

# Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Е. П. Пахомов, Г. М. Сурков, П. А. Тихонов,  
Г. П. Чернышов, Электрическое контактное сопротивление на границе с оксидной керамикой. Механический контакт хромата (III) лантана с металлом и диоксидом циркония, *ТВТ*, 1990, том 28, выпуск 2, 364–370

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.91

15 января 2025 г., 08:07:06



УДК 621.311.25:537.4

© 1990 г.

*Е. П. Пахомов, Г. М. Сурков, П. А. Тихонов,  
Г. П. Чернышов*

## ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ КОНТАКТНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ НА ГРАНИЦЕ С ОКСИДНОЙ КЕРАМИКОЙ. МЕХАНИЧЕСКИЙ КОНТАКТ ХРОМАТА (III) ЛАНТАНА С МЕТАЛЛОМ И ДИОКСИДОМ ЦИРКОНИЯ

Экспериментально определены значения контактного электрического сопротивления керамических материалов: анионнопроводящего диоксида циркония (керамический электрод МГДГ) и электроннопроводящего хромата (III) лантана (керамический токовывод МГДГ) в области температур 1400–1700 К, а также хромата (III) лантана с разными металлами при температуре до 900 К. Показано, что контактное сопротивление велико, имеет омический характер и определяется малой действительной площадью контакта и величиной электропроводности менее проводящего материала пары.

При создании новых энергопреобразующих устройств, таких как топливные элементы с твердым электролитом, электродов МГД-генераторов, высокотемпературных нагревателей на основе диоксида циркония с использованием керамических и металлических токовыводов, необходимы характеристики электрических контактов, в том числе для постоянного тока, оксидных керамических материалов с разным типом проводимости при температурах 2000 К, а также в случае их контакта с металлом.

Имеющиеся в литературе данные для электродов МГДГ [1] сводятся, как правило, к характеристикам контакта плазма — электрод и к вольт-амперным характеристикам (ВАХ) приэлектродных падений потенциала. При этом предполагается, что внутриэлектродные падения напряжения (в теле электрода) малы [2]. Это справедливо для металлических и комбинированных (с металлическими элементами, выходящими на огневую поверхность) типов электродов. Однако для керамического типа электрода, состоящего, как правило, из собственно электродной части и керамического токовывода, необходимо знать не только проводимость объема керамики, но и характеристики контактов между различными керамическими материалами и между керамическим материалом и водоохлаждаемым металлом основания. То же относится к высокотемпературным нагревателям [3] и топливным элементам [4, 5].

Механический контакт<sup>1</sup> двух материалов, даже металлических, осуществляется, как правило, в отдельных точках. При этом действительная площадь контакта много меньше геометрической площади, определенной по сечению контактирующих тел. На действительной границе контакта двух материалов даже при отсутствии тока всегда существует контактная разность потенциалов. Эта величина составляет от милливольт до долей вольта. При протекании постоянного или переменного малой частоты тока в материале с ионной составляющей проводимости происходит поляризация. Разность потенциалов на такой границе может достигать единиц и десятков вольт и обычно зависит от полярности контакта. Наконец, несовершенство контакта, выражающееся в малой по отношению к геометрическому сечению действительной площади контакта и, соответственно, в большей локальной плотности тока, создает дополнительное падение напряжения в приконтактных областях стягивания тока. Величина этого па-

<sup>1</sup> Под механическим контактом подразумевается контакт без образования химической связи; в данной работе исследовались, кроме того, только разъемные контакты.

Свойство	Материал			
	ЦИК	ЦГБ	ХЛК	ХЛФ
Химический состав	$0,91\text{ZrO}_2 \cdot 0,09\text{Y}_2\text{O}_3$	$0,91\text{ZrO}_2 \cdot 0,09\text{Y}_2\text{O}_3$ с добавлением 20 мас.% алю- моцирконобариевого цемента и воды	$\text{La}_{0,93}\text{Ca}_{0,07}\text{CrO}_3$	$\text{La}_{0,93}\text{Ca}_{0,07}\text{CrO}_3$ с добавлением 3–5 мас.% хромфосфатной связки
Фракционный состав, мм	0,315–0,2 (60%) ≤0,035 (40%)	2,5–0,5 (50%) ≤0,5 (30%) цемент (20%)	1–0,5 (30%) ≤0,2 (70%)	1–0,5 (50%) ≤0,2 (50%)
Термообработка в воздушной среде	2020 К, 6 ч	—	2000 К, 15 ч	600 К, 1–2 ч
Открытая пористость %	≈20	15–18	15	20–22
Удельное электросопротивле- ние, Ом·см:				
300 К	—	—	5–10	20–40
600 К	>10 <sup>2</sup>	>10 <sup>2</sup>	≈0,5	2,5
1600 К	5	40	≈0,15	—

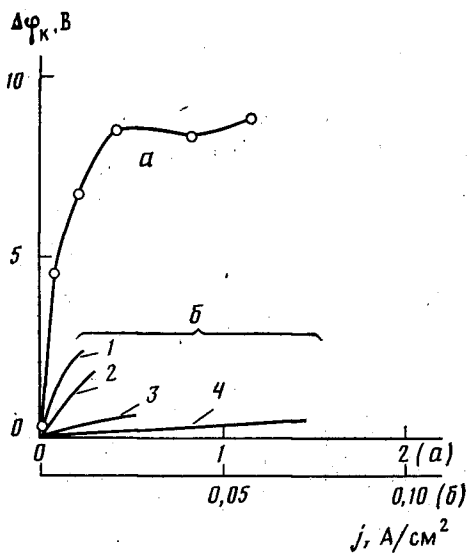


Рис. 1

Рис. 1. ВАХ механических контактов ХЛФ с металлом (*a* — ХЛФ — медь, 300 К, *б* — ХЛФ — платина) при температуре: 1 — 370 К, 2 — 470, 3 — 540, 4 — 770

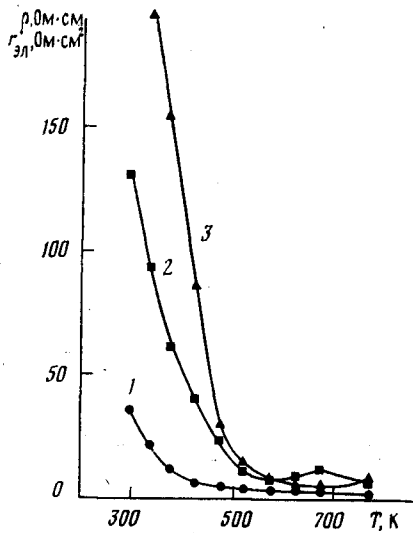


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость объемного удельного электросопротивления (1) ХЛФ и контактного электрического сопротивления (2, 3) ХЛФ — платина от температуры

дения определяется проводимостью материала, величиной тока и состоянием границы — числом точек действительного контакта.

Если характеристики механического контакта металл — металл изучены сравнительно детально [6], то для контактов керамических материалов, тем более зернистых, данных весьма мало.

Целью данной работы явилось экспериментальное исследование сопротивления механического контакта двух керамических материалов: анионопроводящего диоксида циркония (в виде керамики и набивной массы) и электроннопроводящего хромата (III) лантана в области температур 1400—1700 К и хромата (III) лантана (в виде керамики и набивной массы) с разными металлами при температуре до 900 К на воздухе. Состав и некоторые свойства используемых керамических материалов приведены в таблице.

Контактное сопротивление измерялось для пар ЦИК — ХЛК, ЦГБ — ХЛК, ХЛК — металл, ХЛФ — металл. Использовались образцы ЦИК, ХЛК, ХЛФ в виде цилиндров диаметром 8—16, длиной 20—50 мм. В случае контакта ЦИК — ХЛК образцы притирались между собой без использования инородных материалов. Образец ЦИК помещался между двумя образцами ХЛК. На другие торцы ХЛК помещались платиновые пластины — токоподводы. Вся система сжималась под давлением 0,05—0,2 МПа. Контакт ЦГБ — ХЛК получали при набивке массы ЦГБ между двумя цилиндрами ХЛК с последующей сушкой при комнатной температуре. После установки в печь образцы выдерживались при температуре 1700 К с пропусканием тока плотностью  $j=0,3$  А/см<sup>2</sup>; периодически контролировалось распределение потенциала, поддерживалось его постоянство.

Для исследования контакта хроматных материалов с металлом на керамическом цилиндре ближе к торцам выполнялись кольцевые углубления с радиусом 0,3—0,5 глубиной  $\approx 0,5$  мм. В эти углубления помещались токоподводы — кольца из проволоки металла диаметром 0,5 мм (плотная обкрутка). За площадь контакта принималась половина площади боковой поверхности проволочного кольца, т. е. максимально возможная площадь.

Для измерения распределения потенциала по длине образца устанавливались два — шесть охватывающих платиновых проволочных (диаметром 0,2 мм) зондов. Измерения выполнялись для двух полярностей постоянно-

го тока с  $j$  до  $1,5 \text{ А/см}^2$ . Эффективная величина контактного падения напряжения  $\Delta\varphi_k$  определялась линейной экстраполяцией полученных распределений потенциалов к месту контакта с обеих сторон границы. Значение удельного контактного электрического сопротивления определялось как  $r_{эл} = \Delta\varphi_k/j$ . Для условий эксперимента оценка относительной погрешности измерений  $\Delta r_{эл}/r_{эл} \leq 0,2$ .

**Контакт ХЛК, ХЛФ — металл.** Распределение потенциала в керамическом материале линейно,  $\Delta\varphi_k$  практически не зависит от полярности тока. Зависимость  $\Delta\varphi_k$  от  $j$  при комнатной температуре сильно нелинейна (рис. 1, а). Величина  $\Delta\varphi_k$  изменяется от 5–20 В ( $r_{эл} \approx 10^2 - 10^3 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ ) при  $j \leq 0,05 \text{ А/см}^2$  до 2–10 В ( $r_{эл} \sim 2 - 10 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ ) при  $j \approx 1 \text{ А/см}^2$ , что соответствует плотности тепловыделений в контакте до  $10 \text{ Вт/см}^2$  и разогреву зоны контакта до 473 К. Полученные значения  $r_{эл}$  существенно превышают значения, характерные для механического контакта металл — металл ( $10^{-6} - 10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  [6]). Значения  $r_{эл}$  изменяются в 2–5 раз от контакта к контакту, не зависят от вида материала металлического проводника (платина, сталь, медь, никель), несколько ниже для ХЛК по сравнению с ХЛФ.

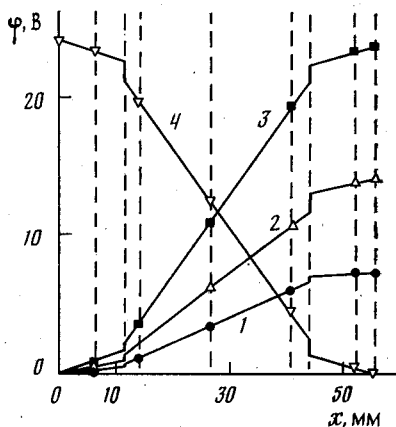


Рис. 3. Распределение потенциала по длине системы ХЛК — ЦИК — ХЛК с механическими контактами: 1 —  $T=1680 \text{ К}$ ;  $j=0,3 \text{ А/см}^2$ ; 2 — 1480; 0,3; 3 — 1680; 1, 2; 4 — 1680; 1, 2, обратная полярность

С ростом температуры (до 900 К, ХЛФ — платина, рис. 1, б) наблюдается расширение области пропорциональности ВАХ. Зависимость  $r_{эл}$  от температуры в этой области характеризуется примерно той же энергией активации, что и зависимость от температуры удельного сопротивления  $\rho$  ХЛФ (рис. 2). Интересно отметить, что по порядку величины численные значения  $r_{эл}$  в  $\text{Ом}\cdot\text{см}^2$  и  $\rho$  в  $\text{Ом}\cdot\text{см}$  совпадают, т. е. сопротивление контакта равно сопротивлению стержня данного материала длиной порядка сантиметра.

**Контакт ЦИК — ХЛК.** Типичные распределения потенциала по длине образца приведены на рис. 3. Видно, что при прочих равных условиях  $\Delta\varphi_k$  растет с понижением температуры (линии 1, 2) и с увеличением  $j$  (линии 1, 3), но практически не меняется при изменении полярности (линии 3, 4). На рис. 4 показано изменение  $\Delta\varphi_k$  на одном из контактов в процессе 40-часовой предварительной выдержки. Как видно на рис. 5,  $\Delta\varphi_k$  практически пропорционально  $j$ , т. е. в исследуемых условиях  $r_{эл} = \text{const}$ . Как и для пары ХЛК, ХЛФ-металл,  $r_{эл}$  значительно колеблется от контакта к контакту и не зависит в пределах погрешности определения от полярности. Последнее означает, что сопротивление рассматриваемого механического контакта в основном омическое, поляризационная составляющая сопротивления контакта ХЛК (электронный проводник [7]) — ЦИК (анионный проводник [8]) мала.

Зависимость  $r_{эл}$  от температуры приведена на рис. 6. Отметим, что и в этом случае численные значения  $r_{эл}$  ( $4 - 10 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  при 1400 К и  $1 - 5 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  при 1700 К) и  $\rho$  ЦИК, а также их температурные зависимости примерно совпадают<sup>1</sup>. На этом же рисунке приведены данные [3] для контакта ХЛК — керамика из  $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$  и  $\rho(T)$  по [8] для плотной керамики  $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$ . Видно, что температурные зависимости  $r_{эл}$  и  $\rho$  также близки.

**Контакт ЦГБ — ХЛК.** Электрические характеристики этого контакта оказались идентичны контакту ЦИК — ХЛК. Полученные зависимости  $r_{эл}$  и  $\rho$  приведены на рис. 6.

<sup>1</sup> С целью проверки надежности и воспроизводимости получаемых значений  $r_{эл}$  эти измерения были выполнены параллельно в двух лабораториях на одинаковых материалах — ИХС АН СССР (Ленинград) и ИВТАН (Москва).

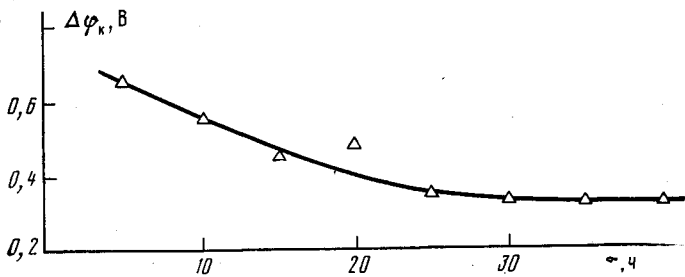


Рис. 4. Изменение эффективного контактного падения напряжения в процессе выдержки под током (1680 К, 0,3 А/см<sup>2</sup>, «+» ЦИК/ХЛК «-»)

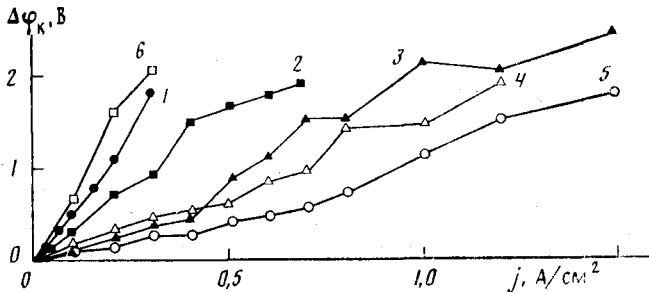


Рис. 5. ВАХ контактов ЦИК-ХЛК: первый контакт (1-1480 К, 2-1580, 3-1680, 4-1680, обратная полярность); второй контакт (5-1680 К, 6-1600)

Полученный уровень  $r_{эл}$  в 1-10 Ом·см<sup>2</sup> механического контакта зернистых керамик соответствует при плотности тока до 3 А/см<sup>2</sup>, характерной для контактов элементов электродов МГДГ, плотности тепловыделений в них до 1 МВт/м<sup>2</sup>. Это существенно превышает характерные значения плотности теплового потока в керамических элементах электродов — тепловые потери (до 0,5 МВт/м<sup>2</sup>), и, соответственно, вызовет при электронагружении резкое изменение их температурного режима, ограниченного сверху термостабильностью токовыводящих материалов. Следовательно, такой уровень  $r_{эл}$  неприемлем.

Подобность электрических свойств механического контакта разных пар материалов позволяет предположить одинаковый механизм формирования сопротивления контактного слоя. Предполагая (рис. 7), что контакт осуществляется выступающими зёрнами керамики диаметром  $a$ , принимая в первом приближении форму переходной контактной зоны в виде конуса высотой  $l=0,5a$  и пренебрегая вкладом в общее сопротивление контактного слоя более проводящего материала (т. е. металла в паре ХЛК, ХЛФ — металл и ХЛК в паре ЦИК, ЦГБ — ХЛК), эффективное падение напряжения можно записать в виде

$$\Delta\varphi_k = \rho I \int_0^l \frac{dx}{S} = \rho I l \frac{4}{\pi d D},$$

где  $S$  — действительная площадь сечения образца, по которой протекает ток  $I$ . Отсюда

$$r_{эл} = \rho l D / d,$$

причем  $r_{эл}(T) \sim \rho(T)$ .

Аналогично для теплового сопротивления контакта  $r_t$  в предположении переноса тепла в основном теплопроводностью получаем

$$r_t(T) = \frac{l_1 D}{d_1 \lambda_1} + \frac{l_2 D}{d_2 \lambda_2},$$

где  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности, индексы 1 и 2 относятся соответ-

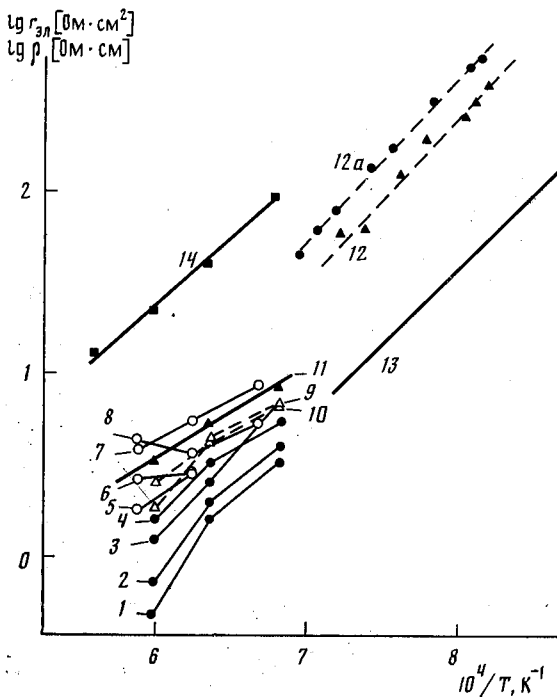


Рис. 6. Зависимость от температуры объемного удельного электросопротивления диоксидциркониевых материалов и электрического сопротивления их контакта с хромат(III)-лантановой керамикой: 1-8 -  $r_{эл}$  контактов ЦИК - ХЛК; 9, 10 - ЦГБ - ХЛК; 11 -  $\rho$  ЦИК; 12, 12а -  $r_{эл}$  горячепрессованного контакта,  $ZrO_2(CaO)/La(Ca)CrO_3$  [3]; 13 -  $\rho$  беспористой керамики  $ZrO_2+12,5$  мас. % CaO [8]; 14 -  $\rho$  ЦГБ; 1, 3, 5, 7, 10 - анодная полярность, 2, 4, 6, 8, 9 - катодная; 1, 2 - 1-й контакт, 3, 4 - 2-й, 5, 6 - 3-й, 7, 8 - 4-й; 5-8 - данные ИХС АН СССР

венно к 1- и 2-му материалам контакта (здесь учтено, что случай  $\lambda_1 \gg \lambda_2$  реализуется намного реже, чем для  $\rho$ ). Отсюда при  $l_1 \approx l_2$   $r_{эл}/r_T \approx \lambda_1 \lambda_2 \rho / (\lambda_1 + \lambda_2)$ . В частности, для рассматриваемого случая, например при  $\sim 1400$  К,  $\lambda_1 \lambda_2 \rho / (\lambda_1 + \lambda_2) \approx 0,9$  В<sup>2</sup>/К и  $r_T = (2-5) \cdot 10^{-3}$  К $\cdot$ м<sup>2</sup>/Вт.

Для полученных экспериментально характерных значений (для пары ЦИК - ХЛК)  $r_{эл} = 3$  Ом $\cdot$ см<sup>2</sup> при  $a = 0,2-0,3$  мм (ЦИК) получаем  $d/D = 0,025$  и  $d^2/D^2 = 6 \cdot 10^{-4}$ , т. е. площадь действительного контакта составляет  $\sim 0,1\%$  от геометрической площади сечения образцов. Для пары ХЛК - металл с худшей организацией контакта при комнатной температуре и малых значениях  $j$  доля действительной площади для полученных экспериментальных данных составляет  $10^{-3}\%$ . Таким образом, реальная  $j$  в действительном контакте материалов на порядки выше расчетной в образце. Возможно, близость значений  $r_{эл}$  пар ЦГБ - ХЛК и ЦИК - ХЛК при отличии почти на порядок их  $\rho$  обусловлена тем, что в ЦГБ контакт с ХЛК осуществляется непосредственно через крупные зерна диоксида циркония (с удельным сопротивлением  $\rho$  (ЦИК)), а большая величина  $\rho$  (ЦГБ) обусловлена наличием менее проводящих прослоек цемента между зернами диоксида циркония в объеме материала, поврежденными в области контакта при набивке.

Очевидно, что приведенная простая модель контактного слоя не охватывает весь круг возможных физических процессов в контакте. Например, можно предположить, что при увеличении  $j$  и, соответственно,  $\Delta\phi_k$ , особенно для материалов с большими  $\rho$  при малых  $l$  и высокой температуре, возможен пробой газовых промежутков в контакте.

Тем не менее из предложенной модели вытекает следующее:

1. Зависимость  $r_{эл}$  от  $T$  должна совпадать с зависимостью  $\rho$  от  $T$  для

менее проводящего материала пары, что подтверждается полученными результатами.

2. Действительная  $j$  может достигать в контакте величины в сотни и тысячи  $\text{А/см}^2$ , напряженность поля в контактном слое — сотен  $\text{В/см}$ . В этих условиях следует ожидать частичного электровосстановления  $\text{ZrO}_2$  [9], приводящего к появлению электронной составляющей электропроводности и увеличению ее общей величины. Это должно проявиться в изменении импеданса контакта, снятого с приложением и без постоянного тока. Отметим, что после выполнения опытов не обнаружено какого-либо существенного разрушения ЦИК, ЦГБ в зоне контактов.

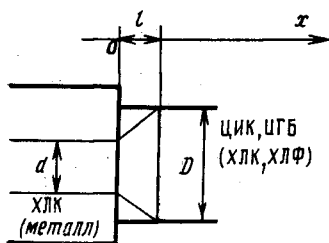


Рис. 7. Модель контактного слоя

3. Из-за малой теплопроводности и сильной отрицательной зависимости  $\rho(T)$  оксидных керамических материалов при больших  $j$  контактирующие зерна будут нагреваться, что приведет к появлению нелинейности ВАХ. При более высоких  $T$ , когда  $\partial\rho/\partial T$

уменьшается, область пропорциональности ВАХ (постоянства  $r_{эл}$ ) должна увеличиваться, что согласуется с полученными данными.

4. Электрическое и тепловое контактные сопротивления взаимосвязаны. Таким образом, электрическое сопротивление механического контакта электропроводных зернистых керамических материалов между собой и с металлами велико, имеет омический характер и определяется малой действительной площадью их контакта и величиной электропроводности менее проводящего материала пары. Джоулев разогрев области контакта ответствен за нелинейность ВАХ контакта. Механический контакт материалов на основе хромата(III) лантана с металлами при  $T \leq 900 \text{ К}$  характеризуется значениями  $r_{эл}$  до  $10^3 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  и областью пропорциональности ВАХ при  $j < 0,1 \text{ А/см}^2$ . Механический контакт керамических материалов на основе диоксида циркония и хромата(III) лантана имеет  $r_{эл} \approx 4-10 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  при  $1400 \text{ К}$  и уменьшается до  $\sim 1-5 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  при  $1700 \text{ К}$ . Такие значения удельного электросопротивления контакта неприемлемо высоки для условий работы электродов МГДГ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Залкинд В. И., Казакевич О. Я., Кириллов В. В. и др. // Тр. VIII Междунар. конф. по МГД-преобразованию энергии. Т. 4. М.: Наука, 1983. С. 16.
2. Schneider J. S., Negas T., Frederiske H. R. P. // Rev. Int. Hautes Temp. Refract. 1979. V. 16. N 2. P. 169.
3. Vu Tien Loc, Odier P. // Silic. Industr. 1984. T. 49. N 10. P. 199.
4. Ohno Y., Nagata S., Sato H. // Solid State Ionics. 1981. N 3/4. P. 439.
5. Barbi G. B., Mary C. M. // Solid State Ionics. 1983. N 9/10. P. 979.
6. Хольм Р. Электрические контакты. М.: ИЛ, 1961. 464 с.
7. Weber W. J., Griffin C. W., Bates G. L. // J. Amer. Ceram. Soc. 1987. V. 70. N 4. P. 265.
8. Ругман Д. С., Торопов Ю. С., Плинер С. Ю. и др. Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония. М.: Металлургия, 1985. 136 с.
9. Kleitz M., Levy M., Fouletier T., Fabry P. // Adv. in Ceramics. 1981. V. 3. P. 337; Kleitz M., Bernard H., Fernandez E., Schouler F. Ibid. P. 310.

Институт высоких температур  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
13.01.88