

парения  $10^{-7}$  кг/(м<sup>2</sup>·с) при температуре работающего катода. Использование этого припоя позволяет повысить эмиссионную надежность катодных узлов и прибора в целом. Разработана технология пайки эмиттеров с подогревательными узлами, обеспечивающая снижение температуры пайки приблизительно на 100 °С и повышение эмиссионных характеристик катодов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 3594885 США. *H 01 j 9/16, H 01 j 9/44*. Desiring ад distributive cathode with a focusing coneave grid / G. Y. Miram, G. E. Kuehne. – Заявл. 16.06.69; опубл. 27.07.71.
2. **Атласман, А. В.** Пайка никелем эмиттера с керном импрегнированного катода / А. В. Атласман, О. П. Огневская, Ю. И. Прибылов, М. Д. Горюшева, Бочаров // *Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-Техника*. – 1978. – № 6 – С. 90–93.
3. А. с. 297083 СССР, *H 01 j 1/88*. Припой для соединения деталей катодного узла / Г. И. Фридгант, Э. В. Овчинников, В. И. Ростачева. – Заявл. 05.05.69; опубл. 02.03.71.
4. **Хансен, И.** Структура двойных сплавов / И. Хансен, К. Андерко // *Справочник*. – М.: Металлургия, 1961.
5. Пат. 2079922 РФ. *6 H 01 j 9/04*. Способ изготовления термокатода для электронного прибора и состав припоя для изготовления / И. П. Мельникова, В. И. Козлов, Д. А. Усанов. – Заявл. 09.06.94; опубл. 20.05.97.
6. А. с. 1743311 SU. *5 H 01 j 1/46*. Сеточный электрод для электронного прибора / И. П. Мельникова, Д. А. Усанов, В. К. Семенов, В. Г. Ворожейкин. – Заявл. 11.09.90; опубл. 08.04. 91.

УДК 621.3.066.6

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА Cr–Cu ДЛЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОНТАКТОВ ВАКУУМНО-ДУГОВЫХ КАМЕР

**И. П. Мельникова, В. Н. Лясников, А. В. Лясникова**

*Саратовский государственный технический университет им. Ю. А. Гагарина*

Исследованы и обсуждены особенности структуры и ее влияние на электрическое сопротивление композита Cr–Cu. Установлено, что укрупнение частиц порошка хрома, сопровождаемое уменьшением их шероховатости при применении предлагаемой обработки шихты, способствует понижению электрического сопротивления композиционного сплава.

*КС: контакты, вакуумно-дуговая камера, композит Cr–Cu, размер частиц, шероховатость, мельница, структура, электрическое сопротивление*

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В общем объеме выпуска выключателей для класса средних напряжений (1...36 кВ) и больших токов (свыше 10 кА) доля вакуумных выключателей (ВВ) превышает 80 % в европейских странах, 90 % – для Японии и около 60 % – в США [1, 2].

Одно из направлений, в котором в настоящее время предпринимаются значительные усилия, – это разработка оптимальных составов композиций для изготовления контактов вакуумно-дуговых камер (ВДК).

Все композиции, используемые в качестве контактов ВДК, можно отнести к трем основным группам: 1) на основе тугоплавкого металла или его соединения и электро- и теплопроводного металла (Cr–Cu, WC–Ag, Mo–Cu, W–Cu); 2) композиционные материалы (КМ) на основе железа и меди (Fe–Cu–Bi, Sb и др.); 3) сплавы на основе меди и чистых металлов (Cu–Bi и др.) [3].

На практике применение того или иного материала зависит от требований надежной эксплуатации.

Опыт использования ВВ за последние 30 лет показал, что по совокупности свойств наиболее эффективной в широком диапазоне токов и напряжений является композиция Cr-Cu.

Характерной особенностью КМ Cr-Cu является близость упругостей паров меди и хрома, а также скоростей их термического испарения в вакууме, начиная с температуры 1800 °С. При воздействии дуги вакуумных дугогасительных камер на контакты происходит опережающее плавление и кипение хрома в условиях, когда медь остаётся в конденсированном состоянии и удерживается каркасом из хромовых частиц. Это определяет особенности массопереноса, образования вторичной структуры на поверхности контактов и отсутствие увеличения скорости эрозии. Очевидно, что частицы хрома являются не только одной из составляющих структуры композита, но также определяют основные физические характеристики контактов. Поэтому можно предположить, что размер и форма частиц хрома будут оказывать влияние на процессы, происходящие при изготовлении композита, и последующие эксплуатационные свойства контактов.

Ведущие электротехнические фирмы мира предъявляют повышенные требования к некоторым характеристикам КМ, в том числе к удельному сопротивлению, величину которого целесообразно иметь ниже 4 мкОм·см [4]. Однако на серийном производственном уровне разные схемы этой технологии не обеспечивают достаточных гарантий для включения этого требования в технические условия на материал.

Авторы работы [5] в результате тщательного изучения всех этапов изготовления КМ пришли к выводу, что ни один из них не оказывает столь большого влияния на свойства контактного материала, как выбор исходных порошков.

В работе [5] проведён анализ влияния технологических факторов, в том числе величины зерна порошка хрома, из которого изготовлены контакты Cu-Cr 25, на характеристики вакуумных выключателей. Использовали порошки хрома с размерами зерен 149 мкм и менее 5,74 мкм. ТФС-контакты с зёрнами порошка хрома менее 5 мкм проявили себя хуже в испытаниях на размыкающую способность, чем контакты с крупными зёрнами. Авторы работы [5] считают, что основной причиной ухудшения качества контактов из мелкого порошка хрома с большей его поверхностью являются трудноудаляемые с поверхности частицы окислы хрома. Однако, согласно выводам работы [6], высокое содержание кислорода не влечёт за собой обязательное ухудшение размыкающей способности контактов, поскольку в результате взаимодействия его с хромом происходит не только окисление последнего, но и весьма эффективное удаление кислорода из промежутка между контактами в результате процесса газопоглощения хромом и его парами.

Мнение исследователей по вопросу необходимого размера частиц хрома в КМ разделились. Некоторые из них, в том числе Вань Й., Сонь С., Сан Ж., Чжао С., Гуо Ю. [7], считали, что частицы следует уменьшить до размеров нанометрового масштаба. Авторы [8, 9] также считают, что измельчение частиц хрома в микроструктуре сплавов Cr-Cu является очень важной задачей. Применение метода спиннингования расплава позволяет уменьшить размер исходной частицы хрома в микроструктуре сплава от микронного до нанометрового, с размером частиц хрома до 200 нм. Это означает, что микроструктура сплавов Cr-Cu может быть значительно измельчена с повышением скорости затвердевания. Однако снижения удельного сопротивления ленты ниже 4 мкОм·см достигнуто не было [7].

Другие авторы [10] полагали наоборот, что когда размер частицы  $R_{i(Cr)}$  уменьшается по отношению к размеру частиц проводника  $R_{c(Cu)}$ , то небольшое количество  $R_{i(Cr)}$  может привести к изоляционному поведению всего композита. Тогда как при  $R_i/R_c \gg 1$  система будет иметь высокую степень матричности по проводящей фазе и проводимость резко повысится.

Известно [11], что переходное сопротивление контактов появляется в результате уменьшения площади сечения трубок тока за счёт их стягивания в местах действительного перехода тока с одного контакта на другой. При сближении контактов сначала соприкасаются наи-

более выступающие шероховатости, и только по мере увеличения силы нажатия соприкоснувшиеся выступы сплющиваются. Общая площадь действительного соприкосновения обычно составляет лишь малую долю кажущейся площади соприкосновения, что не может не сказаться на износе контактов. Шероховатости могут быть весьма различны по величине и форме и зависят как от морфологии частиц хрома, так и от способов обработки поверхности контактов. Интересная характеристика материала, состоящего из частиц, которая связана с их шероховатостью, приведена в работе [6]. Авторы исследовали морфологию и фрактальную структуру материала из частиц с массой  $M$ , характерным размером частиц  $R$  и их шероховатостью, выраженной через фрактальную размерность  $D$ . Эти характеристики взаимосвязаны формулой:  $M = R^D$ . Причём значения  $D = 2$  соответствуют гладкой поверхности частиц, а  $D = 3$  отвечают максимальной шероховатости.

Цель настоящей работы – поиск возможности разработки технологических решений, которые позволили бы с помощью доступных методов усовершенствования структуры композиционного контактного материала на основе хрома и меди повысить его электропроводность, снизить переходное сопротивление и в конечном итоге улучшить коммутационную способность контактов.

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для изготовления Cr–Cu-контактов ХД70 использовали углеродотермический порошок хрома (ГУ14-5-298-99) и электролитический порошок меди марки ПМС-1 (ГОСТ4960-75). Перед изготовлением шихты механическим смешиванием порошков частицы Cr обкатывали твердосплавными шарами на валковой мельнице (ВМ) типа ГМ-714 или на шаровой мельнице МШ-1 в медном барабане при коэффициенте заполнения барабана 0,3...0,4. Соотношение масс шаров и порошка подбирали экспериментально. Опробовали режимы вращения барабана, не применяемые при интенсивном измельчении материала: «скольжения» при частоте вращения  $V = 0,2N_{кр}$ , об/мин; «перекатывания» при  $V = 0,6N_{кр}$ ; режим с  $V$ , превышающей  $N_{кр}$  ( $V = 1,5N_{кр}$ ), на ВМ ГМ-714 и режим «перекатывания» при  $V = 0,6N_{кр}$  на МШ-1, где  $N_{кр}$  – критическая частота вращения барабана, когда порошок и шары одновременно движутся по стенке барабана. Время обкатки изменяли от 5 до 40 ч. Через каждые 5 ч обработки порошок контролировали.

Изготовлению контактов по серийной производственной технологии предшествовало изучение влияния процесса обкатки хромовых частиц шарами на их размеры, параметры структуры каркасов из частиц и на электропроводность экспериментальных образцов композита, выполненных по экспресс-методике с применением кратковременных отжигов. После прессования шихты заготовки экспериментальных образцов и контактов подвергали предварительному восстановлению в атмосфере водорода и спекали при температуре 1200 °С. В отличие от экспериментальных образцов, изделия, выполненные по серийной технологии, для контактов после спекания нагревали в водороде до температуры 950 °С и в горячем состоянии обжимали в закрытом штампе. Параллельно изготовили контакты ХД70 с использованием необработанного исходного порошка хрома. Плотность контактов определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ18898-73, удельную электропроводность и удельное сопротивление измеряли на вихретоковых приборах ИЭ-1 и ИЭКМ-1 соответственно. Условный характеристический размер частиц Cr-порошка  $D_{ч}$  рассчитывали по формуле Козени [12], связывающей его величину с величиной минимальных промежутков  $D_{п}$  между частицами в пробных таблетках и их пористостью. Таблетки из Cr-порошка диаметром 5,65 мм и высотой 2,0...4,0 мм прессовали при удельном давлении 400...600 МПа, после чего определяли  $D_{п}$  по величине давления продавливания первого пузырька сжатого воздуха через каркасы, пропитанные спиртом в соответствии с ГОСТ26849-86. Оценивали также изменение проницаемости таблеток после обкатки частиц шарами ( $D_{ч.обк}/D_{ч.исх}$  или  $D_{п.обк}/D_{п.исх}$ ) для сжатого воздуха по изменению этих параметров в таблетках из обработанного ( $D_{ч.обк}$ ,  $D_{п.обк}$ ) и исходного ( $D_{ч.исх}$ ,  $D_{п.исх}$ ) порошков, спрессованных при одном и том же давлении.

Для определения плотности таблеток использовали традиционный метод с применением их взвешивания и измерения геометрических размеров.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На основании проведённого анализа возможности усовершенствования структуры Cr–Cu композиционного контактного материала путём изменения морфологии частиц исходного хромового порошка с целью улучшения проницаемости теплового и электрического потоков в контактах ВДК и как результат повышения и стабилизации значений электропроводности композита было установлено, что не целесообразно измельчать частицы хромового порошка. С другой стороны, проницаемость через контакты можно повысить путём сокращения пути движения этих потоков по медным прослойкам, расположенным в каркасе из хромовых частиц, уменьшая их извилистость. Размер и форма частиц хрома и шероховатость их поверхности в этом случае будут иметь значение, так как известно [11], что чем сложнее форма частиц и больше число неровностей на поверхности частиц, чем меньше размер частиц, тем неоднороднее поры каркаса из этих частиц.

В настоящей работе опробована и показана возможность скругления и понижения шероховатости на частицах восстановленного хрома осколочной формы с большим количеством выступов и впадин на поверхности (рис. 1, *а*) путём обкатки их шарами на мельницах, контроля этого процесса и использования полученных результатов для прогнозирования повышения электропроводности Cr–Cu-композита. Также показано, что можно подобрать режим, когда не происходит измельчения частиц, а в результате натирания выступов на их поверхность происходит её сглаживание (рис. 1, *б*) и наблюдается увеличение характеристического размера частиц и минимальных промежутков между ними в каркасах (рис. 2).

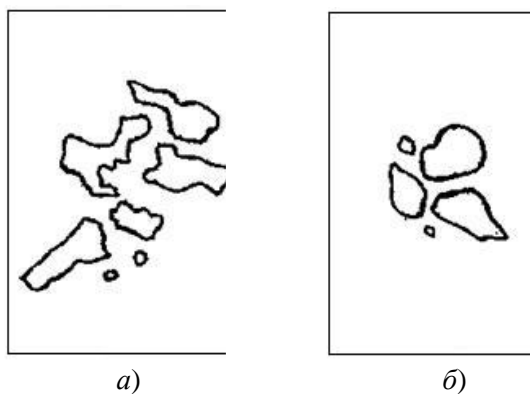


Рис. 1. Изображение частиц углеродотермического хрома исходного сырья (*а*) и после обкатки шарами на валковой мельнице (*б*) на часовом проекторе.  $\times 50$

На рис. 2 представлены результаты влияния времени обработки хромового порошка на мельницах двух типов в разных режимах при соотношении масс шаров и порошка 1:2 на размер его частиц и минимальные промежутки между ними в пробных таблетках, спрессованных при давлении 600 МПа. Варьированием соотношения между массами размольных тел и обрабатываемого порошка подобрали его необходимую величину.

Увеличение доли шаров по отношению к порошку до соотношения 2,5:1 не приводило к увеличению диаметра частиц при обработке; наоборот, наблюдали заметное измельчение частиц хрома уже после их обкатки в течение 15 ч. Повышение минимальных промежутков между частицами Cr в пробных таблетках из порошка после его обкатки связано с прямо пропорциональным увеличением характеристического размера частиц, и наоборот (рис. 2). Критерием оценки опробованных режимов обработки хромового порошка явилось максимальное повышение проницаемости для сжатого воздуха Cr-каркасов пробных таблеток, спрессованных из порошка после обкатки его частиц шарами в разных режимах, по сравне-

нию с проницаемостью каркасов из порошка исходного сырья. Мы предположили, что это повышение проницаемости, свидетельствующее о расширении промежутков между частицами хрома, позволит использовать этот эффект для усовершенствования структуры композита путем увеличения ширины минимальных медных прослоек между хромовыми частицами, что приведет к повышению его электропроводности. Максимальное увеличение минимальных промежутков между хромовыми частицами было достигнуто при использовании хрома после его обкатки шарами в течение 25 ч во всех рассмотренных вариантах обработки. Эффективность же обработки оказалась выше при использовании валковой мельницы в режиме перекачивания шаров, применение которой позволило повысить минимальные промежутки между хромовыми частицами примерно в 2 раза.

Увеличивать время обкатки более 25 ч нецелесообразно, так как при этом происходит, хоть и незначительное, измельчение ранее укрупненных частиц (см. рис. 2), что отрицательно сказывается на проницаемости каркасов.

Изменение формы и размеров частиц хрома при обкатке не влияет на величину плотности прессовок из хромомедной смеси порошков (табл. 1), изготовленных при том же давлении, что и прессовки из порошка до его обработки. Увеличение усадки при спекании Cr–Cu-образцов, при изготовлении которых использовался обработанный хромовый порошок, свидетельствует о механическом активировании его частиц в процессе обкатки. При этом происходит повышение плотности образцов, что соответственно приводит к увеличению их электропроводности. Поэтому для определения влияния процесса обкатки частиц на электропроводность нами были изготовлены Cr–Cu-образцы из обработанного и исходного порошков хрома с одинаковой плотностью после спекания (табл. 1).

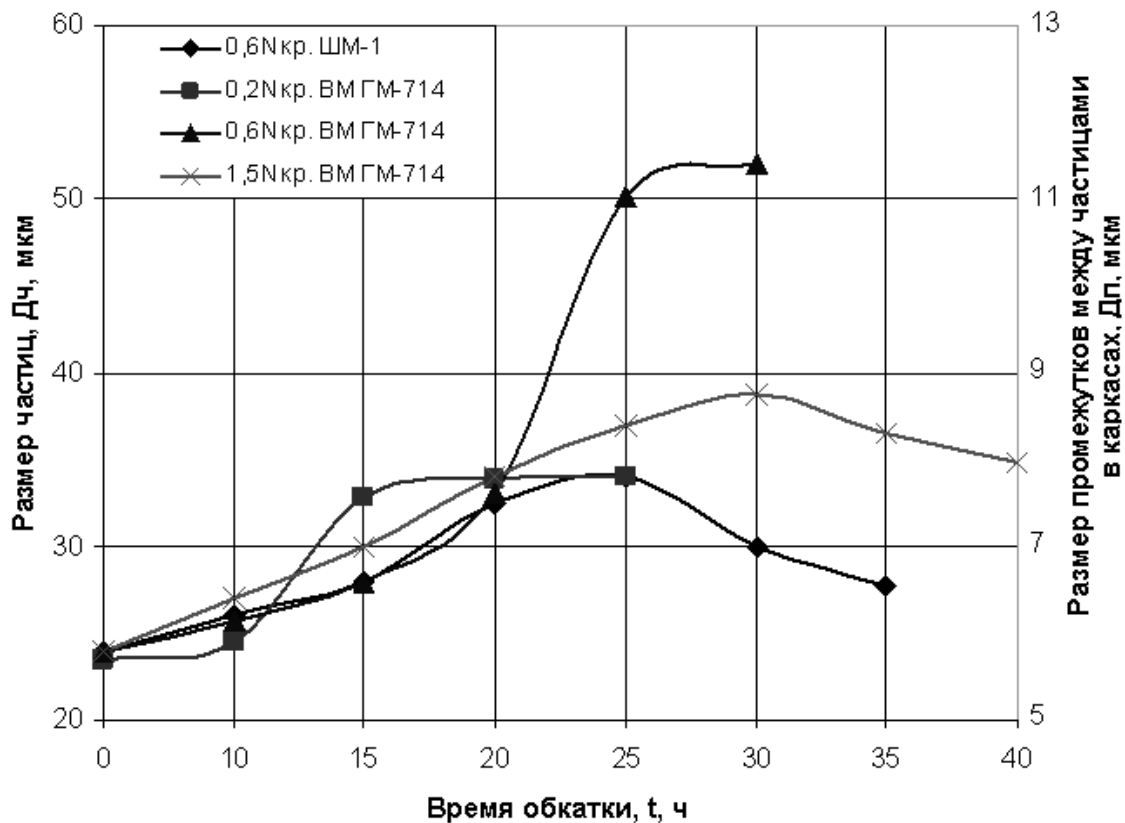


Рис. 2. Зависимость размера частиц  $D_{\text{ч}}$  порошка  $\text{Cr}_{\text{угл.терм}}$  и минимальных промежутков  $D_{\text{п}}$  между ними в каркасах пробных таблеток от времени  $t$  их обкатки шарами при разной частоте вращения барабана на ВМ ГМ-714 ( $0,2N_{\text{кр}}$ ,  $0,6N_{\text{кр}}$ ,  $1,5N_{\text{кр}}$ ) и на ШМ-1 ( $0,6N_{\text{кр}}$ ) при соотношении масс шаров и порошка 1:2

Таблица 1

**Влияние обкатки шарами хромовых частиц на валковой мельнице  
в режиме перекатывания на параметры Cr–Cu экспериментальных образцов  
после прессования и спекания**

Состояние порошка хрома	Параметры прессовок		Объёмная усадка при спекании $\Delta V/V, \%$	Параметры после спекания		
	Плотность $\gamma_{пр}, \text{г/см}^3$	Пористость $P_{пр}, \%$		Плотность $\gamma_{обр}, \text{г/см}^3$	Пористость $P_{обр}, \%$	Удельная электропроводность образцов $\sigma_{обр}, \text{См/м}$
Исходное сырьё	7,01*	15,5	2,7	7,20	13,3	15,5
	7,47	10,5	2,7	7,67	7,7	16,8
После обкатки шарами в течение 25 ч	7,09*	14,6	4,2	7,40	10,8	19,5
	7,38	11,1	4,1	7,68	7,6	20,2

\*Образцы спрессованы при одном и том же давлении.

Образцы, изготовленные с использованием частиц обкатанного шарами хромового порошка, средний диаметр которых увеличился при обработке в 1,95 раза, имели электропроводность примерно на 17 % выше по сравнению с образцами, на которых этот технологический приём не применялся.

Результаты работы, полученные при изготовлении образцов по экспресс-методике, позволили предположить, что процесс обкатки шарами частиц хромового порошка, внесённый в технологию изготовления Cr–Cu-контактов, позволит повысить электропроводность контактов примерно на 17...20 %, что нашло своё подтверждение при изготовлении опытной партии контактов (табл. 2).

Таблица 2

**Влияние обкатки шарами хромовых частиц на валковой мельнице  
в режиме перекатывания на электропроводность Cr–Cu-контактов**

Состояние порошка хрома	Плотность контактов $\gamma_k, \text{г/см}^3$	Удельная электропроводность контактов $\sigma_k, \text{См/м}$	Электропроводность контактов, % от меди
Исходное сырьё	8,18	27,5	48,2
После обкатки шарами в течение 25 ч	8,18	32,0	56,1

На рис. 3 приведены значения удельного сопротивления контактов из исходного порошка хрома и контактов, изготовленных из обработанного в двух режимах «перекатывания» порошка, которые имели одинаковую плотность после спекания и последующего уплотнения. При этом значения сопротивления снизились у контактов из порошка с обкатанными частицами хрома и стали ниже 4 мкОм·см.

Повышению электропроводности контактов на 17...20 % соответствует увеличение диаметра частиц порошка при обкатке его шарами в 1,9...2 раза. При незначительном укрупнении частиц в процессе обработки (когда  $D_{п.обр}/D_{п.исх} = 1,35$ ) получено повышение электропроводности только на 12 %. Это позволяет производить оценку характеристик порошка и их

изменений при его обкатке шарами на мельнице и по результатам этих изменений прогнозировать изменения функциональных параметров контактов ВДК из порошка после обработки. Применение анализа совокупности значений  $D_{ч}$ ,  $D_{п}$ , а также их изменений в результате процесса обкатки целесообразно для того, чтобы отличить укрупнение частиц при обработке от укрупнения в результате образования агломератов при хранении порошка, а также для контроля степени понижения шероховатости на поверхности частиц.

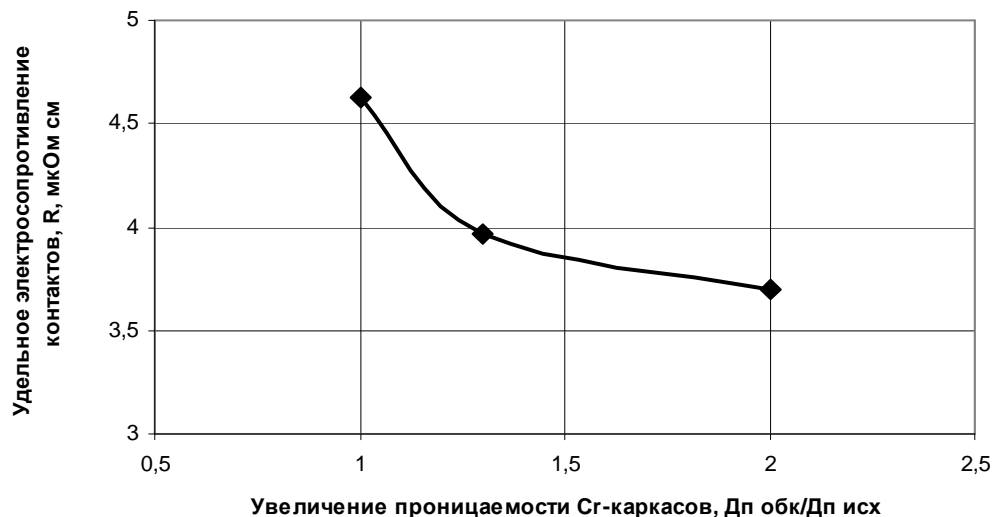


Рис. 3. Влияние увеличения проницаемости Cr-каркасов после обкатки частиц Cr шарами в режиме «перекатывания» в течение разного времени на удельное сопротивление контактов из КМ ХД 70 с плотностью  $8,18 \text{ г/см}^3$

Анализ нескольких партий хромового порошка в исходном состоянии показал, что характеристический размер их частиц изменяется от 25 до 40 мкм. Это не может не сказаться на стабильности функциональных параметров контактов.

Можно предположить, что предлагаемый способ обработки порошка приведет к стабилизации размеров частиц разных партий при увеличении их диаметра, повышению равномерности структуры КМ, в которых они используются, и в конечном итоге к стабилизации и повышению функциональных параметров контактов ВДК.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, экспериментально показано влияние морфологии и размеров частиц хрома на параметры контактов на основе хрома и меди и возможность применения процесса обкатки шарами частиц хрома для изменения их формы, понижения величины шероховатостей на поверхности при увеличении размеров частиц и в конечном итоге повышения электропроводности контактов.

Показано, что эффективным способом обработки исходного сырья хромового порошка является его обкатка шарами на валковой мельнице в течение 25 ч в режиме «перекатывания».

Рассмотрены методики контроля:

- характеристического размера частиц порошка, позволяющего очень просто различать разные партии по крупности частиц, а следовательно, по свойствам;
- процесса обкатки частиц хромового порошка с целью увеличения их характеристического диаметра при снижении шероховатости;
- прогнозирования возможности понижения электрического сопротивления композиционного Cr-Cu-материала с использованием обработанного Cr-порошка.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Slade, H. G.** Advances in material development for highpower vacuum interrupter / H. G. Slade // 39<sup>th</sup> IEEE Holm Conf. Elec. Contacts, Pittsburg, 27 – 29 Sept. 1993. – P. 96–103.
2. **Белкин, Г. С.** Перспективы развития коммутационной аппаратуры высокого напряжения / Г. С. Белкин // Электротехника. – 1997. – № 1. – С. 5–7.
3. **Хоменко, Е. В.** Перспективы развития разработок в области материалов для контактов вакуумных выключателей / Е. В. Хоменко, Р. В. Минакова // Труды института проблем материаловедения им. И. Н. Францевича, НАН Украины, Киев, 1998. – С. 23–37.
4. **Анциферов, В. Н.** Композит для вакуумной коммутационной аппаратуры / В. Н. Анциферов, В. А. Васин, В. А. Неровский // Электрические контакты и электроды. – Киев: ИПМ НАНУ. – 2005. – С. 85.
5. **Marie-Franchise Devismcs.** The influence of Cu–Cr 25 characteristics on the interruption capability of vacuum Interrupters / Marie-Franchise Devismcs, Hans Schellekens, Philippe Picoi, Serge Olive, Albin Hcnon, Jean-Lue Pontlienier and Marie Boutillier // 21<sup>th</sup>, ISDEIV. – Yalta, Crimea. – 2004 – P. 359–363.
6. **Vandelbrott, B. B.** Fractal geometry of nature / B. B. Vandelbrott. – Freeman, San Francisco, 1982.
7. **Вань, Й.** Влияние титана на микроструктуру лент из сплава CuCr, полученных методом спиннингования из расплава / Й. Вань, С. Сонь, Ж. Сан, С. Чжао, Ю. Гуо // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2007. – № 4(622). – С. 19–23.
8. **Rieder W. F., Schusseck M., Glatzle W., Kny E.** // IEEE Trans. CHMT. – 1989. – № 12(2). – P. 273.
9. **Wang Y., Ding B.** // IEEE Trans. CPMT. – 1999. – № 22(2). – P. 467.
10. **Константинова, О. В.** Численное моделирование влияния соотношения размеров частиц проводящей и изолирующей фаз на проводимость композитов типа проводник–изолятор порошкового происхождения / О. В. Константинова, А. В. Кузьмов, В. В. Скороход, М. Б. Штерн // Порошковая металлургия. – 2007. – № 1/2(453) – С. 31–40.
11. **Пятин Ю. М.** Материалы приборостроения и автоматики: Справочник / Под ред. д.т.н. Ю. М. Пятин. – М.: Машиностроение, 1982. – 528 с.
12. **Белов, С. В.** Пористые материалы в машиностроении / С. В. Белов. – М.: Машиностроение, 1981. – 247 с.