



Investigation of Electrical Characteristics of Composite Materials Based on Copper Matrix and Carbon Nanotubes

Vadim KOVTUN¹, Mitko MIHOVSKI², Vladimir PASOVETS³,
Yury PLESKACHEVSKY⁴, Yordan MIRCHEV²

¹ Gomel Branch University of Civil Protection of the Ministry for Emergency Situations
of the Republic of Belarus; Gomel, Belarus

Phone: +375 232 461313, Fax: +375 232 460000; e-mail: vadimkov@ya.ru

² Institute of Mechanics of the Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, Bulgaria; e-mail: office@imbm.bas.bg

³ University of Civil Protection of the Ministry for Emergency Situations
of the Republic of Belarus; Minsk, Belarus; e-mail: pasovets_v@mail.ru

⁴ National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; e-mail: pleskachevsky@bntu.by

Abstract

In this paper, the conductive properties of composite materials based on the powder systems "copper-carbon nanotubes" have been investigated. These materials were obtained by the method of electrocontact sintering. Dependences of the change in the electrical resistivity and the specific electric conductivity of the composites on the quantitative content of the nanostructured filler in them were determined and shown. An increase in the concentration of carbon nanotubes in these composites from 0 to 0.1 wt. % significantly impairs the electrical conductivity of the materials compared to the sintered copper matrix. Composite materials based on powder systems "copper-carbon nanotubes" have anisotropic electrical conductivity.

Keywords: carbon nanotubes, composite material, copper powder, specific electric resistance, electric conductivity, powder metallurgy, electrocontact sintering.

Исследование электрических характеристик композиционных материалов на основе медной матрицы и углеродных нанотрубок

Вадим КОВТУН, Митко МИХОВСКИ, Владимир ПАСОВЕЦ,
Юрий ПЛЕСКАЧЕВСКИЙ, Йордан МИРЧЕВ

1. Введение

Разработка и использование композиционных материалов, содержащих в своем составе наноразмерный наполнитель, ведет к значительным положительным изменениям во многих направлениях человеческой деятельности. Наибольшее распространение в материаловедении в качестве наноразмерных наполнителей композитов различного назначения получили наноструктуры углерода. Так, например, с момента открытия в 1991 году углеродные нанотрубки (УНТ) стали объектом многочисленных экспериментальных и теоретических исследований. Значительный интерес со стороны исследователей объясняется достаточно высокими механическими, химическими и электрическими характеристиками данных наноструктур углерода.

На сегодняшний день опубликовано большое число работ посвященных исследованию зависимостей электрических свойств углеродных нанотрубок от их структуры и размеров. Так УНТ в зависимости от структуры и строения могут проявлять электрические свойства металла или полупроводника.

Также необходимо отметить, что при получении УНТ в результате синтеза обычно получается смесь трубок, две трети которых имеют полупроводящие свойства, и одна треть — металлические [1]. В литературе также отмечается, что изгибные деформации УНТ приводит к уменьшению ее проводимости.

На нынешнем этапе развития производства существующий ассортимент электротехнических материалов практически удовлетворяет потребность всех нуждающихся отраслей промышленности. Однако в ближайшей перспективе предстоит решение новых задач по повышению нагрузочно-скоростных характеристик и снижению массогабаритных показателей изделий электротехнического назначения. Решение данных задач возможно только путем разработки новых композиционных материалов и технологий их получения.

Как известно, медь и алюминий являются двумя доминирующими проводниковыми материалами на протяжении последних столетий. При производстве высоконагруженных и ответственных изделий иногда используется серебро, поскольку его электропроводность примерно на 5 % выше, чем у меди. Однако серебро является достаточно дорогим материалом. Для сравнения медь, алюминий и серебро имеют следующие значения электропроводности и температурного коэффициента удельного электрического сопротивления. При комнатной температуре удельная электропроводность меди составляет 59,88 МСм/м, а температурный коэффициент удельного электрического сопротивления — $3,886 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Для серебра значения удельной электропроводности и температурного коэффициента удельного электрического сопротивления соответственно равны 63 МСм/м и $3,8 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, а для алюминия — 37,5 МСм/м и $3,9 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Интересно также отметить, что удельная электропроводность конструкционной стали находится в пределах 1,5 – 7,6 МСм/м [2].

Одним из перспективных направлений материаловедения является разработка композиционных материалов, содержащих в своем составе наноразмерные компоненты, например, углеродные нанотрубки (УНТ), обладающие высокими электрическими, физико-механическими и триботехническими характеристиками. УНТ проявляют стабильность на воздухе, при механических, электрических и тепловых нагрузках. Их вводят в составы высокоэффективных multifunctional композитов в качестве упрочняющей и антифрикционной добавки [3].

Постоянное совершенствование методов получения УНТ, таких как химическое осаждение из паровой фазы, дуговой разряд, лазерная абляция и т.д., позволило наладить массовое производство УНТ и значительно снизить их стоимость [4]. Результаты теоретических и экспериментальных исследований показали, что образцы очищенных УНТ по величине допустимой электрической токовой нагрузки в 1000 раз превосходит медные провода [5]. Однако высокая электропроводность характерна только для очищенных однослойных УНТ и в конечном счете, представляет собой наномасштабное явление. Тем не менее, УНТ можно использовать в качестве добавки для улучшения электрических, физико-механических и триботехнических свойств композитов. При этом матрицы, используемые при производстве композитов, наполненных УНТ, могут представлять собой полимер, металл или оксид металла [6]. Большинство композитов с УНТ основаны на использовании полимерных матриц из-за простоты их получения.

На сегодняшний день синтезирован ряд композитов на основе оксидов металлов и УНТ, а также чистых металлов и УНТ с улучшенными показателями электропроводности. В работе [7] представлены результаты проведенных исследований композитов на основе порошковых смесей металлов, оксидов металлов и УНТ, полученные методом горячего прессования. При этом содержание УНТ в материалах варьировалось в пределах от 2,2 мас.% до 6,1 мас.%. Было обнаружено, что данные материалы обладают анизотропией, а электрические проводящие свойства данных

композитов повышаются по сравнению с композитами, не содержащими УНТ, что обусловлено, по-видимому, созданием электропроводящими многостенными УНТ взаимосвязанной перколяционной сети проводящих путей через матрицу.

Однако в литературе представлено только ограниченное количество исследований металломатричных композитов, содержащих в своем составе наноразмерный наполнитель, что обусловлено в основном сложными условиями изготовления данных материалов и возможностью разрушения УНТ. Технологии, используемые при изготовлении металломатричных композитов с УНТ, используют методы порошковой металлургии [8, 9], литья [10] и плазменного напыления [11]. При этом в процессе литья и плазменного напыления УНТ подвергаются высокой температуре. Таким образом, химическая стабильность УНТ в металломатричных композитах является одной из наиболее сложных проблем, возникающих при их получении.

Исследования, проведенные на композитах с медной матрицей и добавками УНТ и других наноструктур углерода, указывают на высокие электрические, триботехнические и тепловые свойства данных материалов, что обеспечивает возможность их использования в качестве электрических контактов, в том числе скользящих [12]. При этом композиты на основе порошковых систем «медь – УНТ» сочетают положительные характеристики обоих компонентов, то есть хорошие тепловые и электрические проводимости меди, низкий коэффициент теплового расширения и высокие смазывающие свойства углерода.

Современные технологии порошковой металлургии, позволяют получать материалы на основе систем «медь – УНТ» с минимальными трудозатратами. Однако медь и УНТ имеют плохое химическое сродство, что отрицательно сказывается на структуре и свойствах конечного материала. Кроме того, важными проблемами, возникающими при получении медноматричных композиционных материалов с УНТ являются получение однородного распределения УНТ в матрице и достижение высокой межфазной связи между УНТ и матрицей [13]. Проблема получения однородного распределения УНТ в медной матрице рассматривалась в работе [14].

На основании проведенного анализа литературных источников можно сделать вывод о том, что введение УНТ в состав композиционных материалов позволяет значительно улучшить их физико-механические свойства, показатели долговечности и технико-экономические характеристики. В этой связи исследование электропроводности композитов, наполненных УНТ, представляет значительный интерес и является актуальной задачей.

Таким образом, предметом исследования являлись композиционные материалы на основе порошковых систем «медь – УНТ». Цель исследования состояла в получении зависимостей изменения удельного электрического сопротивления и удельной электропроводности композитов от количественного содержания в них УНТ.

2. Материалы и методы исследования

В работе использовались многослойные углеродные нанотрубки со средним диаметром 10 нм и средней длиной 850 нм, предоставленные ООО НПК «Современные технологии синтеза» (г. Санкт-Петербург, РФ). Необходимо отметить, что УНТ, используемые в этой работе, не подвергались предварительной обработке кислотой. Медный порошок ПМС-1 ГОСТ 4960-2009, произведенный АО «Уралэлектромедь» (г. Верхняя Пышма, РФ), использовался без дополнительной очистки.

В данной работе распределение УНТ на поверхности и внутри дендритных частиц медного порошка осуществлялось в процессе механоактивации в течение 60 мин. в специальном смесителе-активаторе [15]. Данная технология предварительной

твердотельной обработки позволяет распределить и механически закрепить наноструктуры углерода на микроразмерных частицах меди. Также во время механоактивации протекают процессы измельчения в результате многократной деформации и разрушения частиц металлического порошка. В качестве рабочих органов смесителя-активатора использовались шарики из нержавеющей стали. Отношение веса шариков к весу порошка составляло 10:1. При этом, как правило, чем выше данный показатель, тем выше энергия воздействия на порошковую смесь. Однако с ростом величины энергии воздействия происходит увеличение температуры порошковой смеси, что может привести к образованию новых нежелательных фаз. Кроме того, увеличение энергии удара может привести к разрушению внешних стенок многостенных углеродных нанотрубок, что в последствии негативно скажется на свойствах получаемых композитов.

Композиционные порошковые материалы получали методом электроконтактного спекания с использованием опытно-промышленной установки УНП 684, изготовленной на базе машины шовной сварки МШ 3207. Образцы формировались путем предварительного прессования при давлении 500 МПа в специальной пресс-форме. Спекание производилось путем пропускания электрического тока силой 18 кА в течении 2 секунд [20].

Для каждого содержания УНТ в медной матрице было изготовлено по 3 образца композиционных материалов, в виде параллелепипеда со сторонами основания 10×10 мм и высотой 20 мм.

Сопротивление образцов измерялось цифровым микроомметром DLRO10X фирмы Megger (Великобритания), после чего рассчитывались удельное сопротивление материала ρ и удельная электропроводность g по известным формулам:

$$\rho = R \frac{s}{l} \quad (1)$$

где R – измеренное сопротивление образца, Ом;
 s – площадь поперечного сечения образца, м²;
 l – длина образца, м.

$$g = \frac{1}{\rho} \quad (2)$$

Как известно электропроводность металлов сильно зависит от их температуры. При этом с повышением температуры электропроводность металлов уменьшается, а электрическое сопротивление повышается. Поэтому сравнивать результаты измерений электрических свойств материалов необходимо при одинаковой температуре. В нашем случае измерение электрического сопротивления образцов проводилось при температуре 20 °С.

Также необходимо отметить, что электропроводность материалов, как правило, увеличивается при приложении к ним внешнего гидростатического давления. В данной работе электрическое сопротивление определяли при атмосферном давлении.

3. Результаты и их обсуждение

Анализ результатов проведенных исследований показал, что значения удельного сопротивления и электропроводности композиционных материалов на основе порошковых систем «медь – УНТ», получаемых методом электроконтактного спекания, замеренные в направлении оси прессования и в направлении, перпендикулярном оси

прессования, отличаются, что свидетельствует о наличии анизотропии электрических свойств.

Анализ результатов, проведенных экспериментов по исследованию электрических свойств порошковых композиционных материалов на основе систем «медь – УНТ», позволил установить следующее. Анизотропия электрических свойств увеличивается с повышением концентрации УНТ в металлической матрице. С ростом концентрации УНТ в композиционном материале ухудшаются электрические свойства медной матрицы.

В соответствии с литературными данными удельное электрическое сопротивление чистой литой меди, измеренное при температуре 20 °С составляет $1,67 \cdot 10^{-8}$ Ом·м. Однако удельное сопротивление образца материала на основе спеченного порошка ПМС-1 составляет $1,92 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, что на 15 % больше, чем измеренное на образце чистой литой меди. Данное различие электрических свойств можно объяснить с точки зрения неоднородности структуры порошковых композитов и наличием порового пространства. Так пористость снижает электропроводность материала, а оксидные пленки создают дополнительное сопротивление. Также необходимо обратить внимание на работу [16], в которой были получены близкие значения удельного электрического сопротивления для спеченного материала на основе медного порошка ПМС-1.

Зависимости удельного электросопротивления и удельной электропроводности композиционных материалов на основе порошковых систем «медь – УНТ» от содержания УНТ представлены на рисунках 1 и 2.

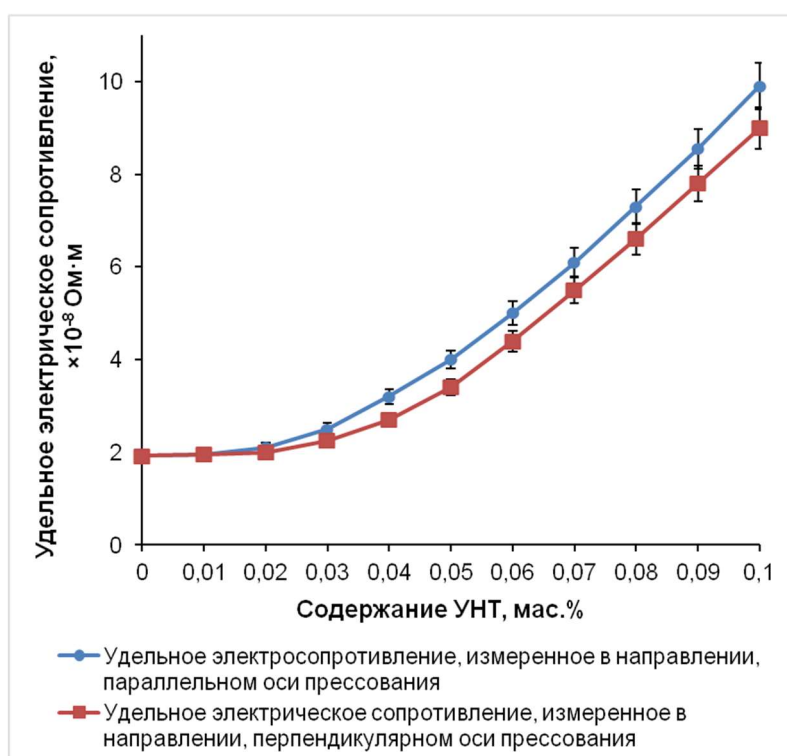


Рисунок 1. Удельное электрическое сопротивление композиционного материала на основе порошковой системы «медь – УНТ»

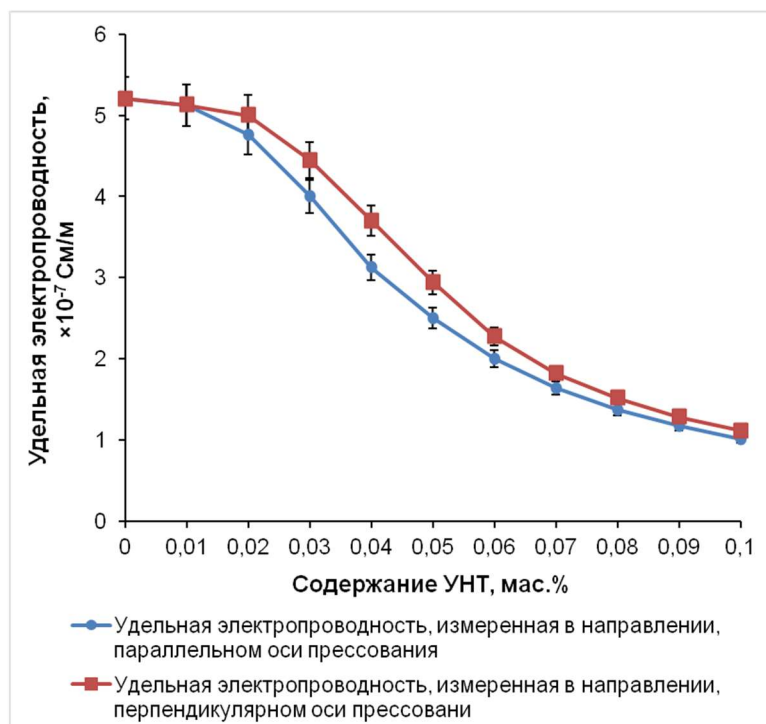


Рисунок 2. Удельная электропроводность композиционного материала на основе порошковой системы «медь – УНТ»

Из рисунков видно, что электросопротивление и электропроводность в направлении усилия прессования и в направлении перпендикулярном усилию прессования отличаются. При этом с повышением концентрации УНТ в композитах с 0,01 до 0,1 мас. % значения удельного электрического сопротивления композиционных материалов увеличивались: в направлении, параллельном усилию прессования, от $1,95 \cdot 10^{-8}$ Ом·м до $9,9 \cdot 10^{-8}$ Ом·м; в направлении, перпендикулярном усилию прессования, от $1,95 \cdot 10^{-8}$ Ом·м до $9 \cdot 10^{-8}$ Ом·м. Электропроводность данных материалов, определенная в направлении усилия прессования, находилась в пределах от $5,13 \cdot 10^{-7}$ См/м до $1,01 \cdot 10^{-7}$ См/м, а в направлении, перпендикулярном усилию прессования, – $5,13 \cdot 10^{-7}$ См/м до $1,11 \cdot 10^{-7}$ См/м. При этом необходимо отметить, что анизотропия электрических свойств порошковых композитов начинает проявляться при содержании УНТ 0,03 – 0,04 мас. %.

Анизотропию электрических свойств композиционных материалов на основе порошковых систем «медь – УНТ» можно объяснить тем, что процесс электроконтактного спекания, заключающийся в одновременном воздействии на предварительно подготовленную порошковую систему электрическим током и давлением, позволяет упорядочить расположение УНТ. Как показывает анализ проведенных экспериментов, процесс электроконтактного спекания приводит к преимущественной ориентации УНТ в плоскости, перпендикулярной оси сжатия. Ухудшение электрических свойств композитов можно объяснить с точки зрения невысоких электрических свойств УНТ по сравнению с медной матрицей. Так удельное электрическое сопротивление УНТ составляет $860 \cdot 10^{-6}$ Ом·м, что на два порядка выше, чем у меди [17].

Таким образом, удельное сопротивление композитов с добавлением 0,1 мас. % УНТ в 4 – 5 раз превышает удельное сопротивление спеченного образца, не содержащего УНТ. Данное ухудшение электрических свойств обусловлено значительно более высоким удельным электрическим сопротивлением УНТ по сравнению с медью и большим отношением поверхности УНТ к ее объему, что ведет к формированию более

крупной поверхности раздела «матрица – наполнитель». Данная поверхность раздела создает рассеяние при переносе электронов в процессе протекания электрического тока, что также приводит к увеличению удельного электрического сопротивления материала.

Также можно отметить, что оптимальное содержание УНТ в композитах на основе порошковых систем «медь – УНТ» с точки зрения улучшения физико-механических свойств составляет 0,07 мас. % [5, 7, 8]. При таком содержании наноструктурного наполнителя значения удельного электрического сопротивления данных композиционных материалов сопоставимы с удельным электрическим сопротивлением вольфрама, цинка, молибдена. При этом удельная электропроводность данных материалов, измеренная в направлении, перпендикулярном приложению усилия прессования, на 10 – 11 % выше, чем значения электропроводности, измеренные в направлении, параллельном усилию прессования.

4. Заключение

Результаты проведенных исследований показали наличие анизотропии электрических свойств композиционных материалов на основе порошковых систем «медь – УНТ». Установлено, что увеличение концентрации УНТ в данных композитах с 0 до 0,1 мас. % значительно ухудшает удельную электропроводность материалов по сравнению со спеченной медной матрицей. Сделана попытка объяснить наличие анизотропии у данных материалов с точки зрения упорядоченного расположения УНТ, возникающего под действием электрического тока и прикладываемой нагрузки в процессе технологического воздействия на порошковую систему при электроконтактном спекании.

Благодарности

Работа представлена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта Т18-008 (2018-2020 гг.).

Литература

1. Пул, Ч., Ф. Оуэнс. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2005, 336 с.
2. Таблицы физических величин. Справочник. Под ред. акад. И. К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976, 1008 с.
3. Harris, P. Carbon Nanotube Science. Synthesis, Properties and Application. Cambridge: University Press, 2009, 314 p.
4. Mubarak N.M. et al. An overview on methods for the production of carbon nanotubes. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 20, Is. 4, 2014, pp.1186-1197.
5. Pyrhönen J. et al. Replacing copper with new carbon nanomaterials in electrical machine windings. International Review of Electrical Engineering, Vol. 10, No. 1, 2015, pp.12-21.
6. Пасовец В.Н. и др. Порошковые нанокompозиты триботехнического назначения. Минск: КИИ, 2016, 295 с.
7. Peigney A. et al. Aligned carbon nanotubes in ceramic-matrix composites prepared by high-temperature extrusion. Chem. Phys. Lett., Vol. 352, 2002, pp.20-25.
8. Kovtun, V., V. Pasovets, T. Pieczonka. Investigation of structure and physico-mechanical properties of composite materials based on copper-carbon nanoparticles powder systems. Archives of metallurgy and materials, Vol. 60, Is. 1, 2015, pp.51-55.
9. Ковтун В.А., В.Н. Пасовец, Ю.М. Плескачевский. Получение, свойства и безопасность композитов на основе порошковых металлов и наноструктур углерода. Гомель: БелГУТ, 2011, 200 с.

10. Mansoor, M., M. Shahid. Carbon nanotube-reinforced aluminium composite produced by induction melting. *Journal of Applied Research and Technology*, Vol. 14, Is. 4, 2016, pp.215-224.
11. Laha T. et al. Synthesis and characterization of plasma spray formed carbon nanotube reinforced aluminium composite. *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 381, 2004, pp.249-258.
12. Ковтун, В.А., В.Н. Пасовец, Ю.М. Плескачевский. Металлоуглеродные композиционные порошковые материалы для ответственных узлов машин и механизмов. Гомель: БелГУТ, 2013, 283 с.
13. Silvestre, N. State-of-the-art review on carbon nanotube reinforced metal matrix composites. *International Journal of Composite Materials*, Vol. 3, No. 6, 2013, pp.28-44.
14. Пасовец, В.Н., В.А. Ковтун. Влияние механоактивации исходных порошковых компонентов на структурообразование и свойства композиционных материалов на основе систем медь – наноструктуры углерода. *Материалы, технологии, инструменты*, том 13, № 3, 2008, с. 87–93.
15. Активирующее устройство композиционных порошковых смесей: пат. 11036 Респ. Беларусь, МПК В 02С 17/16. В.А. Ковтун, В.Н.Пасовец; заявитель ГИИ МЧС РБ. – № и 20150391; заявл. 18.11.15; опубл. 30.04.16. Афіцыйны бюл., Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці, №2, 2016, с. 141.
16. Стоянов, А.А. Исследование электропроводности пористых материалов. *Весник Донбаської державної машинобудівної академії*, том 29, № 4, 2012, с. 164-169.
17. Базалий П.А. и др. Электрофизические характеристики модифицированных углеродных нанотрубок. *Наноиндустрия*, том 39, № 1, 2013, с.48-52.