

Парофазные конденсаты в системах Cu—W(Mo, Cr). Структура, свойства

Н. И. Гречанюк, Р. В. Минакова, Е. В. Хоменко, Г. Е. Копылова,
М. Е. Головкова, В. В. Бухановский^{*}, Н. П. Рудницкий^{*},
Т. Л. Ярош^{**}

^{*}Институт проблем прочности им. Г. С. Писаренко НАН Украины, Киев
^{**}Национальный технический университет Украины „Киевский
политехнический институт”

Проведены сравнительные исследования структурообразования композиционных материалов (КМ) на основе меди и металлов VIa группы при изготовлении этих КМ методом электронно-лучевого испарения-конденсации. Установлен характер фазообразования в системах медь—хром, медь—молибден, медь—вольфрам в неравновесных условиях высокоскоростного процесса испарения-конденсации. Изучены дефекты структуры, обусловленные технологией получения толстых конденсатов, и особенности их влияния на механические свойства исследуемых композитов.

Введение

Электронный луч имеет наибольший коэффициент поглощения энергии, значительный диапазон мощности и концентрации энергии [1], благодаря чему используется как эффективный технологический инструмент при изготовлении тонких (до 5 мкм) пленок для радиотехники, микроэлектроники, вычислительной техники, а также толстых пленок (более 5 мкм), используемых в качестве защитных и износостойких покрытий. Перспективность применения конденсатов больших толщин заставляет решать технологические задачи (например, задачу повышения скоростей испарения и конденсации) и материаловедческие задачи (структурной инженерии), задаваемые требованиями к функциональным свойствам изделий, для которых конденсированные материалы целесообразны. Разработаны и применяются в качестве низковольтных средне- и слабонагруженных электрических контактов конденсированные КМ (толщиной до 5 мм) на основе меди и молибдена. В то же время известны КМ на основе меди и хрома, меди и вольфрама, свойства которых могут быть реализованы при изготовлении их методом электронно-лучевого испарения-конденсации.

В настоящей работе представлены результаты сравнительных исследований особенностей структурообразования и некоторых свойств парофазных конденсатов в системах Cu—Cr, Cu—Mo, Cu—W.

Эксперимент и его обсуждение

Для обеспечения высокой технологической эффективности процесса испарения-конденсации использовали установку УЭ-189 [2] с электронно-лучевыми нагревателями ПЭ-104 мощностью 100 кВ для испарения

© Н. И. Гречанюк, Р. В. Минакова, Е. В. Хоменко, Г. Е. Копылова,
М. Е. Головкова, В. В. Бухановский, Н. П. Рудницкий, Т. Л. Ярош, 2009

исходного материала и ПЭ-112 мощностью 40 кВт для нагрева подложки для конденсируемого материала до необходимой температуры. Испарение проводили из двух водоохлаждаемых тиглей диаметрами 100 и 70 мм, предназначенных для испарения расплава на основе меди и тугоплавких металлов, которые подавались в зону испарения с помощью специальных механизмов. Для обеспечения стабильности работы электронно-лучевых нагревателей и процессов испарения-конденсации осуществляли отдельную вакуумную откачку камеры пушек, технологической камеры, а также режим динамического вакуума [2].

В качестве исходных материалов для получения конденсатов применяли: пруток меди (марок МО или МЗ, ГОСТ 859-78), легирующие элементы (цирконий, ТУ 5-20-069-85; иттрий ИТМ1, ИТМ2, ТУ 48-4-208-72), чистые молибден и вольфрам, а также хром (ЭРХ-1/160) после вакуумного электронно-лучевого переплава, кальций фтористый (марки Ч, ГОСТ 7167-77).

Проведению технологического процесса изготовления конденсатов предшествовали: подготовка слитка меди и введение в засверленные в нем отверстия навески смеси легирующих элементов; подготовка подложки диаметром до 1000 мм для осаждения металлов фрезерованием и шлифованием до шероховатости не ниже $R_a = 0,63$ (ГОСТ 2769-73); подготовка слитка тугоплавкого металла и размещение на его поверхности навески фтористого кальция, расходуемой при нагреве слитка для создания разделительного слоя на подложке; вакуумирование установки; включение электронно-лучевых нагревателей при достижении вакуума не ниже $1 \cdot 10^{-2}$ Па для осаждения на вращающейся подложке при температуре 873 ± 50 К разделительного слоя; формирование легированной ванны расплава на торце слитка меди; разогрев слитка тугоплавкого металла.

Выход на технологический режим процесса испарения-конденсации считался завершенным при достижении токов испарения меди 2,6—3,4 А, тугоплавких металлов Cr, Mo, W — 2,6—2,8; 1,2—1,6; 3,8—4,0 А соответственно при ускоряющем напряжении 20 кВ. Изменение мощности луча при испарении тугоплавкого металла позволяет воздействовать на его концентрацию [2].

При отработке электронно-лучевой технологии получения КМ на основе меди для электрических контактов и электродов одним из главных вопросов, требующих решения, является вопрос о повышении интенсивности процесса испарения меди.

Скорость испарения металла чаще всего повышают, увеличивая размеры испарителя и мощность электронного луча [3]. Однако при мощности более 50 кВт и удельной скорости испарения меди из водоохлаждаемого тигля более $4 \cdot 10^{-3}$ г/см²·с стабильность процесса испарения нарушается: происходит разбрызгивание расплавленного металла из тигля.

Для предотвращения разбрызгивания и повышения скорости испарения меди в настоящей работе предусмотрено легирование медной ванны цирконием и иттрием. Выбор этих элементов в качестве легирующих обусловлен, прежде всего, известными данными о повышении удельной скорости испарения меди при наличии их в расплаве [2—4].

Кроме того, нами проведены исследования [2], которые позволили заключить, что фазовые равновесия в системе Cu—Zr—Y, усложненные наличием примесей в технически чистых исходных материалах, следует

рассматривать в ряду основных факторов, контролирующих скорость испарения-конденсации. Правомерность этого заключения подтверждают и данные работы [5], которые свидетельствуют о том, что расплав следует рассматривать как кристалл, состоящий из кластеров размером 0,3—0,5 нм. Поэтому можно предположить существование наследственной связи структур сплава на основе меди в жидком и в твердом состояниях и влияния упорядочения на скорость испарения.

Соотношение давления паров металлов при различных температурах [6], состав и структура расплава ванн определили особенности массопереноса и химический состав конденсата. Варьирование параметров испарения меди и хрома, меди и молибдена, меди и вольфрама позволило получить конденсированные материалы в этих системах с содержанием тугоплавкого металла от 0 до 100%. Содержание Zr и Y в конденсате не превышало 0,08% (мас.) каждого.

Для исследования конденсированных КМ в настоящей работе использовали различные методы физико-химического анализа материалов. Основой проведенных исследований явился структурологический подход. Объектами исследования служили: образцы из плит конденсированных материалов на основе Cu (W, Mo, Cr), вырезанные в направлении увеличения содержания тугоплавкой составляющей; сечения образцов этих конденсатов, параллельные и перпендикулярные паровому потоку (до и после травления); разрывные образцы и изломы после испытаний. Размеры образцов конденсированных КМ позволяли последовательно провести: анализ макроструктуры поверхности, измерение толщины конденсата, его плотности, электросопротивления, микротвердости, механических свойств при испытании на растяжение. Для проведения структурных исследований использовали различные виды травления: ионами аргона, химическое травление с помощью интегральных и избирательных травителей.

Структуру образцов конденсатов (и упоминавшихся ранее образцов ванн-испарителей) исследовали с помощью оптических микроскопов МБС, Neophot-2, электронного сканирующего микроскопа и микрозонда Superprobe-733. Микродюрметрический анализ выполняли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузках 50 и 100 г. Испытания на одноосное растяжение проводили на машине НИКИИМП со скоростью нагружения 1 мм/с. Испытывали образцы с плоскими головками для захвата в соответствии с ГОСТ 22706-77. Для химического анализа поверхности после разрушения в колонне микроскопа использовали Оже-электронный спектрограф Jamp-10S.

В настоящей работе методы исследования уточнялись и их результаты приведены для каждого из КМ, исходя из особенностей технологических приемов, химического состава, структуры конденсата на фронте кристаллизации и в объеме, его свойств.

Cu—Cr конденсированный КМ

Использование метода электронно-лучевого испарения-конденсации для получения контактных материалов вакуумных дугогасительных камер обусловлено его возможностями даже в случае испарения активных металлов, таких как хром, получать конденсаты с содержанием

газообразных примесей не более чем в исходном материале. Еще одной особенностью этого метода является возможность создания комбинированных контактов с рабочим слоем из дугостойкого конденсата, когезионно связанного с медной основой, которая обеспечивает теплоотвод от рабочего слоя.

Условия получения хромомедного конденсата были реализованы на установке УЭ-189, обеспечивающей испарение составляющих из отдельных источников и осаждение на неподвижную подложку. Равномерному осаждению меди и хрома из отдельных источников способствовало то, что эти компоненты имеют близкие температурные зависимости давления паров [6]. Образцы получали осаждением на стальную или медную подложку с предварительно нанесенным разделительным слоем из фторида кальция или без него. В качестве исходных служили медь марки МО и хром ЭРХ-1/160 после электронно-лучевого переплава. Камеру испарения вакуумировали до достижения остаточного давления $(1,3—4,0) \cdot 10^{-3}$ Па. На подложку независимо от ее состава осаждали слой из медной ванны, а затем осуществляли одновременное испарение из обеих ванн при токе луча 2,6—2,8 А и ускоряющем напряжении 20 кВ. Скорость конденсации составляла 8—10 мкм/мин.

Полученный конденсат представлял собой плиту толщиной до 3 мм с градиентом химического состава вдоль ее длины (рис. 1). Макро- и микроанализы поверхности конденсата, обращенной к ванне, не позволили обнаружить на ней признаков влияния шероховатости подложки. Отличительной особенностью поверхности образцов была бугристость, образованная анизотропными частицами разной дисперсности, в сочетании с россыпью сферических частиц со сглаженной поверхностью, кристаллизационными трещинами и другими дефектами (рис. 2). Локальный рентгеноспектральный анализ поверхности конденсата позволил установить наличие примесей: N, O, C, F, S, Cl.

Дальнейшие исследования структуры, химического состава и свойств конденсата проводили на образцах, вырезанных из центральной части плиты в направлении увеличения содержания хрома с шагом 12 мм. Структурным исследованиям подвергали сечения конденсата, параллельные и перпендикулярные паровому потоку. Для этих же сечений проводили измерение твердости и микротвердости конденсата (по Виккерсу и с помощью микротвердомера ПМТ-3). Содержание хрома и

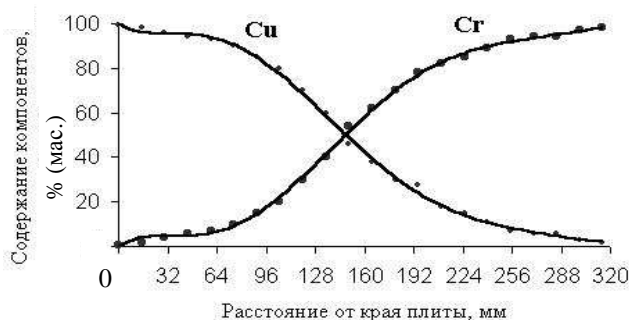


Рис. 1. Изменение химического состава Cu—Cr конденсата вдоль длины плиты.

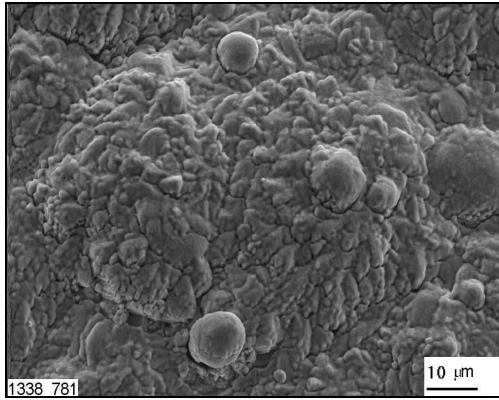


Рис. 2. Структура поверхности Cu—Cr конденсата.

меди (среднее по каждому образцу) определяли растворным (объемным титрометрическим) методом.

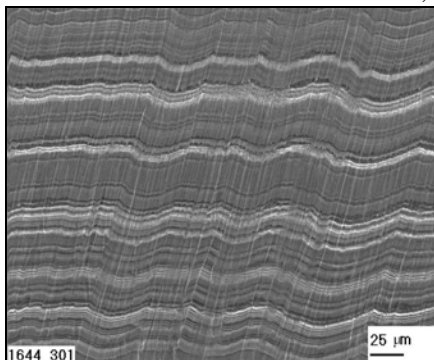
Для металлографического анализа структуры конденсата использовали различные способы травления. Ионное травление сечений образцов,

параллельных паровому потоку, в тлеющем разряде позволило установить, что конденсату Cu—Cr присуща иерархия слоистой структуры: наблюдаются слои макро-, микро- и субмикроуровней. Два последних уровня нередко объединялись из-за анизотропии нормального роста кристаллов, способствующей формированию столбчатости, которая сохранялась в пределах нескольких слоев (рис. 3, а, б). Металлографический анализ микроструктуры конденсата после химического травления для выявления границ составляющей на основе хрома (40%-ный раствор соляной кислоты) также выявил эти особенности столбчатости в слоистом конденсате.

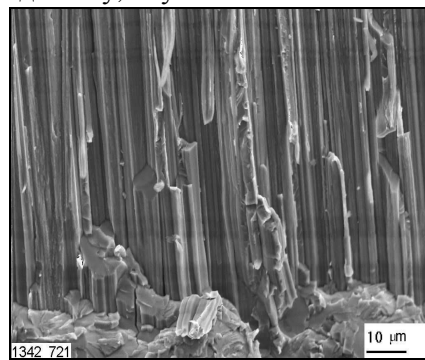
Измерение твердости по Виккерсу конденсата Cu—Cr в зависимости от содержания хрома (в пределах 0—70% (мас.)) показало ее линейный характер.

Дальнейшее увеличение содержания хрома способствовало росту дисперсии измеряемой величины твердости. Измерение микротвердости в сочетании с расчетами химического состава (согласно полученному соотношению) и данными металлографического анализа подтвердило наличие градиентности и иерархии слоистой структуры. При этом очевидным является тот факт, что слои с повышенным содержанием хрома и микротвердостью обладают столбчатой структурой. Последняя преобладает в слоях конденсата с содержанием хрома более 10% (мас.).

В сечениях конденсата с содержанием хрома менее 10% наблюдается структура со сферическими и чечевицеобразными частицами в металлической матрице (рис. 4). Такое различие морфологии структуры при изменении химического состава, по-видимому, обусловлено изменением



а



б

Рис. 3. Особенности столбчатой структуры в сечении шлифа (а), в изломе (б).

особенностей массопереноса. Анизотропный (нормальный) рост столбцов возможен из диффузионного поля [7]. Широкая область существования столбчатой структуры свидетельствует об однородном, соответствующем содержанию и распределению хрома, распределению и содержанию меди, которое сильно отличается от равновесного. Действительно, в 1992 г. Payne A. P., Clemens V. M. в работе [8] опубликовали результаты прецизионных рентгенофазных исследований пленок медно-хромового сплава (полученных совместной конденсацией при магнетронном распылении), которые свидетельствуют о том, что в сильно неравновесных условиях объемно центрированная кубическая решетка хрома способна “растворять” до 71% (мас.) меди.

Появление на подложке сферических и чечевицеобразных частиц является подтверждением переноса и конденсации капельного пара. Только жидкие и жидкотвердые сферические частицы могут деформироваться при встрече с подложкой или под влиянием действия следующих за ними частиц и превращаться в чечевицеобразные.

Кроме сечений, параллельных паровому потоку, в работе исследовались сечения конденсата, перпендикулярные паровому потоку, после ионного травления. С помощью сканирующей электронной микроскопии установлено, что столбцы в поперечном сечении имеют полигональную структуру. Средний размер сечения столбцов не превышает 20 мкм (рис. 5, а). Рентгеноспектральный микроанализ этих сечений позволил сделать заключение, что при охлаждении конденсата в условиях, которые оказываются разными для слоев, в разной степени далеких от равновесных, наблюдаются процессы распада пересыщенных твердых растворов различной интенсивности (рис. 5, б). Зависимость механических свойств КМ Cu—Cr от содержания хрома представлена на рис. 6. Процесс распада имеет волнообразный характер. Он нередко локализован и приводит к формированию “луковичных” структур (рис. 5, б). При их объединении особенно при содержании хрома более 70% (мас.) фронт распада может уплощаться, обогащаться медью, порами, разрушаться.

Рост числа дефектов в микроструктуре конденсата приводит к снижению предела прочности и относительного удлинения конденсата при испытании на растяжение. Изучены структурные особенности разрушения образцов из хромомедного конденсата при испытании на растяжение. Установлено, что преобладающим видом излома при комнатной температуре является отрыв вдоль поверхности, перпендикулярной усилию растяжения. Основным структурным типом разрушения

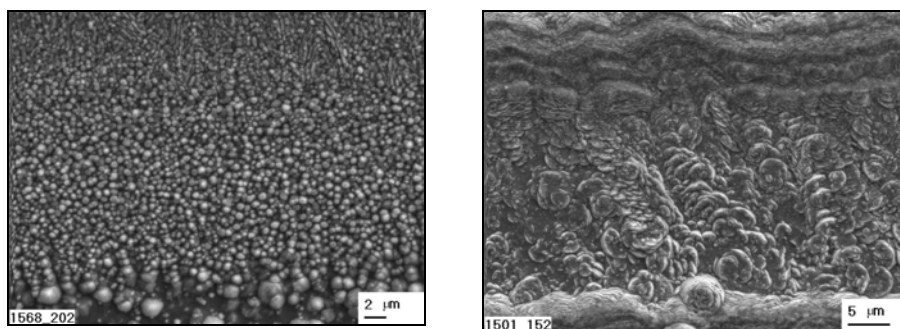
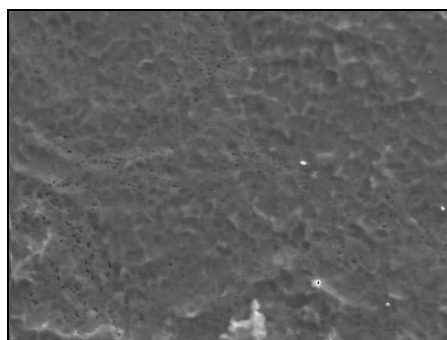
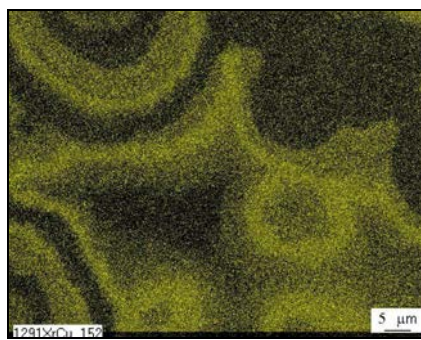


Рис. 4. Частицы сферической и чечевицеобразной форм в полигональной матрице слоев продольного сечения конденсата.



a



б

Рис. 5. Расслоение элементов в Cu—Cr конденсате, наблюдаемое в поперечном сечении столбцов: *a* — во вторичных электронах; *б* — в рентгеновских лучах.

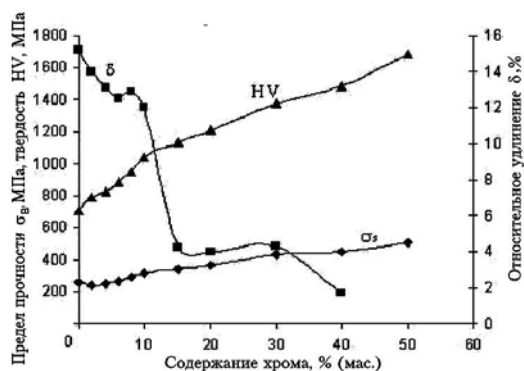


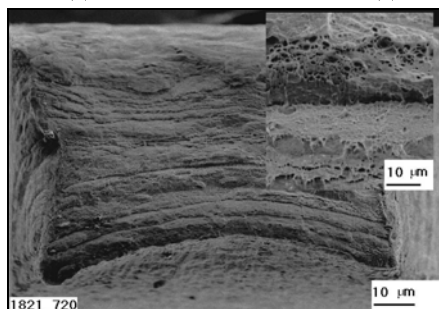
Рис. 6. Влияние содержания хрома в конденсате на механические свойства.

является интеркристаллитное. Его роль усиливается при увеличении содержания хрома и количества источников разрушения, которыми являются надрезы на поверхности образцов, дефекты структуры

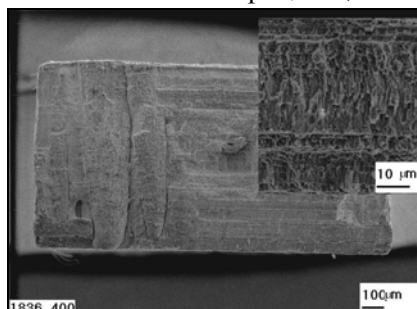
типа “стержней” границы раздела, обогащенные примесями (рис. 7). Таким образом, установлены технологические условия изготовления, получены образцы и изучены особенности структуры и свойств конденсированных КМ на основе меди и хрома.

Сu—Мо конденсированный КМ

Для организации технологического процесса получения конденсированного медь-молибденового композита использовали медь, цирконий, иттрий, порошок фторида кальция марок, выбранных для изготовления медно-хромового композита. Молибден при этом использовали марки МЧВП ТУ 48-19-247-87 с последующим рафинирующим электронно-лучевым переплавом. При изготовлении КМ на основе Cu и Mo использовали ту же последовательность этапов подготовки технологического процесса, что и в



a



б

Рис. 7. Особенности разрушения Cu—Cr конденсата при испытании на растяжение: вязкое (*a*) и хрупкое в присутствии дефекта структуры типа “стержня” (*б*).

случае получения КМ на основе Cu и Cr. Процесс подготовки технологического процесса изготовления медь-молибденового толстого конденсата считали завершенным при достижении токов испарения меди 3,0—3,4 А и молибдена 1,2—1,6 А при ускоряющем напряжении 20 кА. Составляющие композита конденсировались на вращающейся подложке. Изменение тока луча, регулирующего скорость испарения молибдена, от 1,7 до 2,4 А позволило влиять на его концентрацию в конденсате от 6 до 12% (мас.).

Исследованы структура и свойства медь-молибденовых конденсатов, содержащих до 12% молибдена и не более 0,08% (мас.) циркония и иттрия. Способ изготовления образцов Cu—Mo конденсатов был аналогичен описанному ранее для Cu—Cr и предусматривал изучение комплекса свойств, характеризующего изделия электротехнического назначения [2].

Макроструктурный анализ плиты показал, что при вращении подложки конденсат формируется в виде срезанного тороида с клиновидностью на периферии. Поверхность образцов конденсированного материала в соответствии с особенностями подготовки поверхности подложки может иметь произвольную или периодическую полосчатость. На поверхности конденсата могут наблюдаться также капли застывшего металла (чаще молибдена, выброшенного из расплавленной ванны) (рис. 8). Периодическая полосчатость наследуется в сечении, перпендикулярном полосам. В этом и других сечениях отмечается иерархия слоистой структуры: макро- (более 1 мм), микро- (до 100 мкм) и субмикроуровни. Макрослои имеют широкие границы раздела (рис. 9).

Результаты Оже-спектрального анализа поверхностей этих границ после разрушения образца (с надрезом в области границы макрослоев) в колонне микроскопа свидетельствуют о наличии на них углерода в графитовой и карбидной формах, молибдена, серы, хлора, азота, цинка, олова.

Ионное травление макрослоев позволило установить их градиентный характер: микрослои отличаются по составу и морфологии структуры. Для слоев, обогащенных молибденом, характерна анизотропная, столбчатая структура, аналогичная наблюдаемой в конденсате Cu—Cr. Объемная доля столбчатой структуры увеличивается с ростом содержания молибдена в конденсате. Для слоев, обогащенных медью, характерна преимущественно изотропная структура, состоящая из полигональных зерен (рис. 10, а), либо из частиц сферической (рис. 10, б) либо чечевицепоподобной форм, диспергированных в полигональной матрице (рис. 10, в).

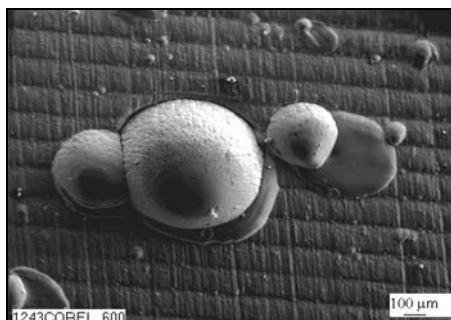


Рис. 8. Технологические дефекты Cu—Mo конденсата.

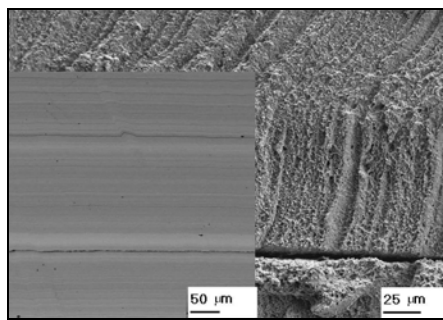


Рис. 9. Границы макрослоев в сечении и в изломе образцов.

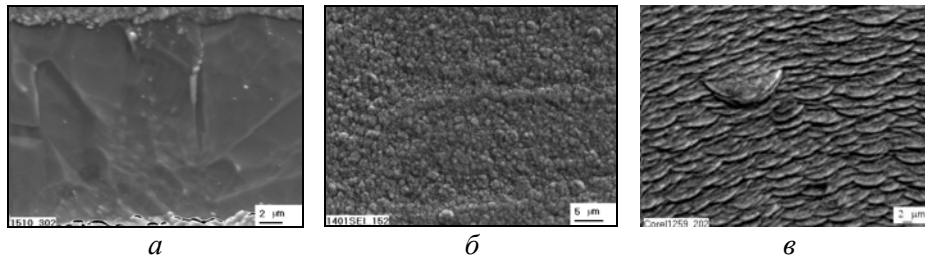


Рис. 10. Слои конденсата с полигональной (а), сферической (б) и чечевице-подобной формой частиц (в).

Разнообразие морфологических форм структуры, по-видимому, как и в случае медно-хромовых конденсатов, соответствует особенностям массопереноса и механизмов структурообразования слоев. Столбчатая структура формируется в результате присоединения атомов из объемного диффузионного поля к двумерным островкам и анизотропного роста столбцов вследствие диффузионной коалесценции островков [9].

Рентгенофазовый анализ конденсата со столбчатой структурой показал наличие в нем двух фаз. Правильная сферическая форма частиц в слоях, обогащенных медью, по-видимому, обусловлена повышением роли капельного пара и агрегатного превращения в направлении пар—жидкая фаза—твердая фаза.

Капельный пар может образоваться из кластеров, как известно, являющихся основной расплава [5]. Чечевицепоподобная форма частиц, как уже упоминалось, может быть результатом столкновения сферических частиц с подложкой или воздействия следующих порций частиц капельного пара. Рентгеноспектральный анализ сферических и чечевицепоподобных частиц выявил наличие в них главным образом двух составляющих на основе меди и молибдена.

Изменения свойств конденсата Cu—Mo—Zr—Y в зависимости от содержания молибдена представлены в табл. 1. Свойства кратковременной прочности и твердости конденсата с содержанием молибдена 8,1—12% (мас.) в интервале температур 290—1070 К приведены на рис. 11. Из этих данных следует, что предел прочности и условный предел текучести материала монотонно снижаются от 645 и 596 МПа при комнатной температуре до 45 и 39 МПа соответственно при 1070 К. Проведен термоактивационный анализ температурной зависимости предела текучести $\sigma_{0,2}$ с целью выяснения механизмов пластической деформации и

Т а б л и ц а 1. Свойства Cu—Mo конденсата в зависимости от содержания молибдена

Содержание молибдена, % (мас.)	Плотность γ , кг/м ³	Электрическое сопротивление ρ , мкОм·м	Микротвердость HV	Механические свойства		
				$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	δ , %
2,5—5	8980—9000	0,021—0,022	1000—1500	210—370	300—430	10,3—7,3
5,1—8,0	9000—9050	0,022—0,024	1500—1650	380—530	440—630	7,25—3,4
8,1—12	9050—9100	0,024—0,028	0,024—0,28	550—750	635—785	3,25—1,8

температурных интервалов, в которых они имеют место. Согласно методике, разработанной в работах [10, 11], энергия активации пластической деформации, рассчитанная по температурной зависимости предела текучести, постепенно растет в первых трех ее интервалах и быстро — в четвертом (табл. 2). Проведенная в настоящей работе аппроксимация экспериментальной температурной зависимости предела текучести по методу наименьших квадратов двумя функциями:

$$a_1 \cdot T + b_1 \quad \text{и} \quad a_1 \cdot T^{1/3} \cdot \exp\left(\frac{b_1}{T}\right),$$

свидетельствует о существовании двух интервалов в изменении предела текучести от температуры: с линейной (в низкотемпературном интервале) и с экспоненциальной (в высокотемпературном) зависимостями данного параметра от температуры, что характерно для металлов с ОЦК решеткой [11]. Резкое увеличение энергии активации деформации в интервале температур 870—1070 К не противоречит литературным данным и свидетельствует о смене механизмов пластической деформации: от управляемого дислокационным скольжением до управляемого переползанием дислокаций [10, 11].

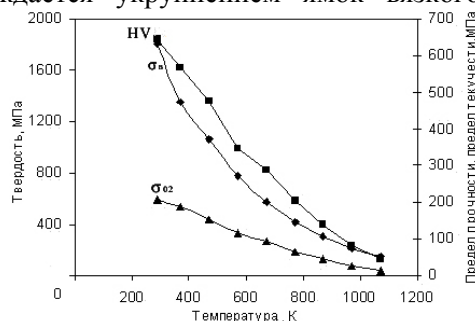
Температурные зависимости характеристик пластичности ψ и δ слоистого композита сложнее. На них наблюдаются экстремумы, обусловленные горячей хрупкостью материала, присущей меди и ее сплавам. Снижение характеристик пластичности происходит в интервале температур 570—870 К (рис. 12).

Изменение механизмов деформации, упоминавшееся ранее, сказывается и на особенностях разрушения. Установлено, что независимо от температуры и других условий испытаний образцы разрушаются срезом. Формирование излома происходит в результате слияния магистральных трещин, появление которых обусловлено надрезами на поверхности образцов и их объемными дефектами (рис. 13). Предполагают, что чем выше скорость образования источников разрушения и меньше скорость распространения трещин, тем больше источников наблюдается в изломе. В конденсированном КМ число источников увеличивается с повышением их прочности и пластичности.

Срезу, как обычно, предшествует пластическая деформация. Даже в изломе образца в температурном интервале горячей хрупкости происходит вязкое интеркристаллитное разрушение по границам столбцов. С повышением температуры, со сменой механизма пластической деформации наблюдается рост пластичности столбчатой структуры, который при разрушении сопровождается укрупнением ямок вязкого разрушения, расщеплением столбцов, деформаций составляющих их волокон (рис. 14).

Проведены стендовые и натурные испытания контактов из Cu—Mo

Рис. 11. Зависимость твердости, пределов прочности и текучести конденсата Cu—8,1—12% (мас.) Mo от



температуры.

Т а б л и ц а 2. Энергия активации пластической деформации конденсированного КМ Cu—8,1—12% (мас.) Мо в температурном интервале 290—1070 К

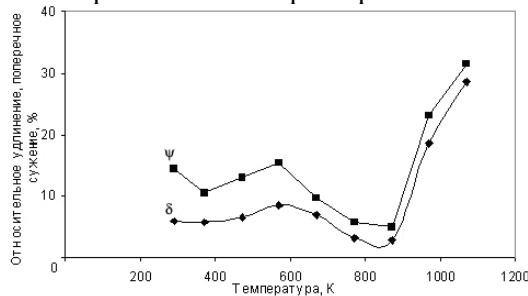
Интервал	T/T_{1Cu} (температура, К)	Энергия активации*, эВ
1	0,21—0,35 (290—470)	0,09
2	0,35—0,5 (470—670)	0,25
3	0,5—0,65 (670—870)	0,60
4	0,65—0,8 (870—1070)	1,53

* Расчет энергии активации по методике работ [10, 11].

в пределах одного макрослоя) зона термического влияния разряда на рабочий слой контакта из конденсированного композита Cu—Mo свидетельствует о том, что этот материал может обеспечить необходимую электроэрозионную стойкость контактов при коммутации тока от 1 до 1000 А.

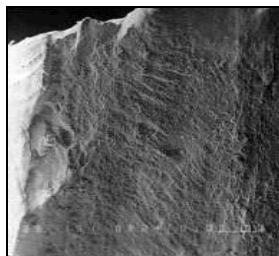
Cu—W конденсированный КМ

Метод электронно-лучевого испарения-конденсации для создания Cu—W КМ был выбран как альтернатива методам порошковой металлургии, так как этот метод позволяет в замкнутом пространстве с полным технологическим циклом получать плотные полуфабрикаты необходимых составов и с регламентируемыми свойствами. Отличительной особенностью технологического процесса изготовления Cu—W конденсатов было использование стационарной подложки из Ст3 с требуемой шероховатостью и размерами 250x220x10 мм, нагретой до 473 ± 30 К,



тока электронных лучей для нагрева вольфрама 3,8—4 А при ускоряющем напряжении 20 кВ. Исследовали образцы, вырезанные по длине плиты с шагом 12 мм и размерами,

Рис. 12. Изменение характеристик пластичности КМ Cu—8,1—12% (мас.) Мо с ростом температуры.



а



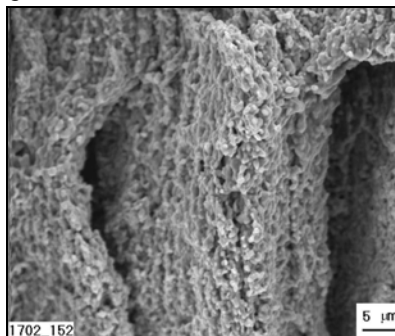
б



в

Рис. 13. Зарождение и развитие трещин от источника на поверхности (а), вдоль границ столбцов (б) и границ макрослоев и стержней (в).

Рис. 14. Пластическая деформация столбцов: удлинение и расщепление волокон по механизму образования и слияния пор.



которые позволяли провести изучение всех нормативных характеристик (химического состава, плотности, электросопротивления, а также механических свойств при растяжении и твердости при комнатной и повышенных до 1173 К температурах). На всех образцах изучали макро- и микроструктуру поверхности, сечений образцов, перпендикулярных поверхности осаждения, изломы разрушенных разрывных образцов.

При исследовании макроструктуры поверхности образцов Cu—W организованная полосчатость, характерная для поверхности Cu—Mo КМ не обнаружена. При этом отмечено и снижение количества сферических частиц, выброшенных из расплавленных ванн, до 0,1 на 1 мм² поверхности образца по сравнению с 1—3 для Cu—Mo. Такие частицы, находясь в объеме конденсата, вызывают искажение фронта конденсации, наследующееся каждым новым слоем, способствуют созданию дефектов структуры типа “стержней” с границами, обогащенными примесями, и снижению механических свойств. Проведено изучение микроструктуры Cu—W конденсатов во всем исследуемом интервале составов до 60% (мас.) W. Эффективным методом исследования структуры материалов, в которых составляющие существенно отличаются атомными номерами, является сканирующая электронная микроскопия с формированием изображения в обратно рассеянных электронах. Этот метод позволяет по фазовому контрасту изучить особенности изменения морфологии структуры фазы на основе вольфрама с увеличением его содержания в конденсате.

Для парофазного композиционного материала в системе Cu—W характерна слоистость с иерархией размеров слоев. Однако при небольшом (1—2% (мас.)) содержании вольфрама слои слабо выражены. С увеличением содержания вольфрама появляется контраст изображения, обусловленный различной природой элементов, и слои становятся выразительнее (рис. 15, а). Дальнейшее увеличение содержания вольфрама в конденсате приводит к появлению неоднородности его распределения, образованию концентрационных “сгустков”. Они по мере дальнейшего увеличения содержания вольфрама приобретают форму дискретных столбцов в виде усеченных конусов со скругленными вершинами (рис. 15, б). Такая форма столбцов сохраняется в конденсате и при содержании вольфрама до 40% (мас.). Их рост в этих условиях ограничен и, по-видимому, тормозится локальным изменением взаимодействия вольфрама и меди в паровом потоке над конусом в присутствии примесей. По данным рентгеноспектрального микроанализа и сканирующей электронной микроскопии, вершины таких столбцов (также и слоистых) оказываются обогащенными вольфрамом и легкими элементами. Содержание вольфрама в

этой области может достигать 55% (мас.). Концентрация меди над этими столбцами растёт, способствуя увеличению фазового контраста.

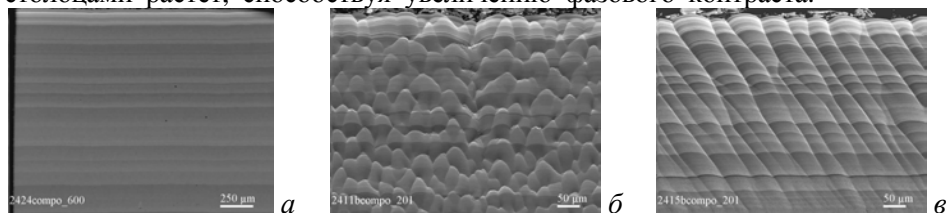
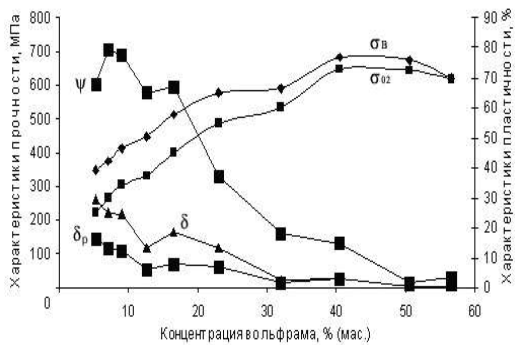


Рис. 15. Изменение структуры Cu—W конденсата в сечении, параллельном паровому потоку, в зависимости от содержания вольфрама.

Анализ нижележащих слоев столбца выявил двухфазную структуру с размером частиц этих фаз менее 1 мкм. При повышении содержания вольфрама в конденсате до 50% (мас.) и более столбцы становятся непрерывными, равными толщине конденсата. Как следствие, поверхность конденсата становится либо локально волнообразной либо бугристой, на что влияет распределение столбцов последнего слоя по размерам и химическому составу (рис. 15, в).

Структурные изменения конденсата, соответствующие увеличению содержания вольфрама в нем, вызывают снижение электропроводности, повышение твердости, прочности и снижение пластичности конденсата при испытании на растяжение.

Согласно экспериментальным данным, электропроводность образцов с повышением содержания вольфрама в них закономерно падает и, например, при 10% (мас.) W составляет 80% от электропроводности чистой меди. Особенности изменения механических свойств конденсатов с различным содержанием вольфрама при испытании на растяжение приведены на рис. 16. Падение прочности и пластичности некоторых образцов из медь-вольфрамового конденсата коррелирует с изменениями их состава, морфологии структуры, характера разрушения. Во всем диапазоне составов наблюдается разрушение образцов отрывом. В образцах с 5—9% (мас.) вольфрама для поверхностных слоев, обращенных к ванне, характерно хрупкое волнообразное разрушение и отслоение при том, что объем материала деформируется с большими относительным удлинением и поперечным сужением, а разрушение происходит путем образования и слияния пор (рис. 17, а). Наблюдаемое снижение пластичности образцов с 13 и 32% (мас.) W обусловлено влиянием дефектов типа “стержней”, пронизывающих всю толщину конденсата, расслоя вдоль границ, обогащенных примесями (рис. 17, б). Уменьшение прочности и пластичности при повышении содержания вольфрама коррелирует с особенностями поведения структуры с локальной неоднородностью



распределения вольфрама, дискретными столбцами, непрерывной столбчатой структурой. Увеличение ее объема

Рис. 16. Изменение механических свойств Cu—W конденсата (температура комнатная) в зависимости от содержания вольфрама.

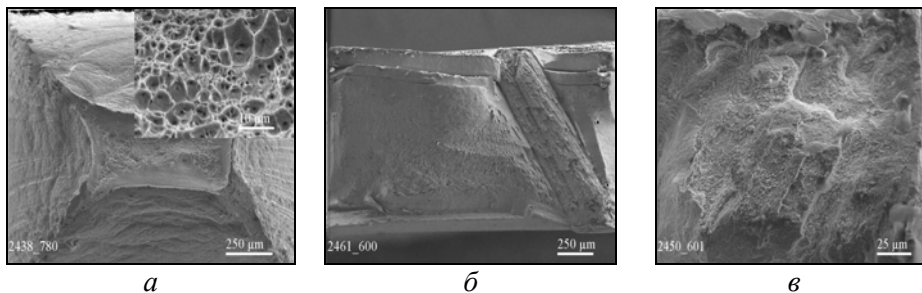


Рис. 17. Особенности деформации и разрушения Cu—W конденсата в зависимости от содержания вольфрама.

приводит к росту роли квазихрупкого по телу столбцов и хрупкого разрушения вдоль границ структурных составляющих. Вязко по-прежнему разрушается макрослой, обогащенный медью, образующийся у подложки, на которую конденсируются пары металлов. На характер изменения свойств влияют, как уже упоминалось, ослабленные примесями границы раздела макрослоев и стержней, которые служат либо источниками разрушения либо определяют направление движения трещины долома (рис. 17, в).

Известно, что для материалов на основе меди свойственно падение пластичности, обусловленное охрупчивающим влиянием примесей на границы зерен. Для конденсированного медь-молибденового композиционного материала такой провал пластичности наблюдается в интервале температур 500—700 °С (773—973 К). Испытание образцов из композиций на основе вольфрама и меди при 600 °С позволило, как и при комнатной температуре, установить рост характеристик прочности, хотя и в 3—4 раза меньший. Пластичность образцов и особенно равномерное удлинение в этих условиях испытания также падает, однако склонность к шейкообразованию при содержании вольфрама до 20% сохраняется. Полученные результаты не противоречат известным представлениям о физической природе равномерного удлинения, его связи с деформационным упрочнением и шейкообразованием, а именно: шейка формируется тогда, когда в случайно возникшем локальном сужении образца рост действующего напряжения не компенсируется деформационным упрочнением и повышением напряжения течения в результате увеличения скорости деформации [10]. Таким образом, можно заключить, что в условиях испытания при 600 °С происходит значительная потеря

основного комплекса механических свойств при сохранении лишь некоторого остаточного поперечного сужения образцов.

Контакты из медь-вольфрамового КМ были испытаны в вакуумных выключателях с позитивным результатом, что подтверждает целесообразность исследования парофазного конденсата в этой системе.

Выводы

Проведено сравнительное исследование особенностей формирования структуры композиционных материалов на основе меди и тугоплавких металлов VIa группы, изготовленных методом электронно-лучевого испарения-конденсации.

Установлено, что характер поверхности материала на фронте конденсации обусловлен наследуемой морфологией структуры поверхности подложки, выплесками расплавленного металла, влиянием примесей. Поверхность может быть с периодической и произвольной полосчатостью, бугристой и с отдельными частицами закристаллизованного расплава разной формы и дисперсности.

За фронтом конденсации в сечении, параллельном паровому потоку, структура оказывается либо однородной дисперсной при содержаниях каждого из тугоплавких металлов (Cr, Mo, W) до 2—3% (мас.), либо градиентной с иерархией слоистой структуры и морфологически разнородной в слоях (полигональной, столбчатой, композитной) при содержании тугоплавкой составляющей в конденсате до 30—40% (мас.), либо однородной столбчатой при большем содержании хрома, молибдена и вольфрама.

Для композиций Cu—Cr наблюдается расслоение основных составляющих, что может быть обусловлено повышением растворимости меди в хrome в сильно неравновесных условиях. Волнообразный характер этого процесса завершается образованием “луковиц”.

Выброс материала из расплавленных ванн приводит к искажению фронта конденсации, а при выбросе капель тугоплавкой составляющей, кристаллизующихся в виде сферических частиц, происходит локализация этого искажения и образование “стержней” на этих частицах. При этом границы “стержней” оказываются ослабленными сегрегациями примесных элементов.

Механические свойства при испытании на растяжение с увеличением содержания тугоплавкой составляющей растут. Снижение и нестабильность характеристик пластичности этих материалов обусловлены влиянием дефектов структуры на процессы деформации и разрушения.

Изменение механических свойств (твёрдости и прочности) при повышении температур, а также энергии активации пластической деформации, рассчитанной для зависимости $\sigma_{0,2}(T/T_{Cu})$, свидетельствует об изменении механизма пластической деформации с температурой: при повышении температуры увеличивается роль процесса переползания дислокаций.

Результаты натуральных испытаний конденсированных КМ на основе меди и тугоплавких металлов (Cr, Mo, W) показали перспективу их использования в качестве разрывных и скользящих контактов коммутационных аппаратов.

1. Зуев И. В. Обработка материалов концентрированными потоками энергии. — М.: МЭИ, 1998. — 162 с.
2. Гречанюк Н. И., Осокин В. А., Гречанюк И. Н. и др. Основы электронно-лучевой технологии получения материалов для электрических контактов. Их структура, свойства. Сообщение 2 // Современная электрометаллургия. — 2006. — № 2. — С. 9—19.
3. Мовчан Б. А., Малащенко И. С. Жаростойкие покрытия, осаждаемые в вакууме. — К.: Наук. думка, 1983. — 230 с.
4. Pat 3356487 USA. Int. Cl. IC3C23C. Prevention of splattering during vaporization processing / D'A Hunt C. — Publ. 05.12.67.
5. Майборода В. П., Шпак А. П., Куницкий Ю. А. Структурные аспекты теории плавения и затвердевания. — К.: Академперіодика, 2002. — 124 с.
6. Несмеянов А. Н. Давление пара химических элементов. — М.: Изд-во АН СССР, 1961. — 396 с.
7. Переплетов В. И., Косминская Д. А., Кравченко С. А. Закономерности структурообразования конденсатов слабопересыщенных паров Cu, Ti, Al и Cr // Труды ИМФ НАНУ. — 2003. — 25, № 6. — С. 725—735.
8. Payne A. P., Clemens V. M. Metastable copper-chromium alloy film // J. Mater. Res. — 1992. — 7(6). — P. 1370—1376.
9. Курочкин В. Д., Кравченко Л. Ф., Минакова Р. В., Гречанюк Н. И. Структура конденсированного композиционного материала Cu—Cr. Моделирование. Эксперимент // Электрические контакты и электроды. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 2004. — С. 4—19.
10. Кращенко В. П., Стеценко В. Е. Влияние температуры и скорости деформирования на основные процессы, контролирующие прочность меди // Проблемы прочности. — 1981. — № 4. — С. 78—83.
11. Трефилов В. И., Мильман Ю. В., Фирстов С. А. Физические основы прочности тугоплавких металлов. — К.: Наук. думка, 1975. — 315 с.