

## **КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

УДК 621.762:621.315

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО ПОРОШКОВОГО МАТЕРИАЛА**

**В. В. Измайлов, М. В. Новоселова**

Тверской государственный технический университет  
*кафедра физики*

Описана теоретическая модель для оценки удельной проводимости жидкометаллического композиционного материала (ЖМКМ), основанная на выражениях для сопротивления единичных контактов деформированных окисленных частиц порошкового материала. Вид теоретической зависимости относительной проводимости ЖМКМ от относительной плотности металлической матрицы подтвержден экспериментальными данными.

**Ключевые слова:** жидкометаллический композиционный материал, твердометаллическая матрица, удельная электропроводность, теоретическое моделирование

### **STUDY OF THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF LIQUID-METAL POWDER COMPOSITE**

**V. V. Izmailov, M. V. Novoselova**

Tver State Technical University  
*Chair of Physics*

A theoretical model for the estimation of the specific electrical conductivity of a powder liquid-metal composite is described. The model is based on the analytical expressions for the resistances of single contacts of deformed oxidized particles of powder material. The behavior of the theoretical dependence of dimensionless liquid-metal composite conductivity on dimensionless density of solid metal matrix was confirmed experimentally.

**Keywords:** liquid-metal composite, solid metal matrix, specific electrical conductivity, theoretical simulation

**Введение.** Данная работа посвящена развитию теоретических представлений и экспериментальных исследований свойств электропроводящих композиционных порошковых материалов.

Рост мощности промышленных установок вызвал значительное повышение номинальных токов электротехнических устройств. При проектировании и создании сильноточных электрических аппаратов необходимо решить ряд характерных проблем, связанных с

коммутацией больших по величине токов (порядка сотен кА). В связи с этим возрос интерес к жидкометаллическим композиционным материалам (ЖМКМ), которые обладают рядом преимуществ по сравнению с твердометаллическими. Контакты, изготовленные из ЖМКМ, имеют малое переходное сопротивление, которое практически не зависит от контактного нажатия, они не склонны к свариванию, устраняется вибрация при замыкании контактов, и т.д.

Жидкометаллический композиционный материал обычно состоит из прочной износостойкой твердометаллической матрицы, пропитанной жидкометаллическим сплавом. В этих материалах осуществлен принцип разделения функций между компонентами: механическая прочность обеспечивается жесткой матрицей, а высокая объемная и контактная проводимость – жидким наполнителем. В качестве жидкометаллического наполнителя оптимальным материалом является эвтектический сплав на основе галлия [1].

**Выбор материала матрицы ЖМКМ.** В качестве материала матрицы рассматривались вольфрам (W), молибден (Mo) и хром (Cr). Для обоснованного выбора материала матрицы желательно иметь количественный критерий, учитывающий в совокупности основные эксплуатационные характеристики электроконтактного материала. Данную задачу можно решить, используя статистические методы. В качестве критерия выбора используем обобщенную функцию желательности [2]. В табл. 1 приведены параметры оптимизации и указаны их значения для трех вышеперечисленных металлов, а также приведены минимально и максимально возможные значения параметров оптимизации и указаны обладающие ими металлы. Последние два столбца таблицы характеризуют желательную величину данного параметра с точки зрения влияния его на основные эксплуатационные характеристики электроконтактного материала: величину контактного электрического сопротивления и величину электроконтактного износа.

Для построения шкалы желательности используем метод количественных оценок с интервалом от 0 до 1. Значения функции желательности  $d = 0$  и  $d = 1$  соответствуют наихудшему и наилучшему значению отклика соответственно. Поскольку было бы неоправданным считать, что среди выбранных материалов оказались и наилучший, и наихудший, то примем значение функции желательности от 0,2 до 0,8. Значение  $d = 0,2$  соответствует наихудшему значению отклика, а значение  $d = 0,8$  – наилучшему. Для электросопротивления по физической природе все отклики таковы, что наилучшими значениями откликов являются минимальные (минусы в табл. 1). Для электрического износа наилучшими значениями откликов являются в основном

максимальные (плюсы в табл. 1). Значения частных функций желательности определяются по формуле

$$d = \exp[-\exp(a + by)],$$

где  $y$  – минимальное или максимальное значение параметра. Коэффициенты  $a$  и  $b$  находятся решением системы уравнений для значений отклика, соответствующих  $d = 0,8$  и  $d = 0,2$ .

Таблица 1. Параметры оптимизации

Параметр	W	Mo	Cr	Min		Max		1	2
				Ag	Pb	Pb	Ag		
Удельное сопротивление, $10^{-8}$ Ом·м	5,50	5,80	15,00	Ag	1,65	Pb	21,00	–	
Удельная теплопроводность, Вт/(м·К)	130	162	67	Pb	35	Ag	418		+
Температура плавления, К	3653	2900	2176	Ag	1233	W	3653		+
Температура кипения, К	5803	5073	2950	Ag	2212	W	5803		+
Теплота плавления, кДж/моль	35,2	27,6	14,6	Ag	11,3	W	35,2		+
Теплота испарения, кДж/моль	799	594	349	Ag	254	W	799		+
Работа выхода, эВ	4,54	4,30	4,58	Pb	4,00	Pt	5,30		+
Потенциал ионизации, В	7,98	7,13	6,76	Cr	6,76	Au	9,20		+
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	19,3	10,2	7,2	Cr	7,2	Pt	21,4		+
Твердость, МПа	1960	1400	1600	Ag	255	Cr	1600	–	
Критерий перехода материала в пластическое состояние (твердость/модуль Юнга) [3]	560,0	466,7	640,0	Ag	340,0	Cr	640,0	–	
Логарифм упругости паров при температуре плавления	-10,03	-10,26	-4,61	Pt	-14,95	Cr	-7,04		–
Нагрузка 50% вероятности разрушения поверхностных пленок, мН [4]	12,00	13,00	21,00	Ag	0,11	Cr	21,00	–	
Пробивное напряжение поверхностных пленок, В [4]	0,62	0,29	2,90	Mo	0,29	Cr	2,90	–	
<i>Примечание:</i> 1 – контактное электросопротивление; 2 – электроконтактный износ; (+) – желательно максимальное значение; (–) – желательно минимальное значение									

Значение обобщенной функции желательности рассчитывается по формуле

$$D = \left( \prod_{i=1}^n d_i \right)^{1/n},$$

где  $n$  – число эксплуатационных характеристик.

Значения функций желательности по отдельным свойствам материала и обобщенной функции приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2. Значения функций желательности

Материал		W	Mo	Cr
Электросопротивление контакта	$d$	0,37	0,55	0,23
Электрический износ	$d$	0,62	0,49	0,25
Обобщенная функция	$D$	0,48	0,52	0,24

Анализ табл. 2 показывает, что молибден имеет комплексные электроконтактные свойства, не уступающие свойствам вольфрама и превосходящие свойства хрома. Окончательно в качестве материала матрицы при изготовлении жидкометаллического материала был выбран молибден.

**Свойства жидкометаллического сплава GaInSnZn.** Свойства жидкометаллического эвтектического сплава GaInSnZn (галлий-индий-олово-цинк) представлены в таблице 3.

Т а б л и ц а 3. Свойства сплава GaInSnZn

Содержание в сплаве, %				Плотность, г/см <sup>3</sup>	Температура плавления, °С	Удельное сопротивление, 10 <sup>-8</sup> Ом·м
Ga	In	Sn	Zn			
64	12	13	11	6,5	3	34

**Условия изготовления ЖМКМ.** Для исследования влияния объемного содержания жидкометаллического сплава в ЖМКМ на его свойства были изготовлены образцы (матрицы) из порошка молибдена с различной относительной плотностью (пористостью).

При изготовлении металлической матрицы исходный порошковый материал проходит следующие основные технологические процессы: виброуплотнение, прессование, спекание.

Виброуплотнение порошковых навесок позволяет достичь более равномерного распределения частиц в образце и увеличить плотность упаковки перед прессованием. После уплотнения относительная насыпная плотность  $\alpha_0$  для молибденовых навесок равна  $0,45 \pm 0,03$ .

Технологические режимы прессования для обеспечения требуемой пористости выбирались в соответствии с теоретическими результатами, полученными в работе [5]. Образцы из порошка молибдена прессовались под давлением  $1900 \div 6400$  кг/см<sup>2</sup> при комнатной температуре в цилиндрической пресс-форме. Образцы после прессования имеют вид таблеток диаметром 10 мм и высотой  $2 \div 3$  мм. Пористость молибденовых матриц лежит в интервале  $20 \div 52$  %.

Далее прессовки спекались в вакуумной печи в течение 1 часа. Температура спекания составляла 1050°C, вакуум  $\sim 10^{-3}$  мм. рт. ст.

Для получения жидкометаллических композиционных материалов спеченные образцы из Мо погружались в жидкометаллический сплав GaInSnZn и выдерживались в вакуумной печи в течение 1 часа при температуре 800 С и остаточном давлении в камере  $\sim 10^{-3}$  мм. рт. ст.

Коэффициент пропитки (отношение объема жидкого металла к объему пор в образце) ЖМКМ в зависимости от пористости матрицы составил  $48 \div 100$ %.

**Контактное электросопротивление ЖМКМ.** В табл. 4 сопоставлены значения контактного сопротивления монокристаллического молибдена и жидкометаллического материала Mo(GaInSnZn) (молибденовая матрица пористостью 20%, пропитанная сплавом GaInSnZn) в контакте с эталонным вольфрамовым зондом. Контактное сопротивление жидкометаллического материала значительно ниже контактного сопротивления монокристаллического молибдена.

Таблица 4. Значения контактного электросопротивления

Материал	Mo	Mo(GaInSnZn)
Контактное электросопротивление, мОм	$810 \pm 30$	$19,39 \pm 1,81$

**Зависимость удельного сопротивления матрицы от относительной плотности.** Расчет удельного сопротивления матрицы основан на выражениях для сопротивления единичных контактов деформированных окисленных частиц порошкового материала, подробно описанных в работах [5, 6].

*Расчет сопротивления единичного контакта.* Сопротивление единичного контакта  $R$  может быть рассчитано по формуле

$$R = R_H + \frac{0,12}{\beta} R_H. \quad (1)$$

где  $R_H$  – сопротивление идеального контакта (неокисленных частиц);  $\beta$  – доля металлического контакта в контактной площадке окисленных частиц. В выражении (1) первое слагаемое соответствует

сопротивлению стягивания к площадке контакта; второе – сопротивлению стягивания к участкам взаимного металлического контакта двух частиц.

Сопротивление контакта неокисленных частиц можно рассчитать по формуле Хольма [7] с погрешностью не более 10 % при любой степени их деформации

$$R_H = \rho_0 / d_k, \quad (2)$$

где  $\rho_0$  – удельное сопротивление монолитного материала матрицы;  $d_k$  – диаметр пятна контакта.

Доля металлического контакта формируется в результате прессования матрицы и может быть рассчитана через относительное номинальное давление по предложенной авторами формуле

$$\beta = 0,12 \exp(-5 \exp(1 - P_n / \sigma_s)), \quad (3)$$

где  $P_n$  – номинальное давление;  $\sigma_s$  – предел текучести материала.

Для описания зависимости между относительной плотностью материала  $\alpha$  и давлением прессования авторами статьи предлагается формула

$$\alpha / \alpha_0 = 2 - \exp(-\sqrt{P_n / 3\sigma_s}), \quad (4)$$

где  $\alpha_0$  – насыпная плотность порошка после виброуплотнения.

Геометрические характеристики деформированной частицы также формируются в результате прессования и могут быть выражены через относительную плотность. Относительная плотность материала, ребро элементарной ячейки  $d_я$  и коэффициент деформации частицы  $d_k/d_я$  (отношение диаметра контакта к ребру элементарной ячейки) связаны выражениями

$$\alpha / \alpha_0 = (d_0/d_я)^3 \quad \text{и} \quad \alpha / \alpha_0 = 1 + (d_k/d_я)^{3/2}, \quad (5)$$

где  $d_0$  – диаметр недеформированной частицы порошкового материала.

Формулы (1) – (5) позволяют однозначно связать сопротивление деформированных окисленных частиц с плотностью конечного материала и давлением прессования.

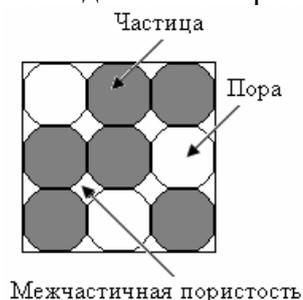


Рис. 1. Модель пористого материала

*Расчет удельного сопротивления металлической матрицы.* Для оценки удельного сопротивления матрицы порошковый материал представим в виде кубической системы, содержащей  $N^3$  элементарных ячеек. Элементарная ячейка содержит либо частицу, либо пору (вакантное место) (рис. 1). Общая пористость  $P_0$  в таком материале складывается из межчастичной пористости  $P'$  и пористости  $P$ , созданной вакантными местами.

Эквивалентное электросопротивление матрицы рассчитывается двумя методами, согласно одному из них материал разбивается эквипотенциальными поверхностями, согласно другому – трубками тока [8]. В первом случае материал рассматривается как система  $N$  последовательно соединенных слоёв, содержащих  $(N-k)^2$  параллельно соединённых контактов, где  $k$  – число пор в слое. Во втором случае материал рассматривается как система  $(N-k)^2$  параллельно соединенных столбцов (выходящих на поверхность матрицы), содержащих  $\delta N$  последовательно соединённых контактов, где  $\delta = 1 + P/P'$  – коэффициент извилистости столбца [9]. Следовательно, выражения для расчета сопротивлений кубической ячейки по этим методам имеют вид

$$R_1 = \frac{N}{(N-k)^2} R, \quad R_2 = \frac{\delta N}{(N-k)^2} R, \quad (6)$$

где  $R$  – сопротивление единичного контакта, рассчитываемое по формуле (1).

В итоге удельное сопротивление металлической матрицы определяется через среднее геометрическое значение сопротивлений, рассчитанных по формулам (6):

$$\rho = d_x \sqrt{R_1 R_2}, \quad (7)$$

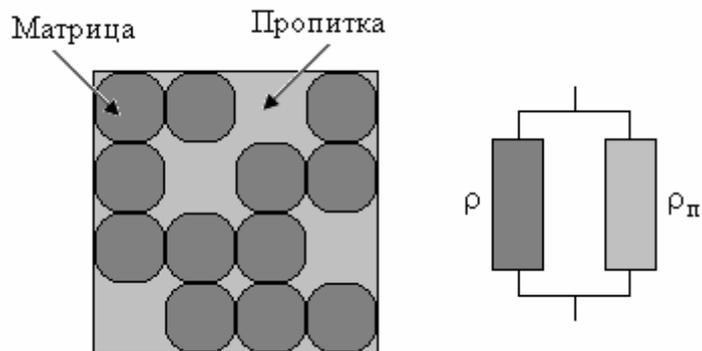
**Удельная проводимость ЖМКМ.** Расчет удельной проводимости жидкометаллического композиционного материала основан на кубической модели металлической матрицы, описанной выше. Эквивалентная схема области проводимости представляет собой параллельно соединенные сопротивления металлической матрицы и пропитки (рис. 2).

Таким образом, выражение для расчета удельной проводимости ЖМКМ запишется в виде

$$\lambda = 1/\rho + 1/\rho_n, \quad (8)$$

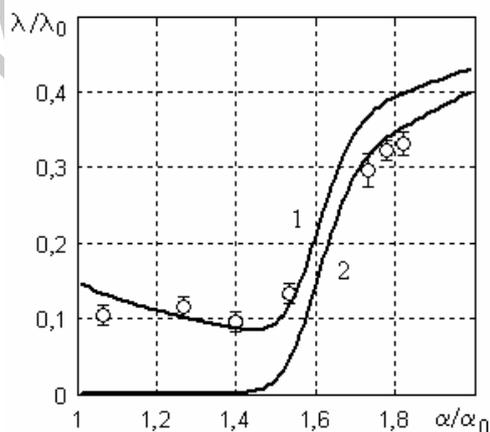
где  $\rho$  – удельное сопротивление матрицы, рассчитываемое по формуле (7);  $\rho_n = \frac{\rho}{\rho - \rho_0} \cdot \rho_{0n}$  – удельное сопротивление пропитки;

$\rho_0$ ,  $\rho_{0n}$  – удельные сопротивления монолитного материала матрицы и материала пропитки соответственно.



Р и с . 2. Схема области проводимости ЖМКМ

Возможности предложенной модели подтверждаются экспериментальными данными (рис. 3). На рисунке по оси абсцисс отложены значения относительной плотности  $\alpha/\alpha_0$  металлической матрицы (насыпная плотность молибденового порошка  $\alpha_0 = 0,45$ ), по оси ординат – значения относительной проводимости  $\lambda/\lambda_0 = \rho_0/\rho$ , где  $\rho_0 = 5,2$  мкОм·см – удельное сопротивление монолитного молибдена. Точки (эксперимент) и кривая 1 (теория) соответствуют жидкометаллическому материалу Mo(GaInSnZn), кривая 2 (теория) – молибденовой матрице без пропитки. Теоретические зависимости рассчитаны при наличии окисных пленок на частицах и при их частичном разрушении в процессе изготовления ЖМКМ.



Р и с . 3. Сравнение экспериментальных и теоретических значений проводимости

Значения относительной плотности  $\alpha/\alpha_0$  порошкового материала лежат в интервале от 1 до 2. Из зависимостей (4) и (5) видно, что максимально достижимая плотность порошкового материала при прессовании примерно в два раза больше насыпной плотности  $\alpha_0$ . В рамках рассматриваемой модели при максимальной степени деформации частицы смяты в кубики ( $d_k/d_n = 1$ ) и пористость связана только с наличием пор (вакантных мест в системе частиц). При заполнении пор жидкометаллическим сплавом GaInSnZn проводимость ЖМКМ составляет около 45% проводимости монокристаллического молибдена (см. рис. 3).

**Заключение.** Предварительные эксперименты показали перспективность композиционных жидкометаллических материалов для применения в электрокоммутирующих устройствах. Из теоретических результатов (см. формулу (1)) следует, что наличие поверхностных пленок на площадке контакта двух частиц увеличивает сопротивление практически в два раза. В дальнейшем необходимо отработать технологию изготовления качественной (с наибольшей долей металлического контакта) твердометаллической матрицы и ее дальнейшей пропитки, а также определить оптимальную пористость материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 08-08-00179-а).

#### **Список литературы**

1. Дегтярь В. Г. Жидкометаллические контакты и контактные устройства в современных условиях // Сб. докл. Междунар. конф. «Электрические контакты – 2002». С.-Пб. 2002. С. 166-172.
2. Ахназарова С. Л., Кафаров В. В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. М.: Высшая школа, 1978. 319 с.
3. Нетягов П. Д., Измайлов В. В. Упругопластический контакт единичной неровности // Изв. Вузов. Машиностроение. 1975. № 5. С. 16-20.
4. Десятов С. В., Измайлов В. В., Корбачев А. В., Новоселова М. В. Исследование электрической и механической прочности оксидных пленок на электроконтактных материалах // Механика и физика трения. Сб. научн. тр. Тверь: ТГТУ. 2002. С. 25-29.
5. Измайлов В. В., Новоселова М. В. Моделирование механических и электрических процессов при консолидации дисперсных материалов. Сооб. 1. Теоретическое и экспериментальное исследование процессов уплотнения дисперсных материалов // Материалы. Технологии. Инструменты. 2002. Т. 7. № 2. С. 25-30.

6. Измайлов В. В., Новоселова М. В. Моделирование механических и электрических процессов при консолидации дисперсных материалов. Сооб. 2. Теоретическая модель для расчета электросопротивления деформированной частицы дисперсного материала // Материалы. Технологии. Инструменты. 2003. Т. 8. № 1. С. 11-16.
7. Хольм Р. Электрические контакты. М.: Изд. иностр. лит-ры. 1961. 464 с.
8. Иоссель Ю. Я., Качанов Э. С., Струнский М. Г. Расчет электрической емкости. Энергоатомиздат, 1981. 228 с.
9. Измайлов В.В., Новоселова М. В. Моделирование механических и электрических процессов при консолидации дисперсных материалов. Сооб. 3. Теоретические модели для расчета удельного электросопротивления дисперсного материала // Материалы. Технологии. Инструменты. 2003. Т. 8. № 2. С. 13-18.

*Об авторах:*

ИЗМАЙЛОВ Владимир Васильевич – доктор техн. наук, профессор кафедры физики ТГТУ;

НОВОСЕЛОВА Марина Вячеславовна – канд. техн. наук, доцент кафедры физики ТГТУ.