

Взаємозв'язок між складом, структурою і механічними властивостями конденсованого композиційного матеріалу системи мідь-вольфрам

**В. В. Бухановський^а, М. П. Рудницький^а, В. В. Харченко^а, Р. В. Мінакова^б,
М. І. Гречанюк^в, І. Мамузич^г**

^а Інститут проблем міцності ім. Г. С. Писаренка НАН України, Київ, Україна

^б Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ, Україна

^в НВП “Елтехмаш” (“Геконт”), Вінниця, Україна

^г Металургійний факультет Загребського університету, Сісак, Хорватія

Досліджено зміни структури, електропровідності, твердості і механічних властивостей при розтязі в умовах кімнатної і підвищеної температур мідно-вольфрамового мікрошаруватого композиційного матеріалу для електричних контактів, отриманого методом електронно-променевого випаровування-конденсації, у залежності від вмісту вольфраму і термічної обробки. Виявлено нові морфологічні особливості конденсованого композита і зумовлені ними зміни властивостей. Вивчено умови формування дефектів структури, їх вплив на механічні властивості і характер руйнування матеріалу при випробуваннях на розтяг. Встановлено взаємозв'язок між вмістом вольфраму, структурою, міцністю і твердістю композита.

Ключові слова: конденсований мідно-вольфрамовий композит, електронно-променева технологія, структура, твердість, міцність, пластичність, характер руйнування, взаємозв'язок.

Вступ. Сучасні композиційні матеріали (КМ) на основі вольфраму і міді розроблені у другій половині 20-го століття. Ці псевдосплави, що отримують, як правило, методами порошкової металургії (ПМ), віднайшли широке використання як матеріали електротехнічного, конструкційного і спеціального призначення. Незважаючи на багаторічний досвід використання, дослідження КМ у цій системі продовжуються, що зумовлено розширенням технологічних можливостей управління складом матеріалу, його дисперсністю, розподілом тугоплавкої складової в об'ємі виробів і т.ін. [1–7]. Оскільки електро- і теплопровідність вольфраму нижчі, ніж чистої міді, виникає необхідність пошуку технологічних можливостей створення комбінованих виробів. У цих виробках мідно-вольфрамовий КМ використовується тільки у вигляді облицювання контакт-деталей комутаційної апаратури електричних мереж, що істотно змінює їх функціональні властивості. При використанні комбінованої схеми побудови виробу виникають ускладнення через необхідність перевірки якості межі поділу мідне тіло–композиційне облицювання. Цих труднощів, як і окремого виготовлення облицювання контакт-деталі, у ряді випадків можна уникнути при використанні технології, що забезпечує отримання мікрошаруватих градієнтних КМ.

Принципово нові можливості виготовлення таких матеріалів з'явилися зі створенням електронно-променевої установок і розробкою технології високошвидкісного електронно-променевого випаровування компонентів композита з окремих охолоджуваних водою тиглів із подальшою пошаровою конденсацією змішаного парового потоку на металеву підкладку [8–12]. Основні і беззаперечні переваги електронно-променевої технології, що дозволила отримати електроконтактні КМ нового покоління на основі міді і тугоплавких металів, такі:

можливість змішування на атомарному і молекулярному рівнях парових потоків речовин, що мають обмежену розчинність одна в одній, і отримання КМ і покриттів із заданими структурою, хімічним складом, фізико-механічними і службовими характеристиками, розробити які іншими відомими методами неможливо;

економічність і простота у порівнянні з методами ПМ, оскільки конденсовані КМ не містять дорогоцінних металів, і формування матеріалу здійснюється за один технологічний цикл;

можливість створення градієнтних структур шляхом зміни швидкості осадження матеріалів, що випаровуються, протягом технологічного процесу;

можливість отримання шаруватих (мікрошаруватих) КМ, що традиційними методами зробити неможливо;

безвідходність та екологічна чистота, оскільки дана технологія виключає любі викиди в атмосферу.

Протягом останніх десяти років в Україні в НВП “Геконт” розроблено та відпрацьовано електронно-променевою технологією отримання конденсованих мікрошаруватих градієнтних КМ на основі міді, тугоплавких металів (Mo, Cr) і вуглецю для електричних контактів нового покоління. Налагоджено серійне промислове виробництво електричних контактів біля 370 найменувань для потреб електротранспорту та енергетики з використанням цих матеріалів. Композиційні матеріали нового покоління завдяки оптимальному хімічному складу та специфічній мікрошаруватій структурі мають унікальні механічні, фізичні, хімічні та експлуатаційні властивості, а саме: високі твердість, міцність і пластичність як за кімнатної, так і підвищених температур, електропровідність, корозійну і електроерозійну стійкість, довговічність в умовах експлуатації і хорошу технологічність при механічній обробці та пайці. Досвід практичного використання конденсованих електроконтактних матеріалів в Україні та за її межами протягом близько 10 років засвідчив їхню високу експлуатаційну надійність, довговічність і економічність, що забезпечує беззаперечні їх переваги перед електроконтактними матеріалами, виготовленими за традиційними технологіями. Зокрема, доведено на практиці, що в конденсованих мікрошаруватих матеріалах вторинна структура, що виникає на поверхні електричного контакту в місці дугового розряду при розмиканні контактної пари внаслідок електричної ерозії зазнає руйнування і має набагато меншу глибину порівняно з аналогічною в матеріалах, отриманих методами ПМ [8–15].

Видається очевидним, що чим вища температура плавлення тугоплавкої складової в конденсованому мікрошаруватому композиті, тим вищими будуть його механічні властивості за підвищених температур та електроерозійна

стійкість в умовах дугового розряду. Найбільш привабливим із цієї точки зору є використання вольфраму, що має найвищу температуру плавлення з усіх відомих металів. Однак на сьогодні в літературних джерелах відсутні дані щодо отримання і дослідження структури і властивостей масивних конденсатів на основі міді і вольфраму. Це зумовлено складністю реалізації спільного високошвидкісного випаровування цих металів та конденсації їх на підкладку без втрат міді. Очевидні переваги вольфраму (високі твердість, питома вага, температура плавлення та випаровування) є перешкодою при реалізації технології промислового отримання конденсату в системі Cu–W. Незважаючи на це, в НВП “Геконт” завдяки низці оригінальних авторських конструкторських рішень і науково обгрунтованому виборі ряду технологічних умов та параметрів, що забезпечують принципову можливість проведення цього процесу, вперше в світовій практиці було отримано масивні (завтовшки до 4 мм) конденсовані КМ в системі Cu–W, що мають практичне значення. Відомо, що структура, механічні, електрофізичні і службові характеристики конденсованих КМ суттєво залежать від їхнього складу та технологічних чинників. У зв'язку з цим дослідження впливу останніх на стадії розробки технології отримання, вибору і оптимізації вмісту складових композита під конкретні умови експлуатації матеріалу, що зумовлюють галузь його застосування, мають беззаперечний науковий і практичний інтерес. Окрім того, встановлення закономірностей зміни різноманітних властивостей композита Cu–W в залежності від його складу і кореляційних зв'язків між ними може значно прискорити пошукові роботи та скоротити витрати на проведення досліджень.

Мета даної роботи – вивчення особливостей структури, механічних і службових характеристик градієнтного мідно-вольфрамового КМ, отриманого методом електронно-променевого випаровування-конденсації в залежності від його складу, температури, термічної обробки, та встановлення кореляційних зв'язків між вмістом вольфраму, структурою, міцністю і твердістю композита.

Матеріал, методика експериментальних досліджень. Об'єктом досліджень служили конденсовані КМ системи Cu–W із вмістом вольфраму від 5 до 60 мас.%, отримані за електронно-променевою технологією в НВП “Геконт” [9–11].

Конденсат отримували на установці УЕ-189 із випаровуванням міді та вольфраму з різних джерел і осадженням на нерухому сталеву підкладку із задалегідь нанесеним розділовим шаром фториду кальцію, прогріту до температури 1140...1170 К. За початкові матеріали використовували злитки міді марки МО діаметром 100 мм і вольфраму марки ВА діаметром 70 мм після електронно-променевого переплавлення. Камеру випаровування вакуумували до досягнення залишкового тиску $(1,3...4,0) \cdot 10^{-3}$ Па. Потім поверхню зливків прогрівали електронним променем до температури плавлення основного металу з витримкою 15...20 хв при струмі 1,15...1,3 А для досягнення однорідності режиму ванни. На підкладку спочатку осідав технологічний шар із мідної ванни, потім здійснювалося одночасне випаровування з обох ванн при струмі променя 2,2...2,4 А для міді і 3,6...3,8 А для вольфраму і прискорювальній напрузі 20 кВ. Швидкість конденсації змішаного парового потоку скла-

дала 20 мкм/хв. Отриманий конденсат являє собою плиту завтовшки до 3 мм із градієнтом хімічного складу уздовж її довжини.

У роботі використовували макро- і мікроструктурний аналізи із застосуванням оптичної й електронної скануючої мікроскопії, а також методи електроопору, мікродюрOMETричний, механічних випробувань на розтяг за кімнатної і підвищеної температур, вимірювання гарячої твердості.

Дослідження структури, хімічного складу, електрофізичних і механічних властивостей конденсату проводили на зразках, вирізаних із центральної частини плити у напрямку збільшення вмісту вольфраму з кроком 12 мм. Розміри зразків вибирали з урахуванням вимог до вивчення структури, електропровідності, мікротвердості і механічних випробувань на розтяг. Вміст вольфраму і міді (середній для кожного зразка) встановлювали методом розчину (об'ємним титриметричним).

Структуру матеріалу вивчали методами світлової і скануючої електронної мікроскопії на оптичному мікроскопі Neophot-2 і растровому електронному мікроскопі Superprobe 733 фірми "Jeol". Для металографічного аналізу структури використовували як хімічне травлення зразків в 40%-ному розчині соляної кислоти, так і іонне травлення в тліючому розряді. Вивчали поверхню і переріз зразків, перпендикулярний до поверхні осадження КМ, а також їх зломи після механічних випробувань на розтяг.

Механічні характеристики визначали за кімнатної температури (на повітрі) і 870 К (у вакуумі не гірше 0,7 мПа) за результатами механічних випробувань на розтяг стандартних плоских зразків із розрахунковою довжиною робочої частини 15 мм, шириною 3 мм і товщиною 1,2–2,0 мм [16] на установці 1246-Р [17] згідно з ГОСТ 1497-84 і ГОСТ 9651-84 відповідно. Зразки вирізали з композита зовтовшки 1,2–2,0 мм як в початковому стані (після конденсації), так і після вакуумного відпалу при 1170 К протягом 1 години. Вміст вольфраму в композиті варіювався від 5 до 60 мас.%. При кожній температурі випробовували від трьох до п'яти зразків. Швидкість деформування сягала 2 мм/хв, що відповідало відносній швидкості деформації $\sim 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. У процесі випробувань записували діаграми деформації для визначення умовної границі текучості $\sigma_{0,2}$, границі міцності $\sigma_{\text{в}}$, відносного подовження після розриву δ і відносного рівномірного подовження $\delta_{\text{р}}$. Окрім того, визначали відносне звуження поперечного перерізу ψ . Щоб визначити характер руйнування композита і вплив дефектів структури на його механічні властивості, методами скануючої електронної мікроскопії досліджували зломи зразків після випробувань на розтяг.

Твердість композитів Cu–W визначали індентуванням за Віккерсом у площині, паралельній поверхні конденсації. Застосовували пірамідальний індентор із синтетичного монокристала сапфіра. Зусилля індентування складало 10 Н. Випробування проводили у вакуумі не гірше 0,7 мПа на установці УВТ-2 [18] згідно з ДСТУ 2434-94 [19].

Результати досліджень і їх обговорення. У роботах [12–14] було показано, що металеві композиційні матеріали, отримані методом електронно-променевого випаровування-конденсації, мають характерні технологічні дефекти. Найбільш небезпечними є стрижні, утворені в результаті спотворення фронту конденсації на частинках розділового шару з фториду кальцію, що

наноситься на підкладку для конденсату, і на викидах крапель тугоплавкої складової з розплавленої ванни. Частинки на підкладці і тугоплавкі частинки з розплавленої ванни потрапляють на поверхню конденсату на різних стадіях технологічного процесу, що зумовлює різну довжину стрижнів, границі яких ослаблені домішками. Це порушує однорідність структури конденсату й істотно знижує його механічні властивості при випробуваннях на розтяг. З урахуванням цього оптимізація технологічних умов отримання мідно-вольфрамового конденсату заключалася в зменшенні вірогідності викидів розплаву тугоплавкого металу шляхом підвищення якості початкових складових розділового шару, умов його формування, оптимізації режиму і стабільності параметрів нагрівання тугоплавкої ванни в тиглі.

Контрольні дослідження структури мідно-вольфрамового конденсату показали, що в результаті оптимізації технологічного процесу було досягнуто істотне зниження кількості викидів крапель, що реєструються на одному квадратному міліметрі шліфа. Зокрема, вдалося зменшити їх кількість із 1–3 до 0,1 на тій же площі матеріалу. Встановлено, що утворення основної частини стрижнів пов'язане зі станом поверхні підкладки. Саме це визначає їх довжину, рівну товщині конденсату, та характер впливу на механічні властивості матеріалу.

На рис. 1 представлено зміну хімічного складу мідно-вольфрамового конденсату по довжині плити, де кожна точка на кривій відповідає номеру темплета від 1 до 20, з яких проводили відбір зразків для структурних досліджень і механічних випробувань. Видно, що вміст вольфраму в досліджуваних зразках змінюється від 5 до 60 мас.%, закономірно збільшуючись уздовж довжини плити.



Рис. 1. Середній вміст вольфраму в КМ Cu–W уздовж довжини плити.

Використання різних методів мікроструктурного аналізу показало, що для мідно-вольфрамового конденсату найрезультативнішим є скануюча електронна мікроскопія зразків (без попереднього травлення) у режимі “Сompro”. При дослідженні об'єкта у відбитих електронах контрастність зображення посилюється зі збільшенням різниці атомних номерів складових і їх вмісту в матеріалі.

Встановлено, що конденсат із різним складом має шарувату структуру (рис. 2,а). Переважаючим морфологічним типом структури шарів є полігональна. Стовпчаста структура характерна для технологічних шарів, збагаче-

них міддю біля підкладки. Зі зростанням вмісту вольфраму в конденсаті має місце неоднорідність його розподілу у вигляді концентраційних “згустків”, які за припущенням є зародками для утворення нової стовпчастої структури (рис. 2,б). У композитах із вмістом вольфраму до 40 мас.% ці стовпці (конусоподібні зі сфероїдальними вершинами) дискретні (рис. 2,в). При збільшенні вмісту вольфраму вони стають безперервними, їх частка в перерізі зразків зростає, а довжина дорівнює товщині макрошарів або самого конденсату (рис. 2,г).

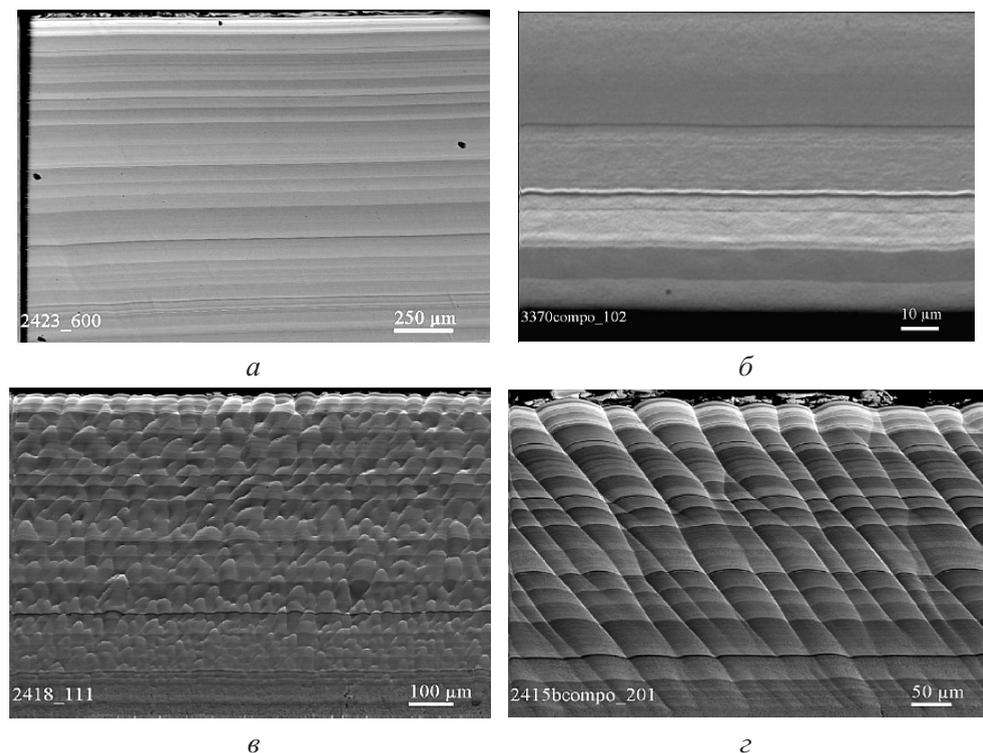


Рис. 2. Структура конденсованого композита Cu–W із різним вмістом вольфраму: а – шарувата ламінарна, 5...10 мас.% W, темплети № 1–5; б – шарувата зі слідами локального збагачення вольфрамом, 10...20 мас.% W, темплети № 6–10; в – конусоподібна, 20...40 мас.% W, темплети № 11–15; г – стовпчаста, 40...60 мас.% W, темплети № 16–20.

Згідно з експериментальними даними, електропровідність зразків із підвищенням вмісту вольфраму закономірно падає. Наприклад, при вмісті вольфраму близько 10 мас.% вона не перевищує 80%, при ~40 мас.% – 60% електропровідності чистої міді. Відповідно питомий об’ємний електричний опір композита Cu–10 мас.% W складає $2,15 \cdot 10^{-8}$ Ом · м, а Cu–40 мас.% W – $1,60 \cdot 10^{-8}$ Ом · м.

Зміну механічних характеристик композита Cu–W (твердість, міцність і пластичність при розтязі в умовах кімнатної і підвищеної температур) в залежності від вмісту вольфраму наведено в табл. 1, 2. Видно, що характер концентраційних залежностей механічних властивостей складний і визначається типом структури, переважаючої в тому чи іншому діапазоні зміни

вмісту вольфраму в конденсаті, і станом матеріалу. Так, для композитів Cu–5...20 мас.% W із шаруватою ламінарною структурою (рис. 2,а,б) зміна характеристик міцності в залежності від вмісту вольфраму носить лінійний характер і може бути описана таким рівнянням:

$$\sigma_{\text{в}}(\sigma_{0,2}) = a_1 W + b_1, \quad (1)$$

де $\sigma_{\text{в}}$ і $\sigma_{0,2}$ – границя міцності і умовна границя текучості, МПа; W – процентний вміст вольфраму в КМ, мас.%; a_1 і b_1 – коефіцієнти регресії, які залежать від температури і стану матеріалу (вихідний, після відпалу).

Умовна границя текучості і границя міцності композита Cu–W із шаруватою ламінарною структурою зростають прямо пропорційно процентному вмісту вольфраму як за кімнатної, так і підвищеної температур, пластичні характеристики знижуються згідно з параболічним законом при кімнатній температурі і гіперболічним при 870 К. Емпіричні значення коефіцієнтів регресії в рівнянні (1) і коефіцієнтів кореляції, отримані в результаті статистичної обробки експериментальних даних для композита у вихідному стані і після відпалу при 1170 К протягом 1 години, за кімнатної і підвищеної температур наведено в табл. 3.

Т а б л и ц я 1

Механічні характеристики конденсату Cu–W за кімнатної температури

№ темплета	Вміст вольфраму, мас.%	HV, МПа	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	δ_p , %	ψ , %
1	~5	1296	346	235	29,3	16,3	67,9
		–	342	221	30,2	24,3	62,6
3	~7	1387	374	266	25,3	13,0	79,4
		–	350	250	34,3	24,3	63,0
5	~10	1568	414	304	24,4	12,0	78,0
		–	376	274	30,7	19,7	66,3
7	~14	1670	449	332	13,1	6,0	64,9
		–	422	318	22,3	16,7	54,9
9	~18	1588	513	402	18,8	8,0	67,1
		–	437	339	16,7	13,3	44,2
11	~22	1512	580	485	13,3	6,7	37,2
		–	457	353	10,9	7,3	38,2
13	~32	2100	590	535	2,3	1,7	18,0
		–	427	345	5,4	5,4	30,4
15	~40	–	680	650	3,0	3,0	14,6
		–	418	356	2,0	2,0	34,5
17	~50	–	676	644	0,7	0,7	1,6
		–	568	518	2,2	2,2	18,1
19	~58	–	622	617	0,3	0,3	3,2
		–	–	–	–	–	–

Примітка. Тут і в табл. 2, 3: над рискою наведено дані для матеріалу у вихідному стані, під рискою – після відпалу при 1170 К протягом 1 години.

Т а б л и ц я 2

Механічні характеристики конденсату Cu–W за температури 870 К

№ темплета	Вміст вольфраму, мас.%	HV, МПа	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	δ_p , %	ψ , %
2	~6	$\frac{315}{-}$	$\frac{83}{58}$	$\frac{76}{48}$	$\frac{24,7}{12,8}$	$\frac{2,3}{3,3}$	$\frac{39,9}{15,7}$
		$\frac{397}{-}$	$\frac{100}{60}$	$\frac{88}{55}$	$\frac{10,5}{5,3}$	$\frac{2,3}{2,7}$	$\frac{24,2}{10,6}$
6	~11	$\frac{448}{-}$	$\frac{121}{78}$	$\frac{112}{72}$	$\frac{8,7}{2,7}$	$\frac{1,5}{1,7}$	$\frac{21,9}{8,0}$
		$\frac{460}{-}$	$\frac{153}{100}$	$\frac{148}{97}$	$\frac{4,7}{2,3}$	$\frac{1,0}{1,3}$	$\frac{17,2}{3,4}$
10	~20	$\frac{484}{-}$	$\frac{171}{107}$	$\frac{158}{100}$	$\frac{2,4}{1,0}$	$\frac{0,8}{1,0}$	$\frac{11,1}{9,1}$
		$\frac{525}{-}$	$\frac{183}{117}$	$\frac{170}{110}$	$\frac{1,9}{1,0}$	$\frac{1,0}{1,0}$	$\frac{24,0}{12,3}$
14	~35	$\frac{549}{-}$	$\frac{192}{104}$	$\frac{186}{-}$	$\frac{2,3}{0}$	$\frac{1,0}{0}$	$\frac{18,4}{7,3}$
		$\frac{460}{-}$	$\frac{167}{124}$	$\frac{163}{122}$	$\frac{0,7}{0,2}$	$\frac{0,7}{0,2}$	$\frac{13,0}{28,8}$
18	~52	$\frac{460}{-}$	$\frac{133}{-}$	$\frac{127}{-}$	$\frac{0,7}{-}$	$\frac{0,5}{-}$	$\frac{13,6}{-}$
		$\frac{460}{-}$	$\frac{154}{-}$	$\frac{142}{-}$	$\frac{0,5}{-}$	$\frac{0,5}{-}$	$\frac{11,9}{-}$

Т а б л и ц я 3

Емпіричні коефіцієнти регресії в кореляційних залежностях між характеристиками міцності, твердості і вмістом вольфраму в конденсаті Cu–W

Вид зв'язку	T, К	W, мас.%	a_1, a_2, a_3	b_1, b_2, b_3	Коефіцієнти кореляції
$\sigma_B \rightarrow W$	290	$\frac{5...22}{5...18}$	$\frac{13,34}{7,96}$	$\frac{277,06}{299,39}$	$\frac{0,995}{0,986}$
		870	$\frac{5...20}{5...24}$	$\frac{6,29}{3,49}$	$\frac{48,85}{37,29}$
	290		$\frac{5...22}{5...14}$	$\frac{14,40}{9,22}$	$\frac{152,59}{186,29}$
		870	$\frac{5...20}{5...24}$	$\frac{6,17}{3,55}$	$\frac{41,11}{30,02}$
$HV \rightarrow W$	290		5...11	54,87	1015,00
	870	5...10	36,34	64,82	0,930
$\sigma_B \rightarrow HV$	290	5...14	0,268	3,18	0,996
	870	6...11	0,184	33,82	0,949
$\sigma_{0,2} \rightarrow HV$	290	5...14	0,280	-133,23	0,985
	870	6...11	0,168	30,33	0,900

У композитах Cu–W із конусоподібною структурою (рис. 2,в) підвищення вмісту вольфраму також сприяє їх зміцненню. Проте інтенсивність зміцнення помітно знижується, а вид залежності змінюється з лінійного на параболічний. Характеристики пластичності такого конденсату досить низькі і продовжують зменшуватися зі збільшенням процентного вмісту вольфраму.

Подальше підвищення вмісту вольфраму у композитах зі стовпчастою структурою (рис. 2,г) призводить до їх знеміцнення внаслідок окрихчення, особливо при 870 К. При цьому має місце дуже низький рівень пластичних властивостей, які вже практично не залежать від хімічного складу композита.

Пластичні характеристики мідно-вольфрамових конденсатів при нагріванні до 870 К можуть знижуватися за рахунок гарячої крихкості, що властиво міді, сплавам і композиційним матеріалам на її основі і зумовлено процесами динамічного деформаційного старіння та окрихчующим впливом домішок на границі зерен, шарів і дефектів структури типу стрижнів [12, 13, 20]. Для мідно-молібденового конденсованого композиційного матеріалу МДК-3 з мікрошаруватою градієнтною структурою гаряча крихкість має місце в інтервалі температур 770...970 К [21]. Як видно з наведених у табл. 2 при $T = 870$ К результатів, характеристики міцності досліджуваних мідно-вольфрамових КМ зростають, що пов'язано з підвищенням вмісту вольфраму в діапазоні 5...35 мас.%, причому в 1,3–2,0 раза більшому в порівнянні з вмістом W для КМ за кімнатної температури (табл. 1). При цьому пластичні характеристики за температури 870 К знижуються значно більше, ніж за кімнатної.

Високотемпературний відпал КМ Cu–W незалежно від їх хімічного складу призводить до зниження характеристик міцності в 1,1–1,6 раза при кімнатній температурі і в 1,5–1,8 раза при 870 К. Дещо змінюється і характер залежностей умовної границі текучості і границі міцності від вмісту вольфраму. Так, для конденсатів із шаруватою структурою лінійна залежність характеристик міцності від вмісту вольфраму після відпалу зберігається в діапазоні 5...15 мас.% при кімнатній температурі і 5...20 мас.% при 870 К. Окрім того, на відміну від матеріалів у початковому стані, в композитах Cu–W після відпалу збільшення вмісту вольфраму в діапазоні 20...40 мас.% призводить до деякого знеміцнення матеріалів із конусоподібною структурою і в діапазоні 40...50 мас.% – до зміцнення матеріалів зі стовпчастою структурою при обох температурах (табл. 1, 2).

Вплив термічної обробки на пластичні характеристики конденсату неоднозначний. Так, при кімнатній температурі відносне подовження зразків після розриву і відносне рівномірне подовження після відпалу незалежно від вмісту W зростають в 1,2–3 рази. Проте для конденсатів із вмістом вольфраму від 5 до 18 мас.% відносне звуження зразків зменшується в 1,1–1,5 раза, в той час як для конденсатів із вмістом вольфраму від 22 до 50 мас.% зростає в 1,1–2,4 раза. При 870 К відносне подовження і відносне звуження зразків, що пройшли термічну обробку, зменшуються в середньому в 2–3 рази, а відносне рівномірне подовження збільшується в середньому в 1,2–1,4 раза, що свідчить про позитивний вплив термічної обробки на здатність конденсованого КМ Cu–W до деформаційного зміцнення при розтязі (табл. 1, 2).

Залежності твердості композитів Cu–W від вмісту вольфраму за кімнатної і підвищеної температури якісно подібні. Причому з підвищенням температури випробування збільшення вмісту вольфраму в композитах, як і для характеристик міцності, в більшій мірі позначається на зростанні їх твердості. Для матеріалів із шаруватою ламінарною структурою з вмістом W від 5 до 10 мас.% (рис. 2,а) вказані залежності мають лінійний характер (твердість композитів зростає прямо пропорційно процентному вмісту вольфраму) і можуть бути описані рівнянням, аналогічним (1):

$$HV = a_2W + b_2, \quad (2)$$

де HV – твердість за Віккерсом, МПа; a_2 і b_2 – коефіцієнти регресії, які залежать від температури.

Емпіричні значення коефіцієнтів регресії a_2 і b_2 та коефіцієнтів кореляції в рівнянні (2) для композитів у вихідному стані за кімнатної і підвищеної температур наведено в табл. 3.

Для конденсатів із вмістом W від 10 до 20 мас.% має місце деяке зниження твердості за кімнатної температури і повільне її зростання при $T = 870$ К. На наш погляд, це може бути пов'язано зі згаданою вище неоднорідністю розподілу вмісту вольфраму у вигляді концентраційних “згустків”, які є зародками для утворення нової стовпчастої структури конденсату (рис. 2,б). Для конденсатів із конусоподібною структурою з вмістом W від 20 до 40 мас.% (рис. 2,в) при обох досліджених температурах має місце подальше зростання твердості зі збільшенням процентного вмісту W (табл. 1, 2).

Зіставлення механічних і електрофізичних характеристик досліджених конденсатів із відповідними показниками аналогічних за складом Cu–W-псевдосплавів ВММ90, ВММ85 і ВММ60, отриманих за методами ПМ (із вмістом вольфраму відповідно 10, 15 і 40 мас.%) [1], показало наступне. При одному й тому ж складі композитів, отриманих електронно-променевою і порошковою технологіями, електропровідність конденсатів трохи (до 5...8%) нижча, ніж Cu–W-псевдосплавів. Але завдяки специфічній шаруватій структурі конденсатів їхня твердість в 1,4–1,7 раза вища порівняно з аналогічними матеріалами, отриманими методами ПМ. Характерно, що з підвищенням вмісту тугоплавкої складової різниця в твердості композитів, отриманих за різними технологіями, зменшується, а різниця в електропровідності збільшується.

У зв'язку з тим що випробування на твердість у ряді випадків мають незаперечні переваги перед випробуваннями на розтяг і їхні результати широко використовуються для експрес-оцінки механічних властивостей металевих матеріалів [22], було встановлено кореляційні зв'язки між твердістю, з одного боку, і характеристиками міцності при розтязі дослідженого КМ, а саме: границею міцності і умовною границею текучості – з іншого. Кореляційний аналіз показав, що такі зв'язки мають місце для КМ Cu–W із шаруватою ламінарною структурою з вмістом вольфраму від 5 до 11...14 мас.% при обох досліджених температурах і описуються лінійними рівняннями, аналогічними (1) і (2):

$$\sigma_{\text{в}}(\sigma_{0,2}) = a_3HV + b_3. \quad (3)$$

Емпіричні значення коефіцієнтів регресії a_3 і b_3 , що залежать від температури, і коефіцієнтів кореляції в рівнянні (3) для КМ Cu–W у вихідному стані за кімнатної і підвищеної температур наведено в табл. 3.

Аналіз експериментальних даних для мідно-вольфрамового композиційного матеріалу із шаруватою ламінарною структурою (рис. 2,а) дозволив отримати узагальнену кореляційну залежність, що описує зв'язок між вмістом вольфраму, характеристиками міцності при розтязі і твердістю. На рис. 3 експериментальні дані для КМ Cu–W з 5...14 мас.% W, що отримані за кімнатної температури, представлено в тривимірній просторовій системі координат XYZ , на осях яких відкладено відповідно границю міцності, твердість і процентний вміст вольфраму.

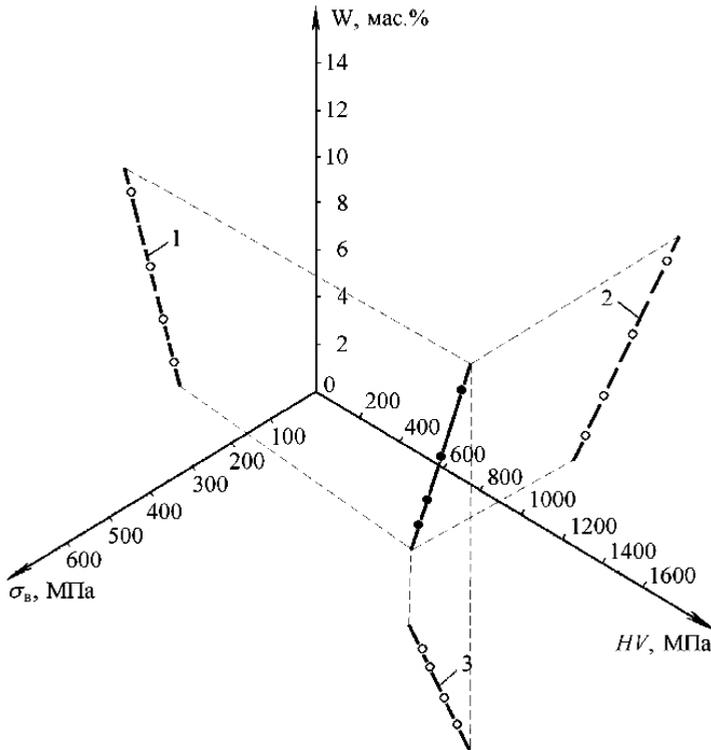


Рис. 3. Узагальнена кореляційна залежність між границею міцності, твердістю і процентним вмістом вольфраму для КМ Cu–W із шаруватою ламінарною структурою за кімнатної температури.

Видно, що експериментальні дані належать до єдиної генеральної сукупності, а узагальнена кореляційна залежність, яка пов'язує між собою границю міцності, твердість і вміст вольфраму, являє собою пряму лінію в тривимірному просторі. Аналогічна залежність має місце також для умовної границі текучості за кімнатної температури. Характер узагальненої кореляційної залежності не змінюється і для експериментальних даних, отриманих для КМ Cu–W із шаруватою ламінарною структурою за підвищеної температури.

У загальному вигляді кореляційна залежність, що пов'язує між собою характеристики міцності, твердість і процентний вміст вольфраму, може бути аналітично описана системою рівнянь прямої лінії в тривимірному просторі:

$$A_1\sigma_b(\sigma_{0,2}) + B_1HV + C_1W + D_1 = 0; \quad (4)$$

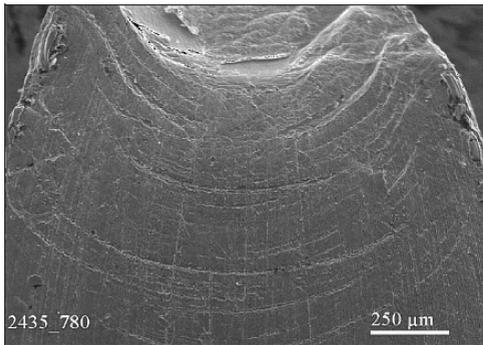
$$A_2\sigma_b(\sigma_{0,2}) + B_2HV + C_2W + D_2 = 0, \quad (5)$$

де $A_1, B_1, C_1, D_1, A_2, B_2, C_2, D_2$ – коефіцієнти, які залежать від температури.

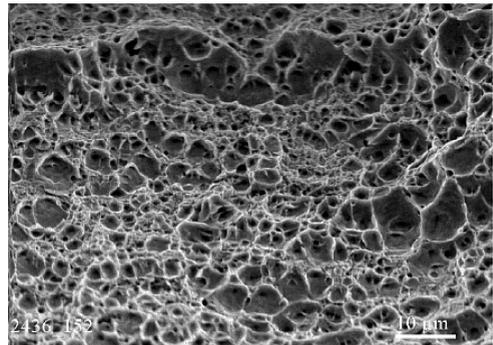
Проекції узагальненої кореляційної залежності на площини XOZ, ZOY і XOY (на рис. 3 лінії 1, 2 і 3) являють собою вищезгадані двобічні кореляційні зв'язки між характеристиками міцності, твердістю і вмістом вольфраму та міцністю і твердістю, що описуються лінійними рівняннями (1), (2) і (3) відповідно.

Особливості руйнування зразків із мідно-вольфрамового конденсату залежать від їх складу і морфології. У всьому інтервалі зміни вмісту W спостерігається руйнування зразків відривом.

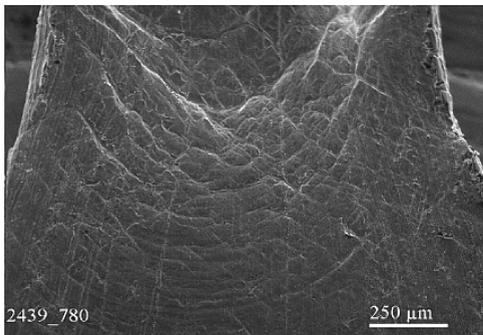
Для зразків КМ $Cu-5...20$ мас.% W відповідно до збагачення вольфрамом поверхневих шарів конденсату, орієнтованих у напрямку ванни, характерне крихке хвилеподібне руйнування і відшаровування (рис. 4,а,в). При цьому об'єм матеріалу деформується з великими відносним подовженням і поперечним звуженням, а руйнування відбувається шляхом зародження, подальшого росту і злиття пор (рис. 4,б,г).



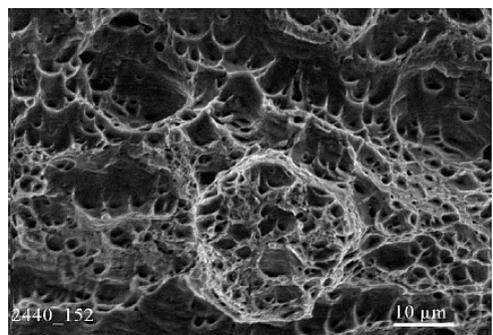
а



б



в



г

Рис. 4. Особливості руйнування конденсату $Cu-5...20$ мас.% W при випробуванні на розтяг за кімнатної температури: а, в – бічна поверхня; б, г – злам з ознаками в'язкого руйнування.

Падіння пластичності зразків, вирізаних із темплетів № 7 і 13, зумовлено впливом дефектів типу “стрижнів”, що проходять через всю товщину конденсату (рис. 5,а). Падіння міцності і пластичності при підвищенні вмісту вольфраму корелює з особливостями поведінки нової структури: зі збільшенням її об'єму зростає роль квазікрихкого руйнування по тілу стовпців і крихкого – уздовж границь структурних складових. Як і раніше, в'язко руйнується збагачений міддю макрошар, що утворюється біля підкладки, на яку конденсуються пари металів. На зміну механічних властивостей впливають і ослаблені домішками границі розділу макрошарів і стрижнів, які служать або джерелами руйнування, або визначають напрям руху тріщини долому (рис. 5,б).

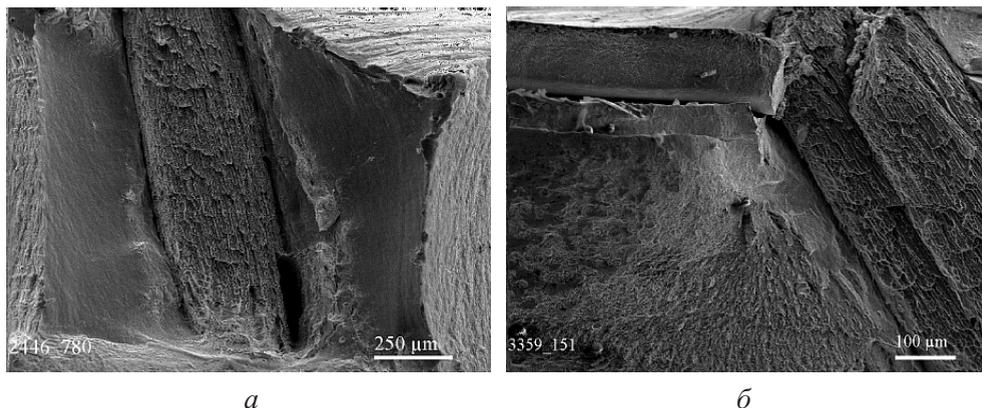


Рис. 5. Дефекти структури в зламах зразків: а – стрижень у зламі зразка з темплета № 7; б – межі стрижня і шарів у зламі зразка з темплета № 13 як джерела руйнування.

Практичне використання мідно-вольфрамового конденсату як матеріалу електротехнічного призначення пов'язане з умовами роботи контакту або електрода, вибором складу суцільного або комбінованого виробу, уточненням технологічних умов його виготовлення та вимогами до функціональних властивостей. Конденсовані КМ Cu 5...20 мас.% W з ламінарною структурою, що мають досить високі механічні й електрофізичні характеристики, можна рекомендувати для розривних контактів комутаційної апаратури середньо- і сильноточних електричних мереж. Композити із конусоподібною структурою (вміст вольфраму 20...40 мас.%), що мають більш високі міцність і твердість, але меншу пластичність, особливо за підвищеної температури, можуть бути рекомендовані для виготовлення робочих поверхонь електродів машин контактного зварювання та електрод-інструменту для електроерозійної обробки металічних матеріалів, у тому числі твердих сплавів. Щодо практичного застосування КМ Cu–W зі стовпчастою структурою та вмістом вольфраму 40...60 мас.%, на думку авторів, говорити зарано в зв'язку з їхньою досить низькою пластичністю і погіршенням міцності при збільшенні вмісту тугоплавкої складової. Не виключена можливість застосування досліджених матеріалів і в інших галузях, наприклад у медицині як електроди медичного устаткування для ультразвукового зварювання живих тканин. Після вибору оптимального базового складу конденсованого КМ Cu–W для експлуатації конкретного вибору надалі потрібно поліпшувати його механічні і електро-

фізичні характеристики шляхом дисперсного мікролегування рідкоземельними металами, наприклад цирконієм та ітрієм, і продовжувати розробку, опрацювання та вдосконалення промислової технології його серійного виробництва.

Висновки

1. Досліджено зміни структури, електропровідності, твердості і механічних властивостей при розтязі за кімнатної і підвищеної температур мідно-вольфрамового КМ, отриманого за методом електронно-променевого випарування-конденсації, в залежності від вмісту вольфраму і термічної обробки.

2. Показано, що мідно-вольфрамовий конденсат є шаруватим градієнтним матеріалом, морфологічні особливості якого змінюються в залежності від вмісту вольфраму.

3. Залежності механічних характеристик композита Cu–W (твердість, міцність і пластичність при розтязі) від вмісту вольфраму носять складний характер, який істотним чином визначається типом структури, переважаючої в тому чи іншому діапазоні зміни вмісту вольфраму, і станом матеріалу. При збільшенні вмісту вольфраму твердість і характеристики міцності конденсату при випробуванні на розтяг, як правило, зростають, а пластичні властивості і електропровідність знижуються.

4. Установлено кореляційні зв'язки між вмістом вольфраму, границею міцності, умовною границею текучості і твердістю композита із шаруватою ламінарною структурою. Отримано емпіричні значення коефіцієнтів регресії в рівняннях, що описують вищезгадані залежності для матеріалу як у вихідному стані, так і після відпау.

5. Для композита із шаруватою ламінарною структурою з вмістом вольфраму 5...14 мас.% запропоновано узагальнену емпіричну кореляційну залежність, що пов'язує між собою характеристики міцності при розтязі, твердість і процентний вміст вольфраму та аналітично описується системою рівнянь прямої лінії в тривимірному просторі.

6. Багаторічний досвід авторів у галузі створення, виробництва та промислового застосування конденсованих градієнтних композиційних електроконтактних матеріалів різноманітних систем (Cu–Mo, Cu–Cr, Cu–C та ін.) дає підстави припустити, що запропоновані композиційні матеріали системи Cu–W мають непогані перспективи практичного використання в галузі електротехніки.

Резюме

Исследованы изменения структуры, электропроводности, твердости и механических характеристик при растяжении в условиях комнатной и повышенной температур медно-вольфрамового композиционного материала, используемого для электрических контактов и полученного методом электронно-лучевого испарения-конденсации, в зависимости от содержания вольфрама и термической обработки. Обнаружены новые морфологические особенности конденсированного композита и обусловленные ими изменения свойств. Изучены условия формирования дефектов структуры, их влияние на механические свойства и характер разрушения материала при испытаниях на

растяжение. Установлена взаимосвязь между содержанием вольфрама, структурой и твердостью композита.

1. *Спеченные материалы для электротехники и электроники. Справочник /* Под ред. Г. Г. Гнесина. – М.: Металлургия, 1981. – 343 с.
2. *Раховский В. И., Левченко Г. В., Теодорович О. К.* Разрывные контакты электрических аппаратов. – М.; Л.: Энергия, 1966. – 293 с.
3. *Jankovic Ilic D., Fiscina J., Conzalez-Oliver C. J. R., et al.* Electrical and elastic properties of Cu–W graded material produced by vibro compaction // *J. Mater. Sci.* – 2008. – **43**, No. 20. – P. 6777 – 6783.
4. *Li Y., Zheng Z., Lei C., et al.* Properties of W–Cu composite powder produced by a thermo-mechanical method // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 2003. – **21**, No. 5. – P. 259 – 264.
5. *Venugopal T., Rao K. Prasad, and Murty B. S.* Synthesis of Cu–W nano-composite by high-energy ball milling // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2007. – No. 7. – P. 2376 – 2381.
6. *Kang H.-K. and Kang S. B.* Plasma-sprayed Cu/W composite // *J. Korean Inst. Met. Mater.* – 2004. – **42**, Pt. 1. – P. 58 – 63.
7. *Hori Koichi, Ohtsuka Masao, and Hara Masanori.* Arc erosion characteristics of Cu-W contact at load current range in SF₆ gas // *Electr. Eng. Japan.* – 1997. – **118** (1). – P. 41 – 51.
8. *Мовчан Б. А., Малащенко И. С.* Жаростойкие покрытия, осаждаемые в вакууме. – Киев: Наук. думка, 1983. – 230 с.
9. *Grechanyuk N., Mamuzic I., and Shpak P.* Modern electron-beam technologies of melting and evaporation of materials in vacuum, used by Gekont-Company, Ukraine // *Metalurgija.* – 2002. – **41**, No. 2. – P. 125 – 128.
10. *Grechanyuk N. I., Mamuzic I., and Bukhanovsky V. V.* Production technology and physical, mechanical, and performance characteristics of Cu–Zr–Y–Mo finely-dispersed microlayer composite materials // *Ibid.* – 2007. – **46**, No. 2. – P. 93 – 96.
11. *Гречанюк Н. И., Осокин В. А., Гречанюк И. Н. и др.* Конденсированные из паровой фазы композиционные материалы на основе меди и молибдена для электрических контактов. Структура, свойства, технология. Современное состояние и перспективы применения технологии электронно-лучевого высокоскоростного испарения-конденсации для получения материалов электрических контактов. Сообщ. 1 // *Совр. электрометаллургия.* – 2005. – № 2. – С. 28 – 35.
12. *Гречанюк Н. И., Осокин В. А., Гречанюк И. Н. и др.* Основы электронно-лучевой технологии получения материалов для электрических контактов. Их структура и свойства. Сообщ. 2 // *Там же.* – 2006. – № 2. – С. 9 – 19.
13. *Grechanyuk N. I., Mamuzic I., and Minakova R. V.* Peculiarities of the structure, ITS deformation and destruction of condensed Cu–Mo–Zr–Y composite material of commercial purity // *Metalurgija.* – 2008. – **47**, No. 2. – P. 99 – 102.

14. Бухановский В. В., Рудницкий Н. П., Мамузич И. др. Влияние состава и технологических факторов на механические свойства и характер разрушения композиционного материала системы медь–хром // *Металловедение и терм. обраб. металлов*. – 2009. – № 8. – С. 26 – 31.
15. Bukhanovskii V. V., Mamuzic I., and Rudnitsky N. P. The effect of temperature on mechanical characteristics of copper-carbonic composite // *Kovove Materialy (Metallic Materials)*. – 2008. – 46, No. 1. – P. 33 – 37.
16. Бухановський В. В., Рудницький М. П., Харченко В. В., Мамузич І. Зв'язок між твердістю і характеристиками міцності мікрошаруватого композиційного матеріалу системи мідь–хром за високих температур // *Пробл. прочності*. – 2010. – № 2. – С. 80 – 92.
17. *Испытательная техника*. Справочник в 2 т. / Под ред. В. В. Клюева. – М.: Машиностроение, 1982. – Т. 2. – 570 с.
18. Алексюк М. М., Борисенко В. А., Краценко В. П. Механические испытания при высоких температурах. – Киев: Наук. думка, 1980. – 208 с.
19. ДСТУ 2434-94. Метод визначення високотемпературної твердості вдавлюванням пірамідального та біциліндричного індентора / В. О. Борисенко, О. Б. Оксамитна. – Чинний з 01.01.95.
20. Бобылев А. В. Механические и технологические свойства металлов. Справочник. – М.: Металлургия, 1980. – 296 с.
21. Борисенко В. А., Бухановский В. В., Гречанюк Н. И. и др. Температурные зависимости статических механических свойств микрослойного композиционного материала МДК-3 // *Пробл. прочності*. – 2005. – № 4. – С. 113 – 120.
22. Борисенко В. А. Твердость и прочность тугоплавких материалов при высоких температурах. – Киев: Наук. думка, 1984. – 212 с.

Поступила 21. 12. 2009