

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Николаева Наталия Сергеевна

**СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ И КОМПОЗИТОВ
 $\text{Ag/Zn}_{1-x}(\text{Al, Ga, In})_x\text{O}$ ДЛЯ ЭЛЕКТРОКОНТАКТОВ**

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук
Специальность

05.16.06 – порошковая металлургия и композиционные материалы

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор **Иванов В. В.**

Красноярск – 2014

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1 Электроконтактные порошковые композиты Ag/МО. Состояние вопроса	8
1.1 Разрывные электрические контакты: требования к материалу, свойства, составы	8
1.1.1 Требования к материалам разрывных электроконтактов для НВА	9
1.1.2 Композиты Ag/МО	12
1.2 Технологические и физико-химические особенности получения композитов Ag/МО: влияние на функциональные свойства	16
1.2.1 О термодинамической стабильности композитов Ag/МО	18
1.2.2 Основные методы получения электроконтактных композитов Ag/МО	18
1.2.3 Методы осаждения из растворов в технологии электроконтактных композитов Ag/МО	22
1.2.3.1 Синтез высокодисперсного оксида цинка химическим осаждением	24
1.3 Допированный оксид цинка	32
1.3.1 Естественные дефекты и электропроводность ZnO	33
1.3.2 Повышение проводимости ZnO путем допирования	35
ГЛАВА 2 Методическая часть	40
2.1 Методические вопросы синтеза порошковых форм и получения композитов Ag/ZnO	40
2.1.1 Синтез порошков	42
2.1.2 Изготовление композитов	44
2.2 Получение керамик на основе ZnO	46
2.3 Методы исследования и характеристики объектов	47
2.4 Оценка функциональных свойств композитов	48
2.5 Оценка контактного взаимодействия допированных керамик с расплавом серебра	52
ГЛАВА 3 Исследование порошковых систем	53
3.1 Процессы соосаждения солевых смесей цинка и серебра	53

3.1.1 Выбор и обоснование осаждаемых форм	53
3.1.2 Выбор осадителя	57
3.1.2 Обоснование условий осаждения	58
3.1.2.1 Теоретическая оценка	58
3.1.2.2 Экспериментальное обоснование условий осаждения.....	60
3.2 Термический анализ осаждаемых прекурсоров	63
3.2.1 Термический анализ карбонатных солей цинка и серебра	63
3.2.2 Термический анализ осажденных солевых смесей.....	67
3.3 Характеризация осажденных смесей и продуктов их термообработки	69
3.3.1 Соединения серебра и цинка.....	69
3.3.2 Солевые смеси	70
ГЛАВА 4 Исследование компактных материалов.....	75
4.1 Процессы консолидации композиционных порошков.....	75
4.1.1 Формование порошковых заготовок	75
4.1.2 Спекание порошковых заготовок	77
4.2 Влияние режимов термообработки осажденной смеси на свойства и структуру композита Ag/ZnO.....	80
4.2 Свойства композитов Ag/ZnO на основе соосажденных солей	86
4.2.1 Электропроводность	86
4.2.1.1 Электропроводность композитов Ag/ZnO.....	87
4.2.1.2 Электропроводность керамик $Zn_{1-x}(Al,Ga,In)_xO$ и композитов $Ag/Zn_{1-x}(Al,Ga,In)_xO$	92
4.2.1.2.1 Электропроводность допированных керамик ZnO.....	92
4.2.1.2.2 Электропроводность композитов $Ag/Zn_{1-x}(Al,Ga,In)_xO$	96
4.2.2 Оценка влияния допирования ZnO на адгезию фаз Ag-ZnO	99
4.2.3 Сравнительная оценка эрозионного износа контактов Ag/ZnO в симметричной паре	101
ВЫВОДЫ	103
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	105

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы: Композиционные материалы серебро-оксид (Ag/CdO , Ag/SnO_2 , 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 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 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 металооксидной 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 $\text{Ag/Zn}_{1-x}(\text{Al,Ga,In})_x\text{O}$ для оценки функциональных электроконтактных свойств.

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

Практическая значимость работы. Разработан композит $\text{Ag/Zn}_{1-x}(\text{Al,Ga,In})_x\text{O}$ 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 (контакторы, 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 Ag/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 Ag/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 ZnO и композитов $\text{Ag/Zn}_{1-x}(\text{Al,Ga,In})_x\text{O}$, лабораторных испытаний образцов электроконтактов;
- химический и фазовый состав перспективных для дальнейшей разработки электроконтактных композитов системы Ag/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 7 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, содержит 37 рисунков и 9 таблиц.

Глава 1 Электроконтактные порошковые композиты Ag/MO.

Состояние вопроса

Технологии получения композиционных электроконтактных материалов базируются на понимании комплекса явлений и процессов, имеющих место при изготовлении и эксплуатации изделий, а также предполагают знание современного состояния проблемы. Рассмотрим вопросы, необходимые для понимания и анализа результатов диссертационного исследования.

1.1 Разрывные электрические контакты: требования к материалу, свойства, составы

Разрывные электрические контакты (контактные элементы, контакт-детали) входят в состав коммутационных электротехнических аппаратов (в том числе, аппаратов НВА – контакторы, магнитные пускатели, автоматические выключатели, реле) и служат для передачи тока, замыкания и размыкания электрической цепи. Подавляющая часть контакт-деталей для НВА изготавливается на основе серебра. В процессе работы они изнашиваются. С одной стороны это приводит к безвозвратному расходованию благородного металла, а с другой – выходу из строя электроаппарата, что может послужить причиной аварийной ситуации и вызвать тяжелые последствия. Поэтому свойства этих функциональных материалов являются предметом внимания исследователей-материаловедов, работающих, как над качеством уже выпускаемых промышленностью материалов и изделий на их основе, так и над расширением их номенклатуры.

Использование в этой работе достижений последних десятилетий в области нанотехнологии, структурной химии, методов исследования позволяют внести ряд новых решений в физико-химические и технологические подходы, реализуемые при синтезе электроконтактных композитов, в частности, Ag/ZnO.

1.1.1 Требования к материалам разрывных электроконтактов для НВА

Условия работы разрывных (коммутирующих) контактов сложны и весьма разнообразны. Они определяют комплекс воздействующих на них многочисленных разрушающих факторов, вызывающих износ контактов (табл.1.1). Наибольшее отрицательное влияние оказывает электрическая дуга, возникающая при размыкании электрической цепи и вызывающая дуговую эрозию контактов. При небольших значениях тока и продолжительности горения дуги эрозионный износ возникает за счет испарения материала в расплавленных локальных точках – местах привязки катодного пятна дуги. С увеличением тока площадь расплавленных зон повышается, растет интенсивность испарения, наблюдается разбрызгивание и кипение металла в расплавленной ванне катодного пятна. Помимо этого, поверхность контакта подвергается влиянию и других разрушающих факторов, связанных с условиями работы аппарата. Условно их можно подразделить на электрические, механические и химические: проявления механического разрушения и деформации, термические напряжения и удары, химическое взаимодействие с атмосферой.

В табл. 1.1 приведены основные разрушающие факторы, результаты воздействия и ослабляющие их свойства электроконтактного материала. Как видно, материал должен сочетать в себе набор определенных физико-химических и механических свойств, ряд из которых трудно совместить. Это требует длительной трудоемкой оптимизации, как на стадии лабораторных исследований, так и на стадии «доводки» электроконтактов при их работе в конкретном электроаппарате. Например, с одной стороны, необходима высокая твердость материала для увеличения прочности и стойкости против деформации. Но с другой – высокая твердость вызывает «дребезг» контактов при замыкании, что приводит к многократному (2-5 раз) зажиганию дуги и усиленному износу. Поэтому твердость композита должна иметь некоторое оптимальное значение.

Таблица 1.1 – Взаимосвязь разрушающих факторов и свойств контактного материала [2,3]

<i>Разрушающие факторы:</i>	<i>Результаты воздействия</i>	<i>Свойства материала контактов, ослабляющие действия разрушающих факторов:</i>
<i>Электрические:</i> Связаны со значениями плотности тока, энергии дуги размыкания	Плавление, испарение, разбрызгивание, перенос материала, сварка, образование трещин, кратеров, слоев наработки	Высокие значения электро- и теплопроводности, потенциала ионизации, температур кипения и плавления, поверхностного натяжение расплава в катодном пятне дуги
<i>Механические:</i> Определены контактным нажатием, кинетической энергией удара контактов при замыкании и «дребезге»	Пластическая деформация, образование трещин, выкрашивание	Оптимальные значения твердости, пластичности, прочности, модуля упругости.
<i>Термические:</i> Обусловлены циклическими термонапряжениями при работе контактов, локальными термическими ударами в области катодного пятна дуги	Образование трещин, выкрашивание	Высокая теплопроводность и прочность в сочетании с пластичностью и низкой склонностью к образованию трещин.
<i>Химические:</i> Зависят от влажности рабочей среды; наличия химически активных примесей, пыли	Образование оксидных пленок, коррозия	Низкое сродство к кислороду и другим химически активным компонентам среды. Оптимальный состав и структура поверхностных пленок и слоев наработки

Свойства электроконтактного материала зависят не только от химического состава, но и от микроструктуры: размеров и дефектности зерен, морфологии, дисперсности и распределения фазовых составляющих. Наиболее существенно от дисперсности компонентов зависят механические свойства и устойчивость к дуговой эрозии. Это влияние объясняют особыми условиями формирования плазменных факелов на мелкодисперсных материалах. Еще одно, наиболее вероятное, объяснение: скорость движения основания дуги на мелкодисперсных контактах выше, так как перескок места привязки дуги здесь облегчен.

Концентрация тепла снижается, а значит, падает и степень локальных повреждений поверхности. Это объяснение представляется вероятным, хотя и не исчерпывающим [4]. Таким образом, из-за структурной чувствительности свойств материала возникает необходимость исследования и контролирования микроструктуры материала, формирование которой закладывается еще на начальных этапах получения.

Однако из-за большого разнообразия и взаимовлияния факторов, разрушающих материал, до сих пор не установлена однозначная взаимосвязь между свойствами материалов и функциональными характеристиками электроконтактов. Отсутствует единая физико-химическая база для проектирования материалов данного класса с необходимыми свойствами. Тем не менее, многолетний опыт применения их в аппаратах различных по назначению и условиям эксплуатации позволяет сформулировать ряд главных требований к электроконтактному материалу [2,5]. Соблюдение этих условий является основой надежной работы контакт-деталей:

1. *низкое контактное сопротивление в симметричной контактной паре (сам-по-себе)* обеспечивается, в первую очередь, химической устойчивостью компонентов материала в окислительной среде, включая повышенные температуры до 400-700К (основная причина преимущественного использования серебра в этом назначении);

2. *высокий уровень дугогасящих свойств* зависит, главным образом, от микроструктуры материала и наличия дугогасящих компонентов;

3. *эрозионная стойкость* определяется высоким уровнем теплофизических свойств матрицы, адгезии фаз, трещиностойкости;

4. *высокая стойкость против сваривания* обеспечивается сочетанием свойств по пп. 2,3, но свойства п. 1 действуют в противоположном направлении;

5. *механическая износоустойчивость в условиях многоцикловых ударных нагрузок* обусловлено сочетанием необходимых механических свойств.

Сложная взаимосвязь между протекающими на контактной поверхности процессами и влияющими факторами не позволяют реализовать сочетание всех

(нередко противоречивых) требований в одном материале, который был бы пригоден для работы в широком диапазоне нагрузок. Поэтому электротехническая промышленность использует довольно обширную номенклатуру контактных материалов для многочисленных применений.

1.1.2 Композиты Ag/MO

Среди контактных материалов НВА наибольшее распространение получили серебро, его сплавы, а также композиты на основе серебра [6-8]. Среди металлов серебро имеет самые высокие показатели электро- и теплопроводности и незначительное сродство к кислороду. Его пластичность обуславливает широкое использование в виде различных конструкций, заклепок, контактных элементов сложной формы. Однако низкие температуры кипения и плавления, низкая механическая прочность, склонность к контактной сварке и формированию на поверхности изолирующей сульфидной пленки существенно ограничивают область его применения [1,9]. Поэтому чистое серебро в качестве контактного материала применяется только в области относительно низких электрических и механических нагрузок.

Для улучшения контактных свойств ограниченно применяются сплавы серебра с металлами, так как повышение механических свойств, достигаемое за счет легирования, неизбежно сопровождается снижением электропроводности и температуры плавления. Другой подход, основанный на формировании композитов с металлами или оксидами металлов, позволяет повысить механические свойства без значительного уменьшения электропроводности и теплофизических свойств. В целом, сочетание положительных качеств дисперсной составляющей и серебряной матрицы существенно расширяет спектр свойств контактных материалов. Как правило, это связано с тем, что большинство свойств композита превышают простую аддитивную сумму составляющих фазовых компонентов [10-12].

Существует целый ряд типов композиционных материалов различного назначения на основе серебра, которые еще называют псевдосплавами: Ag/Ni,

Ag/C, Ag/Ni-C, Ag/WC, Ag/W-Ni, Ag/CdO, Ag/CuO [13]. Для разрывных контактов НВА широко используются композиты с включениями оксидной фазы Ag/МО [14]. Некоторые представители и их свойства приведены в табл.1.2.

Таблица 1.2 – Состав и характеристики типичных контактов Ag/МО [8,1*,15**]

<i>Материал/ Содержание оксидной фазы, %</i>	<i>Твердость, МПа</i>	<i>Удельное сопротивление, ρ (μОм·см, 293 К)</i>
Ag/CdO	5	760*
	10	600-1000
	12	650-1100
	15	700-1250 800-1050*
Ag/SnO ₂	8	580-950
	10	640-1000
	12	700-1200
Ag/ZnO	8	770 750**
	10	800**
Ag/PbO	5	380*
	10	490*
Ag/CuO	10	680*
	15	530*
Ag	-	300-700

Оксидная фаза в таких материалах способствует увеличению твердости за счет дисперсионного упрочнения матрицы металла и проявляет дугогасящий эффект, снижая тем самым отрицательное воздействие дуговой эрозии. Свойство дугогашения связывают с диссоциацией оксида, которая способствует уменьшению энергии и температуры электрической дуги. Также испарение оксидных включений приводит к сдуванию и, как следствие, перемещению дуги по поверхности контакта (так называемый «отдувной» эффект). Поэтому при создании материалов Ag/МО большое значение уделяют физико-химическим свойствам оксидной фазы (табл. 1.3). Исходя из общих представлений, полагают,

что оксиды, у которых температура диссоциации ниже точки кипения серебра, способствуют гашению дуги, а оксиды с более высокой температурой диссоциации могут вызвать ее повторное зажигание. В то же время, небольшие абсолютные величины теплот разложения оксидов свидетельствуют о высокой вероятности образования газообразных компонентов оксида ($M_{(г)}$, $O_{2(г)}$) за счет слабой прочности молекулярных связей. Малые значения энергии диссоциации указывает на легкость разрыва межатомных связей в молекулах. Это также способствует уменьшению энергии дуги за счет появления кислорода, обладающего высоким сродством к электрону.

Температура плавления Ag равна 1234 К, а температура кипения – 2750 К. Как видно из табл. 1.3, CdO и Bi_2O_3 начинают плавиться и разлагаться раньше Ag, что делает их, по сравнению с другими оксидами, более предпочтительными.

Таблица 1.3 – Свойства некоторых оксидов, применяющихся электроконтактных композитах [16, 132]

	$T_{пл}, K$	$T_{кип}, K$	Теплота разложения (относится к образованию 1 моля кислорода и твердой фазы в низшем состоянии окисления), кДж	Энергия диссоциации $D^{\circ}_{298, кДж/моль}$
Al_2O_3	2327	3253	1117,0 (α) 1059,7 (γ)	-
SnO_2	1903	~2273	580,7(α)	522,3
ZnO	2248	-	698,4	283,1
CdO	1099	-	511,6	273,6
CuO	1609	-	286,4 (до Cu_2O)	264,0
In_2O_3	2183	3600	620,9	812,9
Ga_2O_3	2068	-	734,8 (β)	900,9
Bi_2O_3	1090	2163- 2173	385,2 (α)	-

Однако, если композитам на основе Ag/CdO нет равных на протяжении уже 60 лет, то Bi_2O_3 используется в электроконтактных материалах только в качестве

допирующей добавки. Это связано с процессами химического взаимодействия Bi_2O_3 и Ag , в ходе которых образуются легкоплавкие эвтектики, которые под воздействием дуги интенсивно испаряются, разбрызгиваются, что приводит к быстрому износу. Это лишь один из примеров, демонстрирующих, что функциональные свойства электроконтактного композита определяются не только термодинамическими свойствами входящих в состав компонентов.

Как упоминалось, наиболее известным и эффективным электроконтактным материалом типа Ag/MO является композит Ag/CdO . Однако ужесточение экологических норм [18] ведет к необходимости замены токсичного оксида кадмия на другие компоненты, которые позволили бы получать электроконтакты с эксплуатационными характеристиками, близкими к Ag/CdO [19].

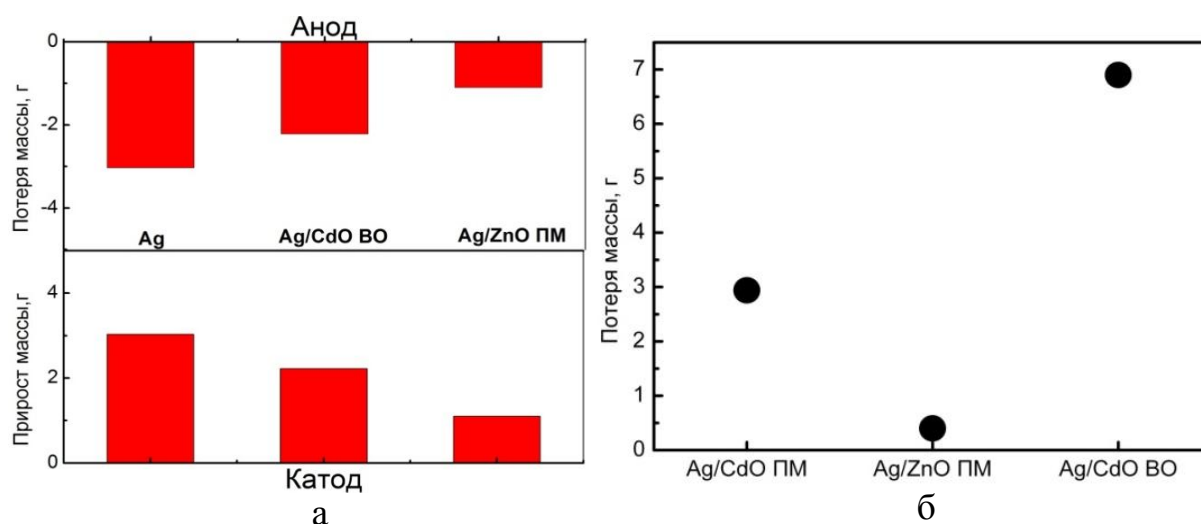


Рисунок 1.1 – Результаты тестирования на коммутационную износостойкость на переменном токе: ПМ - методы порошковой металлургии, BO - внутреннее окисление [15]

В качестве экологически безопасной альтернативы оксиду кадмия в последние десятилетия успешно используют SnO_2 , который все же, не так эффективен как CdO [20-23]. Но в некоторых назначениях, в частности низковольтных аппаратах, работающих в области токов ≤ 300 А, более высокий уровень служебных свойств имеет материал Ag/ZnO [25]. Этот композит обладает высокими показателями стойкости к эрозионному износу и свариванию, низким контактным сопротивлением. Так, при сравнении результатов тестирования на

коммутационную износостойкость промышленных контактов из Ag, Ag/CdO и Ag/ZnO на переменном токе [15] (рис. 1.1,а) видно, что в данном режиме эксплуатации потеря массы Ag/ZnO значительно меньше, чем Ag и Ag/CdO, что говорит о высокой эрозионной стойкости материала.

1.2 Технологические и физико-химические особенности получения композитов Ag/МО: влияние на функциональные свойства

В упомянутой работе [15] приведены данные, характеризующие чувствительность функциональных свойств материала в зависимости от особенностей способа получения (рис. 1.1,б). Так, деградация контакт-деталей Ag/CdO, сопровождающаяся потерей массы, существенно различается на образцах, полученных методами внутреннего окисления и традиционной порошковой технологии. Повышенную эрозию Ag/CdO при использовании метода внутреннего окисления связывают с неоднородностью распределения оксидных включений и их полидисперсностью. Обычно это связано либо затруднением кинетики окисления одного из компонентов, либо особенностями морфологии растущей оксидной фазы. В целом, известно, что полученный таким способом контактный элемент разрушается раньше, чем традиционный порошковый спеченный материал, из-за появления трещин, идущих от поверхности вглубь по границам зерен [26, 27]. Данные недостатки ограничивают широкое применение метода.

Микроструктурные различия, включая дисперсность оксидных частиц, состояние межзеренных и межфазных границ, величину остаточной пористости композита, все это, как уже упоминалось, влияет на эксплуатационные свойства контакта, но их взаимное влияние не всегда однозначно. Так, например [10], увеличение дисперсности компонентов приводит к повышению твердости и эрозионной стойкости, но снижает электропроводность и теплопроводность, а также может послужить причиной хрупкого разрушения материала. В то же время, при повышенных токовых нагрузках контакты с крупнозернистой структурой более устойчивы [28].

Высокий уровень служебных свойств демонстрируют композиты с равномерным, «гомогенным» распределением компонентов, реализуемым в методах порошковой металлургии. Поэтому в настоящее время большое количество исследований посвящено технологическим аспектам получения контактных материалов с заданной микроструктурой и дисперсностью составляющих. Другим подходом, направленным на улучшение тех или иных физических (твердость, прочность, плотность и т.д.) или функциональных (эрозионная стойкость, стойкость против сваривания) свойств композита является допирование основных фаз.

Для улучшения адгезии оксидной фазы к серебряной матрице в композит часто добавляют In_2O_3 , CuO (Cu_2O), Bi_2O_3 , а также Li_2O и Ge_2O [24, 29]. Эти оксиды выступают также в качестве активаторов процессов спекания, что приводит к повышению плотности и прочности композита и, как следствие, к улучшению свойств и срока службы контактных элементов.

Добавление же в композит оксидов тугоплавких металлов, например, MoO_3 или WO_3 , способствует упрочнению металлической матрицы материала. Так, авторы [25] сравнили опытные данные по контактам Ag/MO с $\text{Ag}/8\text{ZnO}$ и предложили использовать добавки Ag_2MoO_4 и Ag_2WO_4 для увеличения стойкости к токовым нагрузкам. Проведенные исследования показали, что оба оксида значительно влияют на коммутационные свойства $\text{Ag}/8\text{ZnO}$, но наиболее удачной оказалась добавка вольфрамата серебра 0,25% Ag_2WO_4 . Причины этого не выявлены.

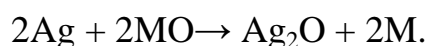
Допирование основных фаз распространено в электроконтактном материаловедении. Однако усложнение химического состава может обострять характерные проблемы: однородность распределения, адгезия фазовых компонентов, химическое межфазное взаимодействие и связанная с этим вероятность неконтролируемого роста переходного сопротивления.

Таким образом, создание качественного электроконтактного материала разносторонняя задача, требующая поиска оптимальных решений и

компромиссов, как при разработке фазового и химического состава, так и параметров технологических этапов производства материала.

1.2.1 О термодинамической стабильности композитов Ag/MO

Любой композиционный материал представляет собой гетерогенную систему, т.е. состоит из нескольких фаз, находящихся в равновесии. Однако устойчивость равновесных фаз в системе определяется термодинамической и кинетической равновесиями. Для определения термодинамической возможности твердофазного взаимодействия и характеристики сосуществующих фаз матрицы и включений необходимо знать изменение стандартной энергии Гиббса твердофазных реакций ΔG° . Очевидно, что термодинамический анализ для композитов Ag/MO состоит в оценке возможности протекания обменных реакций типа



Известно [30], что оксиды серебра нестабильны уже при температурах около 470 К, вследствие чего такие реакции с рассматриваемыми оксидами (цинка, алюминия, галлия, индия, меди и др.) неосуществимы, а композиции серебра с этими оксидами термодинамически стабильны.

1.2.2 Основные методы получения электроконтактных композитов Ag/MO

Сказанное выше свидетельствует, о том что, в основе создания эффективного композиционного материала для электроконтактов НВА лежит контролируемое формирование его микроструктуры и однородности распределения фаз, которые, в свою очередь, закладываются на стадии подготовки порошковой шихты. По способу «гомогенизации» методы получения порошков разделяют на две группы: физические и физико-химические [31]. Физические методы используют различные варианты механического

измельчения-смешения в мельницах различного типа (как правило, минимальный размер частиц в этих методах не ниже 1 мкм).

Методы получения порошковых смесей, позволяющих однородно смешать дисперсные компоненты на уровне 0,1 мкм и менее, основаны на физико-химических процессах. Они связаны с химической конденсацией компонентов целевого материала или их прекурсоров при восстановлении оксидов металлов, термолизе нестабильных соединений, электролитическом осаждении и т.д.

Существует несколько методов производства плотных электроконтактных материалов Ag/МО и изделий из них. Большинство их них использует классические методы порошковой металлургии. В общем виде основные методы получения композитов Ag/МО представлены схематически на рис. 1.2.

Процессы (I) и (II), соответствующие традиционному методу производства, основаны на прямом смешивании готовых порошковых компонентов и состоят из нескольких этапов:

1. приготовление шихтовой смеси порошков в требуемом соотношении в различного рода смесителях, мельницах в течение нескольких часов;
2. формование (прессование) шихты в заготовки заданной формы и размера;
3. спекание в атмосфере воздуха или инертного газа при температуре, ниже температуры плавления серебра;
4. уплотнение допрессовкой при высоком давлении.

Размеры оксидных включений при этой технологии, независимо от дисперсности исходных порошков, как правило, не ниже 10-20 мкм, что связано с процессами агломерации высокодисперсных порошков.

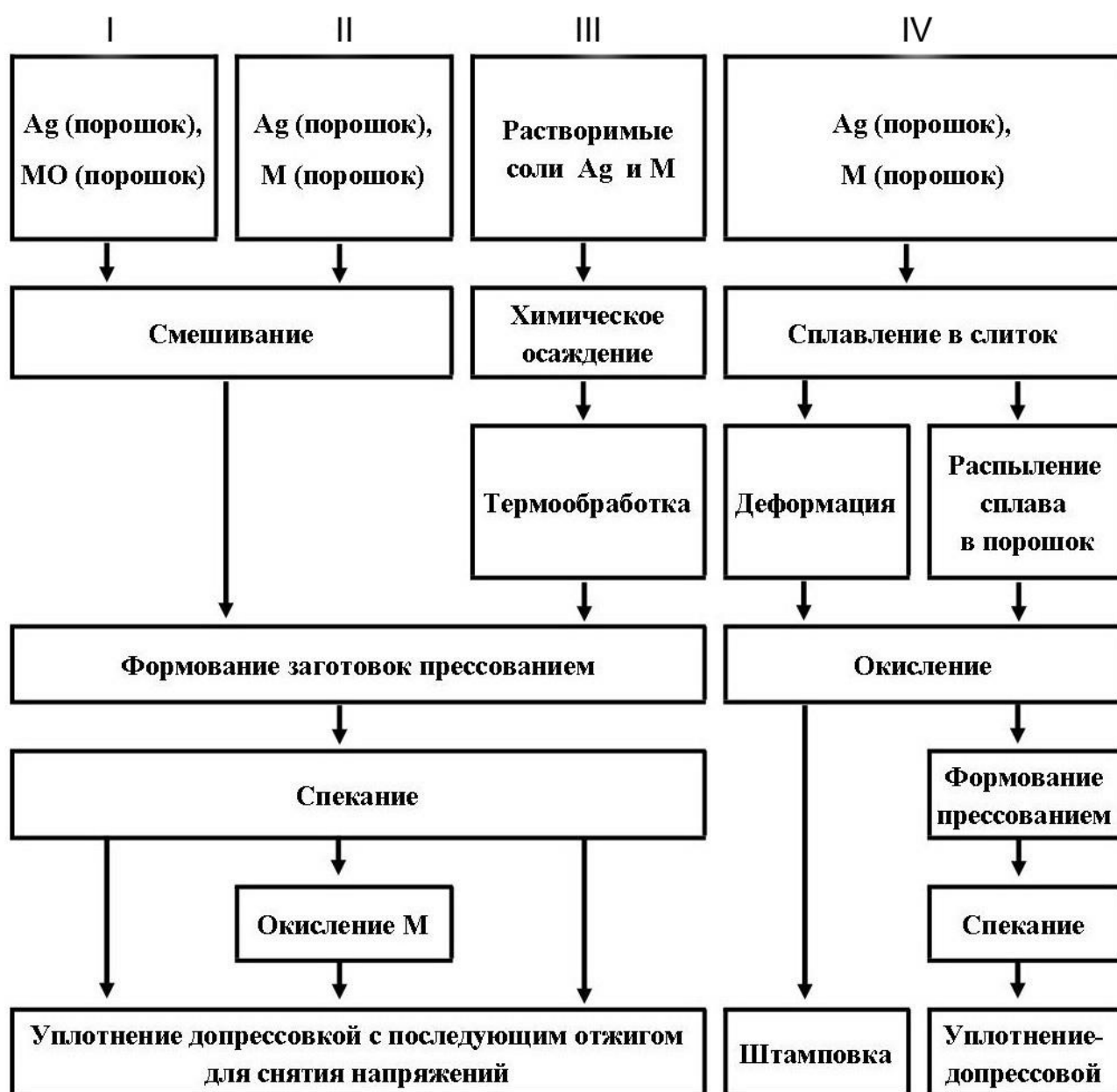


Рисунок 1.2–Основные методы получения электроконтактных материалов Ag/MO

Более перспективными для получения высокодисперсной и однородной шихтовой смеси порошков, по сравнению с методами прямого смешения, являются методы физико-химической гомогенизации (процесс III). Это может быть реализовано, например, следующим образом. В воде или другой подходящей жидкой среде растворяют исходные компоненты (например, соли), а затем осаждают малорастворимые соединения раствором осадителя. Осадитель вызывает химическую реакцию с растворенными солями, приводящую к соосаждению термически нестабильных соединений. В качестве исходных солей

обычно используют хорошо растворимые соли – нитраты, сульфаты, хлориды, ацетаты и т.п, а в качестве осадителя – гидроксиды и карбонаты калия, натрия или аммония.

Процесс (IV) основан на окислении готового сплава Ag/M, в результате диффузного проникновения кислорода при обжиге в воздухе и селективном взаимодействии компонентов сплава с кислородом. Один из компонентов сплава имеет большее сродство к кислороду, а базовый компонент – значительно меньшее или вообще не окисляется (метод внутреннего окисления-ВНУО). При использовании метода ВНУО определенное количество металлического серебра и металла (обычно 5-10%) сплавляют, получая твердый раствор [35, 36]. Затем сплав отжигают и кислород избирательно окисляет металл. Далее полученный материал используют для штамповки контакт-деталей необходимой формы и размеров, в зависимости от назначения, или подвергают горячей экструзии с целью формирования проволоки для, так называемой, высадки контактных элементов в виде заклепок [38].

Метод химического соосаждения позволяет избежать недостатков, присущих технологии смешения готовых порошков. Например, устраняет необходимость использования перемешивающих или мелющих устройств, что исключает загрязнение получаемых продуктов материалом этих устройств (напол) и повышает активность материалов в процессах спекания. В соосажденных смесях солей, а также в продуктах их термического разложения, компоненты находятся в более высокой степени смешения, чем в системе из механической смеси. Одним из главных достоинств этого способа является возможность контроля и сознательного управления размерами частиц в получаемых материалах, которые могут достигать наноразмерных состояний и, кроме того, иметь весьма узкое распределение по размерам, вплоть до монодисперсного.

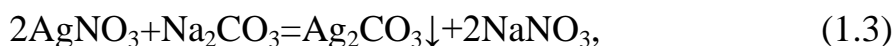
1.2.3 Методы осаждения из растворов в технологии электроконтактных композитов Ag/MO

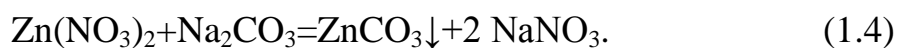
Впервые метод совместного осаждения солей (СОС) был применен в технологии электроконтактного материала СОК-15 (Ag/15CdO). Для получения порошковой смеси использовали растворы AgNO₃ (350 г/л), Cd(NO₃)₂ (95 г/л), NaOH (118 г/л) и 3%-ный раствор поливинилового спирта (ПВС) в качестве связки, разлагающейся при низкой температуре. Смесь растворов солей постепенно вливали в щелочной раствор, осадок гидроксидов фильтровали, промывали и сушили. Затем осадок увлажняли раствором ПВС и гранулировали протиркой через сетку, после чего смесь прокаливали на воздухе, получая дисперсную смесь Ag и CdO. Формование заготовок осуществляли при P=300 МПа. Полученные заготовки спекали в атмосфере азота, вновь допрессовывали с целью максимального уплотнения при P=1000 МПа и отжигали при T=713-723 К в течение получаса для снятия послепрессовочных напряжений [1]. Эти параметры порошковых технологических переделов находятся в интервалах значений, обычно используемых при производстве серебро-оксидных изделий в электроконтактном производстве.

Подобная технология изготовления контактов из композита Ag/15CdO соосаждением из растворов описана в работе [1]. Отличие заключается в том, что здесь использовали смесь карбонатных солей серебра и кадмия.

Полученные методом СОС мелкозернистые контакты имеют значительное преимущество по износостойкости перед обычными крупнозернистыми контактами, поэтому методы осаждения из растворов были распространены и на другие композиты: Ag/Ni, Ag/CuO, Ag/ZnO.

Подобные способы предложены для получения шихты Ag/ZnO в патенте [41]. Например, впрыскивание смешанных водных растворов нитратов AgNO₃ (605 г/л) и Zn(NO₃)₂·4H₂O (105 г/л) в раствор карбоната калия K₂CO₃ (230 г/л) [41]. При этом в растворе протекают следующие реакции осаждения:





Осадок, состоящий из карбонатов серебра и цинка, отфильтровывали, промывали и отжигали при 770 К в течение 1,5 ч для разложения карбонатов. В результате получали высокодисперсную (около 1 мкм) порошковую смесь Ag/ZnO, которую можно применять для изготовления электроконтактного материала. Указывается, что размер частиц шихты зависит от размеров распыляемых капель нитратного раствора.

Предложены и более сложные разновидности этого метода [42], повышающие качество шихты. Готовили золь оксида цинка (взвесь ZnO в воде подвергали многочасовому механическому измельчению, используя при этом в качестве диспергирующего вещества гексаметафосфат натрия). В полученный золь добавили раствор 0,63 М нитрата серебра, а затем в систему влили раствор формальдегида (1,5 М). В процессе взаимодействия формальдегида с нитратом серебра поверхность частиц оксида цинка покрывалась металлическим серебром, затем образующийся осадок промывали и сушили при 383 К. Основное преимущество данного метода заключается в возможности управления размерами частиц компонентов независимо друг от друга, но усложнение схемы производства и применение дорогих реактивов ограничивают практическое использование подобных способов в промышленном масштабе.

При практической реализации способа СОС приходится учитывать два серьезных ограничения. Степень «гомогенности» полученных смесей по химическому составу зависит от растворимости и скорости кристаллизации отдельных солевых компонентов. Из-за различия в скорости осаждения компонентов, напрямую зависящую от произведения растворимости (ПР) соосаждающихся соединений, «гомогенность» смеси получаемых продуктов ухудшается. Значительная разница величин ПР компонентов приводит к получению неоднородных материалов (в первую очередь, из растворов выделяются осадки менее растворимых веществ, а затем – более растворимых). В то же время, использование способов СОС позволяет управлять дисперсностью

осаждаемых осадков-прекурсоров за счет регулирования скорости зародышеобразования и скорости роста частиц новой фазы.

Таким образом, жидкофазные методы синтеза порошковых смесей серебро/оксид обладают рядом существенных преимуществ, а именно: ограниченное механическое воздействие на компоненты; доступность компонентов; реализация непрерывных технологических процессов. Так, для изготовления электроконтактных материалов Ag/ZnO наиболее предпочтительны методы совместного осаждения термически нестабильных солей с их последующим разложением. В рамках данной работы особенности процессов химического осаждения из растворов интересны в отношении синтеза оксидной фазы композита Ag/ZnO – оксида цинка. Рассмотрим далее некоторые способы получения высокодисперсных форм ZnO, которые достаточно хорошо исследованы и широко используются.

1.2.3.1 Синтез высокодисперсного оксида цинка химическим осаждением

Известно множество методов получения дисперсных форм ZnO с контролируемыми размерами и морфологией осаждением из растворов водных или неводных систем путем регулирования условий синтеза и последующего термолиза. Рассмотрим результаты некоторых экспериментальных работ, полезных для обоснования предлагаемой в данном исследовании методологии синтеза высокодисперсных оксидных фаз. Основное внимание уделено способам и особенностям синтеза, реализация которых не связана с использованием дорогостоящих или малодоступных реактивов, сложного или неприемлемого при масштабном производстве оборудования.

Гидроксид цинка имеет несколько кристаллических модификаций, из них стабильна лишь ϵ -Zn(OH)₂ [43], в которую и превращаются все остальные менее устойчивые модификации. При осаждении из щелочных растворов выделяется в виде белого аморфного осадка с переменным содержанием воды. После высушивания при 313-323 К соединение отвечает формуле Zn(OH)₂ [44].

Температура разложения до оксида цинка по справочным данным: $T_{\text{разл}} = 398 \text{ K}$ [45], 373-523 K [113].

На процесс термоллиза влияют условия получения – в работах [46, 47] термический анализ показывает некоторое смещение температурных диапазонов разложения гидроксида: около 448-565 K [46] и 443-528 K [47]. Различия могут быть вызваны разницей в размерах частиц, характере их распределения по размерам и присутствием остаточных примесей от предшественников.

Действительно, чистую фазу $\text{Zn}(\text{OH})_2$ получить непросто и часто осадок содержит в себе примесную фазу гидроксосоли, состав которой зависит от природы исходных реагентов. Так осаждение из растворов NH_4OH и $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ при $\text{pH}=8$ и $T=313\text{-}323 \text{ K}$ приводит к образованию осадка, состоящего из смеси фаз $\varepsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$ и $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, с частицами октаэдрической формы размерами в пределах 10-30 мкм [46]. В результате термообработки при $T=573 \text{ K}$ формируется высокопористая микроструктура частиц ZnO с сохранением их первичной октаэдрической формы. В работе [48] из водного раствора хлорида цинка медленным прибавлением этилендиамина при $T=353 \text{ K}$ осаждают моногидрат гидроксохлорида цинка ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) – гексагональные пластинчатые частицы диаметром порядка 1 мкм и толщиной 100-200 нм. После их отжига при $T=773 \text{ K}$ формируются пористые пластинки ZnO той же формы и размеров с удельной площадью поверхности около $15,7 \text{ м}^2/\text{г}$. Это связано с тем, что при проведении таких синтезов концентрации OH^- ионов недостаточно для формирования $\text{Zn}(\text{OH})_2$, поэтому образуются различные гидроксо соединения. Также на данных примерах продемонстрировано, как комплексное воздействие присутствующих в растворе ионов влияет на форму осаждаемых частиц. Как правило, после термообработки порошок ZnO наследует эту форму. Но в основном для управления микроструктурой на стадии образования и роста частиц используют различные стабилизаторы. В присутствии неионогенного ПАВ – полиэтиленгликоля (ПЭГ) [49] из водных растворов солей цинка при осаждении концентрированным раствором NH_4OH , были

синтезированы «столбчатые» структуры ZnO, длина которых достигает 2 мкм при толщине 40 нм.

ПЭГ способствует образованию центров кристаллизации оксида цинка и влияет на дальнейший рост стержней, т.к. растворы ПЭГ способны формировать цепочечные структуры, создавая тем самым среду для ориентированного роста кристаллов. Для каждого ПАВ характерна своя специфика взаимодействия. В работе [50] показано, что из раствора ацетата цинка в этаноле с гидроксидом натрия в присутствии ПВП ($M_r = 55000$) осаждаются наностержни ZnO диаметром 20-30 нм (рис. 1.3 а). Аналогичный эксперимент в другом растворителе – этиленгликоле, приводит к образованию сферических частиц (20-30 нм) (рис. 1.3 б), а в результате осаждения в смеси этанола и этиленгликоля без ПВП формируются звездчатые структуры размером около 100 нм (рис. 1.3 в) [50]. Синтез в этаноле или этиленгликоле без стабилизаторов приводит к образованию кристаллов оксида цинка нерегулярной формы. Описанные методы, получения стержней, сфер и т.п. из оксида цинка иллюстрируют возможности, заключенные во взаимодействии тех или иных стабилизаторов с поверхностью частиц. На основе выявленных закономерностей можно прогнозировать потенциальные результаты при синтезе оксидных материалов.

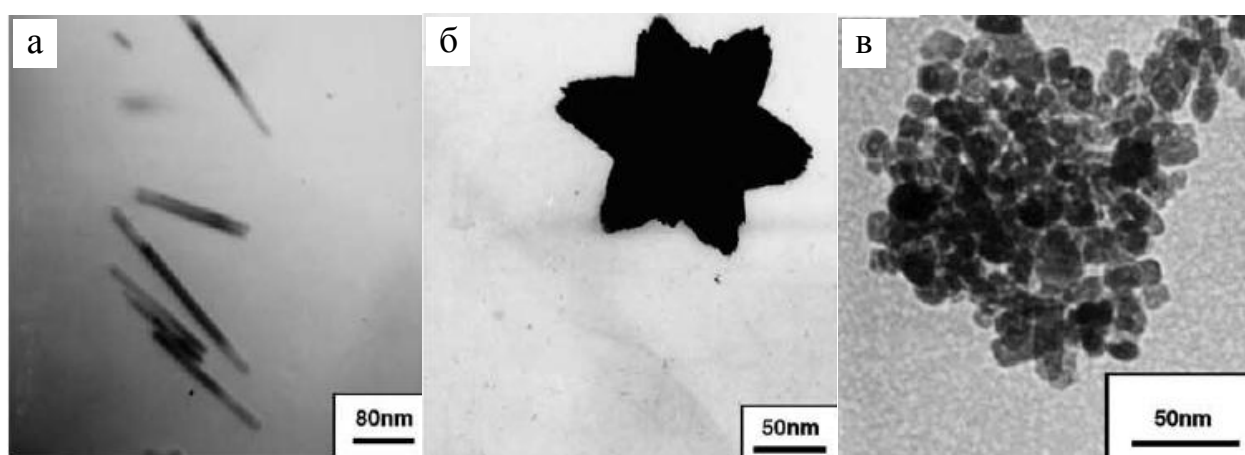


Рисунок 1.3 – Морфология порошка ZnO, осажденного в присутствии: а – ПВП, б – ПВП+этиленгликоль, в – этиленгликоль

Многочасовое перемешивание аморфного золя гидроксида цинка, осажденного из раствора нитрата цинка гидроксидом аммиака, при температуре 343-373 К приводит к образованию высокодисперсного кристаллического ZnO со средним размером частиц около 100 нм и удельной площадью поверхности 40 м²/г [51] без дополнительной стадии термообработки. Метод привлекает своей доступностью в экспериментальном плане. Аналогичную методику, но наряду с термообработкой при 623-723 К, использовали авторы [52] для получения пленок ZnO химическим осаждением Zn(OH)₂ на стеклянных подложках.

Не менее распространены способы получения оксида цинка посредством термоллиза карбоната и гидрокарбонатов цинка. Так как при химическом осаждении из растворов солей цинка в щелочной среде, помимо гидроксида цинка, за счет поглощения раствором атмосферного углекислого газа образуется ряд гидрокарбонатов. В литературе [53] отмечают существование несколько форм основного карбоната цинка, такие как Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ (гидроцинкит), Zn₃CO₃(OH)₄, Zn₂CO₃(OH)₂, гидраты Zn₃CO₃(OH)₄·2H₂O, Zn₄CO₃(OH)₆·H₂O. Это приводит к получению сложной смеси этих промежуточных соединений, и поэтому возникает необходимость в методах получения предшественников в определенных устойчивых формах.

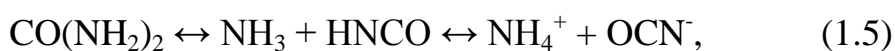
Осаждение карбонатами из растворов солей цинка при комнатной температуре приводит к образованию основного карбоната цинка, состав и структура которого зависит от исходных концентраций реагентов и условий проведения синтеза. Синтез чистой фазы ZnCO₃ [54] можно осуществить путем твердофазного взаимодействия гидрокарбоната аммония и сульфата цинка в присутствии ПАВ – полиэтиленгликоль-оксофенолята. Для этого раствор ZnSO₄, NH₄HCO₃ и ПАВ перемешивали 40 мин, затем продукт промывали дистиллированной водой и абсолютизированным спиртом, сушили 1 ч при T=383 К. ZnO получают термоллизом ZnCO₃ при T=673 К в течение 1,5 ч. По результатам ТГА прекурсор начинает терять массу при T=453 К с глубоким эндотермическим пиком при T=513-593 К, соответствующей реакции разложения соединения. Температура разложения ZnCO₃ по справочным данным [45]

составляет 573 К, что вполне соответствует указанному диапазону температур. $ZnCO_3$ представляет собой частицы порядка 50 нм, размеры образующегося оксида после термического разложения значительно меньше и составляют около 20 нм.

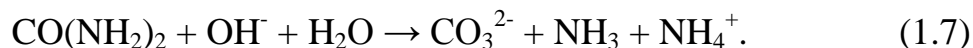
Карбонат цинка получают также, например, при смешивании растворов ацетата цинка и карбоната калия на ледяной бане в течение суток с последующей выдержкой при комнатной температуре в течение 24 ч [55]. Эта работа показывает, что состав и структура осадка, выпадающего при добавлении карбоната калия в раствор ацетата цинка при комнатной температуре, зависит от исходных концентраций реагентов.

В ряде работ [53, 56-59] исследована кинетика разложения карбоната цинка и его гидролизированных форм. В целом для всех соединений термолиз протекает одностадийно, в зависимости от состава и кинетических параметров наблюдаются смещения температурных диапазонов разложения, что необходимо учитывать при сопоставлении данных из различных источников. Так, изучение термического разложения $Zn_3CO_3(OH)_4$ [57] показало, что термолиз соединения в неизотермических условиях протекает одностадийно, начинается около 493 К, а изменение массы составляет 24% (расчетное значение 24,7%). Увеличение скорости нагрева от 10 К/мин до 40 К/мин смещает положение максимума пика в область более высоких температур. Увеличение массы анализируемой пробы повышает фиксируемые температуры реакции и уменьшает расчетные значения энергии активации: E_a для образцов с массой 5, 15 и 30 мг – $319,17 \pm 22,75$, $241,86 \pm 21,06$ и $238,66 \pm 19,86$ кДж/моль.

Для получения осадков с монодисперсным распределением частиц используют метод осаждения за счет медленного гидролиза мочевины [60-62]. Продукты разложения в процессе гидролитического расщепления мочевины зависят непосредственно от pH. В кислой среде реакции гидролиза могут быть записаны следующим образом:



а в нейтральной и щелочной средах



Процессы осаждения с участием мочевины обычно проводят при повышенных температурах, для ускорения ее гидролиза.

Авторами статьи [61] было подробно исследовано влияние условий синтеза и природы исходных солей цинка на морфологию образующегося осадка. В ходе работы из растворов $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, ZnCl_2 и ZnSO_4 в присутствии мочевины был получен основной карбонат цинка состава $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$. Установлено, что концентрационное соотношение компонентов, температуры и pH среды существенно влияют на морфологию образующихся частиц: от стержневидной до сферической (рис. 1.4).

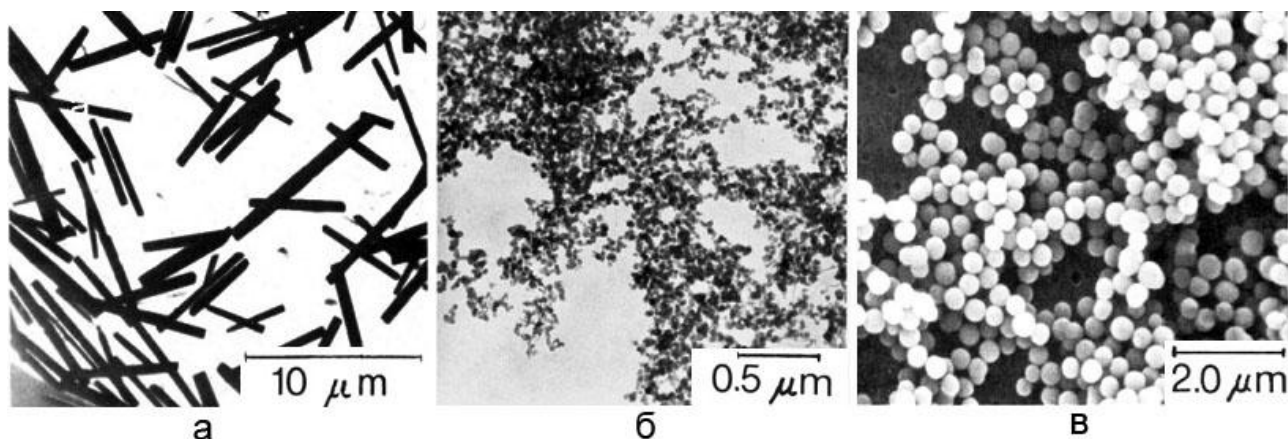


Рисунок 1.4 – Микроснимки осажденных соединений цинка [61] при $T=363 \text{ K}$:

а – $C_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2}=1,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $C_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}=8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $C_{\text{HNO}_3}=5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; **б** – $C_{\text{ZnSO}_4}=2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$,

$C_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}=2 \text{ M}$, $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}=3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; **в** – $C_{\text{ZnSO}_4}=1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $C_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}=0,6 \text{ M}$,

$C_{\text{NaH}_2\text{PO}_4}=3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

Следует отметить основной недостаток синтезов из рассмотренных систем – это медленные процессы, поэтому их технологическое использование оправдано в тех случаях, когда необходимо получить материал с узким распределением частиц по размерам, с высокой кристалличностью. Как правило, материал, полученный таким способом, легко отмывается от водорастворимых примесей, хорошо фильтруется.

Синтез оксида цинка из солей органических кислот с длинноцепным радикалом (например, стеарат, цитрат, олеат, малонат цинка) не так распространен, как описанные выше методы, потому что термолиз таких солей может давать углеродный остаток [63] и приводить к загрязнению продукта.

Наиболее приемлемым среди органических соединений, с точки зрения чистоты конечного продукта, стоимости и доступности, является оксалат цинка $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$, имеющий полиморфные модификации в виде α - и β -формы. В работе [64], в которой изучена кинетика и механизм разложения цинка оксалата дигидрата, $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ синтезировали смешиванием растворов нитрата цинка и щавелевой кислоты при $pH = 4$. На рис. 1.5 представлены результаты ТГА полученного продукта. На кривой ДТА наблюдаются два эндотермических пика: в интервале температур 400-500К выделяется кристаллизационная вода, после потери которой на ТГ-кривой образуется горизонтальный участок, соответствующий существованию безводного α - ZnC_2O_4 . Затем наблюдается эндотермический процесс с максимумом при температуре 682 К, сопровождающийся потерей массы, что отвечает реакции разложения оксалата цинка:

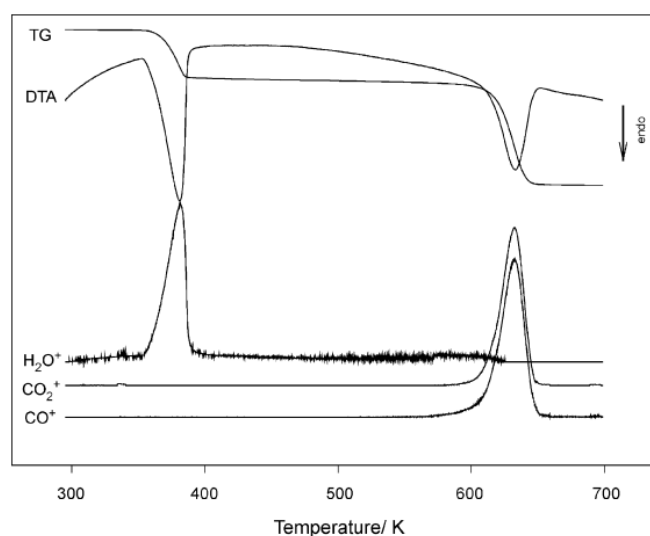
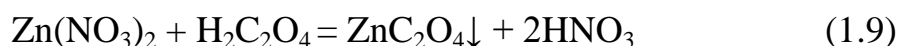


Рисунок 1.5 – ТГ-, ДТА-кривые разложения $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ и усредненные интенсивности выделяющихся газов [64]

Использование оксалата цинка представляет интерес в качестве прекурсора в производстве электроконтактных материалов, так как эту соль можно синтезировать без применения реактивов, содержащих вредные в этом назначении щелочные металлы, содержание которых в материале критично при использовании. К сожалению, авторами работы [64] в неполной мере описана методика эксперимента получения ZnC_2O_4 и охарактеризован полученный ZnO , что затрудняет оценку возможности технологического применения данной методики для производства композита металл/оксид. Поэтому нами проведено исследование, направленное на синтез оксалата из растворов средней концентрации с последующим термическим и микроструктурным анализом продуктов [65].

Синтез соли осуществляли при комнатной температуре сливанием водных растворов нитрата цинка (0,1 М) и щавелевой кислоты (0,2 М) при величине $pH=4$. В результате реакции



образуется белый осадок, который выделяли фильтрованием, промывали водой и сушили при 373 К до установления постоянной массы. По результатам РФА полученный материал представляет собой дигидрат оксалата цинка. Результаты проведенного термического анализа коррелируют с данными, полученными авторами [64].

На рис. 1.6 представлены снимки, характеризующие морфологию частиц оксида цинка, полученного термолизом оксалата при $T=773$ К в течение 1,5 ч.

Порошок представляет собой пористые частицы округлой формы, обычные размеры которых 10-15 мкм (рис. 1.6 а). Эти частицы состоят из кристаллитов оксида цинка с размерами 40-150 нм (рис. 1.6 б). То есть из прекурсора в процессе его термического разложения формируются высокодисперсные частицы оксида, агломерированные в пористый агрегат, по форме и размеру повторяющий исходную частицу оксалата. Подобные наблюдения при термолизе ряда солей известны и рассмотрены выше.

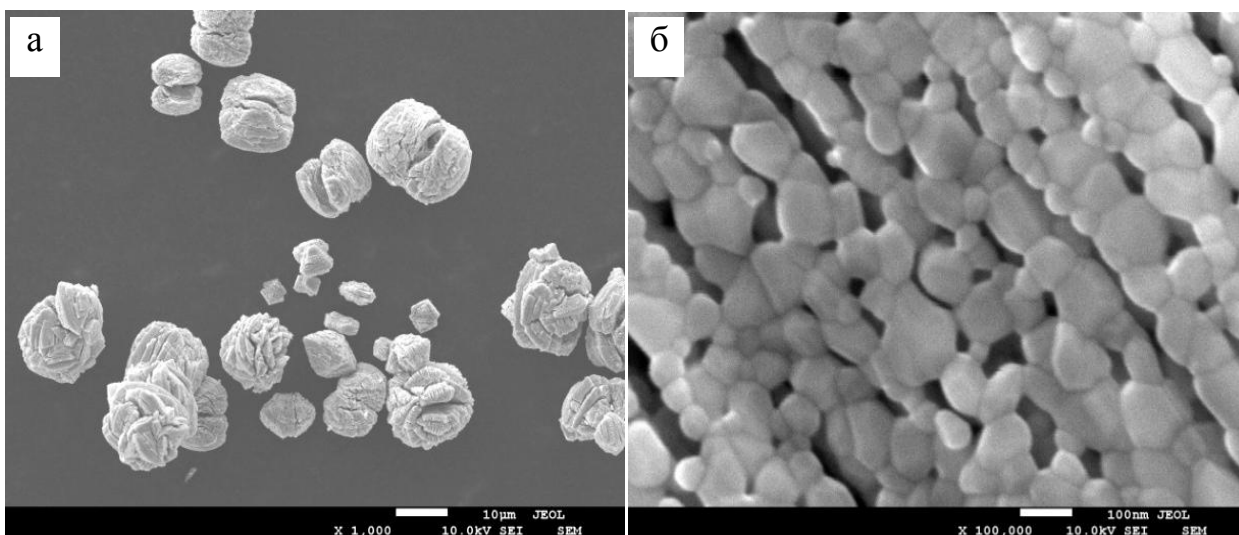


Рисунок 1.6 – СЭМ-снимки ZnO, полученного термолизом ZnC₂O₄; а – ×1000, б – ×100000

Таким образом, показано, что методы получения высокодисперсных форм ZnO через химическое осаждение и термолиз термически нестабильных соединений имеют широкие химические и технологические возможности и, вследствие этого, возможности выбора в применении к конкретной задаче. Использование различных форм прекурсоров, модифицирующих веществ и условий позволяет синтезировать ZnO с разной морфологией и дисперсностью.

1.3 Допированный оксид цинка

Добавление дисперсной оксидной фазы в металлическую матрицу электроконтакта улучшает ряд важных функциональных свойств. В то же время, введение таких неметаллических фазовых добавок приводит к снижению электропроводности электроконтактного материала. Очевидно, что даже если оксид проявляет хорошие электропроводящие свойства, все равно он не будет сопоставим с металлом по величине электропроводности. С этой точки зрения допирование оксидной фазы неэффективно. Однако, как отмечено выше, повышение электропроводности оксидных включений может способствовать повышению механической прочности из-за улучшения адгезии фаз в композите, дугогашению, увеличению подвижности катодного пятна дуги по поверхности

контакта, некоторому снижению переходного межконтактного сопротивления. В этом смысле целесообразно повышение электропроводящих свойств вводимой в матрицу металла оксидной фазы.

Для увеличения электропроводности в технологии полупроводниковых материалов, каковыми являются многие оксиды и, в частности, оксид цинка, традиционно используется допирование. Основные представления о допировании полупроводников могут быть использованы и в нашем случае.

Рассмотрим далее известную информацию по регулированию электропроводящих свойств оксида цинка. Этому вопросу в литературе уделено достаточно большое внимание в связи с тем, что ZnO относится к, так называемым, «прозрачным проводящим оксидам» (TCO – transparent conductive oxides) [71,74].

Высокая подвижность электронов, хорошая теплопроводность, широкая запрещенная зона с прямыми переходами и другие свойства делают ZnO перспективным материалом для использования во многих устройствах, например, в качестве прозрачных тонкопленочных транзисторов, газовых сенсоров, фотодетекторов [66-68]. При этом проблема управления электрическими свойствами данного оксида остается актуальной и до сих пор вызывает дискуссии. В качестве исходной информации, проанализируем данные по проводимости ZnO, обусловленной присутствием естественных дефектов в его решетке.

1.3.1 Естественные дефекты и электропроводность ZnO

ZnO в нормальных условиях обладает структурой вюрцита, в которой и цинк, и кислород находятся в тетраэдрической координации [71, 72]. Для такой структуры характерны сравнительно большие пустоты, где могут располагаться междуузельные атомы и ионы. Известно [71], что недопированный ZnO является полупроводником n-типа из-за отклонения от стехиометрии, обусловленного собственными точечными дефектами. К собственным дефектам относятся дефекты кристаллической решетки, в которой участвуют только ее составные

компоненты (вакансии, дефекты внедрения, замещения и антиструктурные дефекты). Температурная зависимость электропроводности σ ZnO выражается обычным экспоненциальным уравнением, характерным для полупроводников [73]:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E/2kT}, \quad (1.10)$$

где T – температура, k – константа Больцмана, E – энергия активации примесных уровней, дающих основной вклад в проводимость.

Электропроводность большинства оксидов, за редким исключением, зависит от давления кислорода P_{O_2} (в процессе высокотемпературной обработки образцов) и в общем виде может быть представлена [74]:

$$\sigma = f(T)P^{-1/m}, \quad (1.11)$$

т.е. понижается с ростом P_{O_2} , как это и следует ожидать с ростом концентрации дефектов по кислороду в ZnO.

По данным работы [75], для образцов ZnO в температурном диапазоне 773-973 К величина показателя $m=4,3$. Авторы [77] представили проводимость ZnO для температурного интервала 1673-1973 К выражением:

$$\sigma = 8 \cdot 10^6 P_{O_2}^{-1/5} e^{-2,3q/kT}, \quad (1.12)$$

где $m=5$, а энергия $\varepsilon = -2,3q$.

Температурная зависимость электропроводности ZnO, который был получен из порошка, спеченного при $T=1473$ К в течение 12 ч, с остаточной пористостью 5% описана уравнениями: $\sigma=10^2 \cdot e^{-0,7/kT}$ Ом⁻¹см⁻¹ при 773 К < T < 973 К и $\sigma=10^{-2} \cdot e^{-0,02/kT}$ Ом⁻¹см⁻¹ при $T < 298$ К (т.е. $\sigma=4,5 \cdot 10^{-3}$ Ом⁻¹см⁻¹ при $T=293$ К) [75]. Концентрация носителей заряда, на основании измерений эффекта Холла, составляла $n=10^{15}$ см⁻³. Изменение характера проводимости в двух температурных диапазонах автор объясняет ионизацией дефекта цинка внедрения в оксиде цинка.

Сложный характер изменения электрических свойств, обычно наблюдаемый в керамиках, в значительной степени определяется микроструктурой поликристаллического материала, где сказывается не только дефектная проводимость зерен, но и наличие границ, характеризующихся определенной

плотностью поверхностных состояний, и заборного (обедненного) слоя с пониженной концентрацией основных носителей заряда [77].

Вследствие этого, понимание явлений, происходящих на границах и внутри зерен, является ключевым моментом при получении электропроводящих керамик ZnO с заданными свойствами.

Электросопротивление монокристаллического ZnO при комнатной температуре находится в широком диапазоне $\sim 1-400$ Ом·см и чувствительна к содержанию примесей. Вследствие этого широко используется допирование ZnO, при котором влияние допирующих примесей превалирует над собственными дефектами.

1.3.2 Повышение проводимости ZnO путем допирования

При допировании ZnO донорными элементами проводимость оксида может возрастать на много порядков величины. Подобное явление при достижении некоторой критической концентрации примеси можно объяснить механизмом Мотта. Условие перехода диэлектрик-металл выглядит следующим образом [87]:

$$r_e = a_B, \quad (1.13)$$

где r_e – радиус экранирования, a_B – боровский радиус.

С учетом определения a_B это условие можно переписать:

$$n_c^{1/3} a_B \approx 0,25, \quad (1.14)$$

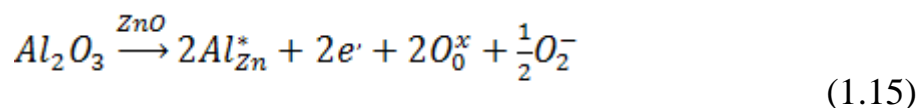
где n_c – концентрация электронов.

Таким образом, при определенном значении n_c , когда на каждый электрон приходится сфера с радиусом порядка боровского радиуса, система переходит из диэлектрического состояния в металлическое [87].

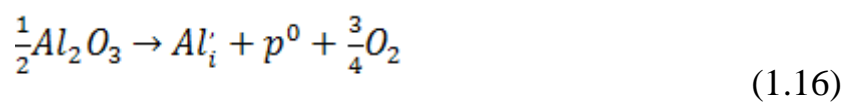
Используя переход Мотта для ZnO, у которого $a_B = 10,2$ Å (боровский радиус экситона) [88], получаем концентрацию электронов $n_c = 2,92 \cdot 10^{19}$ см⁻³. Это минимальное значение n_c , которое должна обеспечивать допирующая примесь для перехода от собственной к примесной проводимости.

Для повышения электронной проводимости ZnO в качестве доноров электронов часто используют элементы III группы (Al, Ga, In) [66]. Есть большое количество экспериментальных и теоретических работ, посвященных синтезу и исследованию электрических свойств допированных этими элементами керамик, монокристаллов, пленок и т.д.

Рассмотрим некоторые данные по ZnO, допированному Al. Допирование подразумевает под собой растворение примеси в решетке оксидной фазы. При допировании Al образуются твердые растворы замещения Zn^{2+} на Al^{3+} . Взаимодействие проходит легко, так как ионные радиусы Zn^{2+} (0,6 Å) и Al^{3+} (0,53 Å) близки [100]. В результате этого увеличивается концентрация носителей и снижается сопротивление ZnO. По некоторым данным [99] максимальный уровень растворения составляет от 0,25 до 2,26%. Если содержание Al_2O_3 превышает этот уровень, то допирующая примесь занимает междоузлия, вызывая рассеяние электронов, и взаимодействует с ZnO образуя непроводящую шпинельную фазу $ZnAl_2O_4$ ($\rho \sim 10^6$). Механизм взаимодействия Al и ZnO для концентраций Al в диапазоне от 0 до 2 мол.% предложен авторами [102] и может быть записан в виде реакции дефектов с использованием символики Крегера-Винка [71]



То есть Al^{3+} встраивается в подрешетку Zn и выступает при этом в качестве донора электронов. Эта реакция согласуется с поведением проводимости образцов при содержании $Al \leq 0,5$ мол. %. С увеличением концентрации, Al^{3+} , встраиваясь в междоузлия кристаллической решетки, поглощает электрон:



В этом случае акцепторное поведение Al преобладает над донорным эффектом и, в результате, проводимость снижается.

Поэтому максимальное содержание допирующей примеси ограничено пределом его растворимости в решетке ZnO, превышение которого приводит к

выделению индивидуальной фазы на границах зерен ZnO, что определяет изменение электрических характеристик в соответствии с теорией перколяции [125, 127].

Данное явление хорошо проиллюстрировано в работе [99], где получали тонкие пленки ZnO с содержанием $Al \leq 5\%$ и $Ag \leq 10$. На рис. 1.7 представлена зависимость сопротивления от содержания допанта в пленках и мишенях. Как видно, примесь Al в области низких концентраций, являющаяся донором электронов, приводит к увеличению концентрации носителей и, как следствие, электропроводности (рис. 1.7, а), а акцепторная примесь серебра – к уменьшению (рис. 1.7, b). С ростом концентрации допанта на границах зерен ZnO выделяются соответствующие фазы и электропроводность определяется свойствами этих фаз – диэлектрическими в случае Al (рис. 1.7, а), металлическими в случае Ag (рис. 1.7, b).

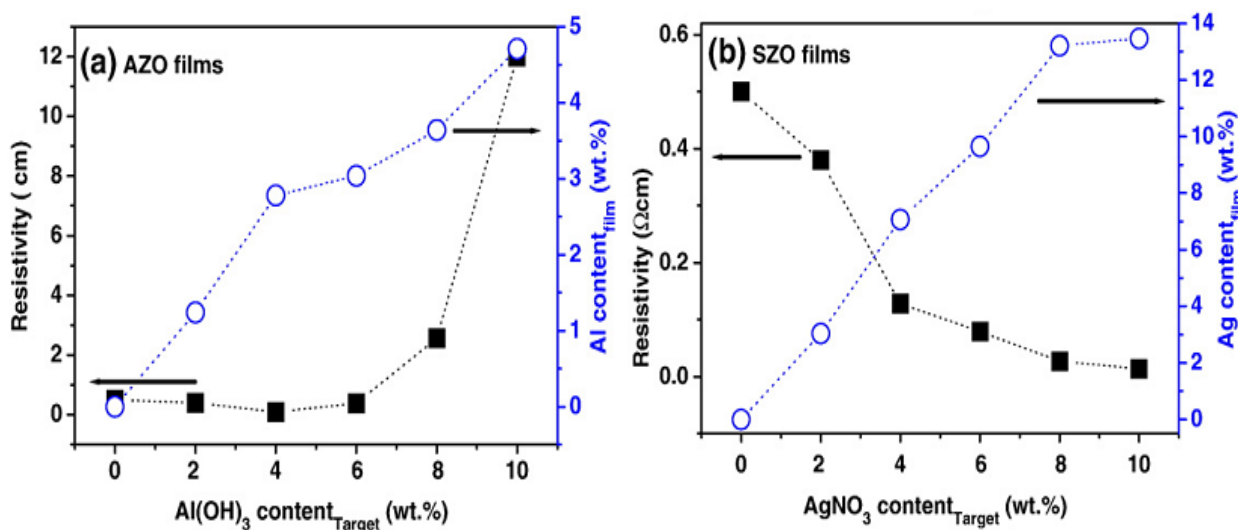


Рисунок 1.7 – Зависимость сопротивления от содержания допанта в пленках и мишенях: а – ZnO:Ag, б – ZnO:Al [99]

При получении тонких пленок [92, 93] предел растворимости допирующих элементов может быть существенно увеличен. В работе [94] сообщается о получении пленок ZnO-Al (2%) с сопротивлением $2,86 \times 10^{-4}$ Ом·см. Похожие результаты представлены в работе [95] – пленка с сопротивлением $2,5 \times 10^{-4}$

Ом·см. Пленка этого же состава, полученная таким же методом, но в других условиях, имела сопротивление $3,6 \times 10^{-2}$ Ом·см [96]. Очевидно, что электропроводность сильно зависит от условий получения пленок.

Авторами [103] показано, как зависит электросопротивление ρ керамик ZnO от содержания Al_2O_3 и условий спекания (рис. 1.8). Величина ρ несколько падает вплоть до 3% (Al_2O_3). Микроструктурные исследования свидетельствуют, что с ростом концентрации Al_2O_3 повышается пористость керамики. Из-за этого уменьшается количество контактов между частицами и электропроводность, но существенное влияние на свойства становится заметным при содержании Al_2O_3 3%. Все эти особенности обуславливают нелинейное изменение сопротивления в зависимости от содержания Al_2O_3 (рис. 1.8).

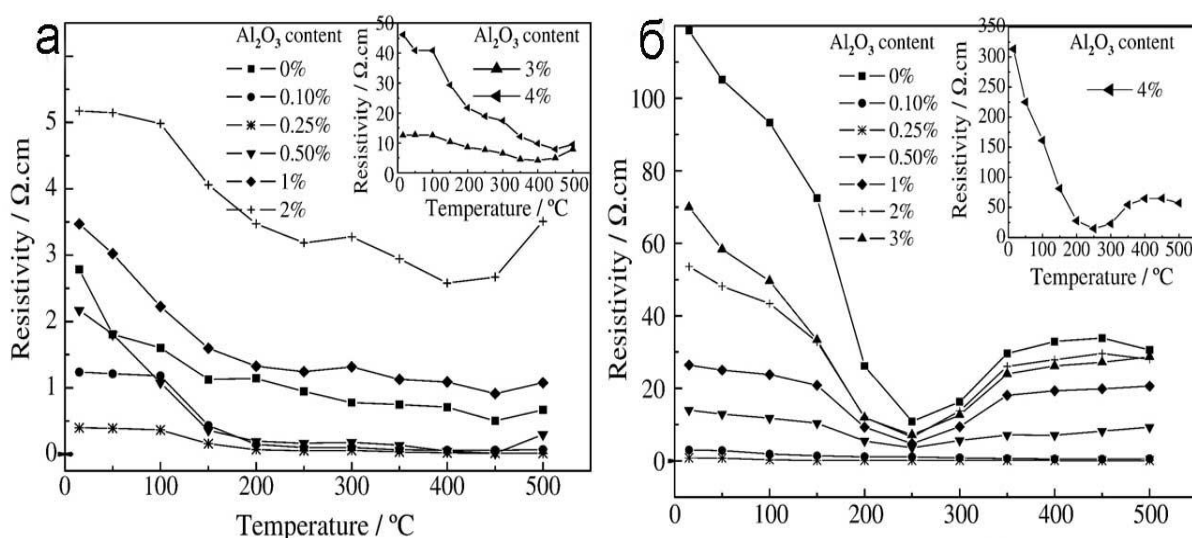


Рисунок 1.8 – Влияние температуры и содержания Al_2O_3 на электросопротивление ZnO, спеченной при 1300°C (а) и 1400°C (б) [103]

Убедительно показано влияние микроструктуры и допирующей примеси в работе [106], в которой исследовано влияние температуры и времени спекания на электропроводность керамик $Zn_{1-x}Al_xO$ ($x=0,005, 0,01, 0,02, 0,05$) с остаточной пористостью ~2%. Выявлена тенденция уменьшения сопротивления керамик при увеличении температуры спекания до 800°C, которую связывают с ростом среднего размера зерна ZnO. При более высоких температурах наблюдается

обратный эффект, связанный с уменьшением концентрации Al в решетке ZnO. Этот процесс связан с переходом системы при высокотемпературных обработках и длительных отжигах в равновесное состояние, при котором избыток Al обособляется на границах зерен. Уменьшение длительности спекания (0,5 ч) позволяет получить материал с наименьшим удельным сопротивлением $1,2 \times 10^{-3}$ Ом·см.

Помимо алюминия в качестве донорной примеси часто используют галлий (получены минимальные значения удельного сопротивления до $\rho \sim 10^{-5}$ Ом·см) и индий (до $\rho \sim 10^{-4}$ Ом·см) [67, 104]. Изменение электропроводящих свойств определяется природой примесных атомов, от которой зависит значение предела растворимости в решетке, положение уровня Ферми и концентрация носителей. В целом для них характерны те же рассуждения, что и для алюминия. Среди исследований влияния допирования оксида цинка галлием, весьма подробной является работа [105], которая проводилась на тонких пленках и спрессованных из порошков образцах. Минимальное значение удельного электросопротивления, $\rho = 3,3 \cdot 10^{-3}$ Ом·см, достигается при введении от 3-5 ат.% Ga [105]. Увеличение электропроводности связывают с образованием дефектов типа $[Ga'_{Zn}]$.

Таким образом, исходя из анализа представленных литературных данных и в соответствии с правилами Крёгера [77], можно предложить ряд допирующих примесей, которые приводят к повышению концентрации электронов и как следствие – к увеличению электропроводности оксида цинка. К таким допирующим компонентам относятся оксиды галлия, алюминия и индия, которые использовались далее в работе.

ГЛАВА 2 Методическая часть

Рассмотрим основное оборудование, включая лабораторно-технологическое, физико-химические методы исследования, материалы и реактивы, использованные в работе, методические вопросы проведения экспериментов. Последовательность изложения – от получения порошков и их исследования к изготовлению образцов композитов и оценке их свойств.

2.1 Методические вопросы синтеза порошковых форм и получения композитов Ag/ZnO

Классическим методом получения электроконтактных композитов является порошковая технология. Применение методов физико-химической гомогенизации металл-оксидных порошковых смесей, в частности, метода совместного осаждения термически нестабильных солей из растворов, расширяет классическую схему и логически делит весь процесс на совокупность химических и металлургических стадий. Каждая из них состоит из ряда операций, зависящих, как правило, от нескольких параметров. То есть разработка технологии изготовления материала даже в лабораторном варианте – многофакторная задача, решение которой предполагает комплексное исследование особенностей каждой стадии для обоснования и оптимизации технологических параметров и условий ее проведения. Если учитывать влияние всех представленных на рис.2.1 параметров, то объем необходимых экспериментальных работ будет весьма велик. Поэтому вполне естественно, что во внимание принимаются только самые важные факторы, особенно на первых этапах разработки, а остальные стандартизируются на основе теоретических или экспериментальных данных по аналогичным материалам.

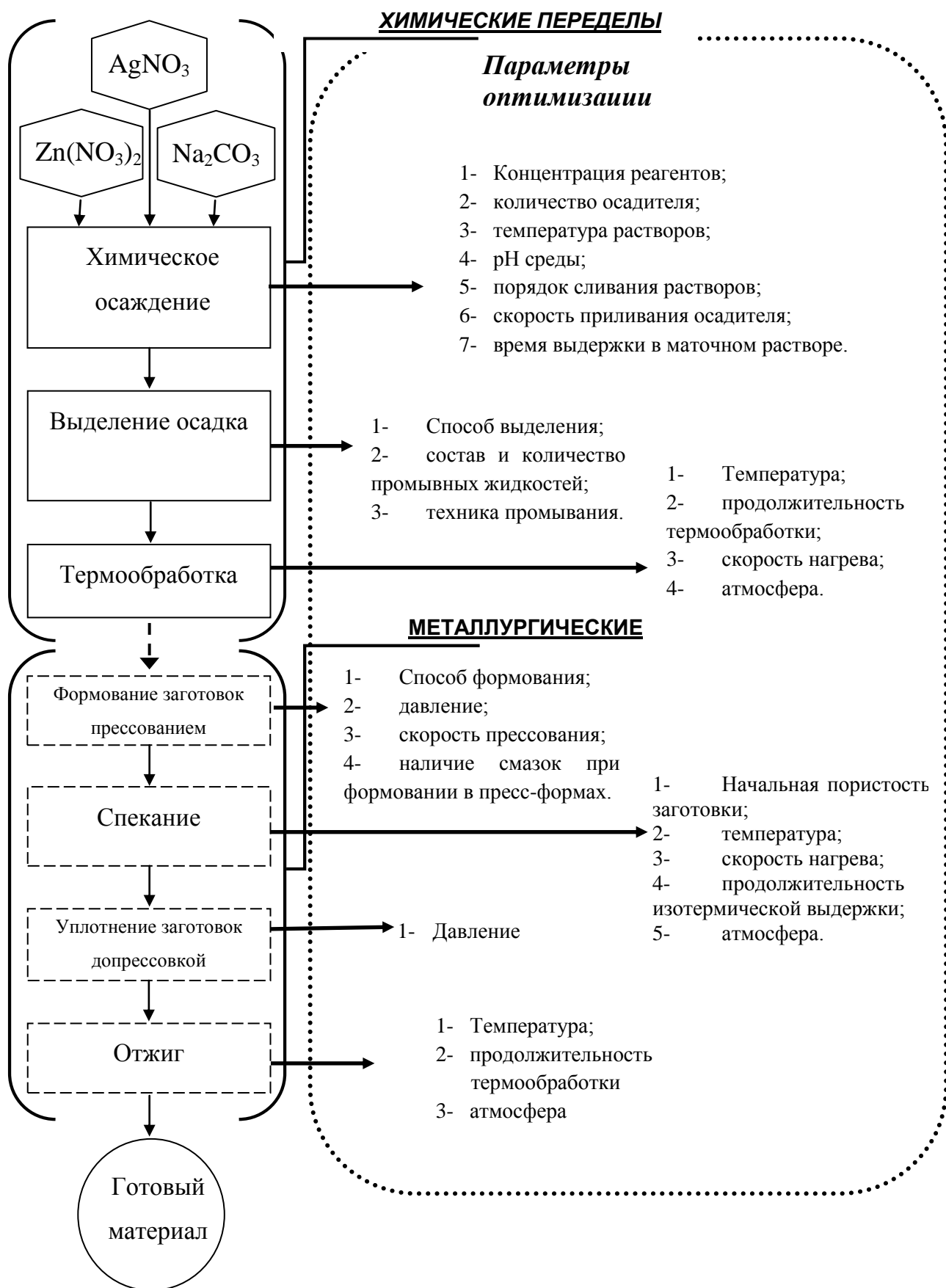


Рисунок 2.1 – Общая схема получения композитов Ag/ZnO и параметры оптимизации

Поскольку процесс получения материала делится на химическую и металлургическую стадии, то реализуются несколько задач. В частности, на этапе химических переделов основной задачей является получение порошковой шихты с определенным составом и дисперсностью компонентов. Для этого необходимые вещества соосаждают в виде каких-либо малорастворимых соединений, затем выпавший осадок отделяют фильтрованием, тщательно промывают, высушивают и отжигают.

На этапе металлургических переделов из полученного порошка формуют заготовки, которые затем последовательно подвергают спеканию, уплотнению и отжигу для изготовления высокоплотного материала.

Технологические операции на каждой стадии получения материала являются важными и могут определять все последующие его свойства. Далее рассмотрим подробно каждый этап изготовления композиционного материала Ag/ZnO, реализованные в работе.

2.1.1 Синтез порошков

На этапе синтеза порошков химическим осаждением из водных растворов основной целью является получение порошковой смеси заданного химического и фазового состава и дисперсности компонентов.

Сравнение различных исходных солей для синтеза порошковой смеси Ag/ZnO показало (см. п. 3.1.1), что наиболее выгодно проводить осаждение прекурсоров в виде карбонатных солей из нитратных растворов. Исходя из этого, в работе использовались следующие химические реактивы:

AgNO₃ – получали растворением в HNO₃ (хч) электролитически очищенного Ag по методикам [44]; Zn(NO₃)₂ – хч; Na₂CO₃ – хч; [–CH₂CH(C₄H₆NO)–]_n поливинилпирролидон (ПВП) медицинский среднемолекулярный M_w=35000±5000, Al(NO₃)₃×9H₂O, Ga(NO₃)₃×9H₂O, In(NO₃)₃×9H₂O, Cu(CH₃COO)₂×3H₂O

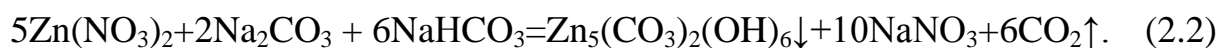
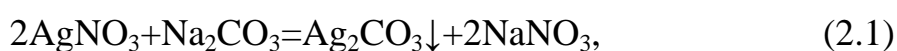
Определение концентрации катионов в растворе осуществляли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии с помощью EDX спектрометра ARL

QUANT'X. pH раствора контролировали pH-метром InoLab 703. Аликвоты осадителя Na_2CO_3 в количестве 10 % относительно расчетного соотношения $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{AgNO}_3$, $(\text{ZnNO}_3)_2$ приливали к раствору солей серебра и цинка с начальным содержанием катионов $\text{Ag}:\text{Zn}=10:1$ (1M:0,11M). При приливании каждой порции осадителя после стабилизации pH отбирали пробы маточного раствора, который анализировали на количественное содержание элементов.

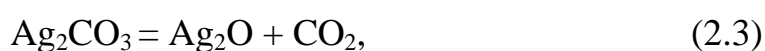
Градуировку спектрометра для количественного определения концентрации элементов методом рентгеноспектрального анализа (РСА) выполняли на растворах солей с различной концентрацией используемых солей. Приготовленный раствор с $V=5$ мл помещали в кювету, измерения проводили в атмосфере гелия. Время накопления спектральных данных – 100 с.

Осаждение проводили, используя общепринятые методики [110] и обоснованные ниже концентрации реагентов. В водный раствор солей AgNO_3 (1 M), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (0,11 M) с добавкой 2% поливинилпирролидона (ПВП) медленно приливали раствор осадителя Na_2CO_3 (2 M) при интенсивном перемешивании. ПВП использовали в качестве неионогенного поверхностно-активного вещества (ПАВ) с целью регулирования дисперсности компонентов осадка [108].

Осаждение проводили при комнатной температуре (~ 300 K) и $\text{pH}=10$. Реакции, протекающие в растворе, могут быть представлены уравнениями [113]:



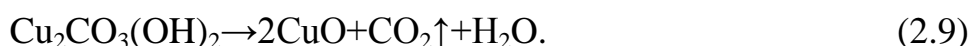
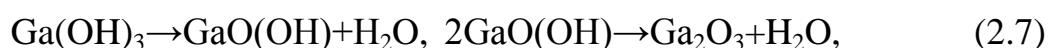
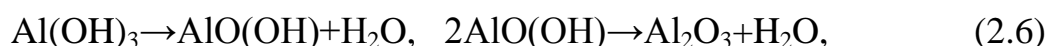
Образуется рыхлый осадок светло-желтого цвета, обусловленного преобладающим количеством карбоната серебра, который темнеет под действием света. Полученный осадок отфильтровывали, промывали трехкратным объемом дистиллированной воды методом декантации для удаления ионов Na^+ и NO_3^- и сушили при 353 K до установления стабильной массы. Затем смесь солей-прекурсоров отжигали на воздухе при температурах 673-773 K в течение 0,5-1,5 ч, в результате чего происходит разложение термически нестабильных солей Ag_2CO_3 и $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ до металлического серебра и оксида цинка:





В результате получили порошок, состоящий из серебра и оксида цинка, который визуально представляет собой высокодисперсный светло-коричневый порошок без видимых включений, нарушающих однородность.

Допирование оксида цинка в композите Ag/ZnO осуществляли по той же технологической схеме. На этапе осаждения в раствор нитратов серебра и цинка добавляли раствор нитрата (в случае с Cu – раствор ацетата меди) соответствующего допанта (Al, Ga, In) содержание которого, в пересчете на оксид, составляло заданную величину относительно содержания ZnO. В результате реакции образуется осадок, состоящий из карбоната серебра, гидрокарбоната цинка и гидроксида алюминия (галлия, индия) или гидрокарбоната меди (в результате гидролиза). Термообработка осадка приводит к дегидратации термически нестабильных соединений с последующим разложением до соответствующих оксидов [113]:



Далее полученные порошки, согласно рис. 2.1, проходили стадию металлургических переделов.

2.1.2 Изготовление композитов

Изготовление образцов Ag/ZnO осуществляли традиционными методами порошковой технологии [10] по схеме: формование заготовок прессованием в пресс-форме → спекание → уплотнение допрессовкой → отжиг. Перед формованием заготовок в синтезированный порошок добавляли связующее – 3% раствор поливинилбутираля в этиловом спирте для предотвращения пыления и

облегчения процесса прессования, получая технологическую шихту. Количество раствора относительно смеси составляет 5-7%.

Из шихты односторонним прессованием в стальной пресс-форме при $P=300$ МПа формовали образцы необходимой для последующих измерений формы (например, для оценки эрозионных свойств – диаметром $\varnothing=8$ мм и высотой $h\sim 3$ мм, для электропроводности – $25\times 3\times 3$). Затем прессовки спекали: заготовки загружали в лодочки, помещали в муфельную печь (атмосфера воздуха, скорость нагрева 10 К/мин) и нагревали до 673 К с выдержкой в течение часа. При этом происходит термолиз и удаление из заготовки связующего вещества, далее температуру поднимают до 1123 К и спекают в течении 1,5 ч. Остывшие заготовки поступают на допрессовку (уплотнение) в той же пресс-форме при $P=1000$ МПа и далее – отжигу при $T=723$ К в течение 1 ч для снятия послепрессовочных напряжений. Плотность готового материала составляла $d = 9,53-9,62$ г/см³ при расчетной остаточной пористости 2-3%. На рис.2а представлены полученные образцы композитов Ag/ZnO.

Пористость и относительную плотность определяли по отношению к теоретической плотности материала заданного состава. Теоретическую плотность беспористого материала ($\rho_0=9,82$ г/см³ для 92Ag/8ZnO) рассчитывали в предположении аддитивного вклада серебра ($\rho_1=10,51$ г/см³[45]) и оксида цинка ($\rho_2=5,61$ г/см³[45]), основываясь на заданном составе, который подтверждали методами количественного рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов:

$$\omega_1 = \frac{w_1/\rho_1}{w_1/\rho_1 + w_2/\rho_2} = \frac{9,2/10,51}{9,2/10,51 + 0,8/5,61} = \frac{0,875}{1,018} = 0,860, \quad (2.10)$$

$$\omega_2 = \frac{w_2/\rho_2}{w_1/\rho_1 + w_2/\rho_2} = \frac{0,8/5,61}{9,2/10,51 + 0,8/5,61} = \frac{0,143}{1,018} = 0,141, \quad (2.11)$$

$$\rho_0 = \omega_1\rho_1 + \omega_2\rho_2 = 0,860 \times 10,51 + 0,141 \times 5,61 = 9,82 \text{ г/см}^3 \quad (2.12)$$

где $\omega_{1,2}$ – объемная доля компонентов, $w_{1,2}$ – массовая доля компонентов.

2.2 Получение керамик на основе ZnO

Для оценки возможности и пределов допирования оксида цинка в процессе производства композита Ag/ZnO готовили керамические образцы (рис. 2.2 б). Керамики $Zn_{1-x}M_xO$ ($M=Al, Ga, In, Cu$; $x=0,05, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 1$ мол. %) получали методами порошковой технологии.

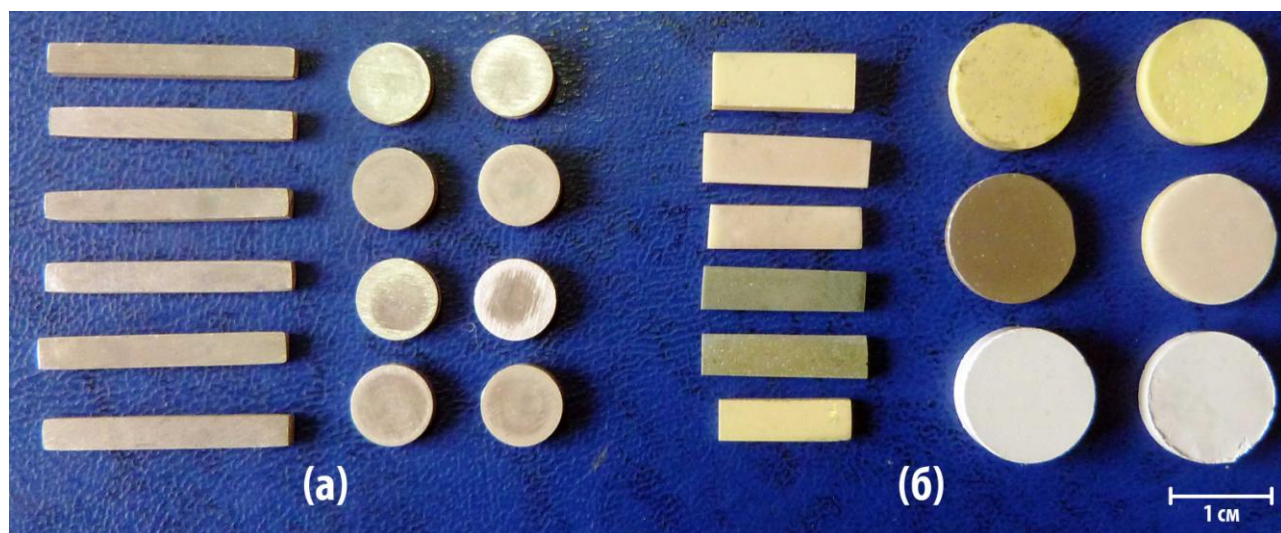
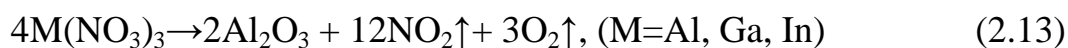


Рисунок 2.2 – Образцы композитов Ag/ZnO (а) и керамик на основе ZnO (б)

Для однородного распределения в материале допирующий компонент вводили в исходный порошок ZnO виде спиртового раствора. Раствор, соответствующего нитрата ($Al(NO_3)_3$, $Ga(NO_3)_3$, $In(NO_3)_3$), добавляли в необходимом объеме, который гарантирует необходимое содержание допирующего оксида в ZnO. Далее порошки сушили при $T=373$ К до установления стабильной массы, перетирали в агатовой ступке, а затем отжигали при $T=673$ К в течение 1 ч. В процессе термообработки происходит разложение нитратов и ацетата [113]:



Из полученных порошков односторонним прессованием при давлении $P=150$ МПа формовали образцы, которые далее спекали на воздухе при $T=1373$ К

в течение 2 ч со скоростью нагрева 10 К/мин. Относительная плотность образцов составляла 0,9-0,97.

2.3 Методы исследования и характеристики объектов

Для изучения и характеристики промежуточных порошковых продуктов на различных стадиях химического синтеза и компактных материалов использован ряд методов исследования с применением современного оборудования:

1. Термические методы исследования образцов.

Термогравиметрия (ТГА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)) – реализовали на приборе синхронного термического анализа STA Jupiter449C, совмещенного с масс-спектрометром AëolosQMS 403C (Netzsch). Режим регистрации: скорость нагрева 10 К/мин, масса навески – в пределах 10-50 мг, тигель – платина, температурный диапазон 293-1123К, динамическая атмосфера аргона при расходе 25 мл/мин;

Дилатометрический анализ проводили на дилатометре индуктивного типа NetzschDIL 402C, нагрузка 30 сН. Коррекционное измерение эталона из Al₂O₃ (11,3 и 25 мм). Измерение образца с учетом коррекции в аналогичных температурных условиях (атмосфера в камере печи – воздух, скорость нагрева и охлаждения – 1 К/мин, температура – до 1123 К).

2. Рентгенофазовый анализ порошковых образцов на всех этапах технологии проводили на дифрактометре X'Pert-Pro (PANalytical). Использована рентгеновская трубка с медным анодом (Cu K α , $\lambda=0,15406$ Å). Спектр записывался в диапазоне углов 2 θ от 5 до 80° с шагом 0,026°.

3. Анализ микроструктуры.

Исследование морфологии порошков и микроструктуры композиционных материалов проводили на оптическом микроскопе Nikon Eclipse LV 100 и на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL JSM-7001F (ЦКП СФУ)..

4. Элементный состав образцов определяли рентгенофлуоресцентным анализом на спектрометре ARLAdvant`X (Thermo) с волновой дисперсией (ЦКП СФУ). Спектрометр оснащен родиевой рентгеновской трубкой. Для

полуколичественного определения содержания элементов в образцах использовали методологию и обработку результатов программным обеспечением UniQuant 5;

5. Измерение плотности компактных материалов проводили *методом гидростатического взвешивания*. Использовались аналитические весы Mettler Toledo XS 205 DR с комплектом для измерения плотности AFDK. Оценочный контроль плотности образцов правильной формы осуществляли также по отношению массы к объему.

В соответствии с общей технологической схемой получения композитов (рис. 2.1) синтез солевых смесей, прекурсоров и порошков, компактных образцов проводили, применяя химическую лабораторную посуду и оборудование:

- Сушильный шкаф SPT-200 vacuum drier;
- муфельная печь SNOL 6,7/1300 с программным регулятором TPM251;
- аналитические весы MettlerToledoXS 205 DR (точность 0,001 г);
- рН – метр InoLAB 730, оснащенный комбинированным электродом SenTix41;
- измерительный инструмент: электронный штангенциркуль Walter (точность 0,01 мм) и микрометр МКЦ-25 (точность 0,001 мм)
- пресс лабораторный гидравлический с максимальным усилием 200 кН, пресс-оснастку в виде набора стальных пресс-форм.

2.4 Оценка функциональных свойств композитов

При разработке электроконтактных материалов важны оперативно оценивать композиты путем тестирования по их основным функциональным свойствам: электропроводности, электрической износостойкости, стойкости против сваривания, стабильности переходного сопротивления. При лабораторном тестировании использовали специализированные стенды, созданные в лаборатории.

1. Стенд для измерения эрозионных свойств материалов (эрозионного износа под воздействием дуги размыкания) и стойкости против сваривания в процессе циклов замыкания-размыкания (рис. 2.3.);



Рисунок 2.3 – Фотографии элементов стенда для измерения эрозионных свойств электроконтактных материалов; а – основная стойка установки, б – контактная пара, в – устройство крепления и перемещения контактных элементов

Автоматизированный стенд имитирует работу контактора переменного тока и имеет следующие характеристики:

- Рабочее напряжение – переменное, 220/380 В, 50 Гц.
- Ток – переменный, номинальный испытательный ток, до 30 А.
- Коэффициент мощности – фиксированный, $\varphi=0,8$.

Тест состоит из следующих этапов:

- измерение массы контактных элементов до испытания;
- испытание контактов на коммутационную износостойкость;

- измерение падения напряжения на испытуемых контактах через каждые 25 циклов включения-отключения (В-О);
- измерение массы контактов во время испытаний через каждые 500 циклов В-О.

Удельный коммутационный износ (i_k) определяли как отношение изменения массы каждой пары образцов к количеству циклов включения тока за время испытания [112]:

$$i_k = \Delta m / N, \quad (2.15)$$

где Δm – изменение массы образцов за время испытания, г; N – число циклов В-О.

Стойкость против сваривания оценивали качественно по факту отсутствия сварок.

2. Стенд для измерения температурной зависимости электропроводности материалов.

Исследуемые композиты серебро/оксид имеют высокую металлическую проводимость (σ) с удельным сопротивлением (ρ) ~2-3 мкОм·см. В то же время, проводимость оксидных керамик на много порядков величины ниже, и имеет, как правило, полупроводниковый характер. Поэтому для измерения проводимости керамик – с одной стороны и композитов – с другой, требуется два различных подхода: использование метода сравнения для керамик и двухзондового метода для композитов.

Двухзондовый метод (рис. 2.4) используют для образцов с правильной геометрической формой. Он основан на измерении разности потенциалов на некотором участке образца, через торцы которого пропускают ток I [114]. Удельное электросопротивление вычисляют по формуле:

$$\rho = \frac{U_{1,2} \cdot S}{I \cdot l}, \quad (2.16)$$

где $U_{1,2}$ – разность потенциалов между зондами, В; S – площадь поперечного сечения, см²; l – расстояние между зондами, см. Разность потенциалов регистрируют вольтметром с высокоомным входным сопротивлением

(электронным) во избежание влияния контактного сопротивления зондов с образцом.

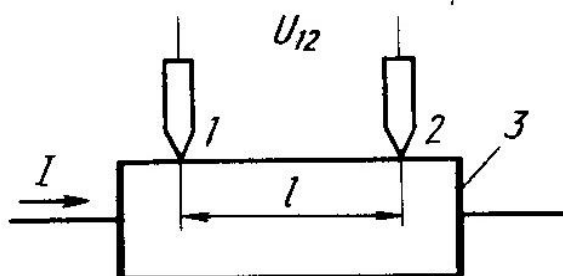


Рисунок 2.4 – Схема измерения удельного электросопротивления двухзондовым методом: 1,2 – зонды, 3 – омический контакт

Измерения электропроводности композитов проводилось в диапазоне температур 327-573 К на прямоугольных образцах-брусках размером 25х(3-4)х(3-4) мм. Измерительный ток составлял 8 А. Измеряемый потенциал между зондами составлял ~1-2 мВ. Суммарная погрешность измерения – не более 5%.

Метод сравнения для измерения электропроводности керамик по своей сути аналогичен методу амперметра-вольтметра [114, 115] и является косвенным, так как основан на использовании закона Ома, по которому измеряемое сопротивление прямо пропорционально падению напряжения на нем и обратно пропорционально силе тока, протекающего по нему. Метод основан на том, что вольтметром измеряется падение напряжения U_x на концах измеряемого сопротивления R_x , а падение напряжения $U_{ст}$ на стандартном сопротивлении $R_{ст}$ позволяет оценить силу тока в цепи. Значение R_x определяется по закону Ома для участка цепи.

Измеряемое сопротивление R_x определяется по формуле [115]:

$$R_x = \frac{U_x}{I - \frac{U_x}{R_B}}, \quad (2.17)$$

где R_B – внутреннее сопротивление вольтметра.

Погрешность метода напрямую зависит от стабильности напряжения источника питания и от класса точности используемых вольтметров.

Для корректной оценки электропроводности керамических материалов необходимо, чтобы выполнялось условие омичности контактов. Омические контакты получали нанесением на торцы образцов низкотемпературного ($T_{пл} = 278 \text{ K}$) сплава индий-галлий-олово, хорошо смачивающего оксидную керамику.

2.5 Оценка контактного взаимодействия допированных керамик с расплавом серебра

Влияние допирования оксида цинка на адгезию к серебряной матрице в композите оценивали с помощью измерений контактного взаимодействия расплава серебра (использовано электролитическое серебро Sr_{999} .) и керамик ZnO , допированных оксидами CuO , Ga_2O_3 , Al_2O_3 и In_2O_3 (1 мол. %) методом лежащей капли [116]. Работу адгезии на межфазной границе рассчитывали по уравнению Юнга-Дюпре [117]:

$$W_a = \sigma_{жг}(1 + \cos\theta), \quad (2.18)$$

где поверхностное натяжение $\sigma_{жг(\text{Ag})} = 930 \text{ мН/м}$ при 1273 K [123].

Эксперимент проводили при совместном нагреве подложки и расплава в вакууме ($P = 1,25 \times 10^{-3} \text{ Па}$) и на воздухе при $T = 1323 \text{ K}$. Регистрацию краевого угла смачивания осуществляли видеосъемкой профиля капли с последующей обработкой изображения в программе SCA20 (Department of Welding Science, Harbin Institute of Technology). Краевой угол измеряли в двух встречных направлениях и рассчитывали как среднее арифметическое. Ошибка определения угла 3%.

ГЛАВА 3 Исследование порошковых систем

Экспериментальные результаты диссертационной работы логически делятся на два раздела – исследования порошков, а также процессов их консолидации и изучение компактных материалов. Рассмотрим основные результаты в указанной последовательности.

3.1 Процессы соосаждения солевых смесей цинка и серебра

Основная задача при синтезе композиционных порошковых смесей, служащих для производства функционального электроконтактного материала М-МО, заключается в достижении максимально однородного распределения компонентов по объему системы и их высокой дисперсности. Предпочтительно иметь возможность регулирования дисперсности в широких пределах от нано- до микроразмеров, что может расширить область применения продукции по номиналам тока. Равномерное распределение высокодисперсных включений оксидной фазы в серебряной матрице определяет диффузионные процессы при термообработке, микроструктуру, физические и служебные свойства электропроводящих композитов Ag/МО.

Среди разнообразия применяемых методов, направленных на создание материала с необходимой структурой, наибольший интерес вызывает метод совместного осаждения термически нестабильных солей. Данный способ привлекателен с точки зрения эффективной «гомогенизации» осаждаемой смеси, а также возможности управления размерами фазовых составляющих посредством варьирования параметров осаждения и добавок ПАВ.

3.1.1 Выбор и обоснование осаждаемых форм

Выбор осаждаемых из растворов соединений играет ключевую роль при получении однородной порошковой смеси, а также установления оптимальных параметров дальнейших технологических переделов. При этом, осаждаемые

формы должны обладать необходимыми физико-химическими свойствами, например, низким произведением растворимости (ПР) и оптимальной термической стабильностью, а сырье – доступностью и приемлемой стоимостью.

Максимальная однородность при соосаждении реализуется при одновременном осаждении всех компонентов из раствора. Оксалаты, карбонаты, оксид серебра и гидроксид цинка являются наиболее подходящими соединениями этих металлов среди термически нестабильных солей в рамках данной задачи. Поэтому выбор форм для совместного осаждения проведен на основе рассмотрения этих трех пар. Произведения растворимости интересующих соединений в воде имеют значения [45], сведенные в табл. 3.1.

Таблица 3.1 – Произведение растворимостей выбранных солей серебра и цинка

	ПР		ПР
$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$1 \cdot 10^{-11}$	ZnC_2O_4	$2,7 \cdot 10^{-8}$
Ag_2CO_3	$8 \cdot 10^{-12}$	ZnCO_3	$5,42 \cdot 10^{-11}$
$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Ag}^+ + 2\text{OH}^-$	$4 \cdot 10^{-16}$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$3 \cdot 10^{-17}$

С целью рационального выбора осаждаемых форм, проведена теоретическая оценка ожидаемых результатов совместного осаждения этих соединений из растворов. В качестве модельного целевого состава принята используемая в промышленности композиция 92Ag/8ZnO. Для ее получения использовали в расчетах растворы с суммарным содержанием 1 М смеси катионов при начальных концентрациях по серебру – 0,92 М и по цинку – 0,08 М.

Оценим последовательность кристаллизации осаждаемых форм и насколько совместно протекает соосаждение при прямой подаче осадителя (приливание раствора осадителя к раствору солей), полагая, что компоненты исходного раствора солей не взаимодействуют.

1) Осаждение оксалатов. В соответствии с заданным содержанием катионов в растворе в момент начала осаждения отношение равновесных концентраций составляет ≈ 10 :

$$\frac{[Ag^+]^2[C_2O_4^{2-}]}{[Zn^{2+}][C_2O_4^{2-}]} \rightarrow \frac{[Ag^+]^2}{[Zn^{2+}]} \approx 10 \quad (3.1)$$

При условии, что твердые растворы не образуются, а соли кристаллизуются индивидуально, оно уменьшается до равновесного, что возможно только при выделении из раствора $Ag_2C_2O_4$. Считая, что в момент начала одновременного осаждения $Ag_2C_2O_4$ и ZnC_2O_4 равновесная концентрация ионов $C_2O_4^{2-}$ над кристаллами оксалатов серебра и цинка должна быть одинаковой, получим:

$$\frac{PP(Ag_2C_2O_4)}{PP(ZnC_2O_4)} \rightarrow \frac{[Ag^+]^2}{[Zn^{2+}]} = 3,7 \cdot 10^{-4} \quad (3.2)$$

Концентрацию ионов серебра, по достижении которой начинается одновременное осаждение оксалатов, получим из отношения

$$[Ag^+]^2/0,08 = 3,7 \cdot 10^{-4}, \text{ откуда } [Ag^+] = 0,55 \cdot 10^{-2} \text{ М}, \quad (3.3)$$

что составляет 0,6% от исходной концентрации серебра в растворе.

То есть, в интервале изменения концентрации серебра от начальной до равновесной, осаждается преимущественно оксалат серебра (до ~99% его исходного количества). Остальное осаждается одновременно с оксалатом цинка (менее 1%). Очевидно, что такой процесс не обеспечивает высокой однородности осаждаемой смеси продуктов. Кроме того, существенным недостатком оксалатного осаждения является способность Ag_2CO_3 к взрывному разложению при перегреве в последующем процессе термолиза, а также относительно высокая стоимость осадителей.

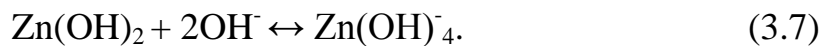
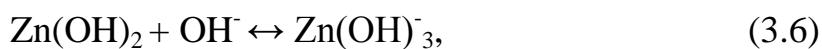
2) Осаждение гидроксидов. Расчет, аналогичный проведенному, (уравнения 3.2 и 3.3)

$$PP(Ag_2O)/[PP(Zn(OH)_2)] = [Ag^+]^2/[Zn^{2+}] = 13,30, \quad (3.4)$$

$$(0,92)^2/[Zn^{2+}] = 13,3, \text{ откуда } [Zn^{2+}] = 6,40 \cdot 10^{-2} \text{ М} \quad (3.5)$$

показывает, что если осадителем является гидроксид щелочного металла, первым осаждается 20,5% цинка в форме гидроксида. Остальные 79,5% выделяются в осадок совместно с оксидом серебра. Ясно, что с точки зрения однородности продукта этот вариант лучше, чем осаждение оксалатных форм. Однако образование гидроксидов и взаимодействие осадков с раствором сильно зависит

от pH среды (табл. 3.2). В то время как осадок Ag_2O еще не выпал полностью, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ по достижении $\text{pH}=10,5$ уже начинает растворяться за счет гидролиза катиона Zn^{2+} [1]:



Поэтому одновременное осаждение этих соединений в одной системе осложнено обратным переходом гидроксида цинка в раствор с ростом $\text{pH}>10,5$, что делает использование данных форм неприемлемым.

Таблица 3.2 – Величина pH осаждения гидроксидов металлов [45]

Гидроксид	pH		
	Полное осаждение	Начало растворения осадка	Полное растворение осадка
Ag_2O	11,2	12,7	-
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	8,0	10,5	12-13

3) Осаждение карбонатов. Расчет для карбонатных солей по уравнениям:

$$\text{PP}(\text{Ag}_2\text{CO}_3)/\text{PP}(\text{ZnCO}_3)=[\text{Ag}^+]^2/[\text{Zn}^{2+}]=0,15, \quad (3.8)$$

$$[\text{Ag}^+]^2/0,08 = 0,147, \text{ откуда } [\text{Ag}^+] = 0,11 \text{ М}, \quad (3.9)$$

показывает, что если осадителем является карбонат, первоначально осаждается 88,2% серебра в виде карбоната, остальное – совместно с карбонатными соединениями цинка.

Проведем сравнение с известной системой $\text{Ag}/15\text{CdO}$, для которой при соосаждении в качестве осадителя используют карбонаты или гидроксиды щелочных металлов. Аналогичные расчеты показывают, что, если осадителем является гидроксид щелочного металла, первым осаждается 98% серебра в форме оксида. Остальные 2% должны выпасть в осадок совместно с гидроксидом кадмия ($\text{PP}_{\text{Cd}(\text{OH})_2}=5 \cdot 10^{-14}$). В то время как при карбонатном осаждении первым в осадок уйдет карбонат кадмия ($\text{PP}_{\text{CdCO}_3}=2.5 \cdot 10^{-14}$) – 97 % исходного количества иона кадмия, остальное количество осаждается совместно с карбонатом серебра. При

сопоставлении оценок для карбонатного соосаждения видно, что в случае с $ZnCO_3$ доля одновременно выпадающего осадка примерно в 4 раза больше, чем для $CdCO_3$. Следовательно, можно ожидать, что распределение компонентов в смеси карбонатов серебра и цинка будет более однородным.

Таким образом, приведенное сравнение осаждаемых форм позволяет сделать вывод, что для синтеза однородной смеси прекурсоров электроконтактного композита Ag/ZnO наиболее целесообразно карбонатное осаждение металлов.

3.1.2 Выбор осадителя

В качестве осадителя могут выступать растворы карбонатных солей аммония и щелочных металлов. Причем использование $(NH_4)_2CO_2$ более привлекательно, так как побочные продукты реакции летучи и термически нестабильны и могут быть легко удалены из осажденной смеси при относительно низких температурах, в то время как загрязнение щелочными металлами негативно сказывается на работе электроконтактов и, поэтому крайне нежелательно. Однако присутствие в растворе комплексообразующего лиганда NH_4 влияет на растворимость осаждающихся карбонатов серебра и цинка за счет связывания катионов Ag^+ и Zn^{2+} в соответствующие комплексы [45]. На рис. 3.1 представлена расчетная зависимость концентрации ионов серебра и цинка в растворе от концентрации лиганда NH_4 , иллюстрирующая растворимость Ag_2CO_3 и $ZnCO_3$ в растворе NH_3 . Для оценки использовали следующие уравнения [118]:

$$S=C_M=\sqrt{(PP+\beta_1[X]+\beta_1\beta_2[X]^2+\dots+\beta_1\beta_2\dots\beta_n[X]^n)}, \quad (3.10)$$

$$C_X=[X](1+PP/C_M(\beta_1+2\beta_1\beta_2[X]+\dots+\beta_1\beta_2\dots\beta_n[X]^{n-1})), \quad (3.11)$$

где S – растворимость, C_M – общая концентрация металла в растворе, $[X]$ – концентрация свободного лиганда X , C_X – исходная концентрация лиганда X , $\beta_1\dots\beta_n$ – ступенчатые константы устойчивости комплексов.

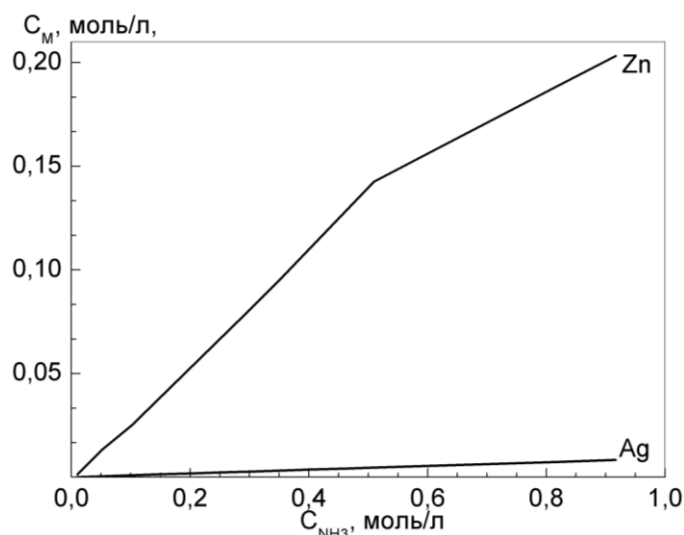


Рисунок 3.1 – Изменение концентрации ионов Ag^+ и Zn^{2+} в растворе от концентрации лиганда NH_3 (расчет)

Как видно из рис. 3.1, концентрация катионов Ag^+ и Zn^{2+} в растворе по мере увеличения избытка NH_3 возрастает. При этом растворимость $ZnCO_3$ значительно выше, чем у Ag_2CO_3 . Поэтому, учитывая также низкое содержание цинка в осадке, использование карбонатных солей аммония в качестве осадителя будет приводить к существенному нарушению заданного стехиометрического состава осадка и потерям компонентов.

Для карбонатов щелочных металлов реакции комплексообразования протекают при значительном пересыщении, поэтому в качестве осадителя рекомендуется использовать именно их, например Na_2CO_3 .

3.1.2 Обоснование условий осаждения

3.1.2.1 Теоретическая оценка

Как правило, растворимость S солей слабых кислот сильно зависит от pH раствора. В данном случае рассматриваются соли двухосновной кислоты, для которых используются следующие выражения для расчета растворимости при данной концентрации ионов водорода [118]:

$$PP = [M^{n+}][A^{2-}]^n = [M^{n+}]\alpha_2^n C_{A_2}^n, \quad (3.12)$$

где α_2 -доля аниона двухосновной кислоты, находящегося в диссоциированном состоянии, C_A – концентрация A^{2-} .

$$S^{n+1} = \text{IP} / \alpha_2^n \quad (3.13)$$

$$\alpha_2 = K_1 K_2 / (K_1 K_2 + K_1 [H^+] + [H^+]^2), \quad (3.14)$$

где K_1, K_2 – константы ступенчатой диссоциации двухосновной кислоты.

Эти уравнения использованы для построения теоретической зависимости растворимости карбонатов серебра и цинка от концентрации ионов водорода (рис.3.2.).

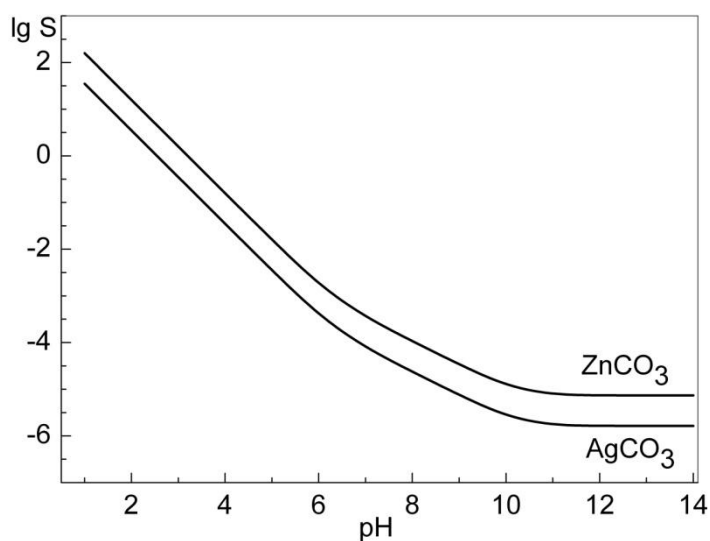


Рисунок 3.2 – Растворимость Ag_2CO_3 и $ZnCO_3$ от pH раствора (расчет)

Кривые для рассматриваемых солей ведут себя симбатно, а растворимость уменьшается с ростом pH раствора, поскольку уменьшается доля недиссоциированных молекул кислоты. Как видно, для соединений характерно определенное значение pH, при котором величина S минимальна и в большей мере зависит от природы аниона, нежели катиона.

Оценим значение pH для осаждения 0,01 М раствора $Zn(NO_3)_2$ 50% избытком осадителя Na_2CO_3 (0,015М). Выбранные концентрации реагентов для удобства расчета являются модельными. Общая концентрация осадителя:

$$C = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3] = 0,015 \text{ М}. \quad (3.15)$$

Для того чтобы осаждение Zn^{2+} было полным, концентрация $[CO_3^{2-}]$ должна быть не меньше

$$\frac{IP_{ZnCO_3}}{[Zn^{2+}]} = [CO_3^{2-}] = \frac{5,42 \times 10^{-11}}{10^{-6}} = 5,42 \times 10^{-5}. \quad (3.16)$$

Пренебрегая образованием молекул H_2CO_3 , можем принять:

$$C \approx [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] \approx 0,015M, \quad (3.17)$$

поэтому $[HCO_3^-] = 0,015 - 5,42 \cdot 10^{-5} = 1,495 \cdot 10^{-2}$.

Вычисляем концентрацию ионов водорода из уравнения (3.18) для H_2CO_3 по второй ступени диссоциации:

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4,8 \times 10^{-11}, [H^+] = 1,3 \times 10^{-8}, \quad (3.18)$$

отсюда $pH = -\lg 1,3 \times 10^{-8} = 7,9$.

Аналогичный расчет для Ag_2CO_3 приводит к величине $pH=7,4$. Следовательно, для проведения полного совместного осаждения Ag_2CO_3 и $ZnCO_3$, его необходимо проводить при $pH \geq 7,9$.

3.1.2.2 Экспериментальное обоснование условий осаждения

Проведенные теоретические оценки не гарантируют достаточной точности в определении оптимального значения pH , так как не учитывают все возможные процессы в растворе, например, явления гидролиза катиона или аниона, комплексообразования, влияния ионной силы раствора и т.д. Поэтому проведено экспериментальное исследование процессов осаждения в системе $AgNO_3$ - $ZnNO_3$ - Na_2CO_3 в зависимости от pH и состава раствора.

Для построения диаграммы эксперимент по осаждению проводили при прямой подаче осадителя ($CO_3^{2-} \rightarrow Ag^+, Zn^{2+}$), что может усложнять химизм взаимодействия, по сравнению с обратной подачей [119]. Это связано с тем, что образующиеся в локальных объемах небольшие количества осадка находятся в среде с избыточным содержанием катионов Ag^+, Zn^{2+} , которое постепенно уменьшается к концу осаждения. Поэтому, помимо реакции образования осадка, могут протекать вторичные межфазные реакции с маточным раствором, например, образование промежуточных основных соединений. Эти возможные

явления следует учитывать при интерпретации кривых потенциометрического титрования, описывающих протекание химического взаимодействия.

Изменение элементного состава маточного раствора и pH среды при добавлении осадителя показано на рис. 3.3 а и представляют собой экспериментальное обоснование параметров проведения процесса соосаждения карбонатных солей серебра и цинка.

Кривая потенциометрического титрования (рис. 3.3, а) имеет 3 скачка pH при значениях 4,6, 5,9 и 9,7. Первый скачок относится к гидролизу карбонат-иона $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$. При pH=4,6 начинается выделение осадка. Поскольку в исследуемой системе содержание серебра превалирует ($\text{Ag}^+ \sim 90\%$), то наблюдаемые далее небольшие изменения pH описывают, в первую очередь, вторичные гетерогенные реакции карбоната серебра с маточным раствором, особенности которых специально не исследовались. Для объяснения дальнейших изменений pH важно выяснить, как влияет на ход pH-кривой реакция взаимодействия $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2CO_3 , и определить pH начала этого процесса. В связи с этим, дополнительно проведены эксперименты по осаждению из раствора нитрата цинка (рис. 3.3 б).

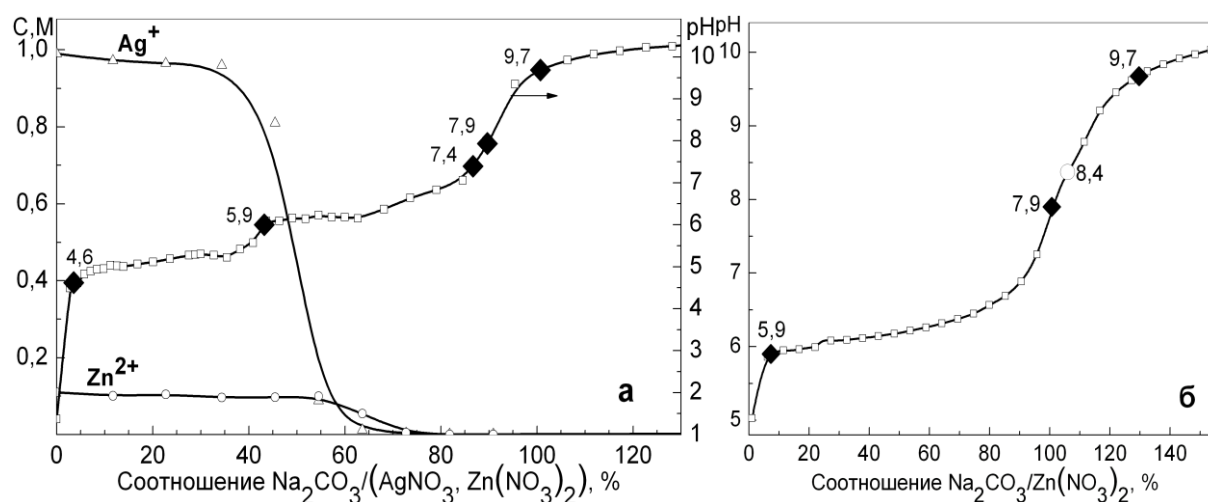


Рисунок 3.3 – Кривые потенциометрического титрования и изменения элементного состава маточного раствора при добавлении осадителя: а– AgNO_3 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, б– $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

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. 3.3а), 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) и (б) отмечены также оцененные значения pH полного осаждения Ag_2CO_3 и ZnCO_3 – 7,4 и 7,9, соответственно. При совместном осаждении значение $\text{pH} = 7,9$ совпадает с точкой эквивалентности. Однако на рис. 3.3б 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. 3.3а показано, что после добавления 20%-ого избытка осадителя величина pH изменяется слабо, т.е. осадительные процессы завершены.

Таким образом, проведенное теоретическое рассмотрение и эксперимент указывают на то, что карбонатное осаждение может обеспечить синтез достаточно гомогенного продукта, но свойства осадков чувствительны к условиям их получения. Для оптимизации технологических режимов необходимо строго контролировать влияние ключевых факторов, имеющих наиболее сильное воздействие на процесс осаждения: концентрации растворов солей и осадителя, pH среды. *Осаждение в системе $\text{AgNO}_3\text{-ZnNO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ следует проводить при избытке осадителя (~20%), обеспечивающего $\text{pH} \sim 10$.*

3.2 Термический анализ осаждаемых прекурсоров

Полученная в ходе совместного осаждения смесь карбонатных солей-прекурсоров подвергается последующей термической обработке для получения металл-оксидного порошка Ag/ZnO. В связи с этим, для определения характера протекающих термических превращений и обоснования температурных и временных параметров отжига получения порошковой шихты проведено изучение процессов термического разложения смеси и индивидуальных компонентов. Помимо этого, такие эксперименты являются дополнительным методом идентификации продуктов химического синтеза. С этой целью простые соли и соосажденные из раствора смеси солей подвергли термическому анализу (ТГ и ДСК).

3.2.1 Термический анализ карбонатных солей цинка и серебра

Карбонат цинка получали добавлением водного раствора карбоната натрия (1,5 М) в раствор нитрата цинка (0,1 М). Карбонат серебра синтезировали при сливании растворов карбоната натрия (1,5 М) и нитрата серебра (0,9 М). Полученные осадки фильтровали, промывали и сушили при $T=353$ К. Концентрационные соотношения выбраны в соответствии со значениями, используемыми при синтезе солевой смеси. Также анализу подвергли механическую смесь карбонатов серебра и цинка, которую получали перетиранием соответствующих солей в ступке в соотношении 19:1.

На рис. 3.4 представлен результат термического анализа осажденной соли цинка в виде кривой термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Характер кривых указывает, что разложение соли проходит в один этап и сопровождается эндотермическим эффектом на ДСК-кривой с экстремумом около 507 К.

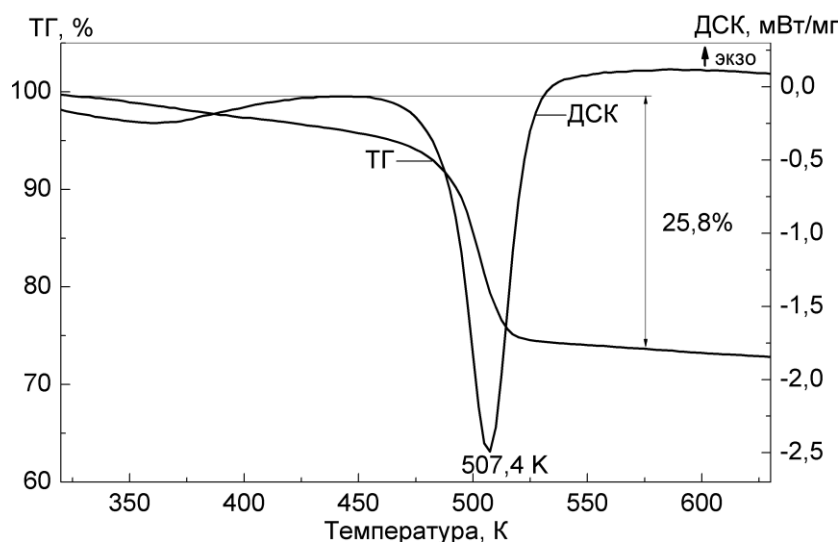


Рисунок 3.4 – ТГ и ДСК кривые нагревания $ZnCO_3$

По литературным данным температура разложения $ZnCO_3$ составляет 573 К [45, 120], что заметно выше нашего результата и может быть частично связано с понижением температуры разложения высокодисперсного продукта осаждения. Однако наблюдаемое изменение массы образца в процессе термолиза (25,8%), ниже расчетного (32,9%) в соответствии с уравнением полного разложения карбоната цинка



Оба этих факта свидетельствуют, по-видимому, о том, что в результате осаждения образуется не $ZnCO_3$, а другое соединение.

Осаждение карбонатами из растворов солей цинка при комнатной температуре приводит к образованию не чистой фазы карбоната цинка, а основного карбоната цинка, состав и структура которого зависит от исходных концентраций реагентов и условий проведения синтеза. В литературе [53] известны несколько форм основного карбоната цинка: $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ (минерал гидроцинкит), $Zn_3CO_3(OH)_4$, гидраты $Zn_3CO_3(OH)_4 \cdot 2H_2O$, $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$.

Расчет потери массы при полном разложении указанных соединений показал, что реакция полного разложения гидроцинкита



дает наиболее близкую к экспериментально полученному значению потери массы при прокаливании – величину $\Delta m = 25,9\%$. Это позволяет точнее

идентифицировать продукт осаждения и определить рациональные параметры последующей термообработки: температура, несколько превышающая температуру разложения соединения (~573K) и время, надежно обеспечивающее глубокое протекание реакции (~1 ч).

При сравнении с результатами других исследователей [53, 57, 59], с акцентом на особенности термоллиза солей и микроструктуры конечного материала, существенных различий не отмечается. Температура разложения основных карбонатов цинка лежит в пределах 473-533 K, морфология продукта, как правило, сферическая, размеры не превышают 50 нм, но синтез из растворов средних концентраций приводит к образованию более гидролизированных форм карбоната цинка.

Термограммы осажденного из раствора карбоната серебра Ag_2CO_3 представлены на рис. 3.5. Как видно, разложение карбоната идет в два этапа с общей потерей массы 20,9% при расчетном значении 21,8% в соответствии с уравнением полного разложения этой соли:

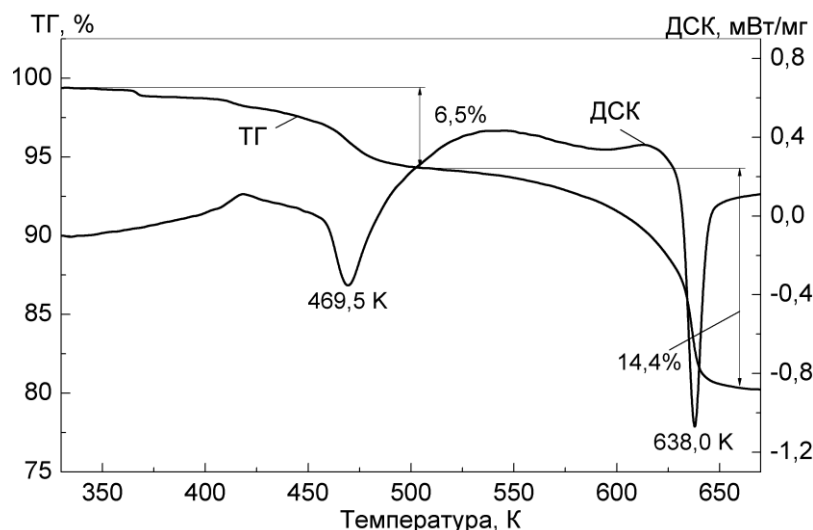
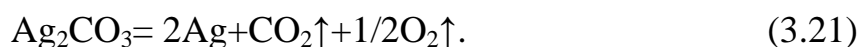
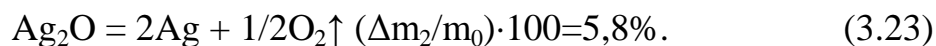
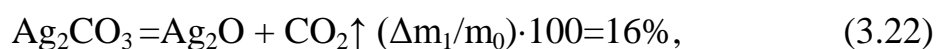


Рисунок 3.5 – ТГ и ДСК кривые нагрева Ag_2CO_3

Небольшое отклонение от расчета может быть связано с частичным разложением соединения под действием света при хранении, т.е. в результате характерной для соединений серебра реакции.

Процесс термолиза карбоната серебра (3.21) можно описать последовательными процессами, которым соответствуют относительные значения убыли массы образца $\Delta m, \%$ (относительно Ag_2CO_3):



Термическому разложению Ag_2CO_3 на термограмме рис. 3.5 соответствует эндотермический эффект при температуре $\sim 470\text{K}$, что практически совпадает с литературными данными [45]. Однако потеря массы при разложении Ag_2CO_3 составляет всего 6,5%, против расчетных 16%. Глубокий эндо-пик при температуре около 640 К относится ко второй стадии разложения (3.22) и сопровождается ступенью потери массы на ТГ-кривой 14,4%, в то время как расчетная величина $\Delta m = -5,8\%$.

Такое существенное различие обусловлено тем, что термическое разложение Ag_2CO_3 может протекать по разным механизмам: активный, инактивный и смешанный [121]. Двухступенчатая ТГ-кривая, описываемая реакциями (3.22-3.23), представляет собой процесс активного типа. При термолизе инактивного типа первая ступень разложения, соответствующая реакции (3.22), задерживается на начальной стадии и протекает при более высокой температуре совместно с реакцией 3.23.

В нашем случае наблюдается термическое разложение смешанного типа, занимающее промежуточное положение между активным и инактивным типами. Характер разложения Ag_2CO_3 определяют, главным образом, свойственные для гетерогенных реакций кинетические затруднения, связанные с «физико-геометрическими» факторами. Так, структура зарождающихся на поверхности Ag_2CO_3 частиц промежуточного продукта Ag_2O при протекании реакции (3.23) является одним из основных факторов, от которого зависит механизм термолиза. Если поверхность Ag_2CO_3 покрывается оксидным слоем Ag_2O , то диффузия газообразного продукта CO_2 через эту пленку затруднена и возможно приближение к химическому равновесию



В этом случае реакция разложения карбоната затормаживается или даже приостанавливается вплоть до температуры диссоциации Ag_2O [122]. При разложении оксида серебра кинетические затруднения для реакции 3.22 снимаются.

Таким образом, термический анализ карбонатных солей цинка и серебра позволил уточнить особенности процесса декарбонизации индивидуальных компонентов и идентифицировать осаждаемые соединения, что необходимо при анализе и интерпретации особенностей термолиза совместно осаждённых солей.

3.2.2 Термический анализ осажденных солевых смесей

Результаты термического анализа смесей карбонатных солей серебра и цинка, полученных различными способами, представлены на рис. 3.6.

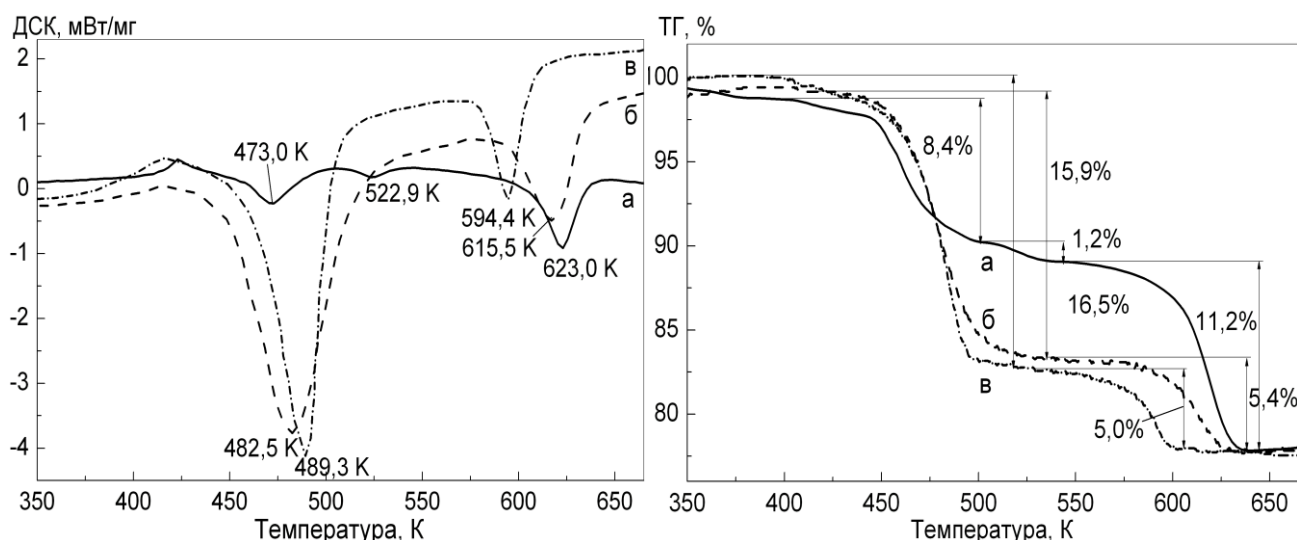


Рисунок 3.6 – ТГ и ДСК кривые нагрева солевых смесей: а – механическая смесь карбонатов серебра и цинка; б – смесь соосажденных солей; в – смесь соосажденных солей, синтезированная без ПАВ.

Для сопоставления использовали механическую смесь карбонатов, полученную перетиранием в ступке соответствующих отдельно приготовленных солей, и порошки, синтезированные методом совместного соосаждения по описанной в методике (п.2.1) схеме. Единственное отличие заключается в том, что один из образцов был получен без использования ПАВ (ПВП).

Разложение механической смеси солей (рис. 3.6, кривые а) протекает в несколько стадий – на ДСК-кривой присутствует три эндотермических эффекта, сопровождающиеся изменениями массы на ТГ-кривой. Первый и третий эндопики с экстремумами при температуре 473 К и 623 К соответствуют разложению соединений серебра, а небольшой тепловой эффект с максимумом при 522,9 К отвечает реакции разложения гидрокарбоната цинка. В целом, последовательность процессов термолиза соответствует описанным выше для гидрокарбоната цинка и карбоната серебра в индивидуальном состоянии.

Интерпретировать результаты термолиза смесей солей, полученных методом СОС (рис. 3.6, б-в), несколько сложнее, так как в этом случае разложение соединений проходит только в два этапа. Два эндотермических эффекта на кривых ДСК можно отнести к описанным выше соединениям серебра. При этом отсутствие видимых эффектов на соответствующих кривых, отвечающих соли цинка, позволяет предположить, что ввиду высокой дисперсности и гомогенности смеси соосажденных солей происходит смещение реакции разложения гидрокарбоната цинка в область более низких температур. Таким образом, первый эндотермический пик представляет собой совокупность тепловых эффектов термолиза солей серебра и цинка

При сравнении результатов анализа (рис. 3.6) наблюдается смещение и изменение профиля пиков на соответствующих ТГ- и ДСК-кривых, что наглядно демонстрирует влияние предистории получения прекурсоров на процесс термического разложения. Это явление, связано, по-видимому, с различной дисперсностью порошков, которые могут способствовать изменению механизмов декарбонизации.

Глубокие и менее широкие эндотермические пики, относящиеся к образцу (в), могут свидетельствовать о более узком распределении частиц по размерам, чем в образце (б). В зависимости от величины частиц, процессы разложения могут начинаться при различных температурах – обычно уменьшение размеров влечет и уменьшение температуры начала реакции, поэтому полидисперсность обуславливает уширение пиков.

Так как в исследуемых образцах карбонат серебра является основной фазой, то следует ожидать, что он проявляет доминирующее влияние на характер термолиза. При сравнении ТГ-кривых можно отметить, что изменение массы на разных стадиях ($\Delta m_1/m_0(\text{Ag}_2\text{CO}_3)$ и $\Delta m_2/m_0(\text{Ag}_2\text{CO}_3)$) различаются для порошков, полученных механическим смешиванием и методом СОС. В соответствии с этим наблюдением можно предположить, что карбонат серебра в образце (а) разлагается по механизму инактивного типа, как и в случае термолиза индивидуального Ag_2CO_3 , в то время как в образцах (б-в) – по активному [122].

Рассмотренные результаты термических анализов являются основой для нахождения параметров термообработки смеси солей-прекурсоров. В целом, процессы разложения завершаются при температуре 650 К, но при термообработке осажденной смеси следует использовать более высокие температуры для быстрого и полного завершения процессов термолиза.

3.3 Характеризация осажденных смесей и продуктов их термообработки

Осажденные из растворов соединения и смеси солей до и после термической обработки были охарактеризованы методами рентгеновской порошковой дифрактометрии, рентгенофлуоресцентной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии (п. 2.3).

3.3.1 Соединения серебра и цинка

Карбонатное соединение цинка, условия осаждения которого описаны в п. 3.2.1, представляет собой осадок белого цвета, неизменяющегося после термообработки. Его состав, по результатам РФА, соответствует гидрокарбонату цинка с формулой $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)(\text{OH})_6$, что полностью согласуется с результатами термического анализа. После термолиза образуется ZnO , который представляет собой рыхлые, легко разрушающиеся агрегаты из кристаллитов сферической формы (рис. 3.7).

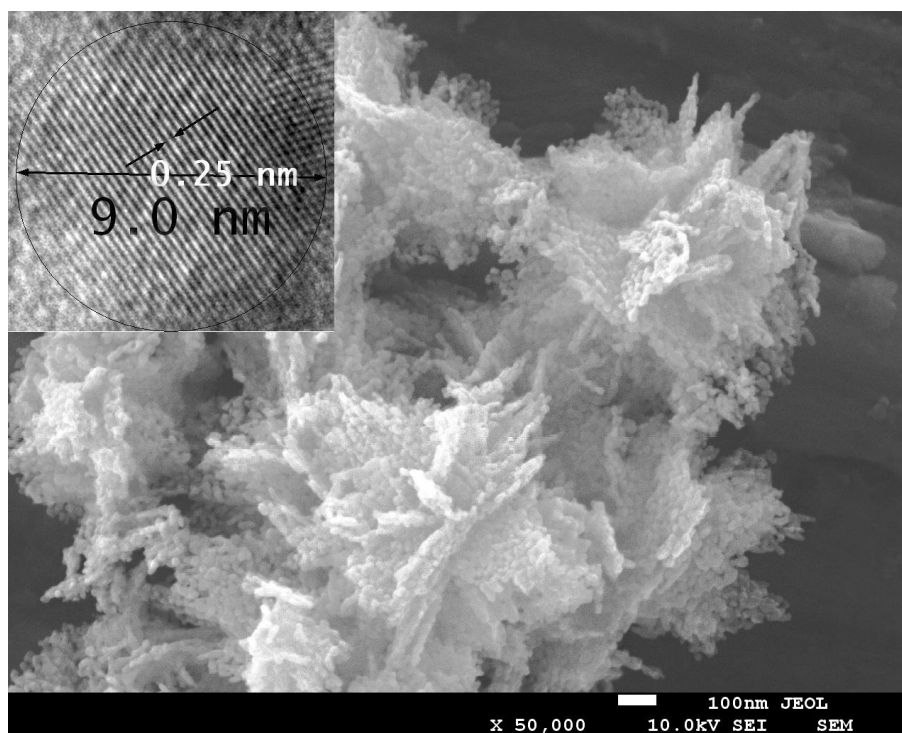


Рисунок 3.7 – ZnO, полученный термолизом основного карбоната ($\times 50\,000$)

На рис. 3.7 видно, что частицы имеют кристаллическую структуру с минимальным размером ~ 9 нм. В среднем разброс по размерам лежит в пределах 10-20 нм.

При осаждении из раствора нитрата серебра (п. 3.2.1) образуется рыхлый осадок светло-желтого цвета, быстро темнеющий под действием света в результате характерной для соединений серебра реакции разложения. Фазовый состав соответствует карбонату серебра Ag_2CO_3 . В результате термообработки Ag_2CO_3 разлагается до серебра и представляет собой порошок металлического цвета с крупными агломератами.

3.3.2 Солевые смеси

Соосажденные солевые смеси после термолиза представляют собой порошки, состоящие из серебра и оксида цинка. В зависимости от того использовался ли при синтезе ПАВ или нет, наблюдается визуальное цветовое различие отожжённых порошков: без ПАВ (светло-коричневый (рис.3.8, а)), с ПАВ (светло-желтый (рис.3.8, б)). Изменение цвета связано с разной

дисперсностью частиц в порошке, так как использование ПАВ в процессе соосаждения приводит к уменьшению размеров частиц фазовых компонентов осадка с одновременной их агломерацией в небольшие полидисперсные агрегаты.



Рисунок 3.8 – Внешний вид металл-оксидных порошков после отжига: а – без использования ПАВ; б – с использованием ПАВ

Преимущество использования ПАВ продемонстрировано на рис. 3.9, на котором представлены микрофотографии поверхности готового компакта Ag/8ZnO, полученного разным способом.

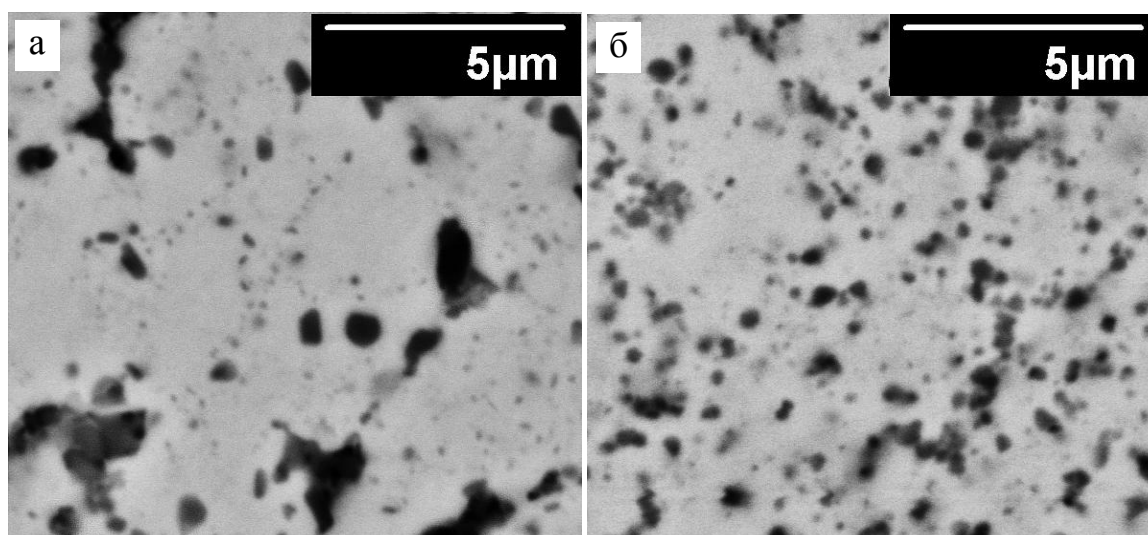


Рисунок 3.9 – Микрофотографии поперечных срезов готового материала: а – без использования ПАВ; б – с использованием ПАВ

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. Подобные явления могут негативно влиять 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, а именно это является одной из основных целей работы.

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

Для подтверждения корректности изложенных в п. 3.2.2 рассуждений относительно фазового состава исходных солей-прекурсоров и образующихся в результате термолиза металл-оксидных порошков был проведен рентгенофазовый анализ. На рис. 3.10-3.11 представлены рентгенограммы и СЭМ снимки смеси соосажденных солей до (рис. 3.10, а,б) и после (рис. 3.11, а, б) термической обработки при $T=723$ К.

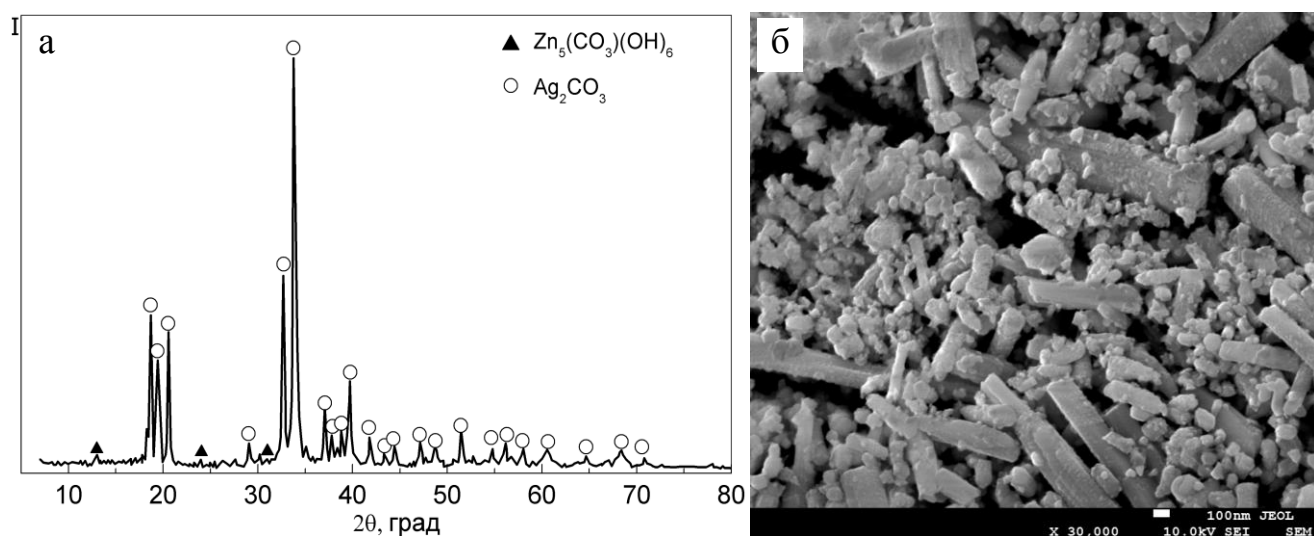


Рисунок 3.10 – Смесь соосажденных карбонатных солей: а – рентгенограмма, б – СЭМ микроструктура, x30000

И в том, и в другом случае идентифицируются фазы, соответствующие ожидаемым соединениям серебра и цинка. Тем не менее, интенсивность пиков, отвечающих фазе $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ (рис. 3.6, а), мала, что, в первую очередь, обусловлено низким содержанием $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ относительно фазы Ag_2CO_3 , а также возможным образованием ограниченных твердых растворов.

Осажденная и подсушенная при 353 К смесь солевых прекурсоров состоит из высокодисперсных, субмикроразмерных частиц различной морфологии: мелких округлых (100-300 нм) и стержнеобразных (100-500 нм в поперечнике и до 1-3 мкм длины) (рис. 3.10, б). При этом визуальнo фазы Ag_2CO_3 и $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ неотличимы.

В результате термолиза карбонатных солей серебра и цинка, согласно уравнениям 3.20-3.21, образуется двухфазный металл-оксидный порошок (рис. 3.11, а), состоящий из Ag и ZnO и представляющий собой слабо агломерированные частицы серебра в относительно узком диапазоне размеров 1-1,5 мкм, поверхность которых покрыта частицами оксида цинка в наноразмерном диапазоне (~20 нм).

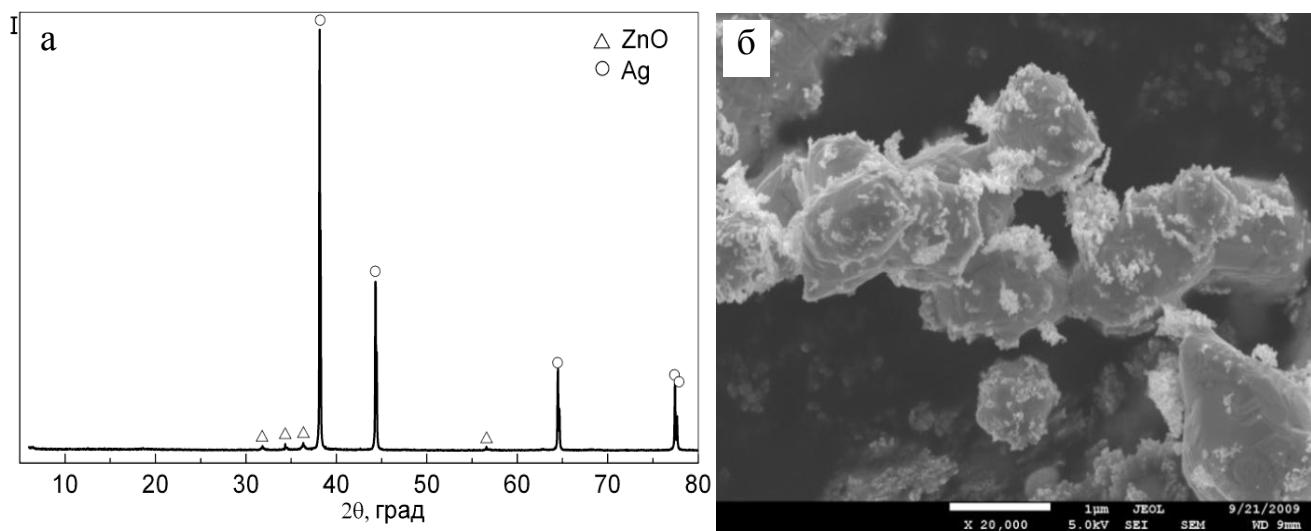


Рисунок 3.11 – Металл-оксидный порошок Ag/ZnO: а – рентгенограмма, б –СЭМ микроструктура, x30000

Количественная оценка содержания ZnO в порошке на основании приведенной дифрактограммы, дает низкое содержание оксида – около 3%, что

значительно меньше расчетного значения – 8%. Заниженное содержание по рентгенодифракционным данным может быть связано с высокой дисперсностью этой фазы.

Исследование элементного состава, выполненное методом рентгенофлуоресцентного анализа, точность которого значительно, при пересчете на ZnO показало присутствие в системе заданного содержания оксидной фазы $8 \pm 0,3\%$. Это свидетельствует о правильно проведенном процессе синтеза и обоснованных технологических параметрах.

В результате проведенного анализа и исследования процессов осаждения термически нестабильных соединений серебра и цинка было определено влияние основных факторов, влияющих на соосаждение солей-прекурсоров:

- *целесообразно карбонатное осаждение металлов, причем, осадители – карбонаты щелочных металлов, в частности, Na_2CO_3 ;*
- *осаждение в системе $\text{AgNO}_3\text{-ZnNO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ следует проводить при избытке осадителя (~20%), обеспечивающего $\text{pH} \sim 10$;*
- *для увеличения дисперсности осаждаемых фазовых компонентов системы ($d_{\text{Ag}} \sim 1$ мкм $d_{\text{ZnO}} \sim 20$ нм) и более равномерного распределение частиц ZnO в спеченном композите следует проводить осаждение в присутствии ПАВ (поливинилпирролидон, $M_w = 35000 \pm 5000$);*
- *термическую обработку солей-прекурсоров необходимо проводить при температуре не ниже 650 К.*

ГЛАВА 4 Исследование компактных материалов

4.1 Процессы консолидации композиционных порошков

Для получения компактных материалов с низкой пористостью к порошкам применяют классические для порошковой металлургии процессы консолидации – в данном случае, формования заготовок путем приложения давления с последующим спеканием при температурах 1073-1173 К, уплотнения допрессовкой и снятия послепрессовочных напряжений отжигом.

4.1.1 Формование порошковых заготовок

Первым этапом процесса изготовления компактного материала является формование заготовок образцов из соответствующих порошков. Формование заключается в придании заготовке из порошка необходимой формы, размеров и плотности. Процесс осуществляли методом одностороннего прессования в стальных пресс-формах (п. 2.1.2). Давление прессования варьировали в пределах 100-500 МПа, т.е. в интервале обычно используемом при формовании металл-оксидных порошковых смесей в электроконтактном производстве [10].

Плотность и пористость отформованных заготовок приведена в табл.4.1, а графическое представление зависимости плотности прессовок от давления прессования (кривая уплотнения) показано на рис. 4.1.

Можно предположить, что около 100 МПа происходит укладка частиц в основном за счет их проскальзывания относительно друг друга без существенной деформации. На участке при $P=100-200$ МПа наблюдается резкое увеличение, который не всегда ярко выражен на реальных кривых, характеризуется проявлением упругой деформации (отталкивания). В области давлений 200-500 МПа наблюдается пластическая деформация.

Таблица 4.1 – Плотность заготовок после формования

Давления прессования, МПа	Плотность ρ , г/см ³	Пористость θ , %	Давления прессования, МПа	Плотность ρ , г/см ³	Пористость θ , %
100	5,7	43,2	350	7,0	29,4
150	5,9	40,2	400	7,2	27,6
200	6,5	34,9	450	7,3	26,2
250	6,7	32,7	500	7,5	25,1
300	6,8	31,6			

Классическая кривая уплотнения металлических порошков имеет форму кривой с насыщением. Однако в данном случае вид кривой более характерен не для металлических, а для керамических или высокодисперсных порошков.

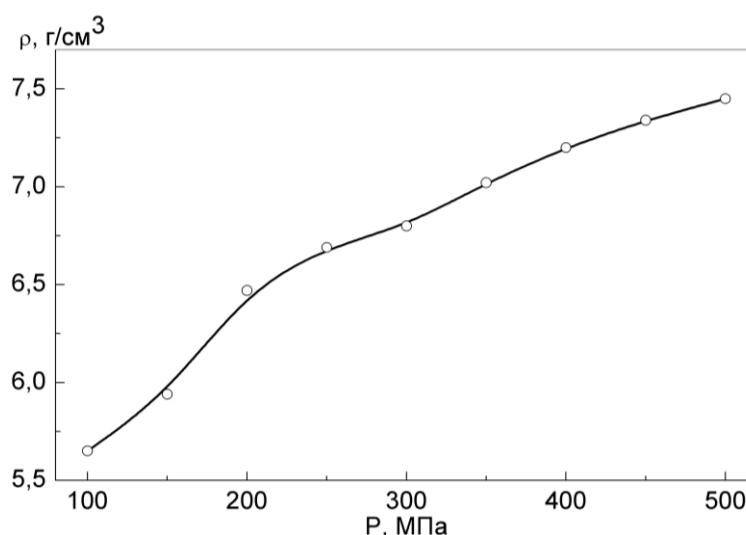


Рисунок 4.1 – Кривая уплотнения порошков Ag/ZnO

На основе этой кривой, с учетом того, что при давлениях выше 350 МПа начинает проявляться расслаивание компактов, было выбрано давление формования заготовок $P=300$ МПа. Пористость (θ) заготовок при этом давлении составляет ~25-30%. Считается, что в этом случае пористость открытая и последующие процессы спекания протекают наиболее эффективно, а значит и плотность спеченного материала будет высокой.

Кривая уплотнения оксида цинка имеет классический вид для подобных объектов (рис. 4.2 а). По мере увеличения давления происходит рост плотности с тенденцией достижения предельного значения в диапазоне давлений 200-350 МПа. Плотность образцов ZnO после спекания (рис. 4.2 б) увеличивается в диапазоне от 50 до 150 МПа. При дальнейшем повышении давления прессования (200-300 МПа) происходит снижение плотности, что возможно говорит о формировании в образцах закрытой пористости.

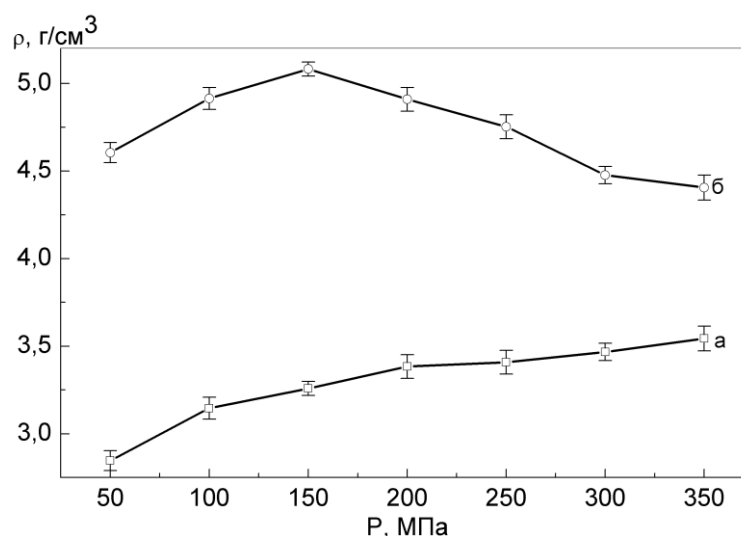


Рисунок 4.2 – Плотность образцов ZnO: а – после формования, б – после спекания.

На этом основании определено оптимальное давление прессования, при котором наблюдается максимальная усадка при спекании: 150 МПа.

Допирование ZnO не оказывает существенного влияние на ход кривых (рис. 4.2), поэтому выбранные условия распространены на все исследуемые оксидные системы.

4.1.2 Спекание порошковых заготовок

Спекание – самая сложная и ответственная операция технологического процесса, представляющая собой термическую обработку, приводящую к уплотнению прессовки за счет снижения площади внешней и внутренней ее

поверхности. В результате спекания повышается плотность, снижается пористость, устраняются дефекты структуры, возрастают физико-механические, тепло- и электрофизические характеристики контактной заготовки.

При выборе температуры спекания обычно используют эмпирическое правило Таммана, согласно которому эффективное спекание начинается при температуре $0,7-0,8 T_{пл}$ матричной фазы [124]. В системе Ag/ZnO серебро является легкоплавким компонентом – $T_{пл}=1235,1$ К и теоретически температура спекания лежит в пределах 946-1042 К, в то время как на практике для интенсификации процесса применяют более высокие температуры для подобного рода систем – 1073-1123 К.

Для определения параметров термообработки и выявления особенностей процесса уплотнения проведены dilatометрические измерения на образцах, отформованных при $P=300$ МПа, согласно п.4.1.1. На рис 4.3 представлены кривые зависимости усадки образцов от времени (изотермическая выдержка при указанных температурах) в виде dilatометрических кривых изменения относительного линейного размера прессовок $dL/L_0 \cdot 100$, %, где L_0 – исходный линейный размер прессованного образца.

Незначительное увеличение линейных размеров образцов в начале нагрева является следствием теплового расширения материала. Максимальная усадка наблюдается при $T=1123$ К, но процесс уплотнения при этой температуре завершается непосредственно после выхода на режим изотермической выдержки.

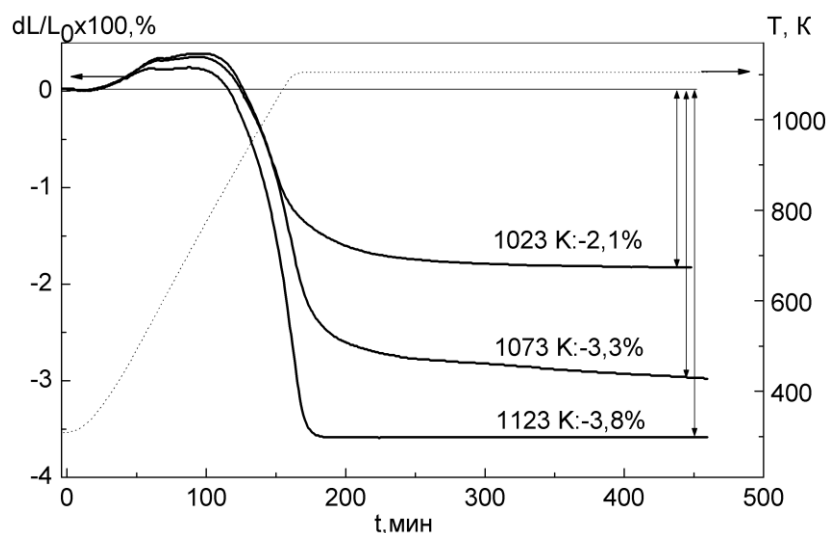


Рисунок 4.3 – Усадка образцов при изотермической выдержке при различных температурах

Небольшая линейная усадка образцов, является, по-видимому, следствием сильного различия в дисперсности металлической и керамической фаз. Высокодисперсный оксид изолирует частицы серебра друг от друга, покрывая их достаточно плотным слоем, что препятствует диффузионным процессам массопереноса при образовании непрерывной металлической матрицы. Простой расчет показывает, что, если частицы серебра в исходной смеси имеют размер около 1 мкм при среднем размере кристаллитов ZnO < 20 нм (рис. 3.7), то на основе очевидного выражения для удельной поверхности порошка S, состоящего из сферических частиц:

$$S_{сф} = \frac{A}{\rho V} = \frac{\pi d^2}{\rho(\pi d^3/6)} = \frac{6 \cdot 1000}{\rho d}, \quad (4.1)$$

где A – общая поверхность частицы, ρ – плотность, V – объем, оценка для частиц ZnO плотностью ρ = 5,61 г/см³ и диаметром d = 20 нм дает значение удельной поверхности S_{ZnO} ≈ 53 м²/г, а для серебра (ρ_{Ag} = 10,51 г/см³) S_{Ag} ≈ 0,57 м²/г, что на два порядка меньше, чем S_{ZnO}. При этом на поверхности частицы Ag (при d = 1 мкм S_{сф} = 3,14 · 10⁻¹² м²) может равномерно расположиться ~ 10⁴ частиц ZnO с поперечным сечением S_{сеч} = 3,14 · 10⁻¹⁶ м². Исходя из относительного содержания (об.%) и соотношения удельных поверхностей фазовых компонентов, несложно

оценить, что на каждую частицу Ag приходится $\sim 10^5$ частиц ZnO, так что при идеальном однородном распределении оксидная фаза может покрыть частицы серебра толщиной в несколько монослоев.

В определенной мере это подтверждает рис. 3.11, а также рис. 3.9. Кроме того, дополнительным подтверждением может служить высокая хрупкость образцов после описанного процесса спекания, являющаяся результатом плохой связности частиц и зерен в композите.

Для выяснения этого вопроса металл-оксидные порошки подвергали отжигу, варьируя при этом температуру термообработки. Ожидается, что изменение условий термообработки на этапе отжига солевых смесей приведет к изменению дисперсности и разброса по размерам частиц в порошках.

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

В результате проведенных термических исследований было определено минимальное значение температуры (650 K) термообработки солей-прекурсоров, при которой полностью протекают процессы декарбонизации. Как упоминалось выше, помимо химического и фазового состава функционального металл-оксидного материала, его эксплуатационные характеристики существенно зависят от микроструктуры, в частности, размера включений оксидной фазы и однородности их распределения в матрице. Параметры декарбонизирующего отжига – температура и длительность – существенно влияют на эти характеристики. То есть, на этапе отжига существует возможность варьирования размеров оксидных включений за счет изменения режимов термообработки смеси солей-прекурсоров.

В связи с этим, было проведено исследование влияния температуры термообработки соосажденной солевой смеси Ag/ZnO на свойства и структуру готового композита. Осажденную солевую смесь подвергли термообработке в течение 1,5 ч на воздухе при температурах в интервале 673-773 K.

Используемые обозначения исследуемых образцов приведены в табл. 4.2.

Таблица 4.2 – Обозначения исследуемых образцов

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

На рис. 4.4 представлен фрагмент рентгенограммы соосажденных порошковых смесей после термообработки в интервале углов по 2θ 30-37°, в котором представлены наиболее интенсивные пики ZnO. После термолиза при 673 К появляются идентифицируемые рефлексы Ag и ZnO, интенсивность которых растет по мере увеличения температуры термообработки. Оценка количественного соотношения фаз, как уже упоминалось в п. 3.3.2, дает заниженное содержание ZnO в порошке (3-4%), но оно растет с температурой и достигает 7%, что близко к заданной величине. По-видимому, это подтверждает высказанное предположение о том, что после обработки при низкой температуре значительная часть оксидной фазы находится в аморфном и/или нанокристаллическом виде, что приводит к занижению определяемого содержания ZnO. С повышением температуры обжига усиливаются процессы кристаллизации и консолидации, растет и доля регистрируемого кристаллического оксида цинка.

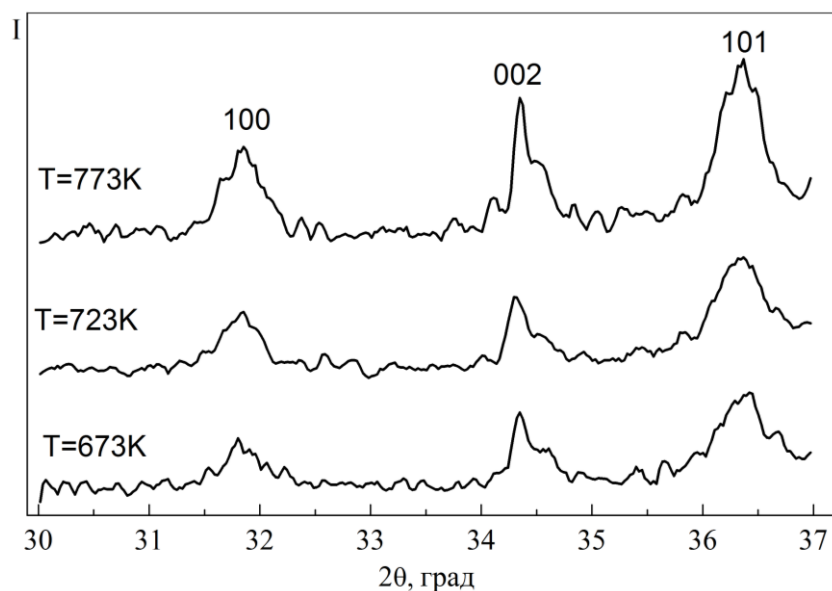


Рисунок 4.4 – Профили рефлексов ZnO в Ag/8ZnO после термообработки

Изменение рентгенограмм свидетельствует о микроструктурных изменениях материала, инициированных увеличением температуры термолиза. Это подтверждают представленные на рис. 4.5 СЭМ-снимки микроструктуры термообработанных композиционных смесей и шлифов композитов, изготовленных из них. Те и другие сняты в одном масштабе. В шихте Ш1 (рис. 4.5, Ш1) преобладают частицы металлического серебра в диапазоне размеров ~ 0,3-1,5 мкм, при этом их поверхность покрыта рыхлыми полидисперсными агрегатами, состоящими из частиц ZnO размером порядка 15-50 нм. С ростом температуры термообработки в образцах Ш2 и Ш3 наблюдается увеличение размера частиц оксидного компонента (рис. 4.5, 1-3). Это явно проявляется на микроструктуре готового материала: снимки шлифов (рис. 4.5, М1-М3) наглядно демонстрируют влияние дисперсности исходной порошковой шихты на распределение и размеры оксидных включений.

Для материала М1 (рис. 4.5, М1) характерно наличие наиболее мелких включений, которые образуют связные прослойки ZnO, ориентированные, преимущественно, перпендикулярно направлению прессования, длина которых достигает 5 мкм при поперечном размере около 0,5 мкм. Формирование этих «прослоек», по-видимому, связано со значительным различием размеров фазовых

компонентов и будет подробнее рассмотрено ниже. Предположение об их влиянии на спекаемость прессованных заготовок уже обсуждалось (см. п. 4.1.2).

Для нахождения характера распределения по размерам включений ZnO в готовом композите была проведена обработка изображений шлифов (рис.4.5, М1-М3) в программе Image-ProPlus 6.0. Полученные распределения в виде диаграмм представлены на рис.4.5 (диаграммы 1-3). Образцы 1,2 имеют включения ZnO с преобладающими размерами около 0,2-0,5 мкм. Заметно больше размер включений в образце 3 – до 1-1,5 мкм. Малые различия в характере диаграмм 1 и 2 обусловлены особенностью обработки изображений при наличии длинных, тонких прослоек оксида, которая ведет к увеличению среднего расчетного размера частиц.

Таким образом, в процессе термолиза соосажденной смеси прекурсоров повышение температуры обработки приводит к укрупнению частиц оксидной фазы, размеры которых, тем не менее, остаются в нанометровом диапазоне – <100 нм. Дальнейшие технологические стадии изготовления компактного композита вызывают дальнейший и более существенный рост их размеров. То есть, микроструктура готового композита определяется как микроструктурой порошковой композиционной шихты, так и параметрами технологии материала. Исходный размер кристаллитов около ZnO 10-20 нм и их агломератов до 50-100 нм приводит к формированию включений размером до 1-1,5 мкм в готовом целевом композите.

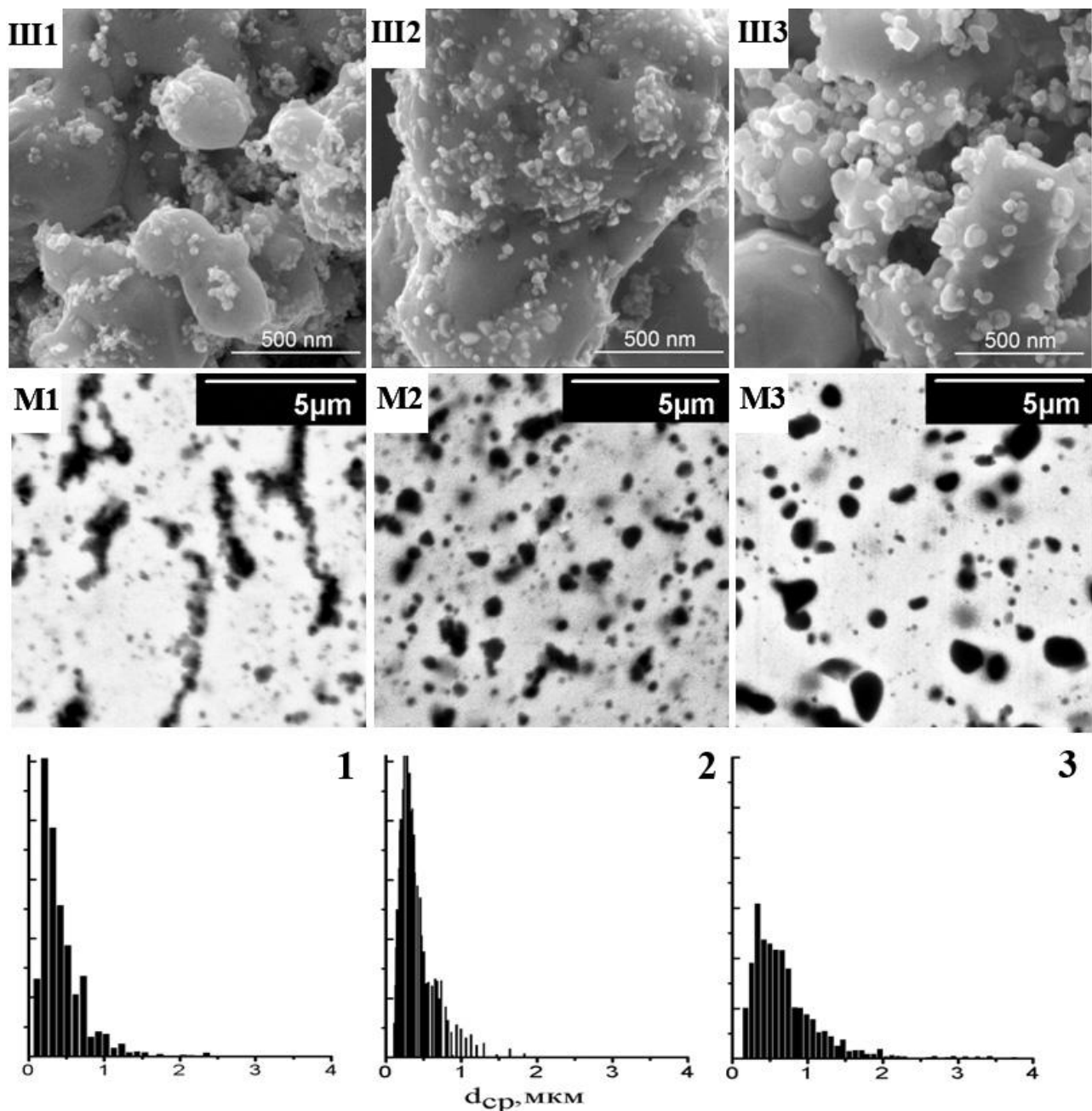


Рисунок 4.5 – Микроструктура порошковой шихты и поверхности готовых КОМПОЗИТОВ

Изменение дисперсности компонентов шихты обычно отражается на интенсивности усадки прессовок в процессе спекания. На рис. 4.6 представлены дилатометрические кривые изменения относительного линейного размера прессовок $dL/L_0 \cdot 100, \%$ из отожженной при разных температурах порошковой шихты, снятые в режиме линейного нагрева со скоростью 6 К/мин (П1-П3). Вставка на рис. 4.6 показывает изменение плотности соответствующих образцов после спекания. Сравнение величин линейной усадки прессовок показывает, что

уплотнение компакта К1 из шихты П1 (рис. 4.6, кривая П1) протекает с наименьшей интенсивностью (к температуре 1123 К величина усадки составила 1,6%), но с увеличением температуры термолиза солевой смеси усадка растет (П2 – 3,3%, П3 – 9,4%), а вместе с ней растет и плотность спеченных образцов К1-К3 (рис.4.6, вставка).

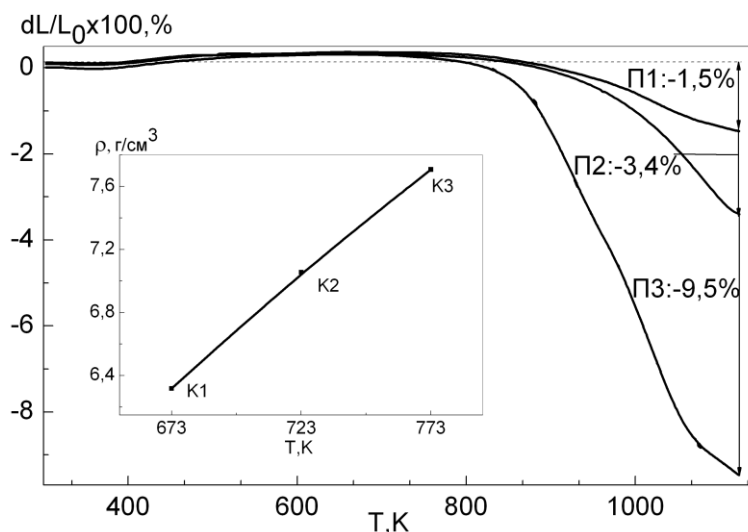


Рисунок 4.6 – Дилатометрические кривые усадки порошковых прессовок (П1-П3) при спекании и плотность спеченных образцов К1-К3 (вставка)

Следовательно, уменьшение дисперсности шихты положительно влияет на интенсивность усадки прессовок. Хотя, казалось бы, что с понижением удельной поверхности падает активность порошков и влияние на усадку должно быть обратным. Причиной подобного поведения может служить большое различие дисперсности фазовых компонентов порошковой шихты, формирующееся на стадии осаждения и дальнейшей термообработки: весьма мелкие частицы ZnO и относительно крупные – Ag. При прессовании заготовок образцов происходит пластическая деформация частиц серебра, при этом рыхлые агломераты из кристаллитов ZnO раздавливаются и образуют по границам контакта более крупных частиц серебра связную сетку из тонких, протяженных слоистых скоплений (в соответствии с терминологией теории перколяции – «бесконечный кластер» [125]). Очевидно, что такие гетерофазные прослойки эффективно блокируют контакты серебряных частиц и препятствуют их спеканию. С ростом

температуры происходит рост среднего размера частиц ZnO (рис. 4.5, 1-3) и уменьшается возможность формирования связных скоплений – включения обособляются. К аналогичному выводу приводят и рассматриваемые ниже измерения электропроводности этих материалов.

Как уже обсуждалось в п. 4.1.2 частицы ZnO при однородном распределении способны полностью покрыть поверхность частиц Ag. Таким образом, увеличение размеров частиц ZnO в результате термообработки шихты ведет в композите к распаду связной оксидной сетки на отдельные, изолированные включения, которые все меньше изолируют спекающиеся частицы Ag и процесс интенсифицируется. Для повышения плотности спекаемых изделий, с учетом описанных причин, следует добиваться рациональной полидисперсности шихты, что будет способствовать и однородному распределению включений оксидной фазы по объему композита.

4.2 Свойства композитов Ag/ZnO на основе соосажденных солей

4.2.1 Электропроводность

Электропроводность для композитов электроконтактного назначения является важной характеристикой и существенно зависит от состава, распределения и дисперсности оксидных включений. В связи с этим целесообразно определить взаимосвязи этих параметров, необходимые, как для коррекции технологических стадий изготовления материала, так и для прогнозирования свойств готовых композитов. В первую очередь, необходимо исследовать электрические свойства композитов Ag/ZnO и использовать полученные результаты как основу для последующего сравнения с допированными системами. Наряду с этим, измерение удельного электросопротивления допированных керамик ZnO позволит определить оптимальную концентрацию примеси, необходимой для максимального повышения электропроводности оксидных включений в композите.

4.2.1.1 Электропроводность композитов Ag/ZnO

Измерения проведены на серии образцов композита с различным содержанием оксида Ag/yZnO ($y=2, 4, 6, 8$ и 10%), изготовленных по описанным методикам (п. 2.1). Кроме того, для изучения особенностей взаимодействия оксидной фазы с Ag и возможности допирования ZnO серебром матрицы, была изготовлена серия керметов с разным содержанием металла ZnO-xAg ($x=1,5, 50$ mol.%). Для однородного распределения в кермете серебро вводили в исходный порошок ZnO виде спиртового раствора AgNO₃ с последующими сушкой (373K) и отжигом (673K, 30 мин). Плотные образцы необходимого размера (25x5x3) получали в аналогичных условиях для всех допированных систем в данной работе.

Результаты измерений удельного сопротивления ρ металл-оксидных композитов в зависимости от содержания оксидной фазы представлены на рис. 4.7. Как видно, величина ρ (рис. 4.7, кривая а) существенно возрастает с увеличением концентрации ZnO в материале и заметно отличается от расчетных значений (рис. 4.7, кривая б), а также от данных по промышленным материалам, произведенным по другим технологиям (рис. 4.7, в-г) [1, 15]. Более низким электросопротивлением закономерно обладают материалы после горячей экструзии (рис. 4.7, в), более высоким – внутриокисленные (ВНУО) (рис. 4.7, г).

Также следует отметить планомерное снижение электросопротивления при увеличении температуры отжига исходных соосажденных порошков, описанных в п. 4.2 (рис. 4.7, д) [107], которое полностью соответствует рассмотренным выше (п. 4.2) результатам по микроструктуре композита и интерпретируются следующим образом. Микроструктура материала М1 характеризуется наибольшей дисперсностью включений оксида и частичная изоляция зерен серебра оксидными прослойками ZnO приводит к повышению электросопротивления. Укрупнение оксидных включений ведет к уменьшению изолирующего эффекта, росту площади контакта частиц серебра, что и проявляется в повышении электропроводности материала.

Влияние способа получения на электрические свойства материала очевидно. Как правило, снижение остаточной пористости порошковых материалов приводит к улучшению их основных свойств. Вследствие этого, наиболее высокая электропроводность характерна для экструдированных композитов (рис. 4.7, в), обусловленная низкой остаточной пористостью и деформационным изменением микроструктуры, в частности, уплотнением межзеренных границ.

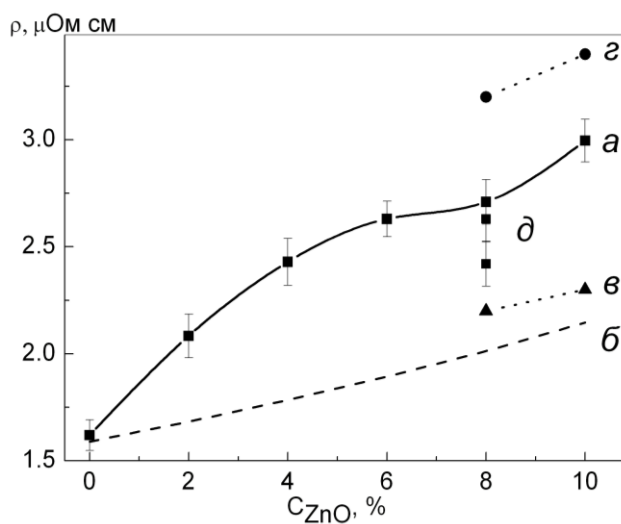


Рисунок 4.7 – Зависимость удельного электросопротивления композита Ag/ZnO от содержания ZnO: а – экспериментальные данные, б – расчет по уравнению (2), в – экструзионные материалы Ag/ZnO [1, 15], г – материалы ВНУО Ag/ZnO [15], д – материалы, полученные при разных режимах отжига соосажденной смеси [107]

Анализ и прогнозирование электропроводности порошковых композиционных материалов с неоднородной, гетерогенной структурой производится на основе теории обобщенной проводимости [126, 125]. Средняя обобщенная проводимость двухфазной среды, основанная на модели эффективной среды [127, 128], описывается уравнением:

$$\sigma = \frac{(\sigma_1(3x_1-1)+\sigma_2(3x_2-1))}{4} + \sqrt{\frac{(\sigma_1(3x_1-1)+\sigma_2(3x_2-1))^2}{16}}, \quad (4.2)$$

где $x_{1,2}$ – объемные концентрации компонентов с проводимостью $\sigma_{1,2}$ (индекс 2 относится ко второму компоненту).

Вследствие пренебрежимо малого вклада оксидной диэлектрической фазы в общую высокую проводимость материала, уравнение (4.2) упрощается до известного простого уравнения Оделевского:

$$\sigma = \sigma_1(1 - 1,5x_2) \quad \sigma = \sigma_1(1 - \dots) \quad (4.3)$$

Расчет по уравнению (4.3), учитывающий, по-существу, только уменьшение эффективного сечения металлической фазы с ростом содержания оксидной, дает значения σ , которые заметно ниже экспериментальных данных (рис. 4.7, кривая б). Это свидетельствует о дополнительном вкладе дефектов, микроструктурных особенностей материала, таких как границы зерен, поверхности раздела компонентов, и др., понижающих электропроводность. Известно [129, 130], что обобщенная проводимость чувствительна к геометрической структуре. Этому соответствуют литературные данные, относящиеся к образцам, произведенным по различным технологиям (экструзия, ВНУО, СОС), и полученные нами величины. К полученным результатам также можно привлечь рассуждения из п.4.1.2.

При такой схеме, в результате уплотнения порошковой смеси прессованием, нанодисперсные частицы ZnO распределяются в матрице серебра в виде запрессованных слоев по границам между деформированными частицами серебра. То есть, формируется связная структура внутри металлической матрицы (или «бесконечный кластер» по терминологии теории протекания). В соответствии с этой теорией, минимальное содержание второй фазы, обеспечивающее образование «бесконечного кластера», понижается с ростом ее дисперсности и может составлять 8-10 об.%. В композите Ag/10ZnO объемная доля оксида составляет около 0,19, что превышает указанный предел, а различия в дисперсности фаз весьма велики и могут обеспечить формирование «бесконечного кластера» в виде связной, объемной керамической структуры.

Керамические 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. 4.5) [107], однако особенности микроструктуры в определенной степени наследуются готовым материалом.

Таким образом, микроструктурные особенности двухфазного композита являются следствием значительного различия размеров фазовых компонентов. Это является основной причиной снижения электропроводности материала, наряду с некоторым влиянием другой причины, учитываемой соотношением (2) – за счет уменьшения эффективного сечения металлической фазы с ростом содержания оксидной.

На образцах с различным содержанием оксидной фазы измерены температурные зависимости удельного сопротивления изучаемых материалов Ag/ZnO (рис. 4.8). С одной стороны, влияние температуры на величину ρ важно для практики использования материалов, т.к. рабочая температура контактных элементов в электроаппаратах составляет обычно порядка 350 К, а локальные температуры в области точек стягивания тока (контактных « α -пятен») еще выше – до 500-700 К. Поэтому оценка электропроводности материала при повышенных T необходима для тепловых и электрических расчетов контактных систем. С другой стороны, зависимость $\rho=f(T)$ позволяет оценить температурный коэффициент сопротивления, корректность методики измерения и результатов.

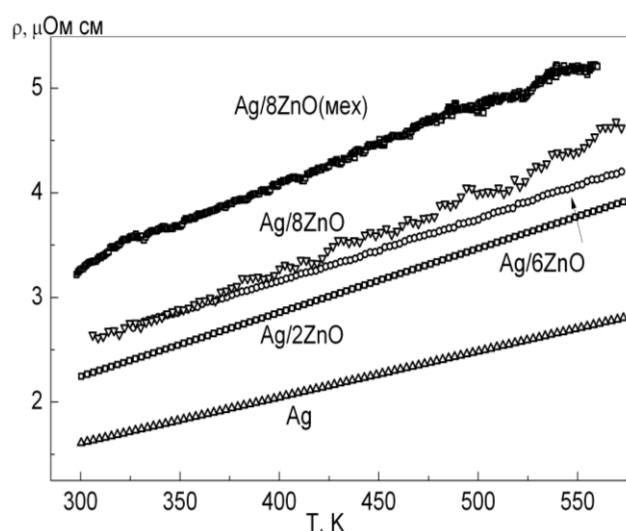


Рисунок 4.8 – Зависимость удельного сопротивления материалов Ag/ZnO от температуры

В табл. 4.3 приведены значения параметров (a, b) представления кривых рис. 4.8 в линейном виде $\rho = a + bT$, а также величин температурного коэффициента сопротивления α (ТКС), соответствующих этим кривым в изученном интервале температур. ТКС вычисляли по известным соотношениям:

$$\rho = \rho_0[1 - \alpha(T - 273)], \alpha = (\rho - \rho_0)/\rho_0(T - 273), \quad (4.4)$$

где ρ и ρ_0 – удельное сопротивление при температурах T и $T=273\text{K}$ соответственно.

Таблица 4.3 – Температурный коэффициент сопротивления Ag/ZnO и параметры линейного уравнения кривых рис. 3.18

$C_{\text{ZnO}}, \%$	0	2	4	6	8
$\alpha \cdot 10^3, \text{K}^{-1}$	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

Значения α_{Ag} для металлического серебра, приводимые в справочной литературе, заметно различаются: $3,8 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$ (293K) [15], $4,1 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$ (273K) [1]. Наше значение $\alpha_{\text{Ag}} = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$, полученное на порошковом серебряном компакте, отличается от литературных данных, что можно отнести к влиянию примесей, остаточного содержания газов в образцах, особенностей микроструктуры.

Данные табл. 4.3 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 в изученной области температур.

Как видно из полученных данных, уже при содержании 2% ZnO существенно возрастает электросопротивление образцов. С ростом содержания оксида заметно растет также положительный наклон кривых, характеризующий влияние температуры на электросопротивление. Такой характер роста удельного

сопротивления материала говорит о значительном влиянии оксида в материале. С учетом того, что проводимость ZnO имеет полупроводниковый характер, его вклад в электропроводность материала с ростом температуры, казалось бы, должен повышаться и, в определенной мере, компенсировать падение проводимости металлической матрицы. Однако этого не наблюдается – наклон кривых возрастает. Причина связана, по-видимому, с относительно низкой температурой измерений: электропроводность ZnO еще остается пренебрежимо малой, по сравнению с матрицей и ее вклад остается несущественным.

4.2.1.2 Электропроводность керамик $Zn_{1-x}(Al,Ga,In)_xO$ и композитов $Ag/Zn_{1-x}(Al,Ga,In)_xO$

Литературные данные свидетельствуют (см. п. 1.3.2), что тип и количество допанта к оксиду цинка, а также способ его введения и температура, условия термообработок существенно влияют на электропроводность (σ) ZnO и, следовательно, – на величину σ и функциональные свойства композита Ag/ZnO. В связи с этим, предприняты усилия по изучению влияния наиболее эффективных донорных примесей III группы (Al, Ga, In) на электропроводность ZnO и композита Ag/ZnO, полученного на основе соосажденных порошковых смесей. Допирование композитов осуществлялось в ходе принятых технологических переделов (in-situ) без использования дополнительных обработок.

4.2.1.2.1 Электропроводность допированных керамик ZnO

Исследование проведено на керамических образцах ZnO, допированных Al, Ga, In при содержаниях каждого элемента 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 0,7 и 1 мол.%, т.е. на 7 образцах каждой серии. Кроме того, изготовлена серия допированных образцов ZnO другой конфигурации (диски с $d=1,5$ см) для оценки работы адгезии в паре оксид-металл.

На рис. 4.9 представлены экспериментальные зависимости электропроводности керамик $Zn_{1-x}(Al,Ga,In)_xO$ от состава x (мол.%) при $T=373$ К.

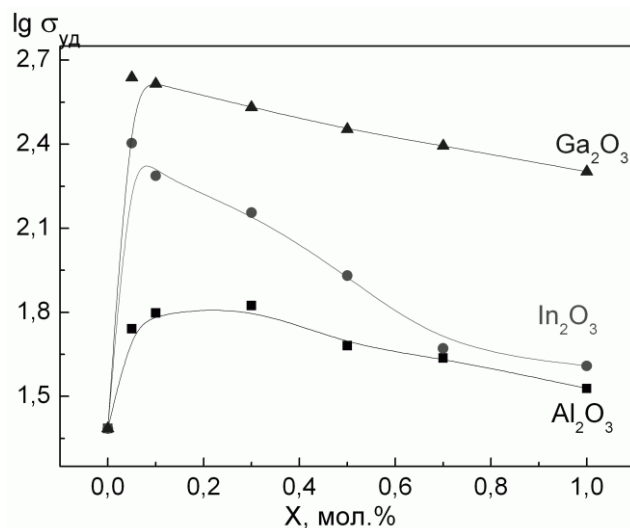
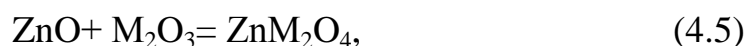
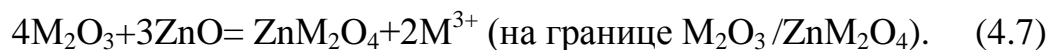


Рисунок 4.9 – Электропроводность керамик при 373К ($\sigma = \text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$)

В согласии с ожиданиями, основанными на анализе литературных данных (см. п. 1.3), используемые примеси III группы способствуют увеличению проводимости ZnO: величина σ керамик растет в ряду $\text{ZnO} \rightarrow \text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O} \rightarrow \text{Zn}_{1-x}\text{In}_x\text{O} \rightarrow \text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}$. Зависимости $\lg\sigma$ -x имеют характер кривых с максимумом ~0,05-0,1 мол.%. Малые добавки допанта кардинально увеличивают значения σ . Дальнейшее повышение концентрации приводит к некоторому спаду проводимости – наиболее резко при этом изменяется электропроводность керамик $\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x\text{O}$, затем следуют $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}$ и $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$.

В общем виде механизм взаимодействия элемента III группы M^{3+} с ZnO представлен выше (п. 1.3.2), согласно которому катион M^{3+} встраивается в подрешетку Zn и выступает в качестве донора электронов. Поэтому рост электропроводности ZnO, допированного M_2O_3 , связан с образованием твердых растворов замещения, а дальнейшее ее падение по мере увеличения концентрации примеси – с выделением на границах зерен шпинелей состава ZnM_2O_4 . Твердофазные реакции, приводящие к образованию этих соединений, можно записать в общем виде:





К интерпретации поведения кривых можно привлечь значения ионных радиусов катионов M^{3+} [45]. Ионный радиус Zn^{2+} составляет 0,6 Å, так что встраивание в его решетку иона Al^{3+} с ионным радиусом 0,53 Å облегчено по сравнению с более крупными ионами Ga^{3+} (0,61) и In^{3+} (0,76). Вследствие этого взаимная растворимость Al^{3+} в решетке оксида цинка может быть выше, а превышение его предела сказывается на изменении проводимости слабее.

Таким образом, влияние допантов-элементов III группы на электропроводность оксида цинка весьма существенно. Допирование оксидной фазы в электроконтактном композите добавлением ~ 0,1 мол.% относительно содержания ZnO целесообразно для модификации функциональных свойств материала. Однако сильное допирование нежелательно, поскольку большие концентрации примеси приводят к снижению величины σ . Оптимальное содержание вводимых допирующих примесей не должно превышать предела их растворимости в оксиде.

Оксид меди не является донором электронов для ZnO и не может способствовать увеличению электропроводности за счет увеличения концентрации носителей, но количество этого оксида на уровне 1 мол.% активизирует процессы спекания, что дает возможность получить плотную керамику с низкой остаточной пористостью. На рис. 4.10 представлена микроструктура травленных шлифов образцов ZnO с различным содержанием CuO, спеченных в одинаковых условиях.

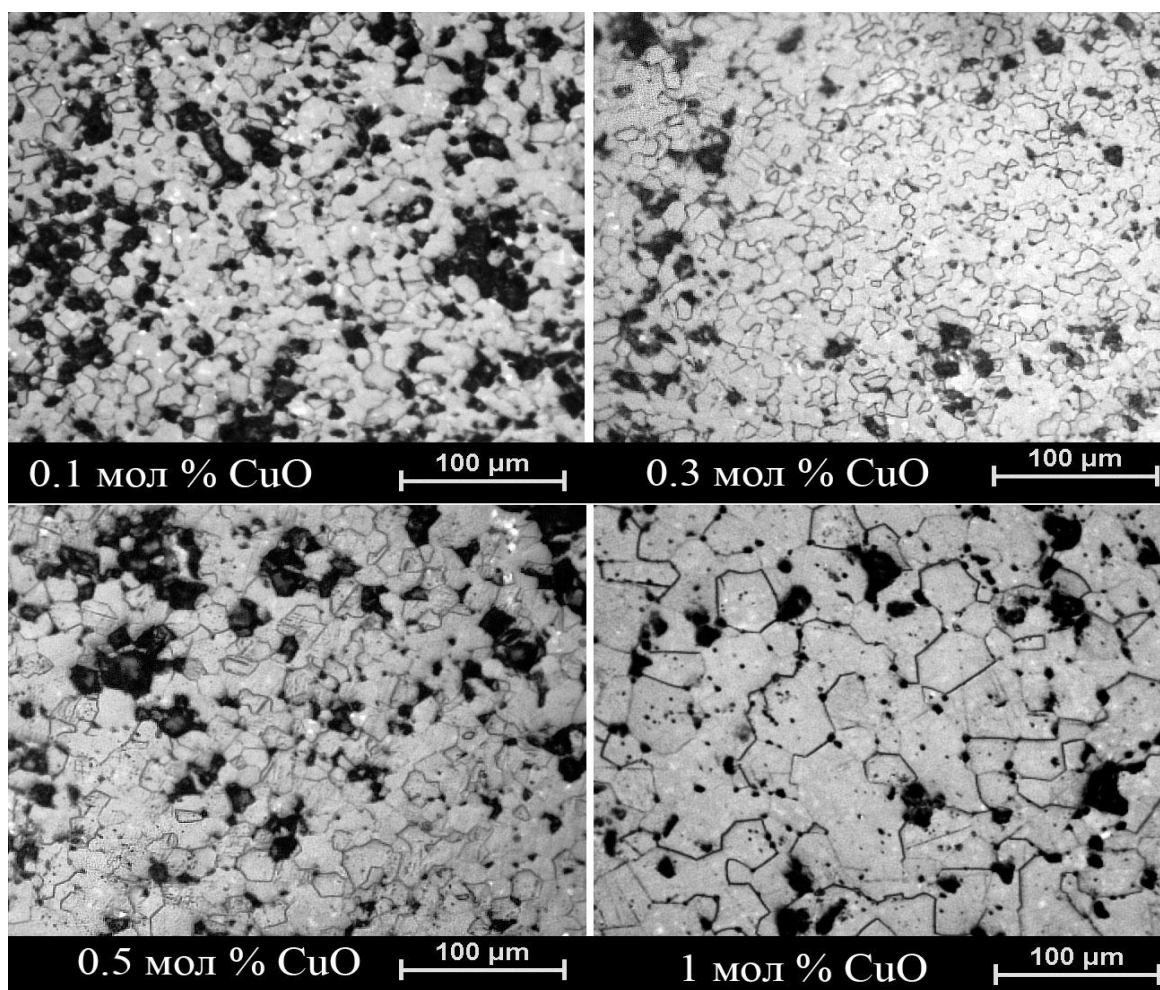


Рисунок 4.10 – Микроструктура керамик ZnO-xCuO ($x=0,1-1$ мол.%), спеченных при $T=1273\text{K}$

Как видно, по мере увеличения содержания CuO размер зерен ZnO увеличивается, пористость (темные включения) заметно уменьшается (до $\sim 7\%$). В то же время, очевиден и рост зерна, что необходимо учитывать при использовании такого материала.

Представляется необходимым также рассмотреть возможное влияние 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 [131]. Однако большое различие ионных радиусов ($\text{Ag}^+=1,26\text{\AA}$, $\text{Zn}^{2+}=0,74\text{\AA}$) затрудняет встраивание ионов серебра в решетку оксида, поэтому механизм взаимодействия сложен. Результаты проведенных рентгеноструктурных исследований свидетельствуют, что параметры элементарной ячейки фазы ZnO, допированной Ag, не изменяются: в

базе данных значения параметров варьируются в пределах $a=3.2490-3.2533\text{\AA}$, $c=5.2037-5.2073\text{\AA}$, а экспериментальные значения – $a=3.2491-3.2498\text{\AA}$, $c=5.2048-5.2063\text{\AA}$. Кроме того, основываясь на результатах наших экспериментов с керамикой ZnO, содержащей 1% Ag, на качественном уровне можно утверждать, что ее электропроводность даже несколько ниже, чем керамики без добавки серебра. Рассмотренные данные свидетельствуют об отсутствии заметной растворимости Ag в ZnO и, соответственно, отсутствии заметного влияния на проводимость.

4.2.1.2.2 Электропроводность композитов $Ag/Zn_{1-x}(Al,Ga,In)_xO$

На рис. 4.11 графически представлены значения удельного сопротивления при комнатной температуре композитов состава $Ag/10ZnO$, допированных представленными выше добавками. Композит $Ag/10ZnO$ выбран для экспериментов из-за максимального количества оксидной фазы в исследуемом диапазоне, чтобы влияние присутствующих ZnO и допанта в композите было максимальным. Добавление Al, Ga и Cu понижает величину ρ на 15-18%, в то время как добавка In повышает ее на такую же величину $\sim 15\%$.

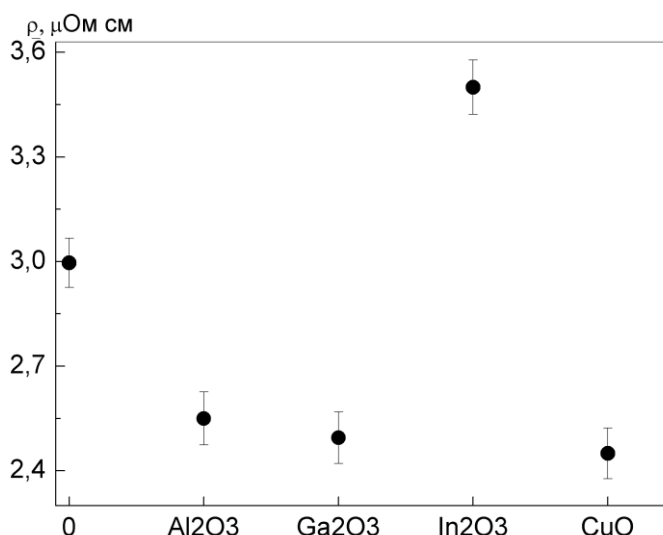


Рисунок 4.11 – Влияние типа допирующей примеси на удельное сопротивление $Ag/10Zn_{1-x}(Al,Ga,In)_xO$

Объяснение этого явления кроется в микроструктурных особенностях материалов, так как индий – эффективный допант с точки зрения повышения электропроводности ZnO. Микроснимки изломов композитов, выполненные при одном увеличении (рис. 4.12), наглядно демонстрируют структурные особенности материала. Поверхность разрушения неровная, зернистая, носит хрупкий характер, связанный с большим содержанием высокодисперсных оксидных включений (светлые сферические частицы). Если микроструктура изломов композитов, допированных Al, Ga и Cu, выглядит однотипно, то в случае с In частицы ZnO заметно мельче при том же массовом содержании допанта, а характер излома специфичен для керамических материалов.

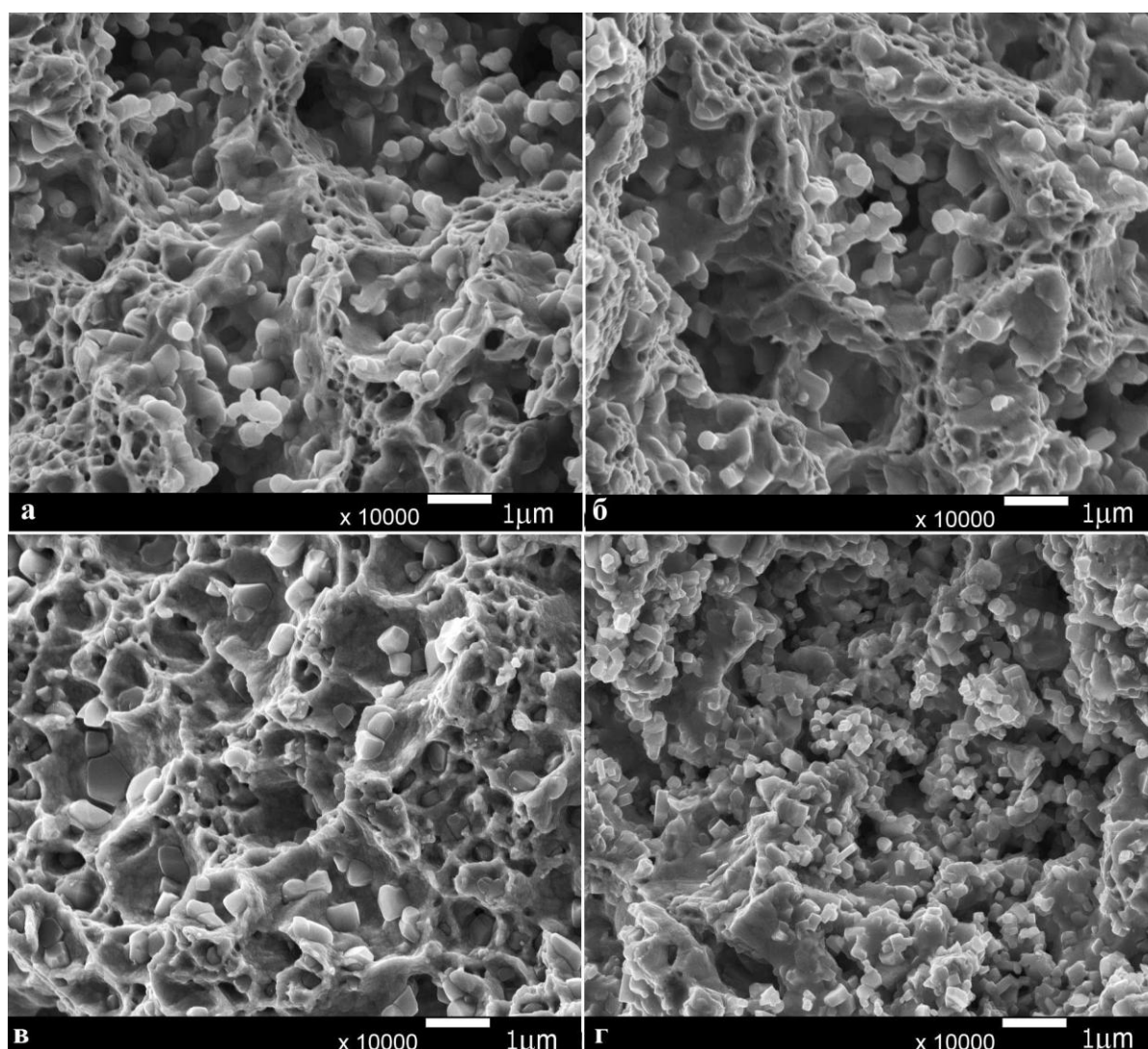


Рисунок 4.12 – Микроструктура изломов допированных композитов:

а- Al_2O_3 , б- Ga_2O_3 , в- CuO , г- In_2O_3

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. В пользу этого говорят изображения порошковых смесей $\text{Ag}/\text{Zn}_{0,99}\text{In}_{0,01}\text{O}$ (рис.4.13,а) и Ag/ZnO (рис.4.13, б). Размеры частиц серебра в первом случае значительно меньше, чем во втором. Поэтому композит, наследующий микроструктурные особенности порошковой шихты, более микрозернистый, а тонкие прослойки оксидной фазы частично изолируют зерна серебра. Все это способствует повышению удельного сопротивления композита на значительную величину около 15%.

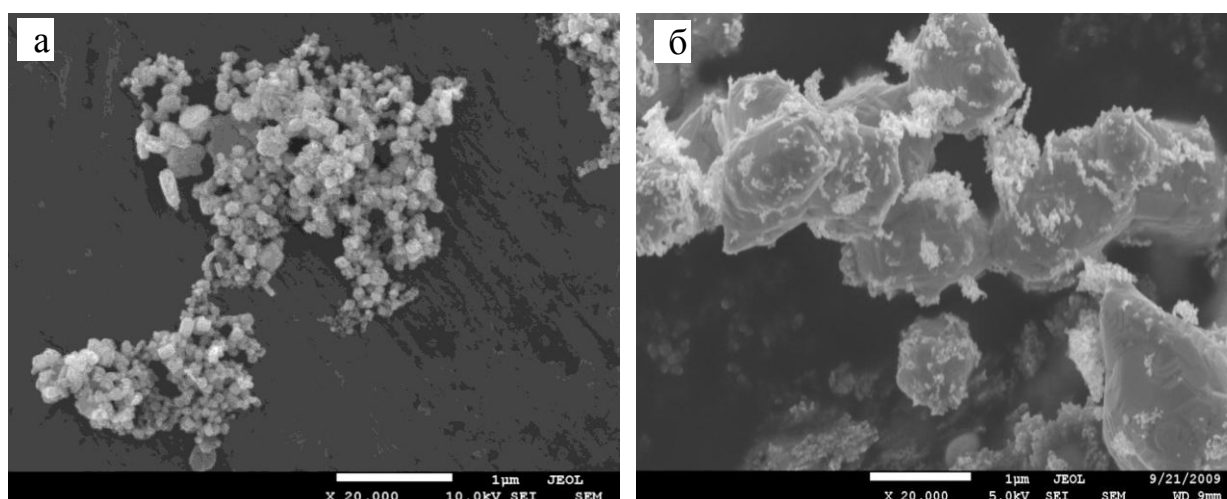


Рисунок 4.13 – Металл-оксидный порошок: а – $\text{Ag}/\text{Zn}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{O}$, б – Ag/ZnO

Следует отметить, что добавление Al, Ga и Cu не оказывают такого влияния на этапе осаждения из растворов, но Cu способствует процессам консолидации на этапе спекания, чем обуславливает укрупнение фазовых составляющих и, как следствие, уменьшение удельного сопротивления материала в целом.

Характер излома композитов Ag/ZnO (рис.4.12) наглядно демонстрирует также слабую адгезию серебра к оксидным частицам, независимо от типа допирующей примеси: во всех случаях излом приводит к целостному выкрашиванию частиц из матрицы, т.е. излом проходит по межфазным границам.

Это подтверждается измерениями адгезии фаз, которая далее оценена из опытов по смачиванию керамик серебром.

4.2.2 Оценка влияния допирования ZnO на адгезию фаз Ag-ZnO

При получении электроконтактных композиционных материалов, изделия из которых работают в режиме многоцикловых ударных нагрузок, принципиальным вопросом является проблема химического связывания между матрицей и включениями. В композитах Ag/ZnO низкий уровень адгезии оксидной фазы к металлическому серебру может приводить к ухудшению эксплуатационных свойств материала, обусловленных снижением прочности и пластичности, повышенной склонностью к образованию трещин. Увеличения адгезии фаз в системе М-МО можно добиться, как путем легирования металлической матрицы примесями, имеющими сродство к кислороду, так и допированием оксидной фазы. Очевидно, что более приемлемым способом, позволяющим увеличить значение работы адгезии в данной системе, является второй вариант, т.к. он не приводит к снижению электропроводности за счет образования твердых металлических растворов. Рассмотренные выше допирующие примеси выбраны для повышения электропроводности ZnO (п. 1.3.2), но их влияние на поверхностные свойства оксидной фазы также может быть заметным и требует соответствующей экспериментальной оценки. Она проведена известным методом смачивания подложки ZnO расплавленной каплей серебра.

Поликристаллические образцы подложек получали спеканием порошковых смесей на воздухе при температуре 1273К до относительной плотности 0,95-0,97. Использовали электролитическое серебро Cr_{999} .

В табл. 4.5 приведены значения краевых углов смачивания (Θ) расплавом серебра и работы адгезии W_a допированных керамик ZnO в атмосфере воздуха и в вакууме. Как видно, краевой угол смачивания при $T=1323\text{ K}$ увеличивается 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 – $\text{Zn}_{0,99}\text{In}_{0,01}\text{O} \rightarrow \text{Zn}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{O} \rightarrow \underline{\text{ZnO}} \rightarrow \text{Zn}_{0,99}\text{Ga}_{0,01}\text{O} \rightarrow \text{Zn}_{0,99}\text{Al}_{0,01}\text{O}$.

Судя по значениям краевых углов, ZnO не смачивается серебром ($\Theta \geq 90^\circ$), полученные результаты хорошо коррелируют с литературными данными [132]. При введении в систему допирующих примесей наблюдается тенденция к некоторому ухудшению смачиваемости. Только добавление In_2O_3 положительно сказывается на поверхностных свойствах ZnO и улучшает смачиваемость керамики жидким серебром. Это дает основание ожидать и повышения адгезии фаз в твердом композите.

Таблица 4.5 – Краевые углы смачивания и работа адгезии

Подложка (1373 К)	Вакуум		Воздух	
	Θ_1 , град	W_a , мДж/м ²	Θ_2 , град	W_a , мДж/м ²
ZnO	110	612	91	914
Zn _{0,99} Cu _{0,01} O	104	708	129	345
Zn _{0,99} Al _{0,01} O	131	322	96	832
Zn _{0,99} Ga _{0,01} O	119	483	95	849
Zn _{0,99} In _{0,01} O	89	950	74	1186

Как видно, большое значение играет среда, в которой проводился эксперимент – в вакууме все образцы, за исключением ZnO-CuO, смачиваются расплавом серебра значительно хуже.

Это явление характерно для систем оксид-металл-газ, потому что взаимодействие жидкого металла с поверхностью оксида определяется взаимодействием данного металла с кислородом оксида и тогда с изменением термодинамического потенциала этой реакции необходимо связывать степень смачивания твердого оксида жидким металлом. Как правило, свойства оксидов, в том числе и поверхностная энергия, чувствительны к изменению парциального давления кислорода, поэтому удаление кислорода из среды приводит к возникновению в оксиде дефектов по кислороду, максимально возможная концентрация которых зависит от природы оксидной фазы. Исходя из этих

соображений, можно предположить, что при добавлении допантов поверхностные свойства оксида будут изменяться в соответствии с характером влияния этих примесей на дефектность.

В результате проведенных измерений в качестве примеси, способствующей повышению адгезии фаз в композите, можно рекомендовать In_2O_3 , в то время как Al_2O_3 и Ga_2O_3 , добавляемые в указанном количестве, слабо влияют на величину W_a .

4.2.3 Сравнительная оценка эрозионного износа контактов Ag/ZnO в симметричной паре

Одной из важных эксплуатационных характеристик композитов электроконтактного назначения является их устойчивость к электродуговой эрозии. Для оценки основных параметров влияния на это свойство было проведено сравнительное тестирование серии изготовленных в одинаковых условиях по рассмотренной выше технологии (исключая промышленные образцы СОК-15) контактных элементов на специальном стенде (п.) в симметричных контактных парах («сам-по-себе»). Режимы тестирования описаны в п. 2.4.

Результаты тестирования сведены на рис. 4.14. Как видно, наилучшей эрозионной стойкостью при условиях испытаний обладает промышленный материал СОК-15. Это ожидаемый результат, т.к. высокоплотный материал получен горячей экструзией и, кроме того, оксид кадмия наиболее эффективная из всех известных оксидных добавок.

Самое интенсивное разрушение наблюдается на композите с большим содержанием ZnO . Это согласуется с наблюдениями излома материалов $\text{Ag}/10\text{ZnO}$ (п. 3.4.2.2), носящего хрупкий характер. Материал склонен к трещинообразованию и разрушению путем выкрашивания крупных частиц.

Наиболее рациональным составом проявил себя композит с содержанием около 4% ZnO , стойкость которого выше, чем у чисто серебряных образцов.

Обращают на себя внимание порошковые образцы, изготовленные из электролитического и осажденного серебра. Материал из осажденного Ag

проявляет значительно более высокую стойкость к эрозии. Этот факт объясняется его более мелкозернистой структурой, которая является следствием высокой дисперсности осажденного порошка. Такое влияние известно для порошковых электроконтактных материалов.

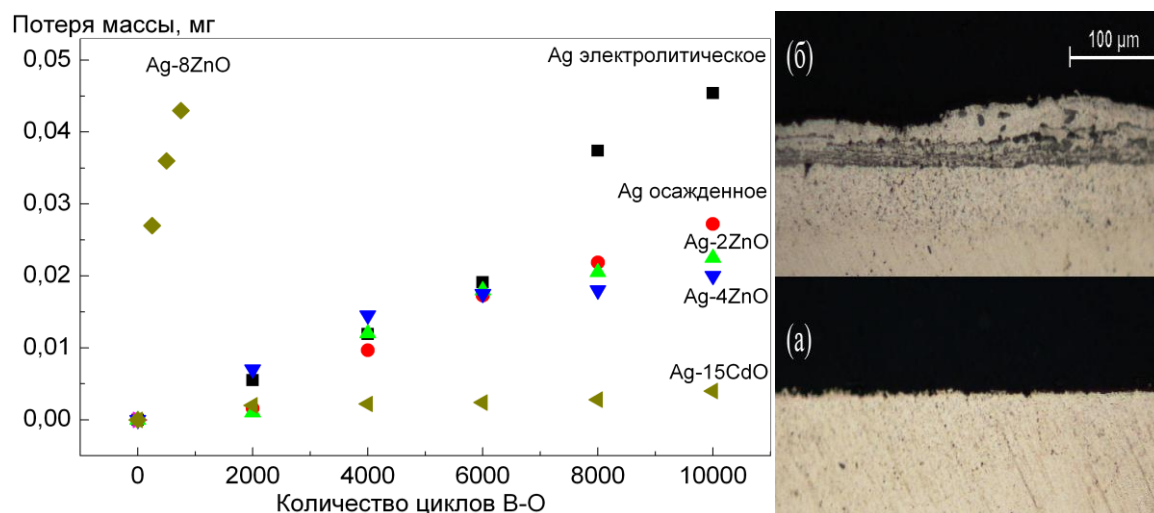


Рисунок 4.14 – Результаты сравнительного тестирования электроконтактных материалов на эрозионную стойкость и поперечный шлиф Ag/4ZnO до (а) и после (б) испытаний

Таким образом, сравнительное тестирование на электроэрозионную стойкость показывает, что композит Ag/4ZnO с высокодисперсными включениями оксида, показал себя наиболее эффективным электроконтактным материалом в изучаемой системе при данных режимах испытаний. Этот композит с допированной алюминием, галлием или индием оксидной фазой может быть рекомендован для дальнейшей разработки и совершенствования.

Целесообразным представляется уплотнение этого порошкового материала путем обработки горячей экструзией, что ликвидирует остаточную пористость и приведет к максимальному уплотнению межфазных границ. Уровень допирования оксидной фазы должен быть выбран из условия максимального повышения адгезии фаз при минимальном снижении электропроводности материала. От такого композита можно ожидать высокого уровня функциональных свойств.

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, Na_2CO_3 ;
 - осаждение в системе $\text{AgNO}_3\text{-ZnNO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ следует проводить при избытке осадителя (~20%), обеспечивающего pH~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 $ZnO \rightarrow Zn_{1-x}Al_xO \rightarrow Zn_{1-x}In_xO \rightarrow Zn_{1-x}Ga_xO$. На основании измерений краевого угла смачивания выявлено, что адгезия фаз снижается в ряду $Zn_{0,99}In_{0,01}O \rightarrow \underline{ZnO} \rightarrow Zn_{0,99}Ga_{0,01}O \rightarrow Zn_{0,99}Al_{0,01}O$. 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мастеров В.А., Саксонов Ю.В. Серебро, сплавы и биметаллы на его основе. – М: Металлургия, 1979. – 296 с.
2. Windred G. Electrical contacts. – Glasgow: The University press, 1940. – 413 p.
3. Мерл В. Электрические контакты. Теория и применение на практике. – М-Л.: Госэнергоиздат, 1962. – 72 с.
4. Levis T.J. Influence of the cathode surface on arc velocity // J. Appl. Phys. – 1960. – V. 32. – P. 54-64
5. Иванов В.В. Физико-химические основы технологии и материаловедение порошковых электроконтактных композитов. – Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2002. – 273 с.
6. Doducodate book of electrical contacts / Doduco GmbH. – Stieglitz Verlag, Auflage: Neuauflage, 2012. – 375 p.
7. Braunovic M., Konchits V.V., Myshkin N.K. Electrical contacts. Fundamentals, applications and technology. – London: CRC Press, 2006. – 639 p.
8. Slade P. G. Electrical Contacts-Principles and Applications. – New York: Marcel Dekker, 1999. – 1101 p.
9. Благородные металлы / Под ред. Е. М. Савицкого. – М: Металлургия, 1979. – 296 с.
10. Порошковая металлургия. Спеченные и композиционные материалы / Под ред. В. Шатта. – М.: Металлургия, 1983. – 520 с.
11. Солнцев Ю. П., Пряхин Е. И. Материаловедение. – С.-П.: Химиздат, 2007. – 784 с.
12. Соколовская Е. М., Гузей Л.С. Физикохимия композиционных материалов. – М: МГУ, 1978. – 256 с.
13. Slade P. G. High Current Contacts: A review and tutorial // Proceedings of 21st International Conference on Electrical Contacts, Zurich, Switzerland. – 2002. – pp. 413–424.

14. Shen Y.-S., Cote W. D., Gould L. J. A historic review of Ag/MeO materials // IEEE Holm. – 1986. –P. 71-76
15. Silver alloys and pseudo-alloys // Company: Metalor. URL: <http://www.metalor.com/en/electrotechnics/Products/Silver-alloys> (дата обращения 29.01.2010)
16. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. – М: Наука, 1997. – 543 с.
17. Самсонов Г.В., Борисова А.Л., Жидкова Т.Г. Физико-химические свойства окислов. Справочник. – М: Металлургия, 1978. – 472 с.
18. Environment Agency of UK <http://www.environment-agency.gov.uk>
19. Wingert P. C. The development of silver-based cadmium-free contact materials // IEEE transactions on components and manufacturing technology. –1989. –V. 12. –№ 1. – P. 16-20
20. Nilsson O., Hauner F., Jeannot D. Replacement of AgCdO by AgSnO₂ in DC contactors // IEEE. – 2004. – 0-7803-8460-1/04
21. Swingler J., McBride J.W. A comparison of the erosion and arc characteristics of Ag/CdO and Ag/SnO₂ contact materials under DC break conditions // IEEE. – 1995. – 0-7803-2728-4/95
22. Rieder W., Weichsler V. Make erosion mechanism of Ag/CdO and Ag/SnO₂ Contacts // IEEE. – 1991. – 0-7803-0231-1/91
23. Hauner F., Jeannot D., McNeilly K. Advanced AgSnO₂ contact materials for the replacement of Ag/CdO in high current contactors // IEEE. – 2000. – 0-7803-5960-7
24. Gustafson J. C., Kim H. J., Bevington R. C. Arc-erosion studies of matrix-strengthened silver-cadmium oxide // IEEE Transactions on components, hybrids and manufacturing technology. – V. CHMT-6. – №. 1. – 1983. – 0148-6411/83/0300-0122\$01.00
25. Schoepf T.J., Behrens V., Honig T. Development of silver zinc oxide for general-purpose relays // IEEE transactions on components and packaging technologies. – 2002. – V. 25. – P. 656-661
26. Pat. 4,131,458 USA Electrical contact material of silver base alloy / M. Hijikata, M. Maeda, H. Morimoto; publ. 26.12.1978. – 5 p.

27. Pat. 4,565,590 USA Silver and metal oxides electrical contact material and method for making electrical contacts / J. Grosse, G. Tiefel, W. Haufe; publ. 21.01.1986. – 4 p.
28. Либенсон Г.А. Производство порошковых изделий, 2 изд. – М.: Metallurgy, 1990. – 240 с.
29. Joshia P.B., Krishnan Prabha S., Patel R.H. Effect of lithium addition on density and oxide-phase morphology of Ag/ZnO electrical contact materials // Materials Letters. – 1997. – V. 33. – P.137-141
30. Малышев В.М., Румянцев Д. В. Серебро, 2 изд. – М.: Metallurgy, 1987. – 320с.
31. Третьяков Ю.Д., Путьяев В.И. Введение в химию твердофазных материалов. – М: Изд. Моск. Ун-та: Наука, 2009. – 400 с.
32. Rang Mingzhe, Wang Qiping Effects of additives on the AgSnO₂ contacts erosion behavior // IEEE. – 1993. – 7803-1270-8-0/93
33. Behrens V., Honig Th., Kraus A. Application of a new silver/tin oxide for capacitive loads // IEEE. – 1994. – 0-7803-2133-2-0/94
34. Leung C., Streicher E. and Fitzgerald D. Welding behavior of Ag/SnO₂ contact material with microstructure and additive modifications // IEEE. – 2004. – 0-7803-8460-1/04
35. Pat. 3,954,459 USA Method for making sintered silver-metal oxide electric contact material 1 / H. Scheiner, B. Rothkegel; publ. 4.05.1976. – 6 p.
36. Pat. 4,131,458 USA Electrical contact material of silver base alloy / M. Hijikata, M. Maeda, H. Morimoto; publ. 26.12.1978. – 5 p.
37. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т.1 / Под ред. Н.П. Лякишева. – М: Машиностроение, 1996. – 992 с.
38. Pat. 6,432,157 USA Method for preparing Ag/ZnO electric contact material and electric contact material produced thereby/ T.Nakamura, O.Sakaguchi, H.Kusamori, O.Matsuzawa, M.Takahashi, T.Yamamoto; publ. 13.08.2008. – 6 p.
39. Wu C.P. Investigation on microstructure and performance of Ag/ZnO contact material// J. of Alloys and Compounds. – 2008. – №.57. – P. 565–570.

40. Pat. 5,822,674 USA Electrical contact material and method for making the same/ V. Behrens, T.Honig; publ. 13.10.1998 – 3 p.
41. Pat. 4,023,961 USA Method of producing powder materials/ P. Douglas, T.Stewart; publ. 17.05.1977 – 6 p.
42. Joshi P.B. Preparation and characterization for application in electrical contact materials// J. of Materials Science Letters. – 1995. – V. 14 – P. 1099-1101.
43. Живописцев В.П., Селезнева Е.А. Аналитическая химия цинка. – М: Наука, 1975. – 250 с.
44. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. – М.: Химия, 1974. – 408 с.
45. Справочник химика. Т. 2. Основные свойства неорганических и органических соединений / Под ред. Б.П.Никольского. – Л.: Химия, 1971. –1168 с.
46. Qu X., Jia D. Synthesis of octahedral ZnO mesoscale superstructures via thermal decomposing octahedral zinc hydroxide precursors // J. of Crystal Growth. – 2009. – V . 311. – P. 1223-1228
47. Zhu Y., Zhou Y. Preparation of pure ZnO nanoparticles by a simple solid-state reaction method // Appl. Phys. A. – 2008. – V. 92. – P.275-278
48. Zhong Q., Huang X. Preparation and characterization of ZnO porous plates // J. Materials Letters. – 2008. – V. 62. – P. 188-190.
49. Duan J., Huang X. PEG-assisted synthesis of ZnO nanotubes // J. Materials Letters. –2006. – V. 60. – P. 1918–1921.
50. Wang C., Shen E. Controllable synthesis of ZnO nanocrystals via a surfactant-assisted alcohol thermal process at a low temperature // J. Materials Letters. – 2005. – V. 59. – P. 2867 – 2871.
51. Dhagea S.R., Pasrichab R. Synthesis of fine particles of ZnO at 100°C // J. Materials Letters. – 2005. – V. 59. – P. 779– 781.
52. Ciobanua G., Carjaa G. Structural, electrical and optical properties of thin ZnO films prepared by chemical precipitation // Superlattices and Microstructures. – 2006. – V. 39. –, P. 328–333.

53. Li Z., Shen X. Non-isothermal kinetics studies on the thermal decomposition of zinc hydroxide carbonate // *Thermochimica Acta.* – 2005. – V. 438. – P. 102–106.
54. Wu W., Jiang Q. Preparation of nanocrystalline zinc carbonate and zinc oxide via solid-state reaction at room temperature // *Materials Letters.* – 2006. – V. 60. – P. 2791-2794.
55. Zhang S., Fortier H. Characterization of zinc carbonate hydroxides synthesized by precipitation from zinc acetate and potassium carbonate solutions // *Materials Research Bulletin.* – 2004. – V.39. – № 12. – P. 1939-1948.
56. Hales M.C., Frost R.L. Thermal analysis of smithsonite and hydrozincite // *J. of Thermal Analysis and Calorimetry.* – 2008. – V. 91. – P. 855–860.
57. Liu Y., Zhao J. Thermal decomposition of basic zinc carbonate in nitrogen atmosphere // *Thermochimica Acta.* – 2004. – V. 414. – P. 121–123.
58. Gotor F. J., Macias M. Simultaneous Use of Isothermal, Nonisothermal and Constant Rate Thermal Analysis (CRTA) for Discerning the Kinetics of the Thermal Dissociation of Smithsonite // *Int. J. of Chemical Kinetics.* – 1998. – V. 30. – № 9. – P. 647-655.
59. Kanari N., Mishra D. Thermal decomposition of zinc carbonate hydroxide // *Thermochimica Acta.* – 2004. – V. 410. – P. 93–100.
60. Liu Y., Zhou J. Preparation and characterization of nano-zinc oxide // *Journal of Materials Processing Technology.* – 2007. – V. 189. – P. 379–383
61. Castellanot M., Matijevi M. Uniform Colloidal zinc compounds of various morphologies // *Chemistry of Materials.* – 1989. – V. 1. – P. 78-82.
62. Music S., Popovic S. Influence of synthesis procedure on the formation and properties of zinc oxide // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2002. – V. 347. – P. 324–332.
63. Maslowka J. Thermal decomposition and thermofractochromatografic studies of metal citrates // *J. of Termal Analisis.* – 1984. – V. 29. – P. 895-904.
64. Małecka B., Małecki A. Mechanism and kinetics of thermal decomposition of zinc oxalate // *Thermochimica Acta.* – 2004. – V. 423. – P. 13–18.

65. 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.
66. Özgür Ü., Alivov Ya.I., Liu C. A comprehensive review of ZnO materials and devices // Applied Physics Letters. – 2005. –041301-60
67. Norton D. P., Neo Y.W, Ivill M.P. ZnO: growth, doping and processing // J. Materials Today. – 2004. – V.6. – P. 34-40
68. Clarke D. R. Varistor Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. – 1999. – V. 82 (3). – P. 485–502
69. Wang Z. L. Nanostructures of zinc oxide // J. Materials Today. – 2004. – V.6. – P. 26-33
70. Hahn Y-B. Zinc oxide nanostructures and their applications // Korean J. Chem. Eng.. – 2011. – V. 28. – № 9. – P. 1797-1813
71. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. – М: Мир. – 1975. – 396 с.
72. Шаскольская М.П. Кристаллография. – М: Высшая школа, 1976. – 391 с.
73. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. – М. Высшая школа, 1973. - 655с.
74. Мень А.Н., Воробьев Ю.П., Чуфаров Г.И. Физико-химические свойства нестехиометрических окислов. – Л: Химия, 1973. – 224 с.
75. Miller P.H. The electrical conductivity of zinc oxide // Physical review. – 1941. – V. 60. – P. 890-895
76. Jain A., Sagar P., Mehra R. M. Changes of structural, optical and electrical properties of sol-gel derived ZnO films with their thickness // Materials Science-Poland. – 2007. – V. 25. – №. 1. – P. 233-242
77. Крёгер Ф. Химия несовершенных кристаллов/Под ред. Полторака О. М.. – М: Мир. – 1969. – 655 с.
78. Philipp H. R., Levinson Lionel M. Optical method for determining the grain resistivity in ZnO based ceramic varistors // J. Appl. Phys. – 1976. – V. 47. – № 3. – P. 1112-1116

79. Levinson Lionel M., Philipp H. R. Highfrequency and high current studies of metal oxide varistors // *J. Appl. Phys.* – 1976. – V. 47. – № 7. – P. 3116-3121
80. Chen Qi., He J., Tan K., at all Influence of grain size on distribution of temperature and thermal stress in ZnO varistor ceramics // *Science in China(Series E)*. – 2002. – V. 45. – №. 4. – P. 337-347
81. Clarke D. R. Varistor Ceramics // *Am. Ceram. Soc.* – 1999. – V. 82. – P. 485–502
82. Caballero A.C., Fernandez Hevia D., Frutos J. D. Bulk Grain Resistivity of ZnO-Based Varistors // *Journal of Electroceramics*. – 2004. – V. 13. – P. 759–763
83. Look D.C. Recent advaces in ZnO materials and devices // *Materials Science and Engineering B*. – 2001. – V. 80. – P. 383-387
84. Janotti A., Van de Walle C. Native point defects in ZnO // *Physical Review B*. – 2007. – V. 76. – 165202
85. Janotti A., Van de Walle C. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor // *Reports on progress in physics*. – 2009. – V. 72. – 126501
86. Morkoc H., Özgür Ü. Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology. – W: Wiley-VCH, 2009. – 490 p
87. Елесин В. Ф., Кашурников В. А. Физика фазовых переходов. – М: МИФИ, 1997. –180 с.
88. Dietz R. E., Hopfield J. J., Thomas D. G. Excitons and the Absorption Edge of ZnO // *J. Application Physics*. – 1961. – V. 32. – № 10. – P. 2282-2286
89. Oh B.Y., Jeong M.C., Moon T.H. Transparent conductive Al-doped ZnO films for liquid crystal displays // *J. Application Physics*. – 2006. – V. 99. – № 12. – P. 124505(4).
90. Jiang X., Wong F. L., Fung M. K. Aluminum-doped zinc oxide films as transparent conductive electrode for organic light-emitting devices // *Applied Physics Letters*. – 2003 – V. 83. – №. 9. – P.1875.
91. Ohtaki M., Araki K., Yamamoto K. High thermoelectric performance of dually doped ZnO ceramics // *J. of electronic materials*. – 2009. – V. 38. – № 7. – P. 1234-1238

92. Bahşi Z. B., Aslan M. H., Ozer M., Sintering behavior of ZnO: Al ceramics fabricated by sol-gel derived nanocrystalline powders // *Cryst. Res. Technol.* – 2009. – V. 44. – № 9. – P. 961-966
93. Ma J. Electrical and optical properties of ZnO:Al films prepared by an evaporation method // *Thin Solid Films.* – 1996. – V. 279. – P. 213-215.
94. Hong R.J., Jiang X., Heide G. Growth behaviours and properties of the ZnO: Al films prepared by reactive mid-frequency magnetron sputtering // *J. of crystal growth.* – 2003. – V. 249. – P. 461-469
95. Igasaki Y., Kanma H. Argon gas pressure dependence of the properties of transparent conducting ZnO:Al films deposited on glass substrates // *Applied Surface Science.* – 2001. – V.169-170.– P.508-511
96. Fortunato E., Nunes P., Costa D., at all Characterization of aluminium doped zinc oxide thin films deposited on polymeric substrates // *Vacuum.* –2002. – V. 64. – P.233–236
97. Дульнев Г Н., Новиков В. В. Процессы переноса в неоднородных средах. – Л: Энергоатомиздат, 1991. – 248 с.
98. Балагуров Б. Я. К теории проводимости композитов с двумерной периодической структурой // *ЖЭТФ.* – 2001. –Т. 120. – Вып. 3(9). – С. 668-677
99. Jeong S.H., Park B.N., Lee S.-B., Metal-doped ZnO thin films: Synthesis and characterizations // *Surface & Coatings Technology.* – 2007. – V. 201. – P. 5318–5322
100. Handbook of chemistry and physics. 86th ed. Edited by David R. Lide. – CRC Press, 2005. – P 2616
101. Data from FT oxide // FACT oxide database. – 2010
102. Sedky A., Al-Sawalha A., Yassin M. A. Enhancement of Electrical Conductivity of ZnO Ceramic Varistor by Al doping // *Egypt. J. Solids.* – 2008. – V. 31. – №. 2. – P. 205-215
103. Zhang Y., Han J. Microstructure and temperature coefficient of resistivity for ZnO ceramics doped with Al₂O₃// *Materials Letters.* – 2006 – V. 60. – P. 2522–2525

104. Xuhu Yu Influence of annealing on the properties of ZnO:Ga films prepared by radio frequency magnetron sputtering / Xuhu Yu, Jin Ma T., Feng Ji, Yuheng Wang, Xijian Zhang, Honglei Ma // Thin Solid Films. – 2005. – V.483. – p.296-300
105. Wang R., Sleight A. High Conductivity in Gallium-Doped Zinc Oxide Powders // Chem. Mater. – 1996. – Vol. 8. – No. 2. – p.433-439
106. Sato Y., Oba F., Yodogawa M. Al-doped ZnO ceramics fabricated by mechanical alloying and high-pressure sintering technique // J. of materials science letters. – 2003. – V. 22. – P. 1201 – 1204
107. Николаева Н. С., Иванов В.В., Шубин А.А. Микроструктура и свойства композита Ag/ZnO из совместно осажденных солей // Перспективные материалы. – 2012. – № 2. – С. 71-76
108. Остроушко А.А. Полимерно-солевые композиции на основе неионогенных водорастворимых полимеров и получение из них оксидных материалов // Российский химический журнал. – 1998. – Т. XLII. – Вып. 1 – № 2. – С.123 – 133
109. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. – М: Химия. – 1974. – 408 с.
110. Крешков А. П. Основы аналитической химии. Т.2. – М: химия. – 1971. – 456 с.
111. Способ получения высокодисперсной шихты серебро-оксид цинка для электроконтактов / Иванов В.В., Шубин А.А., Николаева Н.С./Патент на изобретение №2434717, заявка №2010109977 от 16.03.2010, опубл. 27.11.2011.
112. ГОСТ 25188-82 Контакт-детали электрические. Метод определения эрозионной стойкости в электродуговом режиме. – М: Гос. комитет по стандартам, 1983. – 8 с.
113. Лидин Р. А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. – М.:Химия, 2000. – 480 с.
114. Павлов Л.П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов. – М.: Наука, 1987. – 386 с.
115. Хрусталева З.А. Электротехнические измерения: учебник. – М.: КНОРУС, 2011. – 208 с.

116. Волков В.А. Коллоидная химия: Поверхностные явления и дисперсные явления: Учебник для вузов. – М.: МГТУ, 2001. – 640 с.
117. Сумм Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. – М.:Химия, 1986. – 231 с.
118. Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Беляевская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. – М: Metallurgia, 1975. – 504 с.
119. Вассерман И. М. Химическое осаждение из растворов. – Л.: Химия, 1980. – 208 с.
120. Gotor F. J., Macias M. Simultaneous Use of Isothermal, Nonisothermal and Constant Rate Thermal Analysis (CRTA) for Discerning the Kinetics of the Thermal Dissociation of Smithsonite // *Int. J. of Chemical Kinetics*. – 1998. – V. 30. – № 9. – P. 647-655.
121. Barnes P. A., Stone F.S. // *Thermochimica Acta*.–1972.–V. 4.–P. 105-115
122. Nobuyoshi K., Shuto Y., Tomoyasu K. Thermal decomposition of silver carbonate: phenomenology and physico-geometrical kinetic // *J. Physical chemistry C*. – 2012. – 117. – P. 326-336
123. Ниженко В.И., Флока Л.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов. – М.: Metallurgia, 1981. – 208 с.
124. Гегузин Я. Е. Физика спекания. – М.: Наука, 1984. – 312 с.
125. Дульнев Г Н., Новиков В. В. Процессы переноса в неоднородных средах. – Л: Энергоатомиздат, 1991. – 248 с.
126. Демишев С.В., Косичкин Ю.В. Критическое поведение проводимости среды, содержащей сверхпроводящие включения // *Письма в ЖЭТФ*. – 1992. – Т. 56. – Вып. 1. – С. 44-48
127. Балагуров Б.Я. К теории проводимости композитов с двумерной периодической структурой // *ЖЭТФ*. – 2001. – Т. 120. – Вып. 3(9) . – С. 668-677
128. Баранов С.А. Обобщенная проводимость и оптимальное выделение энергии // *Ж. технической физики*. – 1999. – Т. 69. – Вып. 7. – С. 128-129

129. Дульнев Г.Н., Маларев В.И., Новиков В.В. Влияние размеров частиц на критическое значение концентрации проводящей фазы в порошковых материалах // Порошковая металлургия. – 1992. – № 1. – С. 65-69
130. Заричняк Ю.П., Орданьян С.С., Соколов А.Н. Размерные эффекты в процессах перколяции // Порошковая металлургия. – 1986. – № 7. – С. 64-71
131. Ahn B.D., Kang H. S., Kim J. H. and etc. Synthesis and analysis of Ag-doped ZnO // Journal of Applied Physics. – 2006. – № 100. – 093701
132. Самсонов Г.В., Борисова А.Л., Жидкова Т.Г. Физико-химические свойства окислов. Справочник. – М: Металлургия, 1978.– 472 с.