.1. Кривые потенциметрического титрования и изменения элементного состава маточного раствора при добавлении осадителя: а– $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , б– $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$**

Кривая потенциметрического титрования (рис. 2.1, а) имеет 3 скачка pH при значениях 4,6, 5,9 и 9,7. Первый скачок относится к гидролизу карбоната-иона  $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ . При  $\text{pH}=4,6$  начинается выделение осадка. Поскольку в исследуемой системе превалирует содержание серебра, то наблюдаемые далее небольшие изменения pH описывают, в первую очередь, вторичные гетерогенные реакции карбоната серебра с маточным раствором. Для объяснения дальнейших изменений pH проведены дополнительные эксперименты по осаждению из раствора нитрата цинка (рис. 2.1, б) из-за возможного влияния взаимодействия  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на ход pH-кривой.

Как видно, выделение из раствора карбонатных соединений цинка начинается при  $\text{pH}\approx 5,9$ , что соответствует pH второго скачка на графике при совместном осаждении (рис. 2.1, а), и завершается при  $\text{pH}=9,7$ . Других особенностей изменения pH не наблюдается, что свидетельствует о протекании реакции взаимодействия с осадителем без образования в системе промежуточных фаз. Сопоставление pH-кривых подтверждает, что совместное осаждение фаз серебра и цинка начинается при  $\text{pH}\approx 5,9$ .

После  $\text{pH}=9,7$  кривая выходит на плато, что соответствует окончанию процесса осаждения. На pH-кривых (а, б) отмечены также оцененные значения pH полного осаждения  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  и  $\text{ZnCO}_3$  – 7,4 и 7,9. При совместном осаждении значение  $\text{pH}=7,9$  совпадает с точкой эквивалентности. Однако на рис. 2.1б точка эквивалентности находится несколько выше ( $\text{pH}=8,2$ ), что свидетельствует о наличии в системе более сложных химических процессов, по сравнению с расчетами.

Дальнейшее повышение pH, связанное с подачей осадителя сверх стехиометрической нормы, вызывает появление избыточной щелочности раствора, которая необходима для получения осадка стехиометрического состава. На рис. 2.1а показано, что после добавления 20%-ого избытка

осадителя величина рН изменяется слабо, т.е. осадительные процессы завершены. Таким образом, осаждение в системе  $\text{AgNO}_3\text{-ZnNO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$  следует проводить при некотором избытке осадителя (~20%), обеспечивающего рН~10.

## 2.2 Термический анализ осаждаемых прекурсоров

Для определения характера протекающих термических превращений, обоснования температурных и временных параметров отжига порошков, были изучены процессы термического разложения смеси и индивидуальных компонентов. Помимо этого, такие эксперименты являются дополнительным методом идентификации продуктов химического синтеза. С этой целью осажденные простые соли и соосажденные из раствора смеси солей были подвержены термическому анализу (ТГ и ДСК).

### 2.2.1 Термический анализ карбонатных солей цинка и серебра

На рис. 2.2 представлены термограммы осажденных солей. Осаждение карбонатами из растворов солей цинка при комнатной температуре приводит к образованию основной соли цинка, состав и структура которой зависит от исходных концентраций реагентов и условий проведения синтеза:  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  (минерал гидроцинкит),  $\text{Zn}_3\text{CO}_3(\text{OH})_4$ , гидраты  $\text{Zn}_3\text{CO}_3(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Термическое разложение осажденного в наших условиях карбонатного соединения цинка проходит в один этап и сопровождается эндотермическим эффектом на ДСК-кривой с минимумом около 507 К с общей потерей массы 25,8% (рис. 2.2 а).

Реакция полного разложения гидроцинкита



дает близкое к экспериментально полученному значению потери массы –  $\Delta m = 25,9\%$ . Это точнее идентифицирует продукт осаждения и уточняет минимальную температуру последующей термообработки (~573К).

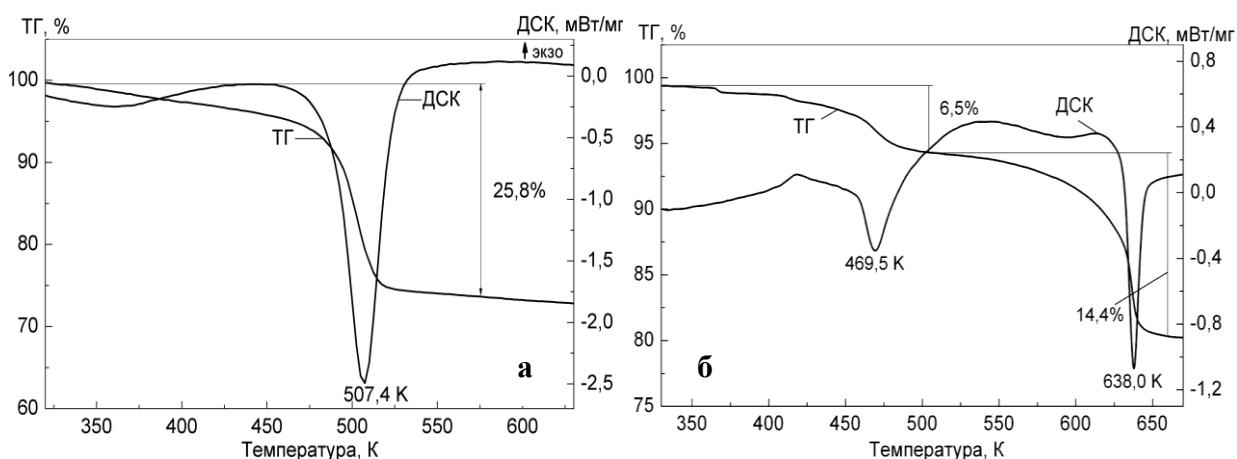
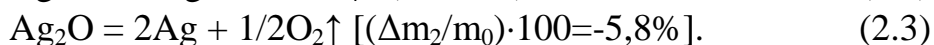
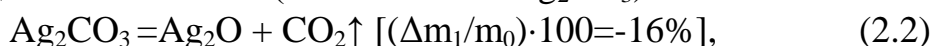


Рис. 2.2. Термограммы нагревания осажденных солей: а -  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ , б -  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$

ТГ и ДСК кривые нагревания осажденного  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  представлены на рис. 2.2б. Процесс термоллиза карбоната серебра можно описать последовательными

процессами, которым соответствуют относительные значения убыли массы образца  $\Delta m, \%$ , приведенные в скобках (относительно  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ):

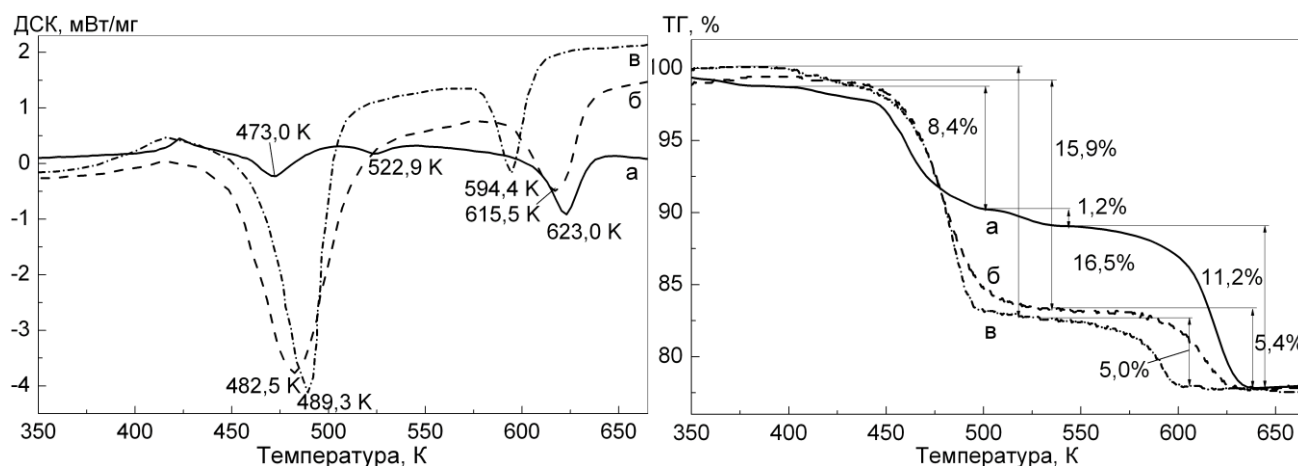


Разложение карбоната идет в два этапа с общей потерей массы 20,9% при расчетном значении 21,8%. Термическому разложению  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  соответствует эндотермический эффект при температуре  $\sim 470\text{K}$ . Однако потеря массы при разложении  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  составляет всего 6,5% относительно расчетных 16%. Глубокий эндо-пик при температуре около 640 K относится ко второй стадии разложения (2.3) и сопровождается ступенью потери массы на ТГ-кривой 14,4%, в то время как расчетная величина  $\Delta m = -5,8\%$ .

Выявлено (Nobuyoshi K. et al Thermal decomposition of silver carbonate: phenomenology and physicochemical kinetic // J. Physical chemistry C, 2012, P. 326-336), что термическое разложение  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  может протекать по разным механизмам (активный, инактивный и смешанный), которые определяются «физико-геометрическими» факторами этого гетерогенного процесса. В нашем случае схема, описываемая реакциями (2.2-2.3), представляет собой процесс смешанного типа, когда первая ступень разложения (реакция 2.2), задерживается на начальной стадии и частично протекает при более высокой температуре совместно с реакцией 2.3.

### 2.2.2 Термический анализ осажденных солевых смесей

Результаты термического анализа смесей карбонатных солей серебра и цинка, полученных различными способами, представлены на рис. 2.3. Для сопоставления использовали механическую смесь карбонатов, полученную перетиранием в ступке соответствующих отдельно приготовленных солей, и порошки, синтезированные методом СОС.



**Рис. 2.3. ТГ и ДСК кривые нагревания солевых смесей: а – механическая смесь карбонатов серебра и цинка; б – смесь соосажденных солей; в – смесь соосажденных солей, синтезированная без ПАВ**

Разложение механической смеси солей (рис. 2.3, кривые а) протекает в несколько стадий – на ДСК-кривой присутствуют три эндотермических эффекта, сопровождающиеся изменениями массы на ТГ-кривой. В целом,

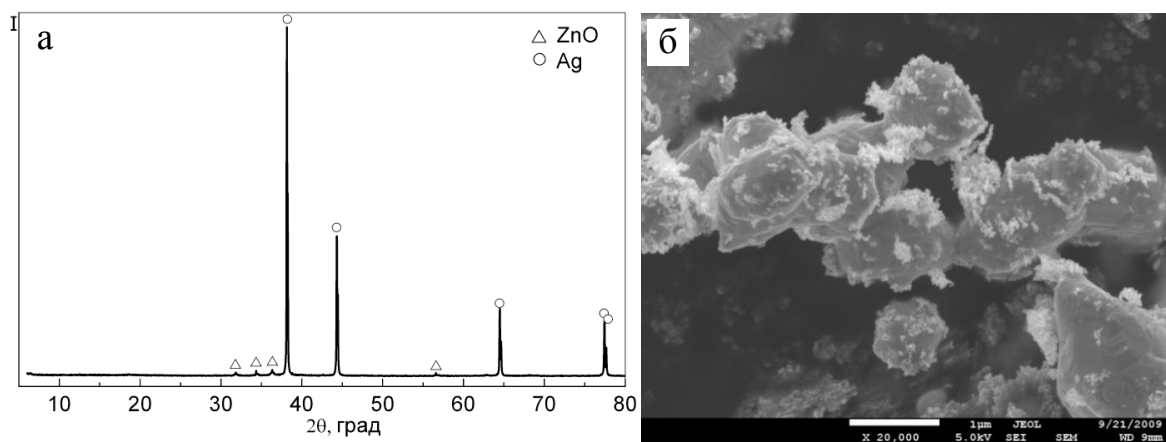
последовательность процессов термоллиза соответствует описанным выше для гидроксокарбоната цинка и карбоната серебра в индивидуальном состоянии.

Термолиз смесей солей, полученных методом СОС (рис. 2.3, б-в), проходит только в два этапа. Два эндо-эффекта можно отнести к описанным выше соединениям серебра. При этом отсутствие видимых эффектов, соответствующих соли цинка, связано, вероятно, с высокой дисперсностью и гомогенностью смеси, из-за чего первый эндо-пик представляет собой совокупность тепловых эффектов термоллиза солей серебра и цинка

При сравнении (рис. 2.3) наблюдается смещение и изменение профиля пиков на соответствующих ТГ- и ДСК-кривых, что наглядно демонстрирует влияние предыстории получения прекурсоров на процесс их термического разложения, в частности, – с различной дисперсностью порошков и изменением механизма декарбонизации.

Результаты термических анализов – основа для нахождения параметров термообработки смеси солей-прекурсоров. В целом, процессы разложения завершаются при температуре около 650 К, которая и является минимальной температурой данного технологического передела.

После термоллиза соосажденных солей образуется двухфазный металл-оксидный порошок (рис. 2.4, а). Он состоит из Ag и ZnO и представляет собой слабо агломерированные частицы серебра размером от 1 до 1,5 мкм, поверхность которых покрыта частицами оксида цинка в наноразмерном диапазоне (~20 нм) (рис. 2.4, б). Количественная оценка содержания ZnO на основании приведенной дифрактограммы – ~3%, что значительно меньше расчетного значения – 8%. В то же время, элементный анализ смеси при пересчете на ZnO показал присутствие в системе заданного содержания оксидной фазы  $8 \pm 0,3\%$ . Это свидетельствует о правильно проведенном процессе синтеза и верно обоснованных технологических параметрах. Заниженное содержание по рентгенодифракционным данным может быть связано с высокой дисперсностью этой фазы.



**Рис. 2.4. Металл-оксидный порошок Ag/ZnO: а – рентгенограмма, б –СЭМ микроструктура, ×20000**

Преимущество использования ПАВ при осаждении демонстрирует рис. 2.5, где представлена микроструктура готового компакта Ag/8ZnO, полученного разными способами.

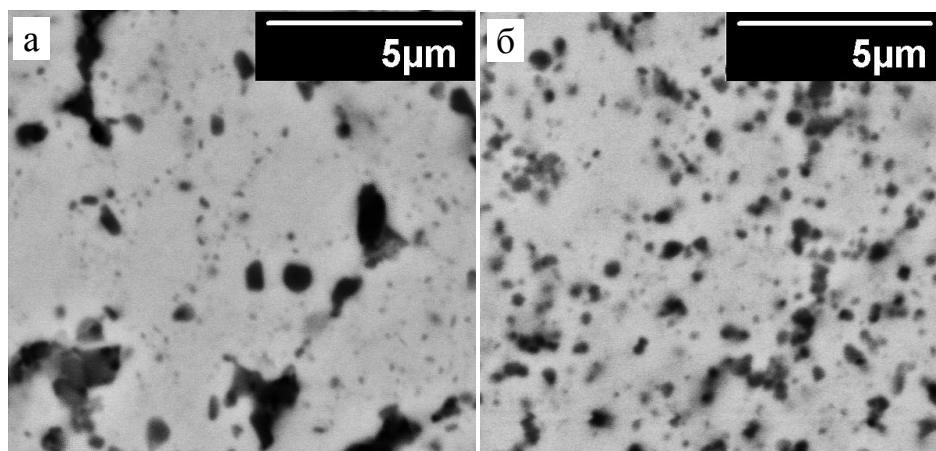


Рис. 2.5. Шлифы образцов готового материала: а – без использования ПАВ; б – с использованием ПАВ

В образце (а) фаза ZnO (темные включения) распределена в матрице серебра неоднородно, размеры оксидных включений варьируются в широких пределах от 0,1 до 3 мкм. Наблюдается локализация мелких частиц оксида цинка на границах зерен серебра. Известно, что подобные явления негативно влияют на эксплуатационные характеристики материала. Микроструктура материала (б), значительно более однородная, размеры включений ZnO, как правило, не превышают 0,5 мкм, что позволяет ожидать более высокого уровня служебных свойств электроконтактов из данного композита, что является одной из основных целей работы.

Следовательно, использование при осаждении стабилизаторов, в частности ПВП, положительно сказывается на микроструктуре материала. Далее исследуются образцы, синтезированные с использованием ПАВ.

### 3.1 Влияние режимов термообработки осажденной смеси на свойства и структуру композита Ag/ZnO

Кроме использования ПАВ, существует возможность регулирования размера оксидных включений за счет изменения режимов термообработки осажденной смеси солей-прекурсоров. В связи с этим, изучено влияние температуры отжига смеси на свойства и структуру готового композита. Термообработку проводили в течение 1,5 ч на воздухе в интервале 673-773 К.

Используемые обозначения исследуемых образцов приведены в табл. 3.1.

Табл. 3.1. Обозначения исследуемых образцов

	Температура отжига смеси, К		
	673	723	773
Отожженная порошковая смесь (шихта)	Ш1	Ш2	Ш3
Порошковая прессовка	П1	П2	П3
Спеченный компакт	К1	К2	К3
Готовый материал	М1	М2	М3

Представленные на рис. 3.1 СЭМ-снимки микроструктуры порошков и изготовленных из них шлифов композитов Ag/ZnO, свидетельствуют о микроструктурных изменениях материала, инициированных увеличением температуры термолиза. В шихте Ш1 (рис. 3.1, Ш1) преобладают частицы металлического серебра в диапазоне размеров  $\sim 0,3-1,5$  мкм, их поверхность покрыта рыхлыми полидисперсными агрегатами, состоящими из частиц ZnO размером  $\sim 15-50$  нм. С повышением температуры в образцах Ш2 и Ш3 наблюдается увеличение размера частиц оксидного компонента (рис. 3.1, 1-3). Это проявляется на микроструктуре готового материала: снимки шлифов (рис. 3.5, М1-М3) наглядно демонстрируют влияние дисперсности исходной порошковой шихты на распределение и размеры оксидных включений.

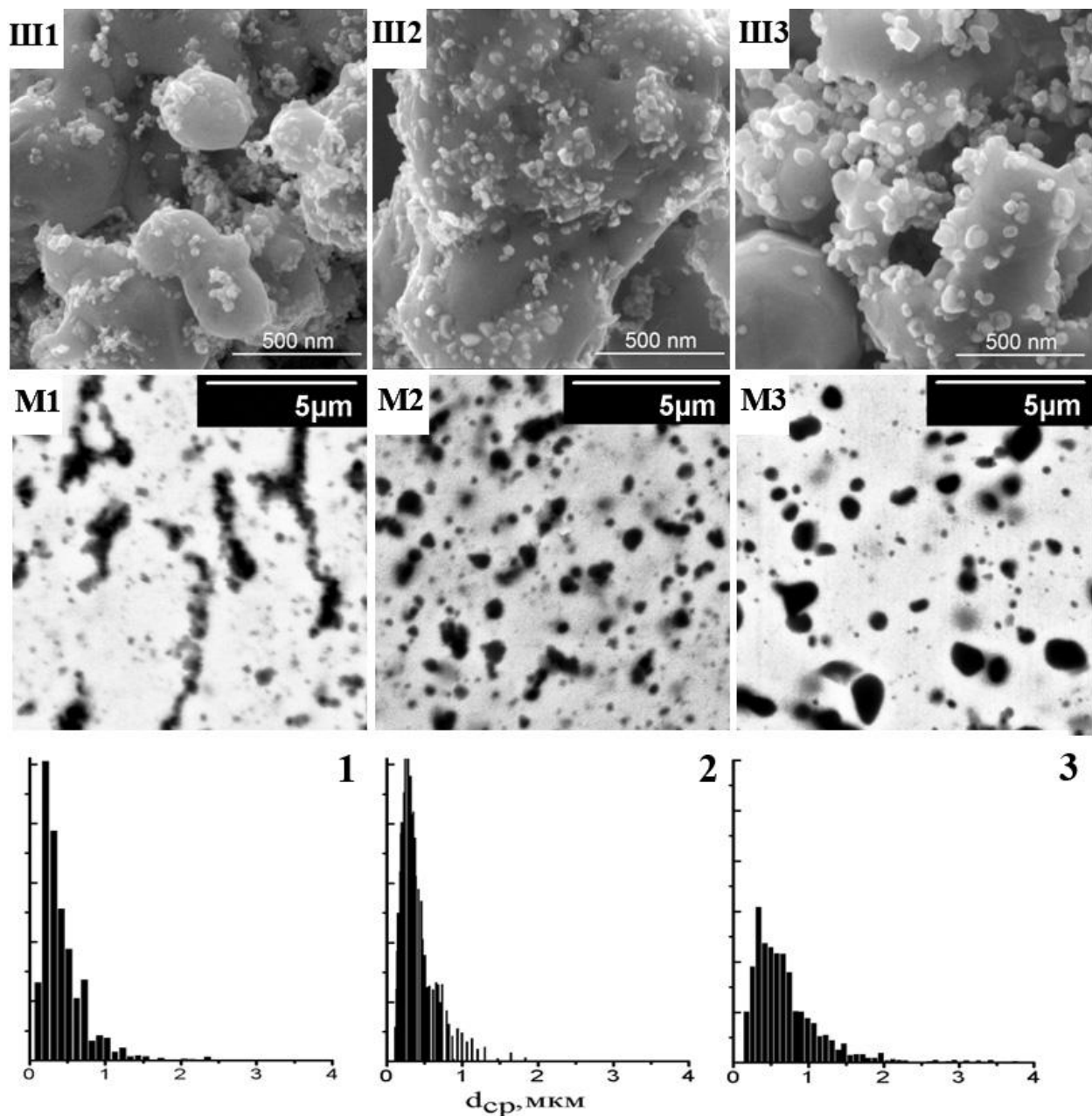
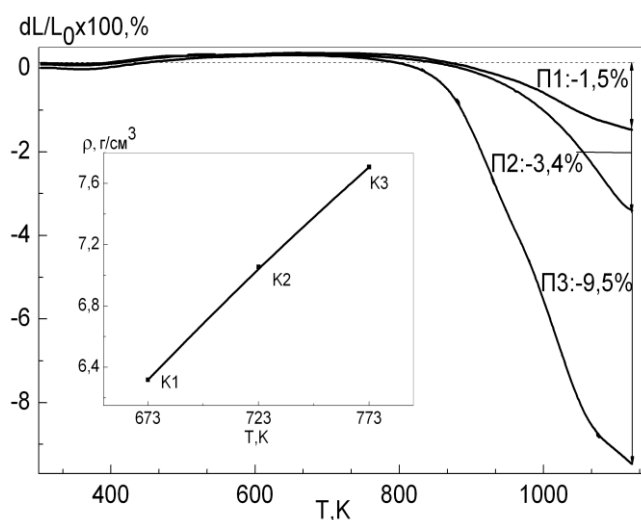


Рис. 3.1. Микроструктура порошковой шихты и поверхности готовых композитов

Для материала М1 (рис. 3.1, М1) характерно наличие наиболее мелких включений, которые образуют связные прослойки ZnO, расположенные в основном перпендикулярно направлению прессования, длина которых достигает 5 мкм при поперечном размере около 0,5 мкм. В материалах М2 и М3 такое явление не отмечается, включения ZnO более крупные и обособленные. Изменение дисперсности компонентов шихты влияет на интенсивность усадки прессовок в процессе спекания (рис. 3.2). Вставка на рис. 3.2 показывает изменение плотности соответствующих образцов после спекания. Видно, что уплотнение компакта К1 из шихты П1 (рис. 3.2, кривая П1) протекает с наименьшей интенсивностью (величина усадки составила 1,5%), но с повышением температуры термолиза солевой смеси увеличивается усадка (П2 – 3,3%, П3 – 9,4%), а вместе с ней и плотность спеченных компактов К1-К3 (рис.3.2, вставка).



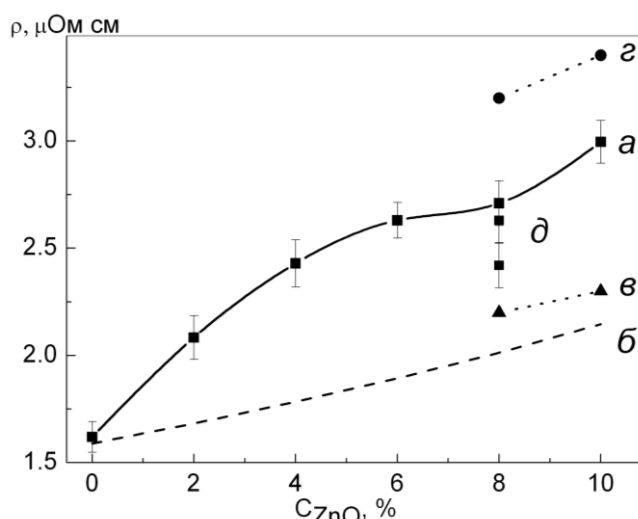
**Рис. 3.2. Дилатометрические кривые усадки порошковых прессовок (П1-П3) при спекании ( $T=1123 K$ ) и плотность спеченных образцов К1-К3 (вставка)**

Следовательно, уменьшение дисперсности шихты положительно влияет на интенсивность усадки прессовок. При прессовании образцов происходит пластическая деформация частиц серебра, при этом рыхлые агломераты из кристаллитов ZnO раздавливаются и образуют по границам более крупных частиц серебра связную сетку из тонких, протяженных слоистых скоплений (в соответствии с терминологией теории перколяции – «бесконечный кластер»). Очевидно, что такие гетерофазные прослойки частично блокируют контакты серебряных частиц и препятствуют их спеканию. С ростом температуры увеличивается средний размер частиц ZnO (рис. 3.1, 1-3) и уменьшается возможность формирования связных скоплений – включения обособляются и меньше изолируют спекающиеся частицы Ag, поэтому процесс интенсифицируется. К аналогичному выводу приводят и рассматриваемые ниже измерения электропроводности этих материалов.

### 3.2 Свойства материалов на основе соосажденных солей

#### 3.2.1 Электропроводность композитов Ag/ZnO

Электропроводность – одна из важнейших характеристик электроконтактного материала. Результаты измерений удельного сопротивления  $\rho$  металл-оксидных композитов Ag/ZnO в зависимости от содержания оксидной фазы представлены на рис. 3.3. Как видно, величина  $\rho$  (рис. 3.3, кривая а) существенно возрастает с ростом количества ZnO в материале и заметно отличается от расчетных значений (рис. 3.3, кривая б), а также от литературных данных по промышленным материалам, произведенным по другим технологиям (рис. 3.3, в-г). Более низким электросопротивлением обладают материалы после горячей экструзии (рис. 3.3, в), более высоким – внутриокисленные (ВНУО) (рис. 3.3, г). Также следует отметить планомерное снижение электросопротивления при увеличении температуры отжига исходных соосажденных порошков (рис. 3.3, д).



**Рис. 3.3.** Удельное электросопротивление Ag/ZnO от содержания ZnO: а – экспериментальные данные, б – расчет по уравнению (3.1), в – экструзионные материалы Ag/ZnO, г – материалы ВНУО Ag/ZnO, д – материалы, полученные при разных режимах отжига смеси

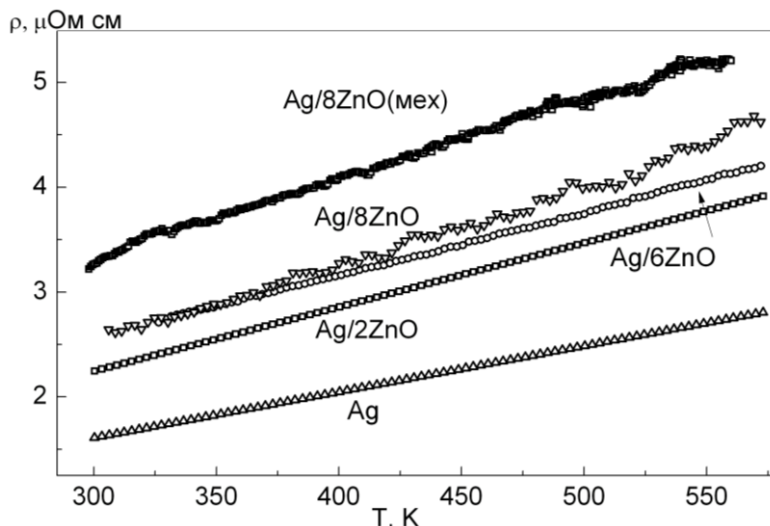
Анализ и прогнозирование электропроводности композиционных материалов с неоднородной, гетерогенной структурой производится на основе теории обобщенной проводимости. Из-за малого вклада оксидной фазы в общую высокую проводимость материала уравнение для обобщенной проводимости двухфазной среды упрощается до уравнения Оделевского:

$$\sigma = \sigma_1(1 - 1,5x_2). \quad (3.1)$$

Расчет по уравнению (3.1), учитывающий только уменьшение эффективного сечения металлической фазы с ростом содержания оксидной, дает значения  $\sigma$ , которые заметно ниже экспериментальных данных (рис. 3.3, кривая б). Это связано с дополнительным вкладом дефектов и микроструктурных особенностей материала, таких как границы зерен, поверхности раздела компонентов и др., понижающих электропроводность.



Как показано в п. 3.1, в процессе формования прессовок частицы ZnO распределяются в матрице серебра в виде запрессованных слоев на границе зерен Ag, протяженность которых зависит от дисперсности частиц и их концентрации. Оксидные прослойки сокращают площадь контакта зерен серебра и приводят к понижению общей проводимости материала. Процесс спекания порошковой прессовки приводит к укрупнению зерен и локальным нарушениям сплошности керамического «бесконечного кластера», как это демонстрируют наши данные (рис. 3.1), однако особенности микроструктуры в определенной степени наследуются готовым материалом.



**Рис. 3.4.** Влияние температуры на удельное сопротивление материалов Ag/ZnO

На этой серии образцов Ag/ZnO измерены также температурные зависимости удельного сопротивления (рис. 3.4). Такие данные полезны для тепловых и электрических расчетов контактных систем, они позволяют оценить температурный коэффициент сопротивления (ТКС) и корректность методики измерения.

В табл. 3.2 приведены значения параметров (a, b) линейного уравнения  $\rho = a + bT$  для кривых рис. 3.4, а также величин ТКС –  $\alpha$ , соответствующих этим кривым в изученном интервале температур. ТКС вычисляли по известным соотношениям:

$$\rho = \rho_0[1 - \alpha(T - 273)], \quad \alpha = (\rho - \rho_0)/\rho_0(T - 273), \quad (3.2)$$

**Табл. 3.2.** Температурный коэффициент сопротивления Ag/ZnO и параметры линейного уравнения кривых рис. 3.4.

$C_{ZnO}, \%$	0	2	4	6	8
$\alpha \cdot 10^3, K^{-1}$	3,0	2,9	3,3	2,9	3,3
a	0,294	0,410	0,197	0,759	0,244
$b \cdot 10^{-3}$	4,38	6,10	7,08	6,00	7,55

где  $\rho$  и  $\rho_0$  – удельное сопротивление при температурах  $T$  и  $T=273K$  соответственно. Значения  $\alpha_{Ag}$  для металлического серебра, приводимые в справочной литературе, различаются:  $3,8 \cdot 10^{-3} K^{-1}$  (293K),  $4,1 \cdot 10^{-3} K^{-1}$  (273K). Наше значение  $\alpha_{Ag}=3,0 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ , полученное на порошковом серебряном компакте,

отличается от литературных данных, что можно объяснить влиянием примесей, остаточного содержания газов в образцах, особенностей микроструктуры.

Данные табл. 3.2 показывают, что ТКС образцов положителен, величина его находится в пределах  $(2,9-3,3) \cdot 10^3 \text{ K}^{-1}$ . Поэтому можно констатировать, что оксидная фаза в композите Ag/ZnO, увеличивая его удельное сопротивление за счет снижения эффективной площади сечения металлической фазы и наличия оксидных межзеренных слоев, не оказывает значительного влияния на механизм проводимости.

### 3.2.2 Электропроводность керамик $\text{Zn}_{1-x}(\text{Al,Ga,In})_x\text{O}$ и композитов Ag/ $\text{Zn}_{1-x}(\text{Al,Ga,In})_x\text{O}$

Электропроводность оксидных включений в электроконтактном композите существенно влияет на служебные свойства контактов. Влияние допирования ZnO выбранными примесями на эту характеристику, изучали на керамических образцах. На рис. 3.5 представлены зависимости электропроводности керамик  $\text{Zn}_{1-x}(\text{Al,Ga,In})_x\text{O}$  от состава  $x$  (мол.%) при  $T=373 \text{ K}$ . В согласии с ожиданиями, основанными на анализе литературных данных (п. 1.3), элементы III группы значительно увеличивают проводимость ZnO. Кривые  $\lg \sigma$ - $x$  имеют максимум при  $x \sim 0,05-0,1$  мол.%. Дальнейшее повышение  $x$  приводит к некоторому спаду значений  $\sigma$ .

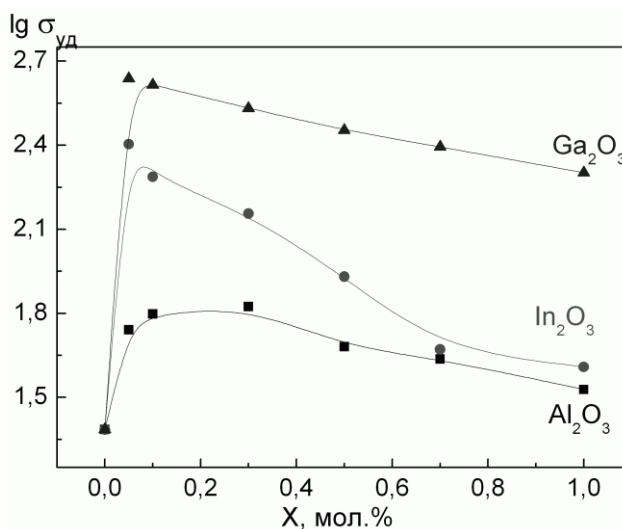


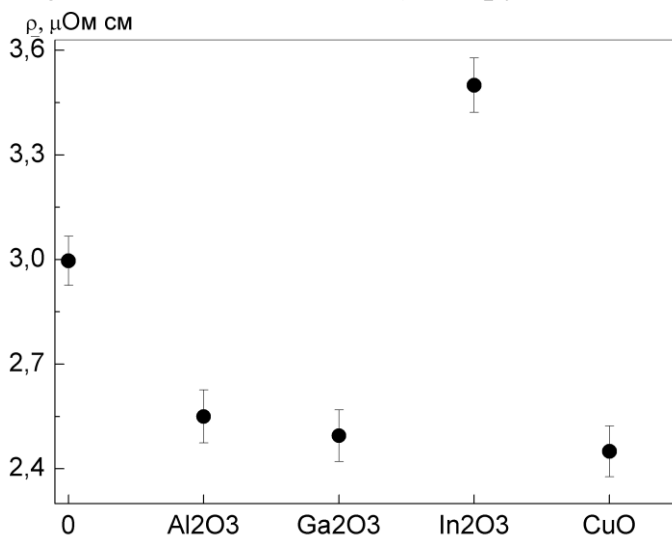
Рис. 3.5. Электропроводность керамик при 373К ( $\sigma = \text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ )

В общем случае катион  $\text{M}^{3+}$  встраивается в подрешетку Zn и выступает в качестве донора электронов. Поэтому рост электропроводности ZnO, допированного  $\text{M}_2\text{O}_3$ , связан с образованием твердых растворов замещения, а дальнейшее ее падение по мере увеличения концентрации примеси – с выделением на границах зерен низкопроводящих шпинелей  $\text{ZnM}_2\text{O}_4$ .

Таким образом, влияние допантов-элементов III группы на электропроводность оксида цинка значительно, а допирование оксидной фазы в электроконтактном композите добавлением  $\sim 0,1$  мол.% относительно содержания ZnO целесообразно для модификации функциональных свойств

материала. При этом содержание вводимых допирующих примесей не должно превышать предела их растворимости в оксиде.

Проведены также опыты по измерению возможного влияния Ag, в качестве допирующего агента, на электрические свойства оксидной фазы ZnO. Серебро, как элемент I группы, может являться акцептором, обеспечивая тем самым проводимость p-типа в ZnO. Однако большое различие ионных радиусов ( $Ag^+=1,26\text{\AA}$ ,  $Zn^{2+}=0,74\text{\AA}$ ) затрудняет встраивание ионов серебра в решетку

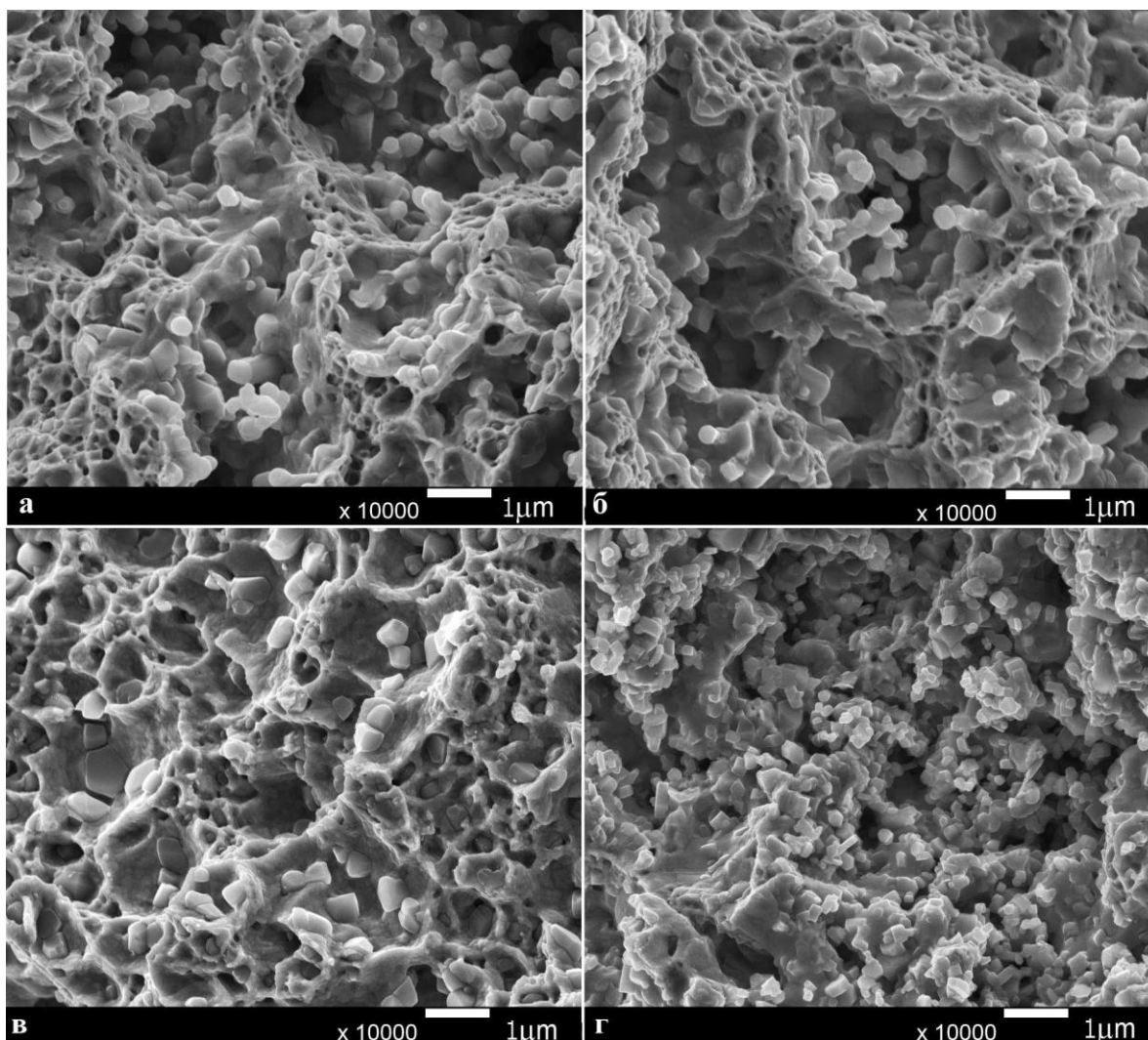


**Рис. 3.6.** Влияние типа допирующей добавки на удельное сопротивление  $Ag/10Zn_{1-x}(Al,Ga,In)_xO$

оксида и, в соответствии с этим, влияния серебра на величину  $\rho$  керамик при изученных условиях не обнаружено. Результаты проведенных рентгеноструктурных исследований свидетельствуют, что параметры элементарной ячейки фазы ZnO, допированной Ag, не изменяются: в базе данных значения параметров варьируются в пределах  $a=3.2490-3.2533\text{\AA}$ ,  $c=5.2037-52073\text{\AA}$ , а экспериментальные значения —  $a=3.2491-3.2498\text{\AA}$ ,  $c=5.2048-52063\text{\AA}$ .

На рис. 3.6 представлены значения удельного сопротивления при комнатной температуре композитов состава  $Ag/10ZnO$ , допированных представленными выше примесями. Добавление Al, Ga и Cu понижает величину  $\rho$  на 15-18%, в то время как добавка In повышает ее на такую же величину ~15%. Объяснение этого явления кроется в микроструктурных особенностях материалов, так как индий — эффективный допант с точки зрения повышения электропроводности ZnO. Микроснимки изломов композитов (рис. 3.7), наглядно демонстрируют структурные особенности материала.

Микроструктура изломов композитов, допированных Al, Ga и Cu, выглядит однотипно. В случае с In частицы ZnO заметно меньше, а характер излома специфичен для материалов подобного типа. Это явление, по-видимому, связано с тем, что вводимый в систему на этапе соосаждения нитрат индия проявляет поверхностно-активные свойства по отношению к серебру и способствует увеличению дисперсности осаждаемых компонентов.



**Рис. 3.7. Микроструктура изломов допированных композитов: а- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , б- $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , в- $\text{CuO}$ , г- $\text{In}_2\text{O}_3$**

Характер изломов хрупкий (рис. 3.7) свидетельствует о слабой адгезии серебра к оксидным частицам, что отрицательно сказывается на эксплуатационных свойствах материала из-за снижения прочности, пластичности, повышенной склонности к образованию трещин. В связи с этим, проведена экспериментальная оценка влияния допирующих компонентов на адгезию фаз.

### 3.3 Влияние допирования $\text{ZnO}$ на адгезию фаз $\text{Ag}/\text{ZnO}$

В табл. 3.3 приведены значения краевых углов смачивания  $\Theta$  расплавом серебра и работы адгезии  $W_a$  допированных керамик  $\text{ZnO}$  в атмосфере воздуха и в вакууме.

**Табл. 3.3. Краевые углы смачивания и работа адгезии**

Подложка (1373 K)	Вакуум		Воздух	
	$\Theta_1$ , град	$W_a$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\Theta_2$ , град	$W_a$ , мДж/м <sup>2</sup>
$\text{ZnO}$	110	612	91	914
$\text{Zn}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{O}$	104	708	129	345
$\text{Zn}_{0,99}\text{Al}_{0,01}\text{O}$	131	322	96	832
$\text{Zn}_{0,99}\text{Ga}_{0,01}\text{O}$	119	483	95	849
$\text{Zn}_{0,99}\text{In}_{0,01}\text{O}$	89	950	74	1186

Как видно, краевой угол смачивания при  $T=1323\text{ K}$  более  $90^\circ$  (кроме  $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$ ) и растет в рядах:

в воздухе –  $\text{Zn}_{0,99}\text{In}_{0,01}\text{O} \rightarrow \underline{\text{ZnO}} \rightarrow \text{Zn}_{0,99}\text{Ga}_{0,01}\text{O} \rightarrow \text{Zn}_{0,99}\text{Al}_{0,01}\text{O} \rightarrow \text{Zn}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{O}$ ,

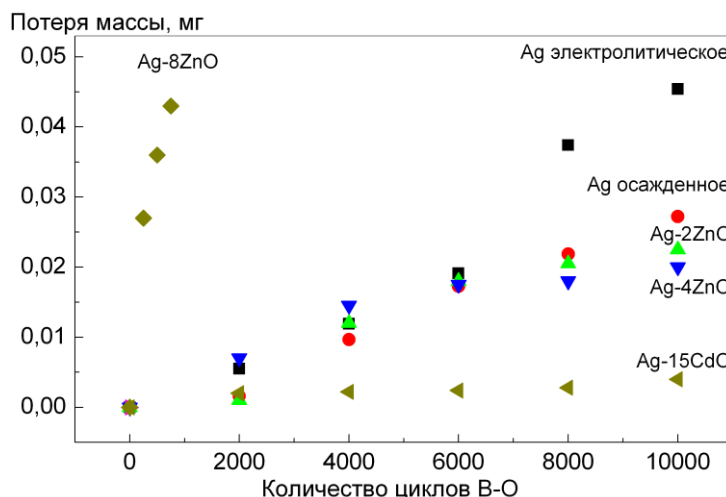
в вакууме –  $\text{Zn}_{0,99}\text{In}_{0,01}\text{O} \rightarrow \text{Zn}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{O} \rightarrow \underline{\text{ZnO}} \rightarrow \text{Zn}_{0,99}\text{Ga}_{0,01}\text{O} \rightarrow \text{Zn}_{0,99}\text{Al}_{0,01}\text{O}$ .

Полученные результаты коррелируют с литературными данными. Добавление  $\text{In}_2\text{O}_3$  положительно сказывается на смачиваемости керамики жидким серебром. Это дает основание ожидать и повышения адгезии фаз в композите  $\text{Ag/ZnO}$  при допировании системы индием.

### 3.4 Сравнительная оценка эрозионного износа контактов $\text{Ag/ZnO}$ в симметричной паре

Для оценки устойчивости к электродуговой эрозии проведено сравнительное тестирование серии контактных элементов  $\text{Ag}$ ,  $\text{Ag/ZnO}$  и промышленных образцов (СОК-15).

Результаты тестирования в виде потери массы работающей пары контактов сведены на рис. 3.8.



**Рис. 3.8. Результаты сравнительного тестирования электроконтактных материалов на эрозионную стойкость**

Как видно, наилучшей эрозионной стойкостью в условиях испытаний обладает промышленный материал СОК-15. Это ожидаемый результат, т.к. материал получен горячей экструзией, имеет высокую плотность и, кроме того, оксид кадмия – наиболее эффективная из всех известных оксидных добавок.

Образец из осажденного  $\text{Ag}$  более стоек к эрозии по сравнению с образцом, полученного из электролитического  $\text{Ag}$ , что связано с более мелкозернистой структурой (следствие более высокой дисперсности осажденного порошка) и высокой подвижностью катодного пятна дуги.

Самое интенсивное разрушение наблюдается на композите с наибольшим содержанием 8%  $\text{ZnO}$ . Это согласуется с наблюдениями излома материалов  $\text{Ag}/10\text{ZnO}$  (рис. 3.7), носящего хрупкий характер. Материал склонен к трещинообразованию и разрушению за счет выкрашивания частиц. При содержании 2%  $\text{ZnO}$  стойкость относительно серебряных образцов несколько

улучшается, но лучшими электроконтактными характеристиками при данных режимах испытаний обладает композит с содержанием около 4% ZnO.

Этот композит с допированной алюминием, галлием или индием оксидной фазой может быть рекомендован для дальнейшей разработки и совершенствования в качестве материала разрывных контактов для средних токов. Целесообразна дальнейшая оптимизация его состава по содержанию основного оксида и допантов, а также его уплотнение путем обработки горячей экструзией, что ликвидирует остаточную пористость и приведет к максимальному уплотнению межфазных границ.

## ВЫВОДЫ

- 1 Предложен способ получения высокодисперсной однородной порошковой смеси  $\text{Ag}/\text{Zn}_{1-x}(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})_x\text{O}$  ( $0 \leq x \leq 0,1$ ) для электроконтактных композитов совместным осаждением из растворов.
- 2 Исследованы процессы формирования высокодисперсного осадка при осаждении термически нестабильных соединений серебра и цинка в зависимости от природы осаждаемых форм и осадителя, pH среды, ПАВ. Выявлено воздействие основных факторов, влияющих на соосаждение прекурсоров:
  - обоснована целесообразность карбонатного осаждения металлов, осадители – карбонаты щелочных металлов, в частности,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;
  - осаждение в системе  $\text{AgNO}_3\text{-ZnNO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$  следует проводить при избытке осадителя (~20%), обеспечивающего  $\text{pH} \sim 10$ ;
  - присутствие ПАВ (поливинилпирролидон,  $M_w = 35000 \pm 5000$ ) позволяет регулировать дисперсность осаждаемых фазовых компонентов ( $d_{\text{Ag}} \sim 1$  мкм  $d_{\text{ZnO}} \sim 20$  нм) и однородность распределения частиц ZnO в готовом композите.
- 3 Установлены параметры обработки соосажденных смесей, лабораторной схемы изготовления композитов  $\text{Ag}/\text{Zn}_{1-x}(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})_x\text{O}$  и керамик  $\text{Zn}_{1-x}(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})_x\text{O}$  ( $0 \leq x \leq 0,01$ ) с низкой остаточной пористостью (2-3%) методом порошковой металлургии:
  - термообработка соосажденных порошков-прекурсоров –  $T = 773$  К, 1,5 ч, формование –  $P = 300$  МПа, спекание – 1123 К, 1,5 ч, уплотнение –  $P = 1000$  МПа, отжиг – 723 К, 1 ч.
  - ZnO-керамика – термообработка порошков-прекурсоров  $T = 673$  К, 1 ч, формование – 150 МПа, спекание – 1373 К, 2 ч.
- 4 Показано, что допирование оксидной фазы (0,1 мол.% относительно содержания ZnO) элементами III группы целесообразно для модифицирования функциональных свойств материала, в частности, электропроводность ZnO возрастает на несколько порядков величины, а эффективность добавок увеличивается в ряду  $\text{ZnO} \rightarrow \text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O} \rightarrow \text{Zn}_{1-x}\text{In}_x\text{O} \rightarrow \text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}$ . На основании измерений краевого угла смачивания выявлено, что адгезия фаз снижается в ряду  $\text{Zn}_{0,99}\text{In}_{0,01}\text{O} \rightarrow \underline{\text{ZnO}} \rightarrow$

$Zn_{0,99}Ga_{0,01}O \rightarrow Zn_{0,99}Al_{0,01}O$ . По суммарному положительному влиянию рекомендуемая добавка –  $In_2O_3$ .

5. Функциональное тестирование серии образцов контакт-деталей в симметричных парах показало стабильное контактное сопротивление (0,05-0,08 мОм), низкий эрозионный износ и высокую стойкость против сваривания при удельном сопротивлении композита не более 2,5 мкОм·см. Лучшие суммарные характеристики, как электроконтактный материал, имеет композит 96Ag/4ZnO с допированной оксидной фазой (Al, Ga, In – 0,05-0,1 мол.%), который может быть рекомендован для дальнейшей разработки и совершенствования путем оптимизации состава и уплотнения.

#### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ:**

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов

1. **Николаева Н.С.**, Иванов В.В., Шубин А.А. Синтез высокодисперсных форм оксида цинка: химическое осаждение и термолиз // Журнал СФУ. Серия: Химия. – 2010. – Т. 3. – № 2. – С. 153-173.
2. Сидорак А.В., Шубин А.А., Иванов В.В., **Николаева Н.С.** Синтез порошков  $Zn_2SnO_4$  термообработкой соосажденных соединений // Журнал СФУ: Химия. – 2011. – Т. 4. – № 3. – С. 285-293.
3. **Николаева Н.С.**, Иванов В.В., Шубин А.А. Микроструктура и свойства композита Ag/ZnO // Перспективные материалы. – 2012. – №2. – С. 71-77.
4. Ivanov V.I., **Nikolaeva N.S.**, Sidorak I.A., Shubin A.A., Sidorak A.V. Ag/ZnO and Ag/SnO<sub>2</sub> electrocontact materials obtained from fine-grained coprecipitated powder mixture // Journal of SFU. Chemistry. – 2012. – Т. 5. – № 2. – С. 131-137.
5. **Николаева Н.С.**, Иванов В.В., Шубин А.А. Сидорак А.В. Электропроводность композита Ag/ZnO на основе химически осажденных смесей // Перспективные материалы. – 2013. – № 8. – С. 68-73.
6. **Николаева Н.С.**, Иванов В.В., Шубин А.А. Синтез шихты Ag/ZnO для порошковых электротехнических композитов //Журн. прикл. химии. – 2014. – т. 87. – № 4. – С. 409-415.

#### Патенты:

7. Патент РФ № 2434717, опубл. 27.11.2011. Способ получения высокодисперсной шихты серебро-оксид цинка для электроконтактов /Иванов В.В., **Николаева Н.С.**, Шубин А.А.

Другие публикации и тезисы докладов конференций:

8. Николаева Н.С., Шубин А.А. Синтез и исследование шпинелей  $ZnGa_2O_4$  и  $ZnAl_2O_4$  // Материалы и технологии XXI века. – Пенза: Приволжский дом знаний, 2010. – С.20-23.

9. Николаева Н.С., Зеер Г.М., Кучинский М.Ю., Ледяева О.Н. Наноразмерный оксид цинка для электротехнических материалов на основе серебра // Решетневские чтения. – Красноярск: СибГАУ, 2010. – Ч. 2. – С. 579.
10. Николаева Н.С. Химическое соосаждение карбонатных солей серебра и цинка // Материалы XVIII Международного молодежного форума «Ломоносов-2011» [Электронный ресурс]. – М.: МАКС Пресс, 2011. – 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM).
11. Николаева Н.С. Смачивание расплавом Ag керамик на основе ZnO // IX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН, 2012. – С. 395.
12. Николаева Н.С. Электрические и поверхностные свойства допированных керамик на основе ZnO // Материалы XX Международного молодежного форума «Ломоносов-2013» [Электронный ресурс]. – М.: МАКС Пресс, 2013. – 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM).
13. Николаева Н.С., Шубин А.А., Иванов В.В. Композиты Ag/ZnO с допированной оксидной фазой // Материалы XX Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов-2013. – Красноярск: СФУ, 2013. – С. 186.
14. Шубин А.А., Николаева Н.С., Блохина И.А., Сидорак А.В. Практика применения термического анализа в интересах производства электротехнических композитов // XIV Международная конференция по термическому анализу и калориметрии в России. – С-П: СПбГПУ, 2013. – С. 212-213.
15. Nikolaeva N.S., Shubin A.A., Kholobina A.S., Kuzubov A.A., Fedorova E.N. Effect of dopant type (Al, Ga, In) on adhesion of metal/oxide interface // ISRS-18. International Symposium on the Reactivity of Solids. – С-П: СПбГУ, 2014. – P. 195-196.