



«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор Московского государственного
университета имени М.В. Ломоносова

Д.ф.-м.н. Федянин Андрей Анатольевич

«10» ноября 2014г.

О Т З Ы В

ведущей организации на диссертацию

Николаевой Наталии Сергеевны

на тему « Синтез высокодисперсных порошков и композитов

$Ag/Zn_{1-x}(Al,Ga,In)_xO$ для электроконтактов»

по специальности 05.16.06 – порошковая металлургия и композиционные материалы

на соискание учёной степени кандидата технических наук.

Актуальность темы диссертационного исследования. Композиционные материалы серебро-оксид (Ag/CdO , Ag/SnO_2 , Ag/ZnO) – основные материалы коммутирующих электроконтактов в низковольтной (до 1000 В) аппаратуре 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. Одной из альтернатив оксиду кадмия, запрещенного к использованию во многих странах мира, в составе подобных материалов из-за близости основных физико-химических свойств является оксид цинка. Создание экологически безопасных материалов для низковольтной аппаратуры и расширение их номенклатуры при сохранении экономически целесообразной технологии производства требует развития новых подходов к выбору химического и фазового состава композита. Реализация такой задачи основана на понимании всего комплекса физико-химических процессов, сопровождающих получение и эксплуатацию композиционных электроконтактов. Именно решению данной задачи и посвящена диссертация Николаевой Н.С., что обуславливает актуальность тематики работы.

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

Предложен энергосберегающий метод совмещенного синтеза, когда 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 (контакты, магнитные пускатели, автоматические выключатели, реле) в зависимости от рода и величины рабочего тока, наличия дугогашения, контактного усилия и др.

На способ получения высокодисперсной порошковой шихты Ag/ZnO получен патент РФ.

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

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методической части, результатов и их обсуждения, выводов и списка литературы. Работа изложена на 115 страницах печатного текста и содержит 37 рисунков и 9 таблиц. Список литературы содержит 132 ссылки.

Во введении обоснована актуальность проблемы, сформулированы цель и задачи работы.

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

Во второй главе описаны методические вопросы получения порошковых смесей $\text{Ag/Zn}_{1-x}\text{O}(\text{Al,Ga,In})_x$ и $\text{Zn}_{1-x}(\text{Al,Ga,In})_x\text{O}$, процессы получения из синтезированных порошков композитов и керамик с малой остаточной пористостью, методы исследования материалов, а также методики оценки функциональных свойств композитов и керамик. Смесь солей-прекурсоров для композиции Ag/ZnO получали химическим соосаждением из растворов солей AgNO_3 и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ в присутствии ПАВ – 2% поливинилпирролидона (ПВП). Осадитель – Na_2CO_3 , температура ~300 К, pH=8. Затем смесь солей-прекурсоров отжигали на воздухе

при $T = 673-773$ К в течение 0,5-1,5 ч, с целью разложения карбонатных солей до металлического серебра и оксида цинка.

Допирующие примеси вводили в композицию Ag/ZnO на этапе осаждения: в раствор нитратов серебра и цинка добавляли раствор нитрата (в случае с Cu – раствор ацетата меди) соответствующего допанта (Al, Ga, In) в количестве, соответствующем заданному содержанию относительно ZnO.

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

Из полученной порошковой шихты при $P=300$ МПа прессовали образцы необходимой формы. Затем обрабатывали при следующих условиях: спекали на воздухе (1123 К, 1,5 ч), уплотняли допрессовкой ($P=1000$ МПа), отжигали ($T=723$ К, 1 ч). Плотность готового материала – $d = 9,53-9,62$ г/см³ при расчетной остаточной пористости 2-3%.

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

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

В третьей главе проведена теоретическая оценка совместной кристаллизации оксалатов, карбонатов, оксида серебра и гидроксида цинка из растворов. Сопоставление указанных форм показало, что наиболее целесообразно карбонатное осаждение металлов, при котором первоначально осаждаются около 88% серебра в виде карбоната, а остальные 12% выпадают в осадок совместно с карбонатом цинка. Упрощенный расчет для солей двухосновной кислоты показывает, что полное осаждение Zn^{2+} достигается при $pH=7,9$, а Ag_2CO_3 – при $pH=7,4$.

Эти количественные значения не учитывают возможные процессы в растворе и не гарантируют достаточной точности значений pH, поэтому проведено экспериментальное исследование процессов осаждения в системе $AgNO_3-Zn(NO_3)_2-Na_2CO_3$ в зависимости от pH и состава раствора.

Для определения характера протекающих термических превращений, обоснования температурных и временных параметров отжига порошков, были изучены процессы термического разложения смеси и индивидуальных компонентов.

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

После термолиза соосажденных солей образуется двухфазный металл-оксидный порошок из Ag и ZnO, который представляет собой слабо агломерированные частицы серебра размером от 1 до 1,5 мкм, поверхность которых покрыта частицами оксида цинка в наноразмерном диапазоне (~20 нм).

Установлено, что уменьшение дисперсности шихты положительно влияет на интенсивность усадки прессовок. Поэтому исследована возможность регулирования размера оксидных включений за счет использования ПАВ и изменения режимов термообработки осажденной смеси солей-прекурсоров.

Измерение электропроводности позволяет 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 четвертой главе приведены результаты исследования компактных материалов, начиная от оптимизации методов формования порошковых заготовок и заканчивая исследованием электрофизических характеристик, полученных материалов.

Электропроводность оксидных включений в электроконтактном композите существенно влияет на служебные свойства контактов. Показано, что влияние допантов-элементов III группы на электропроводность оксида цинка значительно, а допирование оксидной фазы в электроконтактном композите добавлением ~0,1 мол.% относительно содержания ZnO целесообразно для модификации функциональных свойств материала. При этом содержание вводимых допирующих примесей не должно превышать предела их растворимости в оксиде.

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

Самое интенсивное разрушение наблюдается на композите с наибольшим содержанием 8% ZnO. При содержании 2% ZnO стойкость относительно серебряных образцов несколько улучшается, но лучшими электроконтактными характеристиками при данных режимах испытаний обладает композит с содержанием около 4% ZnO.

В заключение 4 главы подчеркнуто, что композит с допированной алюминием, галлием или индием оксидной фазой может быть рекомендован для дальнейшей разработки и совершенствования в качестве материала разрывных контактов для средних токов.

Целесообразна дальнейшая оптимизация его состава по содержанию основного оксида и допантов, а также его уплотнение путем обработки горячей экструзией, что ликвидирует остаточную пористость и приведет к максимальному уплотнению межфазных границ.

Выводы по работе обоснованы всем ее содержанием, корректны и адекватно отражают как суть работы, так и положения, выносимые на защиту.

Степень обоснованности и достоверность результатов диссертационного исследования. Достоверность полученных в диссертации результатов обусловлена высоким уровнем экспериментальных результатов, полученных с использованием современных методов исследования, и тщательным анализом экспериментальных данных.

По теме диссертации опубликовано 6 статей в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК, 1 патент и 8 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях.

Научные публикации и автореферат полностью отражают содержание и основные выводы диссертации, а научные положения, выносимые на защиту, достаточно полно отражены в опубликованных работах.

Рекомендации по использованию результатов диссертационной работы.

В результате работы создан композит $Ag/Zn_{1-x}(Al,Ga,In)_xO$ для контакт-деталей НВА, оптимизированы условия и технологические параметры его изготовления, позволяющие управлять микроструктурой, функциональными свойствами и адаптировать готовый материал к условиям службы в конкретных типах электроаппаратов (контакты, магнитные пускатели, автоматические выключатели, реле). Физико-химические и технологические подходы, предложенные в работе, рекомендуется использовать для создания каталитически-активных материалов и сенсоров.

Положительно характеризуя работу в целом, имеются следующие замечания и вопросы:

1. В литературном обзоре при рассмотрении термодинамических аспектов устойчивости различных оксидных фаз в условиях эксплуатации используется понятие теплоты образования, которую связывают с прочностью молекулярных связей. Не очень понятно, о каком процессе при этом идет речь: об испарении оксида, или о диссоциации молекул в газовой фазе.

2. В разделе 2.1.1 приведены используемые в работе химические вещества, используемые для допирования. Среди них есть соединения, чей состав может существенно отличаться от стехиометрического, и они не являются весовыми формами. К ним относятся $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Ga(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $In(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$. Каким образом устанавливался химический состав этих исходных веществ?

3. Для выбора осаждаемых форм и условий осаждения (раздел 3.1.2) использованы термодинамические характеристики процессов, происходящих в растворах солей при изменении рН среды. На основании простейших расчетов автором сделан вывод о концентрационных условиях соосаждения солей. Однако при этом не рассматриваются протолитические равновесия, связанные с процессами гидролиза по соответствующему катиону.

4. В разделе 3.1.2.2 приведены результаты потенциометрического титрования для экспериментальной проверки теоретических расчетов. Видно, что протолитические процессы в растворах носят более сложный характер и результирующее значение рН для совместного соосаждения солей отличается от расчетного. При этом не все эффекты на кривых титрования адекватно приписаны протолитическим процессам.

5. В разделе 4.2.1.2 приведены результаты исследований характеристик образцов, содержащих 0.1 мол. %-ные добавки Al, Ga, In и Cu к ZnO. При этом подтверждением присутствия элемента в образце являются только результаты рентгенфлуоресцентного анализа. При этом остаются вопросы о форме существования этих добавок в матрице композита Ag/ZnO. Формула $Zn_{1-x}M_xO$, где M- элемент-допант не является корректной вследствие отсутствия зарядового баланса в случае трехвалентных катионов алюминия, галлия и индия.

6. Косвенным свидетельством внедрения элемента - допанта в кристаллическую решетку матрицы оксида цинка является с точки зрения автора изменение электропроводимости. Однако механизм внедрения не обсуждается. Также не аргументирован выбор степени допирования, кроме указания на то, что при высокой (какой?) степени допирования происходит образование поверхностно локализованных фаз индивидуальных оксидов или продуктов взаимодействия с оксидом цинка (например, фаз со структурой шпинели).

7. При анализе результатов по спеканию образцов, содержащих медь, не обсуждается причина подобного влияния меди на улучшение спекания и уменьшение пористости образца после термообработки. Также только констатируется экспериментальный факт, что введение добавок индия на стадии соосаждения повышает дисперсность частиц.

Однако вышеперечисленные замечания не подвергают сомнению высокое качество полученных экспериментальных результатов, а также выводов работы и не снижают позитивного впечатления о диссертационной работе, выполненной на высоком уровне.

Диссертационная работа Николаевой Наталии Сергеевны "Синтез высокодисперсных порошков и композитов $Ag/Zn_{1-x}(Al,Ga,In)_xO$ для электроконтактов" является научно-квалификационной работой, в которой содержатся решения задач, имеющих существенное

значение в области оптимизации условий синтеза и технологических параметров получения образцов для электроконтактов и исследования их характеристик на каждом этапе формирования материала. По своему содержанию, объему выполненной работы, актуальности, полученным результатам, их научной и практической значимости диссертационная работа “Синтез высокодисперсных порошков и композитов $Ag/Zn_{1-x}(Al,Ga,In)_xO$ для электроконтактов” соответствует специальности 05.16.06 – порошковая металлургия и композиционные материалы, отвечает требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (в редакции постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842), как научно-квалификационная работа, в которой содержится решение задач, имеющих существенное значение для технологии композиционных материалов специального назначения, а ее автор, Николаева Наталия Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 – порошковая металлургия и композиционные материалы.

Работа заслушана и обсуждена на научном семинаре лабораторий неорганической кристаллохимии кафедры неорганической химии и лаборатории фундаментальных исследований проблем получения алюминия химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова 31 октября 2014 года (протокол № 35/2014 от 31 октября 2014 года).

д.х.н., профессор, чл.-корр. РАН, заведующий кафедрой электрохимии, заведующий лабораторией неорганической кристаллохимии и ЛФИППА химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

Антипов Евгений Викторович

Тел.: (495) 939-3375,

E-mail: antipov@icr.chem.msu.ru)

д.х.н., профессор, зам. декана по научной работе химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова, кафедра химической энзимологии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Тишков Владимир Иванович

Телефон: (495) 939-4333,

E-mail: zamdekana07@gmail.com)

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет.