

## Вплив матеріалу й товщини розділового шару на формування структури конденсатів Cu—Mo

В. Г. Гречанюк, Р. В. Мінакова\*, М. І. Гречанюк\*,  
І. М. Гречанюк\*\*

Київський національний університет будівництва і архітектури, Україна  
\* Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,  
Київ, e-mail: [eltechnic@bk.ru](mailto:eltechnic@bk.ru)

\*\* Науково-виробниче підприємство "Елтехмаш", Вінниця, Україна

*Проаналізовано сполуки, які можуть використовуватись як розділовий шар при формуванні композитів, отриманих методом електронно-променевого випаровування-конденсації. Показано, що між розділовим шаром і конденсатом утворюється перехідний технологічний шар, склад і структура якого залежать від товщини розділового шару. При великій товщині розділового шару утворюються тріщини, які трансформуються в технологічний шар і конденсат і знижують механічні властивості конденсатів. Проведені дослідження підтвердили механізм формування конденсованих із парової фази композиційних матеріалів Cu—Mo, Cu—W, Cu—Fe, Cu—Ni за схемою пара → рідина → сфероїдальні частинки → зародки на технологічному шарі → приєднання частинок до зародків.*

**Ключові слова:** композиційні матеріали, метод електронно-променевого випаровування-конденсації, розділовий шар, перехідний технологічний шар.

При отриманні із парової фази масивних конденсатів Cu—Mo для електричних контактів важливим фактором, що впливає на структуру та фізико-механічні властивості, є матеріал і товщина розділового шару. До останнього часу для лабораторних досліджень масивних конденсатів чистих металів, металевих сплавів, дисперсно-зміцнених матеріалів в якості розділового шару переважно використовували діоксид цирконію, стабілізований оксидом ітрію [1, 2]. Однак при формуванні композитів Cu—Mo [3] виникли деякі проблеми через застосування ZrO<sub>2</sub>—Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в якості матеріалу розділового шару. Досить часто в процесі механічного відділення конденсату від підкладки одна частина розділового шару залишалася на підкладці, а інша — на конденсаті. Тому необхідно механічним шляхом видаляти розділовий шар як з підкладки, так і з осадженого матеріалу. Присутність фрагментів ZrO<sub>2</sub>—Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на конденсаті перешкоджає подальшому використанню його під пайку на контактотримачі.

Аналіз сполук, які можуть застосовуватися як розділовий шар, показав, що найбільш прийнятним є фторид кальцію (CaF<sub>2</sub>). Він має високу термодинамічну стабільність ( $\Delta G_{298} = -1162,4$  кДж /моль), відносно високу температуру плавлення (1400 °С), розчиняється в гарячій воді [4], а також низьку вартість. У зв'язку з цим у роботі були отримані конденсати систем Cu—Fe і Cu—Ni (з обмеженою і необмеженою розчинністю елементів) методом електронно-променевого випаровування-конденсації в

© В. Г. Гречанюк, Р. В. Мінакова, М. І. Гречанюк, І. М. Гречанюк, 2016

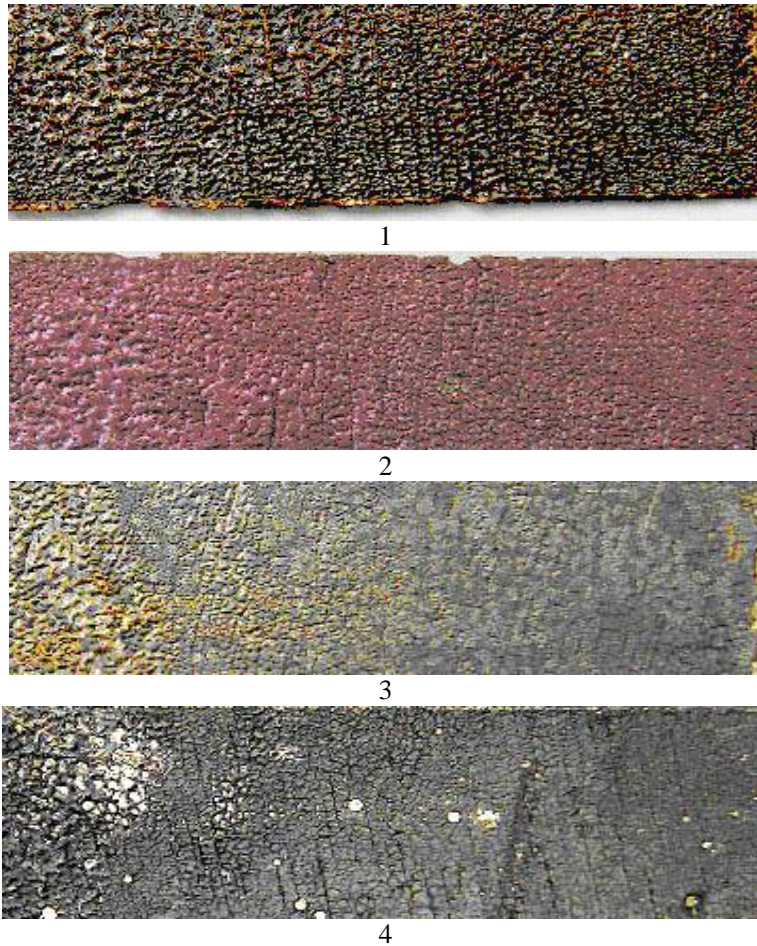


Рис. 1. Морфологія (x100) поверхні конденсату Cu—Fe з боків ванни-випарника (1, 3) та підкладки (2, 4): 1, 2 — Cu—4,16% (мас.) Fe; 3, 4 — Cu—69,33% (мас.) Fe.

вакуумі при осадженні на підкладку зі Ст3, нагріту до 700 °С і на яку попередньо нанесено розділовий шар з CaF<sub>2</sub> з регламентованою шорсткістю  $R_a = 0,63$  та досліджено особливості їх структуроутворення, шаруватості та фазового складу.

Досліджено поверхні конденсату, звернені до ванни-випарника і розділового шару, а також до перетину зразків розмірами 10 x 10 і 10 x 50 мм (рис. 1). Перші відомості про структуру і властивості розділового шару з CaF<sub>2</sub> на сталевій підкладці та його вплив на структуру масивних конденсатів на основі міді наведені в роботах [5—7].

Проведеними нами макро- і мікроструктурними дослідженнями встановлено, що мікрорельєф підкладки, який відповідає регламентованій шорсткості, повторюється як поверхнею зразків від підкладки, так і поверхнею цих зразків від ванни-випарника. Вивчення різних партій конденсатів Cu—Mo дозволило встановити, що для них характерна смугаста макроструктура (рис. 2, а) з періодом повторюваності смуг,

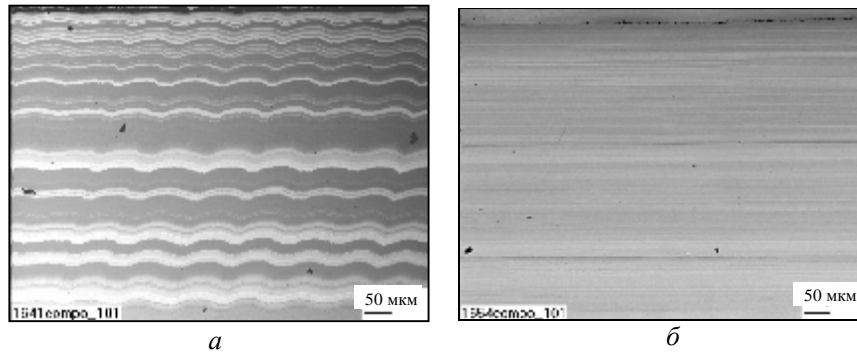


Рис. 2. Мікроструктура зразка конденсату Cu—Mo в перетинах: перпендикулярному поверхні і напрямкам смуг (а) та перпендикулярному поверхні і паралельному напрямку смуг (б).

який може змінюватися більше, ніж на порядок, від  $35 \pm 3$  до  $564 \pm 32$  мкм. Однією з причин появи такої смугастої макроструктури, ймовірно, може бути особливість шорсткості підкладки, що виникає в процесі її обробки. Виявлено, що в перетині, перпендикулярному поверхні і смугам, обумовленим шорсткістю поверхні, ці шари матеріалу з градієнтною структурою хвилеподібні з тим же періодом, що й смуги на поверхні підкладки. Тобто рельєф підкладки з кожним шаром конденсату відтворюється і транслюється в його об'єм, визначаючи також особливості фронту конденсації. У перерізі, перпендикулярному поверхні, але паралельному смугам, хвилеподібний характер структури не спостерігається (рис. 2, б).

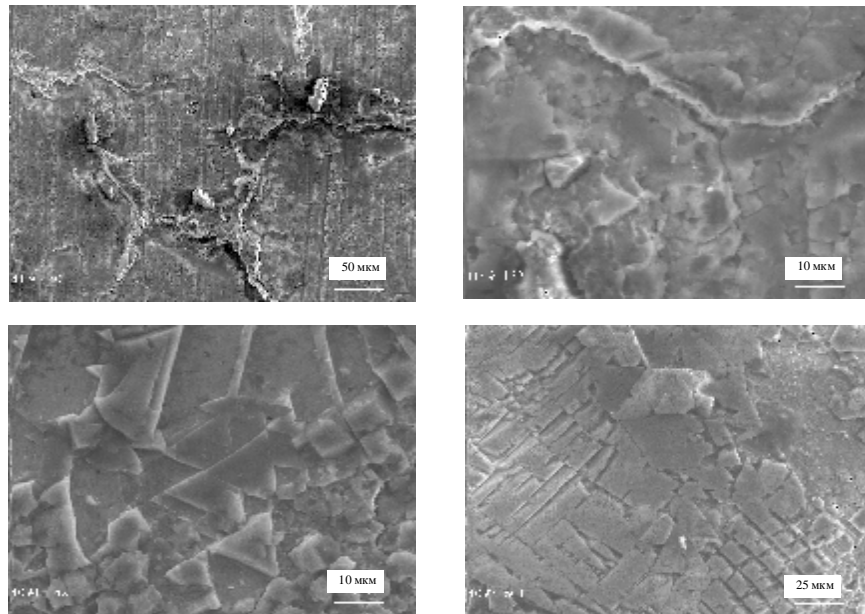


Рис. 3. Зеренна структура різних ділянок поверхні технологічного шару в градієнтному конденсаті Cu—Fe.

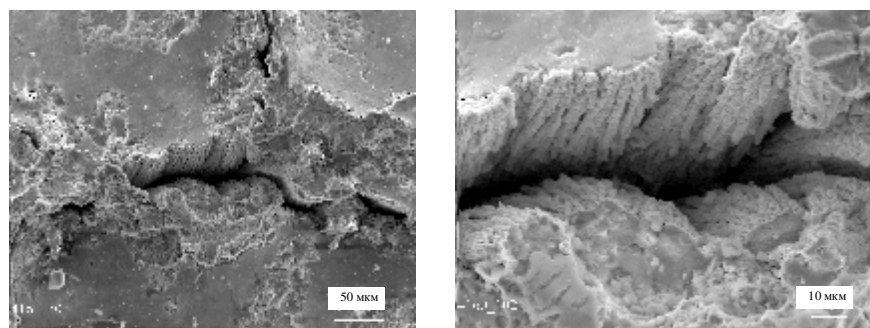


Рис. 4. Тріщини в технологічному шарі.

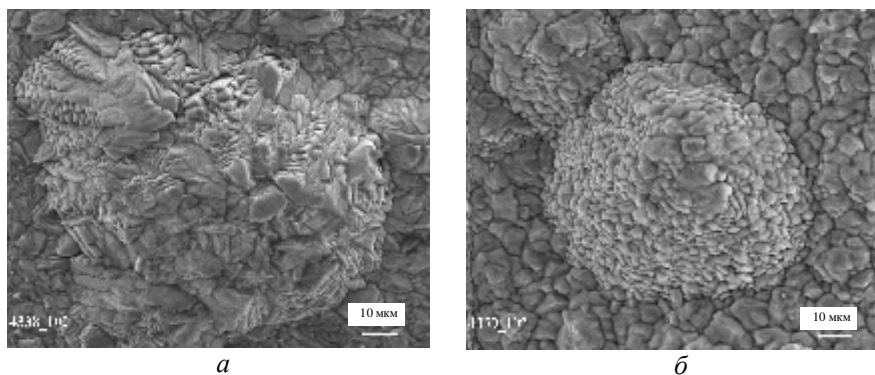


Рис. 5. Утворення полігональних (а) і сфероїдальних (б) частинок при конденсації.

На поверхні композиційних матеріалів з боку підкладки спостерігається зернена структура (рис. 3). Зміна розміру цих зерен, різноманітність їх структури, особливості дефектності границь і їх зв'язок зі структурою конденсату свідчать про утворення на підкладці з СтЗ між розділовим шаром і конденсатом перехідного технологічного шару, що складається з компонентів і сполук, присутніх в матеріалі підкладки, розділовому шарі і конденсаті.

На деяких ділянках технологічного шару присутні тріщини (рис. 4). Аналіз структури тріщин уздовж меж технологічного шару свідчить про те, що цей шар, перш за все, визначає умови зародження структури конденсату. Це відбувається через закріплення на його поверхні з боку ванни-випарника частинок сферичної або сфероїдальної форми, формування на ньому стовпців приєднанням на утворених зародках наступних частинок (рис. 5).

Показано, що перетворення нестійкої фази (пари) в рівноважну кристалічну відбувається за правилами ступенів, які допускають наявність переходу при великих переохолодженнях від механізму конденсації пари в кристал до механізму пара  $\rightarrow$  рідка фаза  $\rightarrow$  кристал. Через подвійний механізм конденсації, який обумовлює мікрогетерогенний характер конденсації, в структурі можуть виникати аномалії.

Речовина розділового шару дифундує в матеріал конденсату. Це припущення підтверджується рентгенограмами, знятими для конденсатів Cu—Fe з вмістом заліза 1,6—25, 37, 58 і 88% (мас.) (рис. 6). Кутове

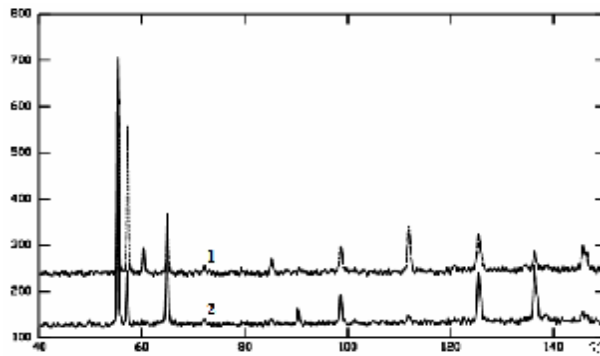


Рис. 6. Типові рентгенограми, характерні для конденсатів Cu—25% (мас.) Fe (1) та Cu—16% (мас.) Fe (2) .

положення основних ліній елементів практично збігається з такими для теоретичних рентгенограм міді та заліза. Додаткові лінії на цих рентгенограмах відповідають кальцію, що входить до складу розділового і технологічного шарів.

Якісно подібні закономірності впливу розділового шару отримані і для конденсованих матеріалів Cu—Ni (рис. 7). Технологічний шар через розділовий успадковує шорсткість підкладки. Склад і структура технологічного шару, розподіл у ньому кальцію змінюються зі збільшенням вмісту нікелю. Як і композити Cu—Fe, конденсовані матеріали формуються за механізмом пара → рідина → сфероїдальні частинки → зародки на технологічному шарі → приєднання частинок до зародків, утворення стовпців та їх консолідація у формі агрегатів.

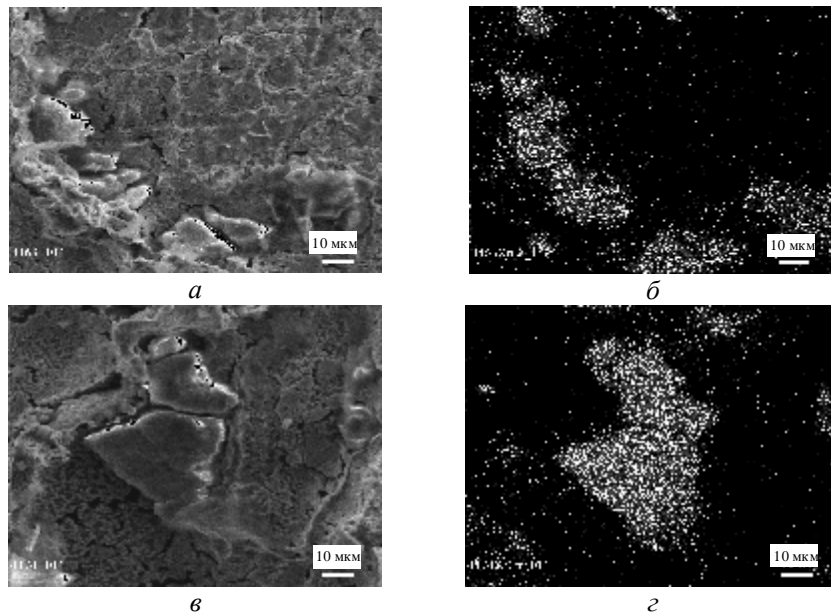


Рис. 7. Структура технологічного шару в градієнтному конденсаті Cu—Ni (а, в) та розподіл Ca по межах і в середині зерна (б, г).

За середньої товщини розділового шару 10—15 мкм товщина технологічного шару в конденсованих матеріалах Cu—Mo, Cu—W, Cu—Fe, Cu—Ni може досягати 20—50 мкм. Вона в значній мірі визначається температурою осадження. Чим вище температура підкладки, тим більше товщина технологічного шару. При формуванні розділового шару на підкладках з Ст3 велике значення має масштабний фактор, що полягає в певній залежності від критичної товщини CaF<sub>2</sub>, при якій тріщини в цьому шарі не утворюються, і розмірів підкладки. Так, на підкладках із Ст3 розмірами 250 x 220 x 20 мм тріщин в розділовому шарі не виявлено до його товщини 45—50 мкм. У той же час на аналогічних підкладках діаметром 800—1000 мм і товщиною 20 мм висота розділового шару не повинна перевищувати 20 мкм.

При великих товщинах, як уже було показано, в розділовому шарі утворюються тріщини, які трансформуються в технологічний шар і в конденсований матеріал, що призводить до суттєвого зниження механічних характеристик таких композитів. Утворення тріщин в розділовому шарі також обумовлено напруженим станом через різницю коефіцієнтів теплового лінійного розширення фториду кальцію і заліза, яка посилюється при великих габаритах підкладки.

Таким чином, у роботі встановлено, що між розділовим шаром і конденсатом утворюється технологічний шар, склад і структура якого залежать від товщини розділового шару. При великій товщині розділового шару з'являються тріщини, які трансформуються в технологічний шар і в конденсат і знижують механічні властивості конденсатів. Проведені дослідження підтвердили механізм формування конденсованих із парової фази композиційних матеріалів Cu—Mo, Cu—W, Cu—Fe, Cu—Ni за схемою: пара → рідина → сфероїдальні частинки → зародки на технологічному шарі → приєднання частинок до зародків.

1. *Демчишин А. В.* Структура и свойства толстых вакуумных конденсатов металлических и неметаллических материалов и научные основы их получения: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. — Киев, 1981. — 39 с.
2. *Мушегян В. О.* Исследование структуры и физико-технологических свойств толстых конденсатов MeCaAl—оксид. Разработка теплозащитных металл-керамических покрытий: Дис. ... канд. техн. наук. — Киев, 1988. — 207 с.
3. *Grechanyuk V.* Corrosion resistance of composite materials Cu—Mo—Zr—Y, used as electrical contacts // 7th Internat. conf. on Electron Beam Technologies. — Varna, Bulgaria, 2003. — P. 265—269.
4. *Рабинович В. А.* Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. — М. : Химия, Ленинградское отд., 1978. — 92 с.
5. *Денисенко В. О.* Структура і фізико-хімічні властивості композиційних матеріалів на основі міді і вольфраму, отриманих методом електронно-променевого випаровування / [В. О. Денисенко, Р. В. Мінакова, В. Г. Гречанюк та ін.] // Вісник Чернівецького національного ун-ту. Хімія. — 2008. — С. 26—33.
6. *Гречанюк В. Г.* Структура і корозійні властивості композиційних матеріалів (Cu—Y—Zr)—Mo в дистильованій воді // Там же. — 2011. — С. 35—39.
7. *Литвин С. Е.* Магнитные материалы на основе микрослойных конденсатов Fe/Cu, полученных электронно-лучевым осаждением в вакууме / [С. Е. Литвин, Г. Г. Дидикин, Д. В. Шурин и др.] // Современная электротехнология. — 2009. — № 4 (297). — С. 21—25.

## Влияние материала и толщины разделительного слоя на формирование структуры конденсатов Cu—Mo

В. Г. Гречанюк, Н. И. Гречанюк, И. Н. Гречанюк

*Проанализированы соединения, которые могут быть использованы для разделительного слоя при формировании композитов, изготовленных методом электронно-лучевого испарения-конденсации. Показано, что между разделительным слоем и конденсатом образуется технологический слой, состав и структура которого зависят от толщины разделительного слоя. При большой толщине разделительного слоя образуются трещины, которые трансформируются в технологический слой и в конденсат и снижают механические свойства конденсатов. Проведенные исследования подтвердили механизм формирования конденсированных из паровой фазы композиционных материалов Cu—Mo, Cu—W, Cu—Fe, Cu—Ni по схеме пар → жидкость → сфероидальные частицы → зародыши на технологическом слое → присоединение частиц к зародышам.*

**Ключевые слова:** композиционные материалы, метод электронно-лучевого испарения-конденсации, разделительный и переходный технологический слой.

## The impact of material and thickness of the separation layer on the structure condensates Cu—Mo

V. G. Grechanyuk, M. I. Grechanyuk, I. M. Grechanyuk

*Analyzed compounds that can be used as a separating layer in the formation of composites obtained by electron-beam evaporation-condensation. It is shown that between the separation layer and condensate produced technological transition layer, the composition and structure of which depends on the thickness of the separation layer. For large values of the thickness of the separation layer cracks that are transformed into technological and condensate layer and reduce the mechanical properties of the condensates. Past studies have confirmed the mechanism of forming condensed from the vapor phase composite materials Cu<sup>3</sup>/<sub>4</sub>Mo, Cu<sup>3</sup>/<sub>4</sub>W, Cu<sup>3</sup>/<sub>4</sub>Fe, Cu<sup>3</sup>/<sub>4</sub>Ni scheme: a pair → of fluid → spheroidal particle → technology for germ layer → accession particles to embryos.*

**Keyword:** composite materials, method of electron-beam evaporation-condensation, separating layer, technological transition layer.