

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ МЕДИ РАЗЛИЧНОЙ ЧИСТОТЫ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ КИПЕНИЯ ЖИДКОГО АЗОТА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ОБРАБОТКИ ТОКОПРОВОДЯЩЕГО СЛОЯ

В.А. Кутовой, А.А. Николаенко, П.И. Строев

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
г. Харьков, Украина; E-mail: kutovoy@kipt.kharkov.ua*

Представлены результаты исследований влияния температуры отжига и степени деформации на поверхностное сопротивление меди марки МОБ в исходном состоянии заводской поставки и после электронно-лучевой переплавки при температуре кипения жидкого азота. Показано, что 30% деформация и отжиг в интервале температур 873...923 К приводят к заметному уменьшению поверхностного сопротивления у исследованных образцов меди. Минимальное значение поверхностного сопротивления после термо-механических обработок наблюдается у образцов меди после электронно-лучевой переплавки.

ВВЕДЕНИЕ

Улучшение параметров резонансных высокочастотных систем при их охлаждении основано на использовании различных физических свойств металлов, которые проявляются при низких температурах. При понижении температуры улучшается проводимость металлов, что дает возможность повысить добротность резонансных высокочастотных систем. Правильный подход к решению вопроса об охлаждении резонансных высокочастотных систем возможен только при условии знания электрофизических и механических свойств металлов при низких температурах.

Использование сверхпроводников для изготовления резонансных высокочастотных систем возможно при температурах 4,2 К и ниже. При повышении температуры охлаждения выше 4,2 К поверхностный импеданс сверхпроводников увеличивается и при критической температуре $T > T_k$ становится выше, чем поверхностный импеданс несверхпроводящих металлов. Поэтому необходимо изучить поведение несверхпроводящих металлов при криогенных температурах.

В данной работе изучено поверхностное сопротивление меди марки МОБ в исходном состоянии заводской поставки и после электронно-лучевой переплавки при температуре кипения жидкого азота, рассмотрены низкотемпературные свойства меди, которые в наибольшей степени влияют на электрофизические параметры охлаждаемых резонансных высокочастотных систем. Медь является одним из основных конструктивных материалов, которые применяются для изготовления ускоряющей структуры ускорителя. Широкое применение меди обусловлено благоприятным сочетанием ее свойств: высокой электро- и теплопроводностью с удовлетворительной прочностью.

Результаты исследований по влиянию механических и термических обработок на механические свойства меди и ее электропроводность при постоянном токе широко представлены в литературе [1-4]. Однако данные о

влиянии механико-термических обработок и чистоты исходного материала на поверхностное сопротивление меди при криогенных температурах практически отсутствуют.

Основным из факторов, влияющих на высокочастотные свойства ускорителя, является состояние токопроводящего слоя меди, из которой он изготовлен. Поэтому для создания высокодобротных резонансных систем, которые работают при низких температурах, необходимы данные о взаимосвязи поверхностного сопротивления меди с чистотой материала, механическими характеристиками и структурой токопроводящего слоя.

Поверхностный импеданс является одной из наиболее важных физических характеристик конструкционного материала, характеризующий не только взаимодействие физических и химических свойств исходного металла, но и технологии его обработки. С понижением температуры уменьшается влияние электрон-фононных столкновений на его электросопротивление и доминирующим становится рассеяние электронов проводимости на примесях, вакансиях, а в случае поверхностных токов на дефектах поверхности - рисках, раковинах, включениях [5]. Таким образом, любые технические операции, которые уменьшают дефекты в поверхностном слое, улучшают способность меди быть низкотемпературным проводником.

1. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ

В данной работе для исследований использовали медь марки МОБ, ГОСТ 857-78 и медь марки МОБ после электронно-лучевой плавки.

Исследование поверхностного сопротивления меди марки МОБ и электронно-лучевого переплава в зависимости от обработки токопроводящей поверхности при классическом скин-эффекте осуществлялось на цилиндрических резонаторах, у которых диаметр равен высоте, тип волны H_{111} , резонансная частота 5,25 ГГц. Поверхностное

сопротивление R , Ом исследуемого металла определялось из выражения:

$$R = G/Q, \quad (1)$$

где R - поверхностное сопротивление; G - геометрический фактор резонатора; Q - собственная добротность резонатора.

Для измерения собственной добротности резонансных систем, имеющих величину порядка 10^3 , обычно используется резонансный метод, а для измерения добротности порядка 10^4 и выше использовался метод декремента затухания [6].

Изготавливались резонаторы на токарном станке алмазным резцом с чистотой обработки поверхности, соответствующей 8 классу шероховатости, с последующей механической и электрохимической полировкой рабочей поверхности и отжигались.

Рельеф внутренней поверхности цилиндрических резонаторов изучали методом двухступенчатых пластиковых платиноуглеродных реплик [7] с последующим просмотром их в просвечивающем электронном микроскопе. Сущность данного метода заключается в том, что полученные микрофотографии отражают истинный рельеф рабочей поверхности токопроводящего слоя исследуемого материала без разрушения резонатора.

Деформация 10, 20, 30% проводилась прокаткой на образцах-свидетелях. Отжиг резонаторов производился в вакуумной печи. Вакуумный объем печи изготовлен из нержавеющей стали. Откачка объема осуществлялась диффузионным насосом типа М-1000, снабженным водяной и азотной ловушками. Температура отжигаемого медного резонатора измерялась с помощью термопары типа ХК и индикаторного прибора РТ-40. Температура печи в процессе отжига резонатора поддерживалась с точностью ± 2 °С. После окончания термической обработки резонатор остывал в вакуумной камере вместе с печью до комнатной температуры.

Изменение микротвердости меди в зависимости от температуры отжига контролировалось измерением на приборе ПМТ-3 алмазной четырехгранной пирамидой с углом при вершине 136° , нагрузка 50 г.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовано влияние чистоты исходного материала, способа обработки токопроводящей поверхности, температуры вакуумного отжига в диапазоне 773...1273 К и степени деформации (10, 20, 30%) на поверхностное сопротивление меди при комнатной температуре и температуре кипения жидкого азота.

Анализ полученных результатов позволил установить взаимосвязь между характером изменения поверхностного сопротивления и особенностями в поведении физико-технических параметров исследуемых образцов меди.

Показано, что чем выше чистота исходного материала, тем ниже поверхностное сопротивление меди при азотной температуре. Минимальный размер зерна, высокая чистота материала и низкая микротвердость приводят к понижению

поверхностного импеданса меди при азотной температуре более чем в 2 раза по сравнению с резонансной системой, которая работает при комнатной температуре. Самая низкая микротвердость наблюдается у образцов меди, которые подвергались вакуумному отжигу в течение 1 ч при температуре 873 К.

В табл.1 приведен режим вакуумной термообработки меди.

Таблица 1

| Температура отжига, К | Время отжига, ч | Величина зерна, мкм |
|-----------------------|-----------------|---------------------|
| 773 | 1 | 20...25 |
| 873 | 1 | 35...40 |
| 973 | 1 | 90...100 |
| 1073 | 1 | 220...250 |
| 1173 | 1 | 450...500 |
| 1273 | 1 | 600...650 |

Изменение микроструктуры меди от температуры отжига показано на рис. 1. Из результатов исследования следует, что с увеличением температуры отжига идет рост зерна.

Механическая полировка рабочей поверхности цилиндрических резонаторов и крышек к ним с помощью бязевых шайб и применения паст ГОИ приводит к структурным и геометрическим дефектам поверхностного слоя (рис.2). Анализ микрофотографий показал, что после механической обработки на поверхности материала образуются поврежденные слои, а также происходит загрязнение поверхностного слоя металла абразивом, который частично можно удалить с помощью ультразвуковой мойки и вакуумного высокотемпературного отжига в течение 1 ч при температуре 1173, 1273К (рис.3). Но такой отжиг приводит к вакуумному травлению поверхностного слоя с выявлением структуры металла. Металл приобретает крупнозернистую структуру, происходит рекристаллизация с двойникованием, что сопровождается образованием микротрещин по границам зерен [8]. Перечисленные дефекты проводящего слоя сказываются на поверхностном сопротивлении меди при криогенных температурах.

Электрохимическая полировка позволяет достичь высокого класса обработки рабочей поверхности и исключает повреждение и загрязнение токопроводящего слоя: рис.4 – структура поверхностного слоя меди марки МОБ после электрохимической полировки; рис.5 – структура поверхностного слоя меди марки МОБ электронно-лучевой плавки после электрохимической полировки.

В табл. 2 и 3 приведены результаты исследования поверхностного сопротивления меди марки МОБ и электронно-лучевого переплава на частоте 5,25 ГГц в зависимости от способа обработки токопроводящей поверхности при комнатной температуре и температуре жидкого азота.

Результаты исследования показали, что электрохимическая полировка и отжиг уменьшает

поверхностное сопротивление меди при температуре жидкого азота в 2,6 раза по сравнению с поверхностным сопротивлением меди при температуре 293 К. Разница в поверхностном сопротивлении между медью марки МОБ и

электронно-лучевого переплава сказывается за счет инородных включений, присутствующих в поверхностном слое металла и представляющих собой центры рассеяния для электронов проводимости.

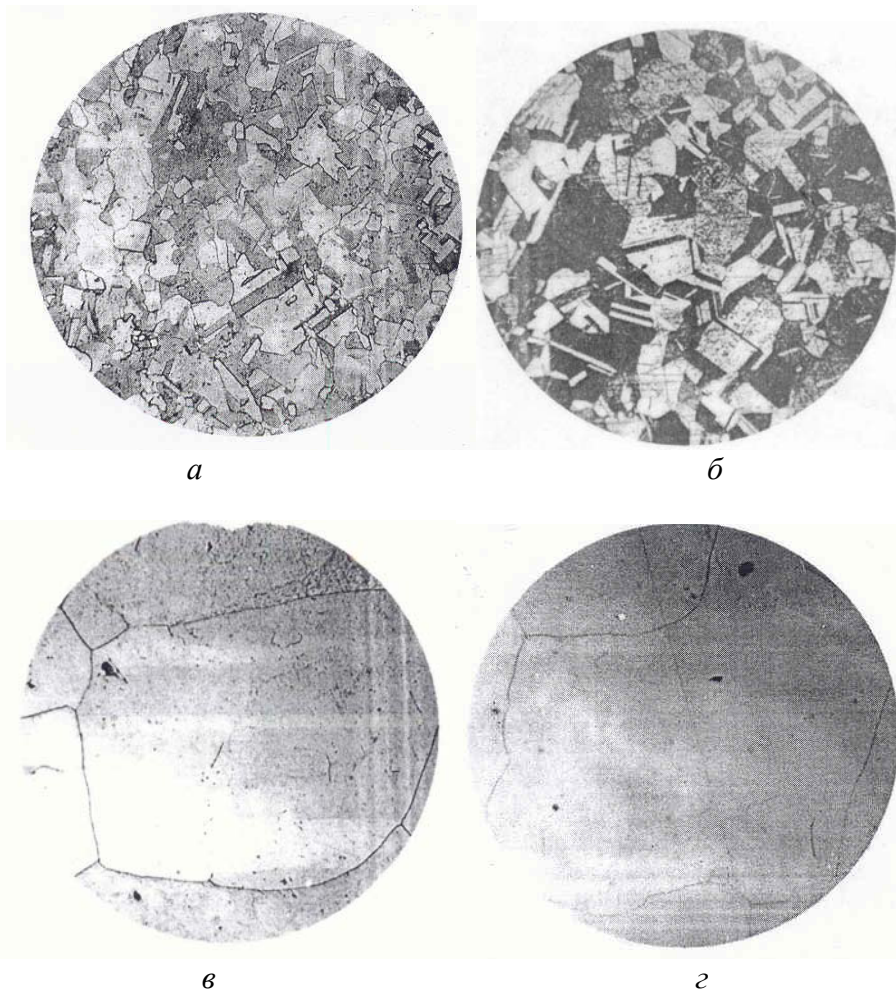


Рис.1. Микроструктура меди после отжига при 873 (а), 973 (б), 1173 (в), 1273 К (г)



Рис.2

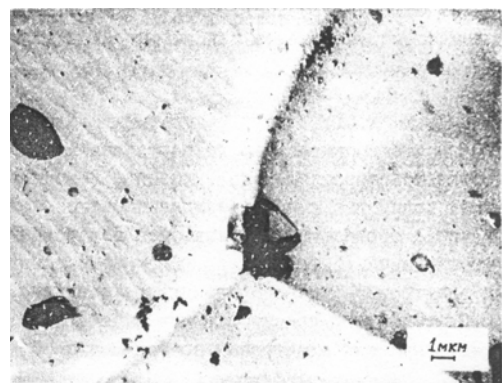


Рис.3

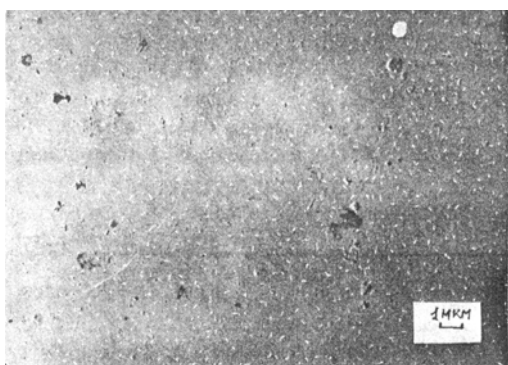


Рис.4



Рис.5

Таблица 2

Медь марки МОБ

| Метод обработки | Частота, ГГц | R, Ом | T, К | R ₂₉₃ /R ₇₇ | Тип волны | Класс обработки |
|---|--------------|--------|------|-----------------------------------|------------------|-----------------|
| Механическая полировка, отжиг | 5,25 | 0,0267 | 293 | | H ₁₁₁ | 10 |
| Механическая полировка, отжиг | 5,25 | 0,0133 | 77 | 2,0 | H ₁₁₁ | 10 |
| Электрохимическая полировка, отжиг | 5,25 | 0,0257 | 293 | | H ₁₁₁ | 12 |
| Электрохимическая полировка, отжиг | 5,25 | 0,0112 | 77 | 2,29 | H ₁₁₁ | 12 |
| Электрохимическая полировка, удалена оксидная пленка, отжиг | 5,25 | 0,0257 | 293 | | H ₁₁₁ | 12 |
| Электрохимическая полировка, удалена оксидная пленка, отжиг | 5,25 | 0,0110 | 77 | 2,34 | H ₁₁₁ | 12 |

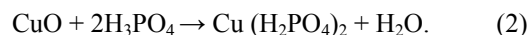
Таблица 3

Медь электронно-лучевого переplава

| Метод обработки | Частота, ГГц | R, Ом | T, К | R ₂₉₃ /R ₇₇ | Тип волны | Класс обработки |
|---|--------------|--------|------|-----------------------------------|------------------|-----------------|
| Механическая полировка, отжиг | 5,25 | 0,0232 | 293 | | H ₁₁₁ | 10 |
| Механическая полировка, отжиг | 5,25 | 0,0101 | 77 | 2,3 | H ₁₁₁ | 10 |
| Электрохимическая полировка, отжиг | 5,25 | 0,0230 | 293 | | H ₁₁₁ | 12 |
| Электрохимическая полировка, отжиг | 5,25 | 0,0092 | 77 | 2,5 | H ₁₁₁ | 12 |
| Электрохимическая полировка, удалена оксидная пленка, отжиг | 5,25 | 0,0230 | 293 | | H ₁₁₁ | 12 |
| Электрохимическая полировка, удалена оксидная пленка, отжиг | 5,25 | 0,0088 | 77 | 2,6 | H ₁₁₁ | 12 |

Электрохимическая полировка внутренних стенок резонатора и крышек проводилась в 85% растворе ортофосфорной кислоты с добавкой 0,06% алюминия. Добавка алюминия в электролит понижает ток пассивации. Растворение алюминия марки А999 в H₃PO₄ осуществлялось нагреванием электролита. При электрохимической полировке в качестве катода использовалась медь, анодом служила обрабатываемая деталь. Анодное и катодное пространство было разделено мембраной из винипора. В результате обработки шероховатость поверхности цилиндра и крышек резонатора равнялась 12 классу. Изделия после обработки промывались проточной дистиллированной водой и спиртом. В процессе хранения образцов на воздухе поверхность покрывалась окисной пленкой, цвет которой изменяется от красновато-коричневого до фиолетового. Возникновение пленки обусловлено образованием оксида меди состава Cu_{2-x}, где x изменяется от 0 до 1 в зависимости от величины

парциального давления кислорода над медью и адсорбции паров воды. В обычных условиях состав самопроизвольно возникающего на поверхности оксида близок к SiO. Удаление оксидной пленки с поверхности осуществляли обработкой в концентрированной ортофосфорной кислоте согласно реакции:



При этом двухзамещенный фосфат меди переходил в раствор. Наиболее полное удаление оксидной пленки получается в процессе вакуумного отжига при T = 873 К в течение 1 ч. Такой режим отжига позволяет получить мелкозернистую структуру металла, снять внутренние механические напряжения и диспропорционирование оксида по реакции



Результаты исследования показали, что электрохимическая полировка уменьшает

поверхностное сопротивление меди при температуре 77 К по сравнению с обработкой механическим полированием и увеличивает отношение поверхностных сопротивлений R_{293K}/R_{77K} . Разница в поверхностном сопротивлении между медью марки МОБ и электронно-лучевого переplава, очевидно, сказывается вследствие включений размером 0,2...0,3 мкм, присутствующих в поверхностном слое металла и представляющих собой центры рассеяния для электронов проводимости [9].

Из рис. 2, 3 и 4 определим количество включений на единицу площади исследуемого металла по формуле:

$$n = \frac{NA}{S}, \quad (4)$$

где n – количество включений на единицу площади $1/\text{см}^2$; N – число включений на единицу площади снимка; A – увеличение; S – площадь снимка, см^2 . Из результатов расчета следует, что число включений в поверхностном слое меди марки МОБ после механической полировки и отжига при $T=1273$ К составляет $1,4 \cdot 10^8 \text{см}^{-2}$ частиц, а после электрохимической полировки – $1 \cdot 10^8 \text{см}^{-2}$ частиц. Для меди электронно-лучевого переplава после электрохимической полировки число включений $0,4 \cdot 10^8 \text{см}^{-2}$ частиц.

Если взять размер частицы 0,2 мкм, можно определить среднюю площадь S_1 , занимаемую включениями от единицы площади основного металла в процентах:

$$S_1 = \frac{S_2 n}{S_3} \times 100\%, \quad (5)$$

где S_2 – площадь, которую имеет одно включение, см^2 ; S_3 – площадь образца 1см^2 . Для меди марки МОБ после механической полировки и отжига средняя площадь включений составляет 5,6%. После электрохимической полировки 4%; для меди электронно-лучевого переplава и электрохимической полировки составляет 1,6%.

Из результатов исследования следует, что способ обработки заметно влияет на рельеф поверхности проводящего слоя, т.е. на его структуру, и, следовательно, на поверхностное сопротивление при низких температурах. Также экспериментально было установлено, что на поверхностное сопротивление меди при азотной температуре оказывает влияние оксидная пленка, образующаяся на поверхности металла, (см. табл. 2 и 3). Для меди марки МОБ на частоте 5,25 ГГц оксидная пленка ухудшает поверхностное сопротивление на 1,8%, а для меди электронно-лучевого переplава – на 5,4%.

Для улучшения добротности резонансных высокочастотных систем необходимо знать, как изменяется поверхностное сопротивление меди в области классического скин-эффекта в зависимости от термомеханической обработки токопроводящей поверхности. С этой целью был проведен цикл исследований о влиянии деформации меди 10, 20, 30% на поверхностный импеданс меди при азотной температуре.

Из результатов исследования было установлено, что минимальное значение поверхностного импеданса меди достигается при температурах отжига 873 К и степени деформации 30% (рис. 6). На рисунке приведены результаты относительного измерения поверхностного сопротивления меди марки МОБ при азотной температуре в зависимости от термомеханической обработки токопроводящей поверхности.

Результаты исследования показывают, что при деформации образцов меди при азотной температуре поверхностное сопротивление увеличивается. Чем выше степень деформации, тем больше поверхностное сопротивление. С увеличением температуры отжига исследуемых образцов поверхностное сопротивление при азотной температуре уменьшается, а при температуре отжига в районе 800...900 К становится минимальным независимо от степени деформации. С увеличением температуры отжига поверхностное сопротивление при азотной температуре растет и при температуре отжига выше температуры 1000 К на поверхностное сопротивление начинает сказываться степень деформации. Чем выше деформация, тем больше поверхностное сопротивление.

При более высоких температурах отжига существенное влияние на изучаемые параметры оказывают процессы роста зерна и растворения имеющихся в материале примесей, которые приводят к увеличению величин исследуемых параметров.

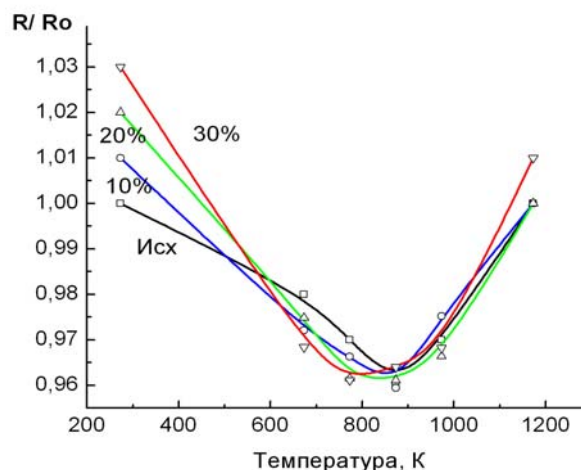


Рис. 6. Зависимость относительного изменения поверхностного сопротивления меди марки МОБ с различной деформацией от температуры отжига при азотной температуре: R_0 – поверхностное сопротивление меди марки МОБ при комнатной температуре; R – поверхностное сопротивление меди марки МОБ при температуре жидкого азота

Это предположение подтверждается и анализом данных изучения акустической эмиссии меди. Как было показано ранее для титана и бериллия и это наблюдалось в данной работе, акустическая эмиссия (АЭ) деформированных образцов меди в исходном

состоянии очень низкая [10]. По мере увеличения температуры отжига активность акустической эмиссии образцов меди возрастала. Амплитудный анализ сигналов АЭ образцов, которые отжигались при температурах выше 873...1173 К показал существенное увеличение в спектре сигналов низкой и высокой амплитуды. Это однозначно говорит о существенном росте зерна у отожженных образцов и активации процессов растворения примесей.

Из рис.1 видно, что по мере увеличения температуры отжига величина зерна исходных образцов меди увеличивается, а при температуре 1073 К и выше наблюдается значительный рост зерна. Также было установлено что, чем выше степень деформации марки МОБ, тем более высокая температура отжига необходима для получения минимального размера зерна. Имеющиеся в литературе диаграммы рекристаллизации, которые связывают зависимость размера зерна от степени деформации и температуры отжига, хорошо объясняют эти особенности.

ВЫВОДЫ

С целью уменьшения поверхностного сопротивления меди в области температуры жидкого азота после проведения над изделием всех технологических операций необходимо провести отжиг в вакууме при $T=873$ К в течение 1 ч и охладить изделие до комнатной температуры в вакуумном объеме. Данный режим отжига позволяет снять внутренние напряжения, очищает поверхность от окислов и адсорбированных молекул остаточных газов. Дальнейшее повышение температуры отжига приводит к вакуумному травлению поверхности и увеличению зерна. Медь приобретает крупнозернистую структуру, микротвердость при этом почти не изменяется, а поверхностное сопротивление при азотной температуре начинает увеличиваться. В области температур отжига 373...673 К рост зерна меди марки МОБ и электронно-лучевой плавки не наблюдается. Начиная с температуры 773 К и выше, в изучаемом материале наблюдается рост зерна. Особенно сильный рост зерна наблюдается в области температур отжига 1073...273 К.

Состояние поверхностного слоя меди является решающим фактором при получении минимального поверхностного сопротивления высокочастотной системы, охлажденной до температуры жидкого азота. Включения и дефекты в поверхностном слое, возникающие в результате обработки токопроводящего слоя, сказываются на остаточном поверхностном сопротивлении меди при азотной температуре.

На величину поверхностного сопротивления при криогенных температурах оказывает влияние оксидная пленка, образующаяся на поверхности токопроводящего слоя.

Из исследуемых сортов меди и способов получения токопроводящей поверхности с

минимальным поверхностным сопротивлением при криогенных температурах необходимо использовать чистую медь с последующей электрохимической полировкой и отжигом.

В процессе отжига меди имеется интервал температур, в котором достигаются минимальные значения изучаемых параметров. При более низких температурах отжига еще не успевают полностью пройти процессы снятия внутренних напряжений и рекристаллизации, поэтому исследуемые параметры хотя и уменьшаются, но не достигают минимальных значений. При более высоких температурах отжига существенное влияние на изучаемые параметры оказывают процессы роста зерна и растворения имеющихся в материале примесей, которые приводят к увеличению величин исследуемых параметров.

Для обеспечения максимальной добротности резонансных высокочастотных систем ускорителей при азотной температуре необходимо, чтобы конструкционный металл был как можно чище и подвержен вакуумному отжигу, который позволит получить минимальный размер зерна и снизить до минимума напряжения внутри металла и избавиться от окисной пленки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б.А. Колачев, В.А. Ливанов, В.И. Елагин. *Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов*. М.: «Металлургия», 1981, с.210-224.
2. А.В. Бобылев. *Механические и термические свойства металлов*: Справочник. М.: «Металлургия», 1987, с.29-42.
3. И.И. Новиков. *Теория термической обработки металлов*. М.: «Металлургия», 1986, с.118-120.
4. Б.С. Тихонов. *Медь и медные деформированные полупластмассы*. М.: Цветметинформация, 1974, 74 с.
5. Я.И. Френкель. *Введение в теорию металлов*. М.: Изд. физ.-мат. литературы, 1958, с. 58-61.
6. В.М. Ажажа, К.В. Ковтун, В.А.Кутовой, Н.А. Хижняк. Исследование поверхностного сопротивления Al, Be и Al-Be-сплава при низких температурах // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Ядерно-физические исследования»* (36). 2000, №2, с. 94-96.
7. Г. Шиммель. *Методика электронной микроскопии*. М.: «Мир». 1972, 122 с.
8. Е.И. Крупникова-Першина, В.Г. Осинцов, В.А. Близинок. Двойникование при нагреве литой бескислородной меди // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1982, №11, с.52.
9. S.S. Rosenblum, W.A. Steyert, F.R. Fickett. A simple method for producing high conductivity copper for low temperature applications // *Cryogenics*. 1977, №11, p. 645-646.
10. П.И. Стоев, И.И. Папиров. Влияние состояния поверхности на акустическую эмиссию титана // *Металлофизика*. 1991, т.13, №10, с.28-35.

**ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕРХНЕВОГО ОПОРУ МІДІ РІЗНОЇ ЧИСТОТИ ПРИ ТЕМПЕРАТУРІ
КИПІННЯ РІДКОГО АЗОТУ В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД ОБРОБКИ СТРУМОПРОВІДНОГО ШАРУ**

В.О. Кутовий, А.О. Ніколаєнко, П.І. Стоєв

Представлено результати досліджень впливу температури відпалу і ступеня деформації на поверхневий опір міді марки МОБ у вихідному стані заводського постачання і після електронно-променевого переплавляння при температурі кипіння рідкого азоту. Показано, що 30% деформація і відпал в інтервалі температур 873...923 К приводять до помітного зменшення поверхневого опору в досліджених зразках міді. Мінімальне значення поверхневого опору після термо-механічних обробок спостерігається в зразках міді після електронно-променевого переплавляння.

**INVESTIGATION OF SUPERFICIAL RESISTANCE OF DIFFERENT PURITY COPPER AT BOILING
NITROGEN TEMPERATURE DEPENDING ON TREATMENT OF CURRENT-CONDUCTING LAYER.**

V.A. Kutovoj, A.A. Nikolaenko, P.I. Stoev

Results of this scientific work show influence of annealing temperature and deformation degree of initial MOB copper and after electronbeam refining on superficial resistance at temperature of boiling nitrogen. It is shown, that 30 % deformation and annealing in 873...923 K temperature range results in appreciable reduction of superficial resistance at the investigated samples of copper. The lowest values of superficial resistance after thermal and mechanical treatment were observed in the samples after electron beam refinement.