

Конденсовані з парової фази композиційні матеріали з металевою матрицею

Повідомлення 1. Дисперсно-зміцнені матеріали

М. І. Гречанюк

Наведено узагальнені дані по конструюванню конденсованих з парової фази дисперсно-зміцнених матеріалів. Показано, що фізико-механічні властивості конденсатів залежать від типу матриці, дисперсних частинок, температури і шорсткості підкладки, чистоти вихідних матеріалів, швидкості їх випаровування.

Ключові слова: *електронно-променеве випаровування, дисперсно-зміцнені матеріали, фізико-механічні властивості.*

Вступ

Поява в середині ХХ сторіччя електронно-променевої (1956), плазмово-дугової (1958) і лазерної (1964) технологій поставила перед розроблювачами нових методів обробки й зварювання матеріалів питання: чому традиційне джерело енергії для цих цілей — вільно палаюча зварювальна електрична дуга здійснює плавлення металів “поверхово” (відношення глибини розплавленої зони до її ширини складає <1), а перераховані джерела — “кинджально” (відношення глибини розплавленої зони до її ширини — <100).

Так виникло поняття концентрованих потоків енергії (КПЕ). Виявилося, що, якщо джерело енергії розвиває питому потужність $\geq 10^5$ — 10^6 Вт/см² (електронний промінь, лазер, плазма), процес нагрівання речовини стає самоорганізованим (синергетичним) і при наявності деякого порога питомої потужності, відповідно, різко змінюються закономірності переносу тепла в об’єкті, що нагрівається.

Подолання цього порогу відкрило перед технологами нові можливості. Великий науковий і технологічний досвід роботи із КПЕ показав, що найбільш ефективним джерелом енергії при обробці матеріалів вважається електронний промінь [1].

В Інституті електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, науково-виробничому підприємстві “Елтехмаш” на базі потужних електронно-променевих гармат розроблено багатоцільові двох-, трьох- і п’ятигільні електронно-променеві установки для одержання інтенсивних молекулярних пучків. Інтенсивність цих пучків досягає 10^{20} частинок/см³/с [2]. Це квазімолекулярні пучки, яким характерні, з одного боку, властивості молекулярних пучків: розподіл інтенсивності в просторі приблизно описується законом косинуса, а з другого — ці пучки в результаті внутрішнього зіткнення атомів розширюються й виявляють деяку подібність з паровими потоками при ламінарній течії. Продуктивність подібних установок досягає 10—15 кг пари за годину. Інакше, за вісім годин безперервної роботи можна одержати конденсат масою 100 кг

і більше. Фундаментальні дослідження із установаження основних фізико-механічних закономірностей формування товстих (0,01—2,0 мм) конденсатів виконані в ІЕЗ ім. Є. О. Патона під керівництвом академіка Б. А. Мовчана [2, 3]. Визначено основні фізико-хімічні закономірності формування товстих вакуумних конденсатів деяких чистих металів, металевих сплавів, оксидів, карбідів і вивчено їхні фізико-механічні властивості в залежності від складу й параметрів конденсації.

До нових матеріалів, одержуваних конденсацією, насамперед варто віднести композиційні дисперсно-зміцнені, пористі й мікрошаруваті матеріали. Вивчення їх структури і властивостей є метою даної роботи.

Експериментальна частина

Конденсовані дисперсно-зміцнені матеріали (КДЗМ) складаються з полікристалічної матриці з рівномірно розподіленими в об'ємі дисперсними частинками другої фази (рис. 1). Змінюючи температуру підкладки й швидкість конденсації, можна в широких межах регулювати середні розміри кристалітів матриці від декількох сотень мікронів до тисяч нанометрів і розміри частинок зміцнюючої фази — від нанометрів до декількох мікронів.

Демчишиним А. В. досліджено структуру й фізико-механічні властивості дисперсно-зміцнених конденсованих матеріалів систем: залізо—карбід, залізо—борід, залізо—оксид, нікель—карбід, нікель—оксид, мідь—оксид, вольфрам—оксид [4]. У роботі [5] докладно вивчено дисперсно-зміцнені матеріали на основі складнолегованих сплавів нікелю, хрому, міді, титану. Дослідження в цьому напрямку тривають по цей час [6].

Аналіз отриманих закономірностей дозволяє зробити наступні узагальнюючі висновки. Механічні характеристики конденсованих з парової фази дисперсно-зміцнених матеріалів залежать від наступних факторів:

- 1) типу обраної матриці (чистий метал, металевий сплав);
- 2) типу дисперсних включень (оксиди, карбіди, бориди, метали);
- 3) технологічних параметрів одержання конденсованих матеріалів (температури осадження, глибини вакууму, швидкості осадження вихідних компонентів, хімічного складу (чистоти) вихідних компонентів (що випаровуються), шорсткості підкладки, на яку здійснюється конденсація).

Визначальним фактором, що впливає на структуру й, як результат, на механічні характеристики дисперсно-зміцнених конденсованих матеріалів, є контактна взаємодія на міжфазній межі частинка—матриця. Кількісним критерієм контактної взаємодії розплаву з тугоплавкими сполуками є кут змочування [7]. На нього значною мірою впливають середовище, в якому твердий розплав взаємодіє з твердою підкладкою (частинкою), чистота розплаву й підкладки (час-



Рис. 1. Типова структура конденсованого з парової фази дисперсно-зміцненого матеріалу.

тинки), температура випробування, час витримки та інші фактори. В літературі є достатня кількість довідкових даних, які визначають контактну взаємодію в системах Me (сплав)—MeO, Me—C, Me—В у вакуумі, інертних газах тощо [7, 8].

Для двофазних простих конденсованих систем Me—MeO, де як матриця використано технічно чисті залізо, нікель, мідь, а в якості другої (зміцнюючої) фази — оксиди алюмінію, ітрію, стабілізований діоксид цирконію, дисперсно-зміцнені матеріали із прийнятним комплексом механічних характеристик можна одержати у вузькому інтервалі концентрацій другої фази (до 0,6% (мас.)).

На рис. 2, а, б наведено залежності меж міцності σ_B та плинності $\sigma_{0,2}$, відносного подовження δ конденсатів Ni—Al₂O₃, отриманих при температурах підладки $T_n = 700$ і 1000 ± 20 °С. Аналіз цих даних показує, що малі концентрації дисперсних частинок Al₂O₃ приводять до підвищення характеристик міцності і немонотонного зниження пластичності. Максимум пластичності спостерігається у відносно вузькому інтервалі концентрацій Al₂O₃ (0,25—0,4% (мас.)). Зростання пластичності пояснюється виконанням структурної умови: середній розмір зерна металічної матриці рівний середньому пробігу між дисперсними частинками [2]. Слід відзначити, що максимум на кривих $\delta = f C_{Al_2O_3}$ з ростом температури зрушується у бік більшого вмісту оксиду алюмінію. Абсолютні значення пластичності у двофазних матеріалах Me—MeO з

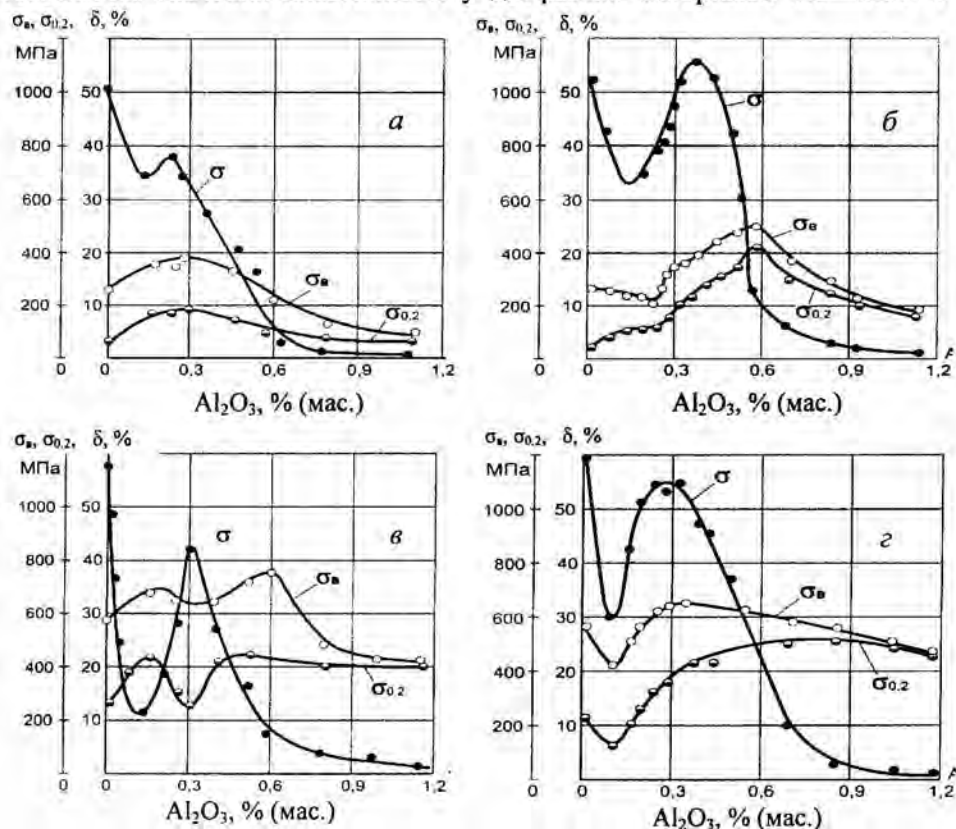


Рис. 2. Залежність меж міцності та плинності і відносного подовження від вмісту Al₂O₃ в КДЗМ Ni—Al₂O₃ (а, б) та (Ni—20% (мас.) Cr)—Al₂O₃ (в, г), отриманих при температурах 700 (а, в) та 1000 °С (б, г).

оптимальним вмістом дисперсних частинок зростають з підвищенням температури конденсації. Наприклад, при $T_n = 1000$ °С КДЗМ Ni—0,35—0,4% (мас.) Al_2O_3 має відносно подовження більше, ніж чистий нікель.

У більш складних двофазних конденсованих системах на базі твердих розчинів MeCr, MeCrAl, MeCrY, де Me — Fe, Ni, Cu, спостерігаються якісно подібні зміни механічних характеристик (рис. 2, в, з). Збільшення характеристик міцності виникає у більш широкому інтервалі концентрацій Al_2O_3 (до 1% (мас.)). Однак при такому вмісті дисперсних тугоплавких частинок конденсати мають низьку пластичність. Подібна зміна механічних характеристик у КДЗМ обумовлена практично повною відсутністю взаємодії на міжфазній границі частинка—матриця. Крайовий кут змочування Al_2O_3 рідким нікелем коливається від 150 до 115° в залежності від умов проведення експерименту [7]. Внаслідок відсутності взаємодії в конденсатах утворюються пори, що призводять до втрати міцності й пластичності.

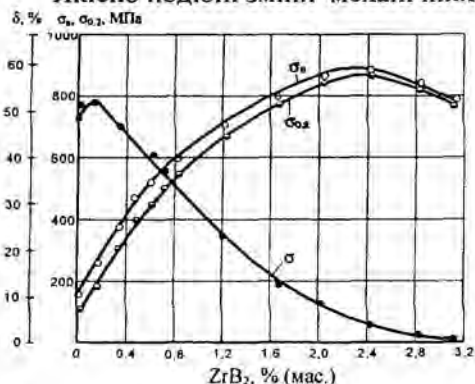
Поліпшення міжфазної взаємодії в системі Ni—Cr— Al_2O_3 [7] (крайовий кут змочування становить 85°) приводить до деякого збільшення міцності та пластичності в більш широкому інтервалі Al_2O_3 в порівнянні з композитами Ni— Al_2O_3 . Для двофазних систем Me (сплав)—карбід, борид, перегин на кривих міцності зрушується у бік більших концентрацій (3—7% (мас.)) зміцнюючої фази у порівнянні з оксидною фазою.

Подібні закономірності характерні для конденсованих матеріалів на основі нікелю, заліза, міді, де в якості дисперсних частинок використано карбіди титану TiC, ніобію NbC, цирконію ZrC та дибориди титану TiB₂ і цирконію ZrB₂ [5]. На рис. 3 наведено залежності механічних характеристик композиції Cu—ZrB₂ від вмісту ZrB₂.

Підвищення вмісту ZrB₂ до 0,8% (мас.) приводить до зростання меж плинності й міцності до 550 і 600 МПа відповідно, а при вмісті 2,4% (мас.) дибориду цирконію межа міцності досягає 950 МПа. Пластичність конденсованих матеріалів Cu—ZrB₂ різко знижується в області малих концентрацій ZrB₂, однак залишається задовільною (≈6%) у діапазоні вмісту зміцнюючої фази до 1%. Як і для конденсованих матеріалів з дисперсними оксидними частинками, для КДЗМ Cu—ZrB₂ характерна наявність піка пластичності в області концентрацій ZrB₂ ≈ 0,1%.

Отримані результати добре узгоджуються з даними по змочуванню рідкою міддю дибориду цирконію. Крайовий кут змочування змінюється в діапазоні від 123 до 36° при температурі випробування 1100—1400 °С [8].

Якісно подібні зміни механічних характеристик властиві також для



КДЗМ Cu—Mo (рис. 4, а), де в якості зміцнюючої фази використано дисперсні частинки молібдену. При збільшенні концентрації

Рис. 3. Залежність меж міцності та плинності і відносного подовження від вмісту ZrB₂ в КДЗМ Cu—ZrB₂, отриманих при температурі підкладки 700 °С.

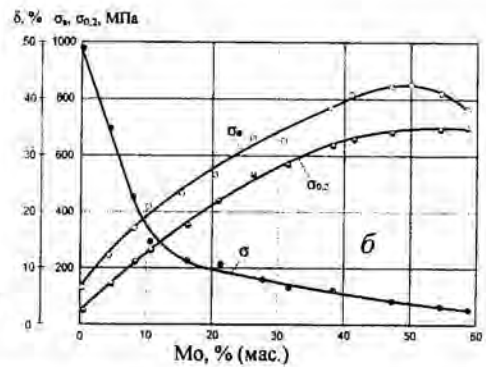
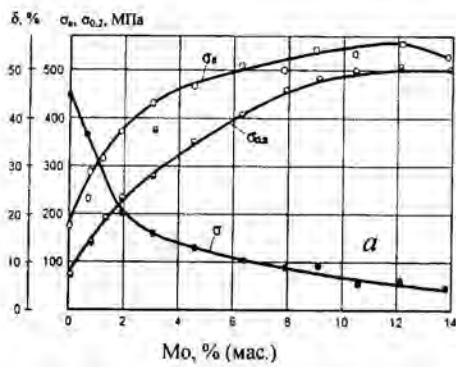


Рис. 4. Залежність меж міцності та плинності і відносного подовження від вмісту Мо в КДЗМ Cu—Mo, отриманих при температурах підкладки 700 (а) та 900 °С (б).

молібдену до 2% (мас.) пластичність мідної матриці знижується з 45 до 15%, межі плинності й міцності інтенсивно зростають відповідно до 270 і 380 МПа. Подальше збільшення вмісту Мо до 6% (мас.) приводить до підвищення межі міцності до 500 МПа, що більш ніж в 4 рази вище межі міцності чистої міді, а межі плинності — до 410 МПа, що перевищує аналогічну характеристику міді більш ніж в 8 разів. Відносне подовження матеріалів зберігається на досить високому рівні (10—12%) і практично не залежить від концентрації Мо в діапазоні 2—6% (мас.).

Плавне зниження механічних характеристик КДЗМ Cu—Mo спостерігається при концентрації дисперсних частинок молібдену вище 12% (мас.). Більш широкий інтервал вмісту зміцнюючої фази (молібдену) виявлено в композитах, де отримані високі характеристики обумовлені практично повним змочуванням рідкою міддю молібдену. Крайовий кут змочування рівний 0 [7]. Таким чином, механічні властивості розглянутих матеріалів залежать від реальної структури, тобто від розмірів зерна й дисперсних частинок, величина яких, у свою чергу, визначається температурою підкладки.

Зниження температури підкладки при отриманні дисперсно-зміцнених матеріалів, наприклад конденсатів Cu—1% (мас.) Мо, із 700 до 500 °С приводить до помітного здрібнювання розміру зерна D_3 з 3,2 до 1,45 мкм та середнього діаметра частинок d_4 із 25 до 12 нм. При цьому характеристики міцності значно підвищуються: $\sigma_{0.2}$ — з 140 до 400 МПа, σ_a — з 270 до 428 МПа. Відносне подовження становить 7%.

Додаткова холодна прокатка зі ступенем обтиснення 30% приводить до подальшого збільшення механічних властивостей дисперсно-зміцнених матеріалів Cu—1% (мас.) Мо, отриманих при температурі підкладки 500 °С. Межа міцності зростає з 428 до 498 МПа, межа плинності — з 400 до 420 МПа, відносне подовження підвищується з 7 до 9%. Деформація сприяє подальшому здрібнюванню зерна мідної матриці з 1,45 до 1 мкм.

Підвищення температури осадження КДЗМ у всіх випадках призводить до зниження міцності й збільшує пластичність. На рис. 4, б представлено залежності механічних властивостей конденсатів Cu—Mo, отриманих при температурі підкладки 900 °С. Видно, що підвищення міцності спостерігається в інтервалі концентрації Мо до 25% (мас.), потім вона залишається незмінною до вмісту Мо 50% (мас.). Зниження механічних характеристик має місце при концентрації Мо вище 50% (мас.).

Пластичність зазначених матеріалів спочатку різко знижується до концентрації Мо 8% (мас.) і має тенденцію до подальшого падіння з підвищенням вмісту дисперсних тугоплавких частинок.

Глибина вакууму, хімічна чистота вихідних компонентів, швидкість осадження, шорсткість підкладки, на яку здійснюється осадження, значною мірою впливають на механічні властивості КДЗМ. При натіканні повітря, де проходить осадження, атоми кисню та азоту взаємодіють з атомами металічної складової, утворюючи оксиди й нітриди. При цьому механічні властивості композитів дещо підвищуються, а пластичність, електро- і теплопровідність знижуються.

Кількість дефектів КДЗМ (мікрокрапель, неметалевих включень) залежить від чистоти вихідних (випарювальних) матеріалів. При цьому найбільш раціонально при отриманні КДЗМ в якості вихідних використовувати зливки металів, металічних сплавів після електронно-променевого переплаву, які містять значно меншу кількість легкоплавких домішок, кисню, азоту, водню у порівнянні з технічно чистими металами й сплавами.

Чим вища швидкість випаровування, тим більшою є вірогідність викидів домішок у рідкій чи твердій фазах з ванни, з якої здійснюється випаровування. При використанні вихідних матеріалів після електронно-променевого переплаву швидкість осадження для чистих металів, металічних сплавів коливається від 3—5 до 60 мкм/хв; для матеріалів дисперсних зміцнюючих фаз — від 0,5 до 10 мкм/хв.

Чим менша шорсткість підкладки, на яку здійснюється конденсація, тим вищими є механічні властивості КДЗМ. При отриманні композитів раціонально, щоб поверхня підкладки була оброблена до шорсткості 0,63—1,2R_a.

Висновки

Встановлено, що отримання дисперсно-зміцнених конденсованих з парової фази матеріалів з прийнятним комплексом фізико-механічних властивостей, в першу чергу, залежить від типу вибраної металічної матриці, типу дисперсних включень, температури підкладки й міжфазової взаємодії на межі матриця—дисперсна частинка, шорсткості підкладки, чистоти матеріалів, що випаровуються, та швидкості випарювання.

Користуючись критерієм оцінки взаємодії на міжфазній межі матриця—частинка, за методом високошвидкісного випаровування металів і неметалів у вакуумі легко конструювати нові перспективні КДЗМ з наперед заданими фізико-механічними властивостями.

1. Зуев И. В. Обработка материалов концентрированными потоками энергии. — М.: МЭИ, 1998. — 162 с.
2. Мовчан Б. А., Малащенко И. С. Жаростойкие покрытия, осаждаемые в вакууме. — К.: Наук. думка, 1983. — 230 с.
3. Мовчан Б. А. Неорганические материалы, осаждаемые из паровой фазы в вакууме // Современное материаловедение в XXI веке. — К.: Наук. думка, 1998. — С. 318—332.
4. Демчишин А. В. Структура и свойства толстых вакуумных конденсатов металлических и неметаллических материалов и научные основы их получения: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. — К., 1981. — 35 с.

5. Гречанюк Н. И. Новые конструкционные материалы, полученные путем конденсации паровой фазы в вакууме для изделий новой техники: Дис. ... д-ра техн. наук. — К., 1988. — 520 с.
6. Гречанюк Н. И., Осокин В. А., Гречанюк И. Н. и др. Композиционные материалы на основе меди и молибдена для электрических контактов, конденсированные из паровой фазы. Структура, свойства, технология. Часть 2. Основы электронно-лучевых технологий получения материалов для электрических контактов // Современная электрометаллургия. — 2006. — № 2. — С. 9—19.
7. Найдич Ю. В. Контактные явления в металлических расплавах. — К.: Наук. думка, 1972. — 196 с.
8. Самсонов Г. В., Эпик А. П. Тугоплавкие покрытия. — М.: Металлургия, 1973. — 398 с.

Конденсированные с паровой фазы композиционные материалы с металлической матрицей

Сообщение 1. Дисперсно-упрочненные материалы

Н. И. Гречанюк

Представлены обобщенные данные по конструированию конденсированных из паровой фазы дисперсно-упрочненных материалов. Показано, что физико-механические свойства конденсатов зависят от типа матрицы, дисперсных частиц, температуры и шероховатости подложки, чистоты исходных материалов, скорости их испарения.

Ключевые слова: электронно-лучевое испарение, дисперсно-упрочненные материалы, физико-механические свойства.

Condensed from the vapor phase composite materials metal matrix

Report 1. Dispersed-strong materials

N. I. Grechanyuk

These summaries of results condensed from the vapor phase dispersive- strong materials. Shown that physical and mechanical properties of the condensates depend on the type of matrix, dispersed particles, temperature and substrate roughness, purity starting materials, speed of evaporation.

Keywords: electron-beam evaporation, dispersed-strong materials, physical and mechanical properties.