

## МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО ТА МАШИНОБУДУВАННЯ

УДК 621.187.001.2

Я.Ю. Артюх, Р.В. Мінакова,  
І.М. Гречанюк, В.Г. Гречанюк

### СТРУКТУРА І ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ (Cu-Cr)-Mo, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВОГО ВИПАРОВУВАННЯ І КОНДЕНСАЦІЇ У ВАКУУМІ

#### Вступ

Раніше було встановлено, що композиційні матеріали Cu-Cr, отримані з використанням методів порошкової металургії, можна використовувати для контактів дугогасильних камер вакуумних вимикачів [1]. Але цьому можуть перешкодити домішки, які містяться в порошкових композитах у значних кількостях. Способом, що істотно знижує їх вміст, є плазмодуговий переплав. Однак застосування його потребує створення спеціалізованого дорогого обладнання. Єдиним методом для одержання композиційних матеріалів, забезпеченим обладнанням, є електронно-променеве випаровування і подальша конденсація у вакуумі [2]. Його використання дає можливість одержувати конденсати із вмістом газоподібних домішок не вище, ніж у вихідному матеріалі навіть в разі випаровування таких активних металів, як хром.

Матеріали для контактів різних комутуючих пристроїв мають задовольняти вимоги, які висуваються до електричних, теплових, механічних і хімічних властивостей. Тому, враховуючи те, що працездатність контактів залежить від корозійної стійкості матеріалу, бачимо що значний інтерес становить також вивчення впливу на неї різного складу композиційних матеріалів.

#### Постановка задачі

Враховуючи позитивний вплив домішок хрому в мідну матрицю для підвищення механічних властивостей електричних контактів, в даній статті було проведено дослідження композицій Cu-Cr, в результаті яких встановлено оптимальний вміст хрому в мідній матриці. Для підвищення ерозійної стійкості при роботі контактів у низьколеговану хромом мідну матрицю вводились різні концентрації дисперсно-

зміцнювальної домішки — молібдену, в результаті чого створювались композиції (Cu-Cr)-Mo з різним вмістом молібдену.

З огляду на те, що методом електронно-променевого випаровування і наступної конденсації у вакуумі було одержано нові композиційні матеріали (Cu-Cr)-Mo, виникла необхідність провести системні дослідження властивостей отриманих матеріалів з використанням фізико-хімічних методів.

У зв'язку із зазначеним у даній статті досліджуються структура і фізико-хімічні властивості конденсованих композиційних матеріалів на основі мідної матриці, низьколегованої хромом, та молібдену.

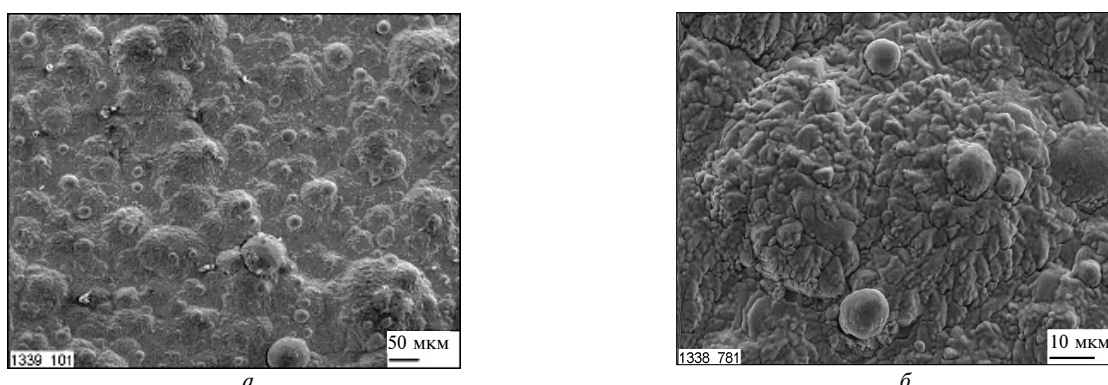
#### Результати досліджень

Композиційні матеріали Cu-Cr одержувались електронно-променевим методом при випаровуванні хрому і міді з роздільних джерел з наступним осадженням на стаціонарну підкладку. Рівномірному осадженню міді й хрому на підкладку сприяло те, що ці компоненти мають близькі температурні залежності тиску пари [3].

Отриманий конденсат являв собою пластину товщиною до 3 мм із градієнтом вмісту хрому і міді вздовж підкладки. Потім конденсат розрізався на зразки необхідної для досліджень форми з різною концентрацією хрому. Візуальний розгляд отриманого конденсату показав, що поверхня осадження металів на підкладку має випуклості, повернуті до ванни з розплавленим металом. Деякій поверхні конденсату властива наявність частинок сферичної форми, утворених при викиді розплавлених частинок металу з ванни, на іншій частині поверхні конденсату містяться структуровані частинки, що утворюють рельєф, а також помічено і сліди оплавлення (рис. 1).

Результати металографічного аналізу структури конденсату дали можливість встановити, що конденсату Cu-Cr властива ієрархія рівнів шаруватої структури: спостерігаються макро-, мікро- і субмікрорівні. Два останні рівні можуть бути об'єднані анізотропією нормального росту кристалів, що сприяє формуванню стовпчастої структури, яка зберігається в межах кількох шарів (рис. 2, а, б).

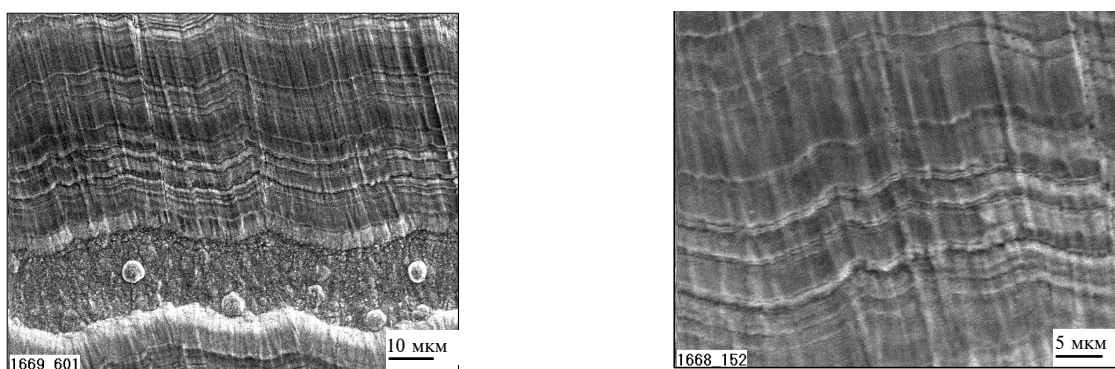
Металографічними дослідженнями разом з даними вимірюваннями мікротвердості відповідних конденсатів було встановлено неоднорідність мікротвердості шарів і хімічного складу за товщиною зразка (рис. 3).



а

б

Рис. 1. Морфологія поверхні конденсату: а – загальний вигляд; б – сліди оплавлення



а

б

Рис. 2. Особливості стовпчастої структури після іонного травлення (а, б)

Результати аналізу хімічного складу шарів із підвищеною твердістю узгоджуються з розрахунковими даними і металографічно встановленою схильністю мікрошарів, збагачених хромом, до анізотропного (нормального) росту з дифузійного поля [4]. В шарах із масовим вмістом хрому більше 10 % переважаючою є стовпчаста структура. За даними мікроструктурного аналізу, в перерізах конденсату із вмістом хрому менше 10 %, підданих іонному травленню, переважає сферична і чечевицеподібна або та й інша одночасно форма частинок, розподілених у полігональній матриці (рис. 4). Поява таких частинок на підкладці є свідченням того, що при переносі краплинна пара конденсується [5, 6]. Тільки рідкі або рідко-тверді частинки можуть деформуватися при зіткненні з підкладкою або під впливом наступних частинок. Частинки фази на основі хрому сферичної форми спостерігаються і в стовпчастій структурі конденсату, однак ці частинки не спотворюють фронту конденсації, перебуваючи в об'ємі шарів.

Зміна фронту конденсації спостерігається при викиді великих сферичних частинок із твердістю, яка вдвічі й більше перевищує твердість стовпчастої структури. Цей процес конденсації “на викиді” спричиняє утворення дефектів конічної і циліндричної форми, так званих стрижнів із границями, збагаченими оксигеном і карбоном. Кількість стрижнів у структурі конденсату зростає із збільшенням хрому в ньому. При цьому підвищується пористість: дрібна кристалізаційна замінюється великими локальними скупченнями з появою тріщин. Збільшення кількості дефектів у мікроструктурі конденсату призводить до підвищення елек-

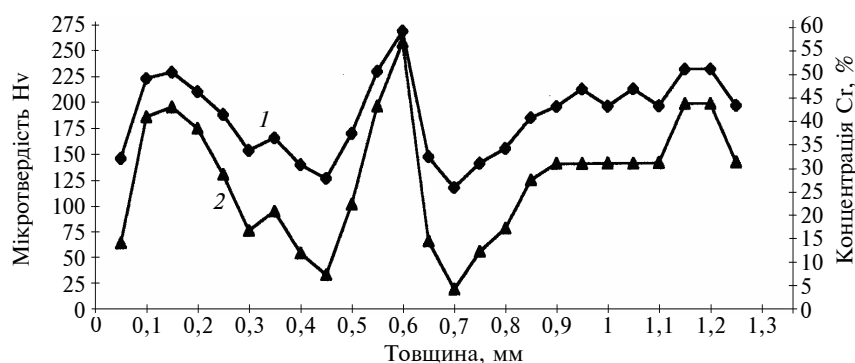


Рис. 3. Зміна мікротвердості (1) і хімічного складу (2) за товщиною конденсату

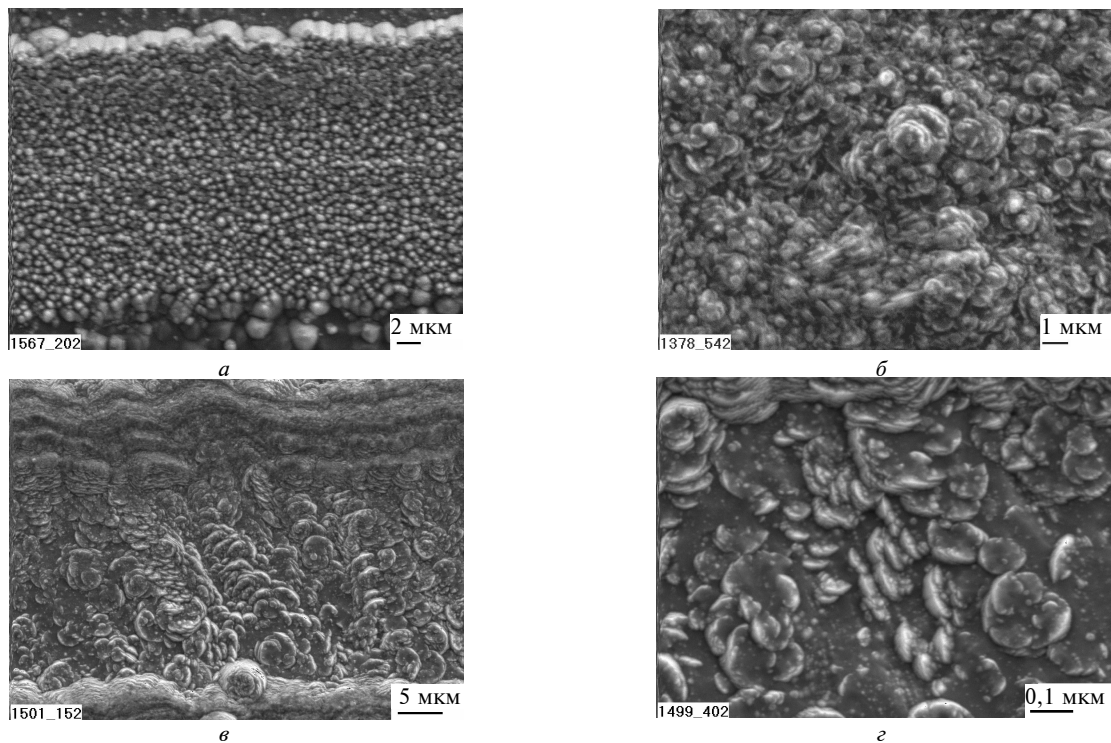


Рис. 4. Частинки сферичної (а), чечевичеподібної (б) форми і їх з'єднання (в, з) у шарах з різним вмістом хрому в полігональній матриці на основі міді

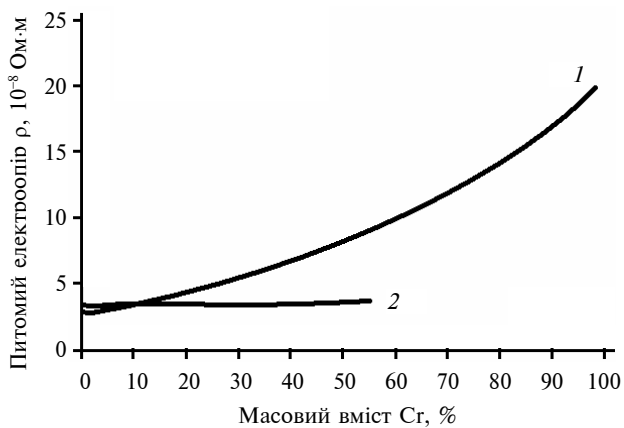


Рис. 5. Питомий електричний опір конденсатів Cu-Cr залежно від вмісту хрому: 1 – до відпалу; 2 – після відпалу

троопору і зниження границі міцності конденсату при випробуванні на розтягнення (рис. 5).

Вивчення структурних особливостей, електроопору та інших властивостей конденсатів з різним вмістом хрому дало можливість припустити, що для зміцнення мідної матриці необхідно використовувати невеликі домішки хрому в межах утворення твердого розчину. Максимальний атомний вміст хрому в міді в межах

утворення твердого розчину (згідно з діаграмою стану) становить 0,49–0,31 % в інтервалі температур 1000–950 °С [7]. Виходячи з цього, було отримано композиційні матеріали на основі мідної матриці, низьколегованої хромом, і молібдену, який вводився як дисперснозміцнювальна фаза.

Хромиста бронза із вмістом 0,34 % хрому одержувалась електронно-променевим переплавом, а композиційний матеріал (Cu-0,34 %Cr)-Mo – методом електронно-променевого випаровування-конденсації з двох незалежних джерел: одне – хромиста бронза, друге – молібден. З отриманого градієнтного конденсату з різним вмістом молібдену готувались зразки для проведення досліджень.

Корозійна стійкість конденсатів досліджувалась гравіметричним методом [8]. Зразки площею 100 мм<sup>2</sup> після попередньої обробки занурювались у корозійне середовище (воду) на 100 год. Контроль за зміною маси зразків здійснювався через кожні 20 год. Дослідження проводилось у статичному і динамічному режимах. Гравіметричні дослідження доповнювались визначенням складу корозійного середовища до й після проведення корозійних випробувань.

Вивчення корозійної стійкості конденсованих композиційних матеріалів (Cu-Cr)-Mo з використанням гравіметричного методу дало можливість встановити закономірності зміни маси зразків у дистильованій і водопровідній воді в статичному і динамічному режимах залежно від вмісту молібдену. У статичному режимі як у водопровідній, так і в дистильованій воді характер зміни маси зразків із різною концентрацією молібдену однаковий: із збільшенням вмісту молібдену втрати маси зменшуються (рис. 6, а, б).

У той же час вміст іонів міді, хрому і молібдену в корозійному середовищі після проведення корозійних випробувань збільшується порівняно з вихідним станом і закономірно підвищується електропровідність середовища (табл. 1).

Отримані результати і візуальний огляд зразків показали, що на поверхні конденсатів утворюються продукти корозії, які сприяють збільшенню маси зразків із підвищенням вмісту молібдену. На користь такого подання свідчить збільшення питомого опору зразків із підвищенням вмісту молібдену. З огляду на дуже

низьку електропровідність продуктів корозії ( $\text{MoO}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) питомий опір підвищується із збільшенням їх кількості для композитів з більшим вмістом молібдену (рис. 7). Така тенденція зберігається для водопровідної і дистильованої води для двох режимів.

У динамічних умовах втрати маси збільшуються для конденсатів, в яких міститься більша кількість продуктів корозії на своїй поверхні. Продукти корозії утворюють на поверхні пористу плівку, яка під час руху середовища руйнується, що призводить до механічного переносу її продуктів у середовище. Про це свідчить збільшення вмісту їх у корозійному середовищі, особливо помітно це для іонів хрому: їх вміст при випробуваннях у динамічних умовах збільшується приблизно в 10 разів порівняно з вихідним станом.

За результатами гравіметричних досліджень розраховані глибинні і вагові показники корозії для дистильованої й водопровідної води для статичного та динамічного режимів (табл. 2). З отриманих даних видно, що композиційні матеріали (Cu-0,34 %Cr)-Mo при

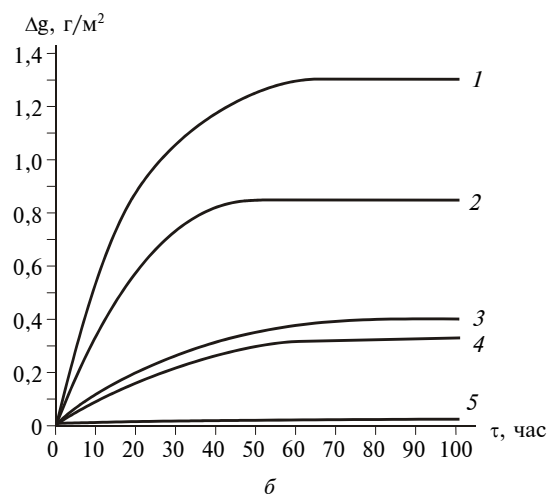
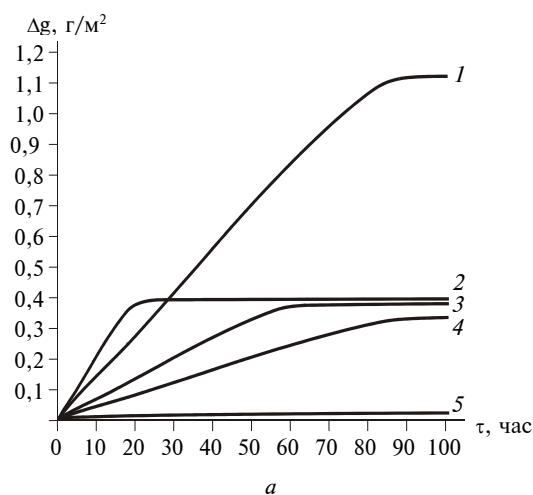


Рис. 6. Вплив вмісту молібдену на зменшення маси конденсатів у статичному режимі у водопровідній (а) і дистильованій (б) воді: 1 – Cu-0,34 %Cr; 2 – (Cu-0,34 %Cr)-2,3 %Mo; 3 – (Cu-0,34 %Cr)-5,5 %Mo; 4 – (Cu-0,34 %Cr)-10,5 %Mo; 5 – (Cu-0,34 %Cr)-12,56 %Mo

Таблиця 1. Результати аналізу корозійного середовища після проведення випробувань

Режим	Хімічний склад, мг/л					$\chi$ , $\text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$	pH
	$\text{Cu}^{2+}$	Cr	Mo	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$		
Вихідний, водопровідна вода	1,1	0,59	1,9	180,18	76,56	$4,8 \cdot 10^{-4}$	8,45
Статичний, водопровідна вода	1,14	1,75	1,27	172,17	10,93	$5,09 \cdot 10^{-4}$	8,35
Динамічний, водопровідна вода	1,62	5,86	1,06	146,15	26,73	$4,8 \cdot 10^{-4}$	7,92
Вихідний, дистильована вода	1,24	0,29	0,63	–	–	$7,9 \cdot 10^{-6}$	7,2
Статичний, дистильована вода	1,52	1,76	1,59	–	–	$2,13 \cdot 10^{-5}$	7,34
Динамічний, дистильована вода	1,56	2,34	0,63	–	–	$4,32 \cdot 10^{-5}$	6,95

Таблиця 2. Вагові і глибинні показники корозії композиційних матеріалів (Cu-0,34 %Cr)-Mo

Умови і режим випробувань	Масовий склад, %			$K_{\text{ваг}}^-$ г/м <sup>2</sup> ·год	$P_{\text{гл}}^-$ мм/рік	Корозійна стійкість, бал
	Cu	Cr	Mo			
Дистильована вода, динамічний	Залишок	0,34	–	0,017	0,016	Стійкі, 4
	–	0,34	2,5	0,003	0,0029	Досить стійкі, 2
	–	0,34	5,5	0,005	0,0048	Досить стійкі, 2
	–	0,34	10,5	0,006	0,0058	Досить стійкі, 3
	–	0,34	12,54	0,008	0,0078	Досить стійкі, 3
Дистильована вода, статичний	Залишок	0,34	–	0,008	0,008	Досить стійкі, 3
	–	0,34	2,5	0,013	0,013	Стійкі, 4
	–	0,34	5,5	0,0034	0,003	Досить стійкі, 2
	–	0,34	10,5	0,0037	0,0038	Досить стійкі, 2
	–	0,34	12,54	–	–	–
Водопровідна вода, динамічний	Залишок	0,34	–	0,008	0,008	Досить стійкі, 3
	–	0,34	2,5	0,0096	0,009	Досить стійкі, 3
	–	0,34	5,5	0,0067	0,006	Досить стійкі, 3
	–	0,34	10,5	0,01	0,009	Досить стійкі, 3
	–	0,34	12,54	0,01	0,009	Досить стійкі, 3
Водопровідна вода, статичний	Залишок	0,34	–	0,011	0,01	Стійкі, 4
	–	0,34	2,5	0,004	0,0039	Досить стійкі, 2
	–	0,34	5,5	0,003	0,0029	Досить стійкі, 2
	–	0,34	10,5	0,004	0,0039	Досить стійкі, 2
	–	0,34	12,54	–	–	–

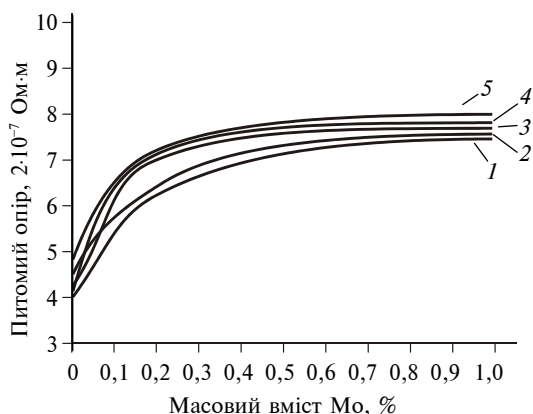


Рис. 7. Залежність питомого опору зразків від вмісту молибдену після корозійних випробувань: 1 – зразок до початку випробувань; 2, 3 – водопровідна вода, статичний і динамічний режими; 4, 5 – дистильована вода, статичний і динамічний режими

випробуванні у воді мають досить високу корозійну стійкість.

### Висновки

Проведені дослідження структури композиційних матеріалів Cu-Cr за результатами металографічного аналізу показали, що шарам, збагаченим хромом, властива ієрархія рівнів

шаруватої структури: спостерігаються шари від макро- до субмікрорівнів, об'єднані стовпчастим характером росту. Установлено, що поверхня конденсату Cu-Cr має випуклості, повернуті до ванни з розплавленим металом.

Вивчено властивості конденсованих композиційних матеріалів на основі міді і хрому. Показано, що із збільшенням вмісту хрому зростає кількість дефектів у мікроструктурі конденсатів, а електропровідність і границя міцності при випробуванні на розтягання знижуються.

Гравіметричні дослідження у водопровідній і дистильованій воді в статичному та динамічному режимах показали, що із збільшенням молибдену в композиційних матеріалах (Cu-0,34 %Cr)-Mo корозійна стійкість зменшується мало. Розраховані за результатами гравіметричних досліджень вагові і глибинні показники корозії свідчать про досить високу корозійну стійкість композиційних матеріалів (Cu-0,34 %Cr)-Mo.

Найбільш актуальним напрямком подальшої роботи автори вважають дослідження вторинної структури отриманих матеріалів після натурних випробувань та розробку нових матеріалів для використання їх в електротехнічній промисловості.

Я.Ю. Артиух, Р.В. Минакова, И.Н. Гречанюк,  
В.Г. Гречанюк

СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ (Cu-Cr)-Mo, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ИСПАРЕНИЯ И КОНДЕНСАЦИИ В ВАКУУМЕ

Приведены результаты исследования структуры, механических свойств, коррозионной стойкости композиционных материалов (Cu-Cr)-Mo с целью определения оптимального состава композиций для применения указанных материалов в электротехнической промышленности. Установлено, что введение молибдена в небольших количествах (до 12 %) незначительно изменяет электропроводность и коррозионную стойкость.

Ya.Yu. Artiukh, R.V. Minakova, I.M. Grechaniuk,  
V.G. Grechaniuk.

THE STRUCTURE AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF (Cu-Cr)-Mo COMPOSITE MATERIALS OBTAINED BY ELECTRON BEAM EVAPORATION AND CONDENSATION IN VACUUM

We show the research results of the structure, mechanical properties and corrosion resistance of (Cu-Cr)-Mo composite materials in order to determine the optimal composition of tracks for application of these materials in the electrical industry. We determine that the introduction of molybdenum in small quantities (up to 12%) don't sig

1. Минакова Р.В., Хоменко Е.В., Добровольский В.Д. и др. Особенности вторичной структуры в рабочем слое Cr-Cu вакуумных контактов // Электрические контакты и электроды: Сб. науч. тр. — К., 1999. — С. 99—111.
2. Мовчан Б.А., Малащенко И.С. Жаростойкие покрытия, осаждаемые в вакууме. — К.: Наук. думка, 1983. — 230 с.
3. Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов. — М.: Изд-во АН СССР, 1961. — 396 с.
4. Переплетов В.И., Косминская Д.А., Кравченко С.А. Закономерности структурообразования конденсатов слабопересыщенных паров Cu, Ti, Al и Cr // Тр. ИМФ НАНУ. — 2003. — 25, № 6. — С. 725—735.
5. Иевлев В.М., Трусов Л.И., Холмянский В.А. Структурные превращения в тонких пленках. — М.: Металлургия, 1982. — 248 с.
6. Технология тонких пленок: Справ. / Под ред. Л. Майсella и З. Гленга. — М.: Сов. радио, 1977. — Т. 1. — 662 с.
7. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред Н.П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 1997. — Т. 2. — 1024 с.
8. Унифицированная методика лабораторных испытаний эффективности ингибиторов коррозии в водных системах. — Рига: Ин-т неорг. химии АН Литов. ССР, 1980. — 30 с.

Рекомендована Радою  
інженерно-фізичного факультету  
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції  
4 листопада 2009 року