

УДК 669.017:621.763

Є.В. ЯЩЕРЦИН, асист. каф. "Охорона праці і навколишнього середовища" НТУ "ХП".

О.С. ТЕРЛЕЦЬКИЙ, доц., канд. фіз-мат. наук, каф. "Матеріалознавство" НТУ "ХП".

**ПРЯМИЙ ТА ПОБІЧНИЙ ВПЛИВ РОЗМІРУ ЗЕРЕН ТАНТАЛУ НА МЕХАНІЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ ШАРУВАТИХ КОМПОЗИТІВ МІДЬ – ТАНТАЛ**

Приведены результаты механических испытаний фольг Та чистотой 99,99 и 99,47 % в зависимости от температуры от жига и слоистых композитов медь-тантал в исходном состоянии (после получения их диффузионной сваркой). Дается трактовка полученных зависимостей проч-ностных характеристик на основе влияния размера зерна тантала и

связанного с ним особенностей протекания процесса газонасыщения тантала из рабочего пространства печи остаточными газами(кислородом, азотом).

It is described the results of mechanical tests of foils tantalum cleanness 99,99 and 99,47% depending with temperature annealing and multilayer copper-tantalum composition in initial state (was obtained by the diffusive-welding method).The interpretation is given of the obtained strength properties based on the influence grain size tantalum and connected with him especially proceed process gas satiation tantalum from volume furnace residual gas(oxygen, nitrogen).

Для підвищення конкурентоздатності української промислової продукції та виходу її на світові ринки в умовах світової фінансово-економічної кризи необхідно використовувати новітні матеріали, які здатні працювати в умовах високих температур, протікання електричного струму, а також впливу постійних і знакозмінних навантажень. Різновидом таких матеріалів є шаруваті композиційні матеріали(ШКМ), які здатні поєднувати властивості відразу кількох металів чи сплавів. Серед великої кількості цих композитів особливу цікавість для виготовлення електротехнічних виробів(наприклад, шинопроводів чи електричних контактів) становлять шаруваті композити мідь-тантал[1]. Відомо, що на механічні властивості композитів серед багатьох факторів впливає також і структурний стан зміцнюючих шарів, зокрема розмір зерна.

Саме тому метою цієї роботи і було порівняння впливу різних марок Та на механічні характеристики ШКМ Cu-Ta та виявлення причин цього.

Для виготовлення розглянутих в цій статті шаруватих композитів мідь-тантал (з прошарком нікелевої фольги) в якості зміцнювача були використані фольги Та чистотою 99,99%. В свою чергу, у ШКМ мідь-тантал (без прошарку нікелевої фольги) використовували фольги Та чистотою 99,47 % Та й ~0,53% Nb. Структурно обидва різновиди ШКМ мідь-тантал складались із двох шарів Та, трьох шарів Cu, причому у композитах з прошарком нікелю кількість його шарів дорівнювала чотирьом(по два шари Ni на один шар Та). Термічну обробку компонентів ШКМ мідь-тантал, а також їхнє наступне дифузійне зварювання здійснювали у вакуумній печі СШВЛ 0.6,2/16И2 при вакуумі не нижче $5 \cdot 10^{-4}$ торр. Методика виготовлення ШКМ детально описана в [2]. Однак додатково слід відзначити, що для дослідження механічних властивостей у режимі активного розтягання використовували зразки з наступними об'ємними частками міді, нікелю і танталу (табл.1).

Таблица 1

Вміст компонентів у ШКМ Cu-Ta

№	Об'ємна частка компонента, %		
	Ta	Ni	Cu
1	1	1,8	97,2
2	2,8	4	93,2
3	7	10	83
4	11,1	22,2	66,7
5	15,8	24,4	59,8
6	25	22,7	52,3
7	7,5	–	92,5
8	14	–	86
9	88	–	12

Дослідження механічних властивостей в режимі активного розтягання фольги танталу та ШКМ Cu-Ta проводили при кімнатній температурі на машині жорсткого

типу “TIRATEST-2200” із застосуванням датчиків зусилля 100, 1000 і 10000 Н. Жорсткість її – $8 \cdot 10^9$ Н/м; швидкість руху захвату – 0,27 мм/хв; відносна швидкість деформації зразків складала $0,3 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹.

Для випробувань використовували зразки з розмірами робочої частини по довжині та ширині відповідно 15x3 мм. Відповідно до ГОСТ 1497–84 [3] та ГОСТ 11701–84[4] застосовували плоскі зразки другого типу, початкова розрахункова довжина зразків l_0 для реалізації одноосного напруженого стану складала $4b_0$, де b_0 – ширина зразка, відповідно робоча довжина – $l_0+b_0/2$. Від кожної партії зразків для механічних випробувань відбирали два (чи більше зразків), отримані дані усереднювали. Після випробувань фольги танталу та шаруватих композитів по первинним діаграмам визначали:

$\sigma_{0,05}$ – границю пружності ; $\sigma_{0,2}$ – границю текучості; σ_B – границю міцності; δ – відносне подовження до руйнування; $\sigma(\epsilon_{пл})$ – залежність текучого напруження σ від ступеня відносної пластичної деформації.

Для дослідження мікроструктури фольги танталу та композитів мідь-тантал, визначення середнього розміру зерен, якості дифузійного зварювання і для фотографування мікроструктури після хімічного травлення використовувався мікроскоп МИМ-7.

Відомо, що структурний стан танталу, його чистота, умови термообробки сильно впливають на механічні властивості як у початковому так і відпаленому стані. Врахуємо, що як метал-геттер [5, 6], тантал поглинає з робочого простору вакуумної печі (при вакуумі більш низького порядку, ніж 10^{-5} торр.) залишкові газу: кисень, азот та ін. Тому при відпалах в досліджуємому інтервалі температур (400-1300⁰С) й вакуумі $\sim 10^{-4}$ торр. у зразків танталу збільшуються міцнісні характеристики та знижується пластичність. Дослідження відмічених раніше двох партій танталу, дещо відмінних по чистоті та, як показали дослідження, і по структурному стану, виявило помітні відмінності в протіканні цього процесу. Так, дослідження механічних властивостей фольги Та (99,47 %) показали, що спостерігається рост міцнісних характеристик майже до максимальної температури відпалу - 1000⁰С, пластичність знижується в 2-3 рази (рис. 1). У свою чергу, у фольги Та чистотою 99,99 % механічні властивості ведуть себе аналогічно лише тільки до температури відпалу 800⁰С . Після цього відбувається падіння пластичності практично до нуля і, вірніше за все, обумовлене цим фактором різке падіння міцнісних характеристик (рис. 2).

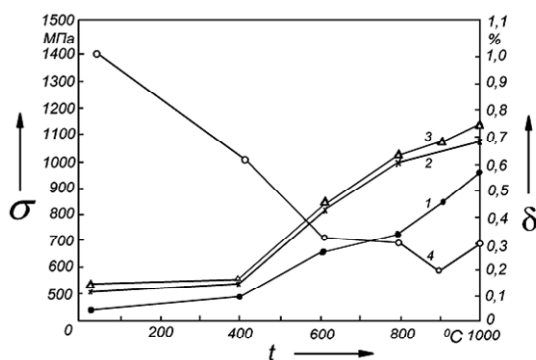


Рис. 1. Залежність механічних властивостей фольги Та (99,47 %) від температури відпалу: 1 – границя пружності $\sigma_{0,05}$; 2 – умовна границя текучості $\sigma_{0,2}$; 3 – границя міцності σ_B ; 4 – відносне подовження δ .

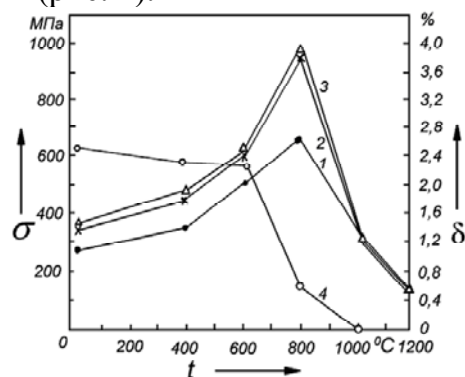


Рис. 2. Залежність механічних властивостей фольги Та (99,99 %) від температури відпалу: 1 - границя пружності $\sigma_{0,05}$; 2 - умовна границя текучості $\sigma_{0,2}$; 3 - границя міцності σ_B ; 4 - відносне подовження δ .

Розглядаючи залежності мікротвердості від температури відпалу (рис. 3) для фольги танталу, необхідно відзначити, що вони, як і інші механічні характеристики ($\sigma_{0,05}$, $\sigma_{0,2}$, σ_B) мають загальну тенденцію зростання з підвищенням температури відпалу.

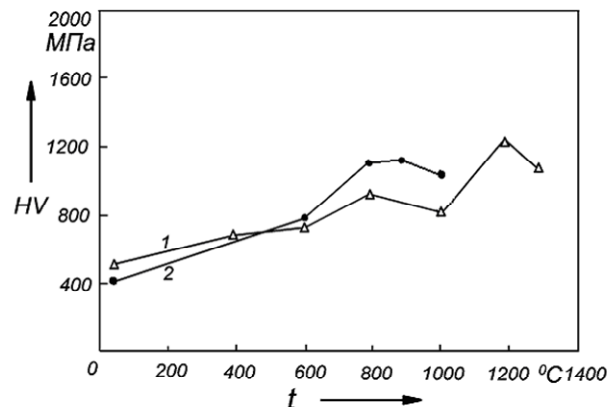


Рис. 3. Залежність мікротвердості фольги танталу від температури відпалу: 1 - мікротвердість фольги танталу чистотою 99,99 %; 2- мікротвердість фольги танталу чистотою 99,47 %.

При цьому для фольги танталу чистотою 99,99 % характерне монотонне збільшення значень мікротвердості з підвищенням температури відпалу, що обумовлене газонасиченням повністю рекристалізованої фольги у робочому просторі печі. Для фольги танталу чистотою 99,47 % характерний більш високий темп підвищення мікротвердості. Очевидно, це пояснюється тим, що мікроструктура фольги у стані постачання не є цілком рекристалізованою. Тому газонасичення в умовах дрібнозернистої структури при температурах відпалу 800 і 900°C відбувається більш інтенсивно.

Порівнюючи механічні властивості фольги танталу чистотою 99,99 і 99,47 % та слід зазначити, що їхні відмінності обумовлені саме структурою в стані постачання, бо умови проведення термообробок були ідентичні.

Мікроструктурні дослідження показали, що у фользі Ta чистотою 99,47 % (у стані постачання і до відпалілу при 900°C) первинна рекристалізація не завершилася (рис.4а). Тому розмір зерна значно менше, ніж у фользі чистотою 99,99%(рис.4б).

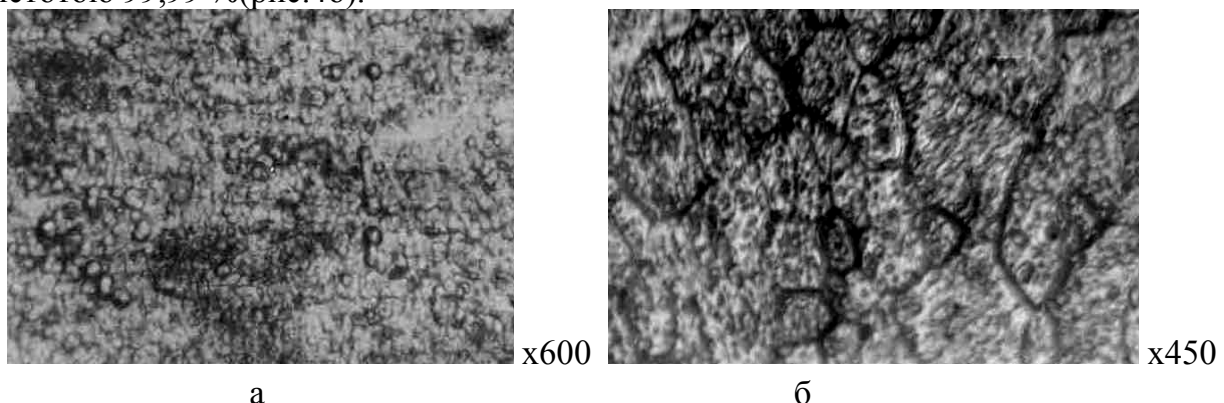


Рис.4. Мікроструктура фольги Та чистотою 99,47 %(а) та 99,99 %(б) у стані постачання.

Це природно, бо наявність домішки ніобію (0,53 %) було гальмуючим фактором первинної рекристалізації. Таким чином, у процесі газонасичення при відпалах фольги танталу чистотою 99,47 % унаслідок своєї дрібнозернистості ставали крихкими менше, ніж фольги Та чистотою 99,99 %, які у стані постачання склалися з досить

великих рекристалізованих зерен. Додатковим фактором, що зіграв деяке значення для збереження пластичності фольг танталу чистотою 99,47 %, було продовження протікання в них пер- винної рекристалізації при температурах відпалів 900 і 1000 °С.

Усе це, у свою чергу, приводить до відсутності ділянки зі спадом міцнісних характеристик у фользі танталу чистотою 99,47 %, відпалених при температурах 800, 900 і 1000 °С(рис.1).

Як було раніше зазначено, фольги танталу чистотою 99,99 % у стані постачання є цілком рекристалізованими з досить великим розміром зерна. Тому в процесі газонасичення поверхнева концентрація домішок на межах зерен вище, відповідно, їм більше було притаманне крихке руйнування, особливо після відпалів при 800, 1000 і 1200 °С. Додаткову роль при цьому зіграли канавки термічного травлення, розташовані по межах зерен (рис.5).

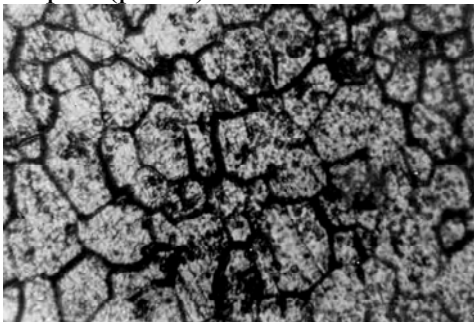


Рис. 5. Мікроструктура фольги Та(х450) чистотою 99,99 % після відпалу 1000 °С (1година)

будуть змінюватися інакше.

Для відповідної перевірки можна скористатися співвідношенням адитивності для міцності композита [7]. Дійсно, виходячи з цього співвідношення, σ_B композита при розтяганні визначається міцністю зміцнюючих шарів і напругою плину матриці в момент їхнього руйнування, тобто – міцністю танталу. Припущення про розходження властивостей Та у вільному стані й у складі композита після відпалів було підтверджено дослідженнями композитів після відпалів в інтервалі 600-1000 °С (рис. 6).

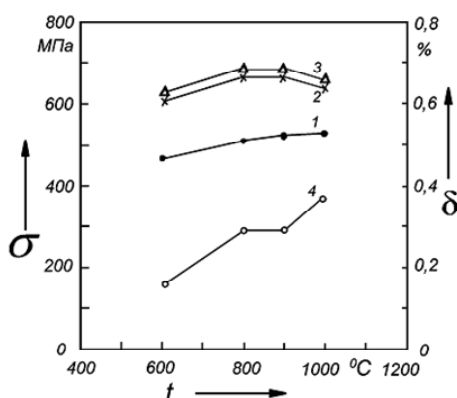


Рис. 6. Залежність механічних властивостей ШКМ Cu-Ta (12 % Cu, 88 % Ta) від температури відпалів: 1 – границя пружності $\sigma_{0,05}$; 2 – умовна границя текучості $\sigma_{0,2}$; 3 – границя міцності σ_B ; 4 – відносне подовження δ

Дослідження впливу на механічні властивості розміру зерна у фользі Та спочатку було проведено на ШКМ мідь-тантал (12 % Cu, 88 % Ta), у яких шари танталової фольги були покриті міддю з обох боків методом електронно-променевого випаровування. Логічно було б запідозрити, що на відміну від вільного стану міцнісні характеристики фольги танталу в композитах після аналогічно проведених відпалів

Як видно з рис.6, до температури відпалу в 800 °С спостерігається ріст усіх міцнісних характеристик, а з подальшим підвищенням температури відпалу відбувається деякий спад значень $\sigma_{0,2}$ та σ_B при подальшому невеликому підвищенні границі пружності композита в цьому інтервалі температур складає не більш 70 МПа. Однак оцінка по рівнянню адитивності з урахуванням підвищення міцності танталу на 600 МПа і зниження напруги плину міді на 50 МПа для вільного стану дає підвищення міцності композита більш ніж на 500 МПа. Таке поведіння міцнісних характеристик композита можна пояснити домінуючим впливом танталу.

Шари міді вносять невеликий вклад у механічні властивості композита, однак вони виконують важливу захисну функцію. Як було зазначено раніше, на міцнісні властивості фольги танталу значний вплив роблять залишкові гази. Тому газонасичення впливає на підвищення міцності Та в композиті зі зростанням температури відпалу не настільки інтенсивно. Відповідно, слабо зростає і міцність ШКМ, поступаючись теоретичним оцінкам на основі властивостей складових у вільному стані.

Прокоментуємо несподіваний, на перший погляд, результат незначного зниження міцнісних характеристик ($\sigma_{0,2}$ та σ_B) композитів в інтервалі температур відпалу 800-1000⁰С при зростанні δ від 0,16 до 0,37 % у всьому дослідженому інтервалі температур. У першу чергу відзначимо, що в цьому ж інтервалі температур відпалу пластичність танталу у вільному стані не збільшується, а знижується (рис. 1). Протилежна зміна пластичності композитів також може бути пояснена захисним впливом шарів міді, що знижують газонасичення шарів танталу. Тому рекристалізація в танталі, що знаходився в складі композита, протікала в більш широкому інтервалі температур, аж до 1000⁰С. Як наслідок, при цьому повинна знижуватися і міцність композита. Таким чином, можна стверджувати, що властивості танталу в складі ШКМ значно відрізняються від аналогічних властивостей вільного танталу при тих же температурах відпалу. Для температури ~1000⁰С його міцність виявляється менше, а пластичність вище. Цей висновок був підтверджений результатами досліджень концентраційної залежності властивостей ШКМ Cu-Ta і їхніх компонентів, відпалених при однаковій температурі 1000⁰С (рис.7). В експериментах крім композита з 88 %Та, були також використані ШКМ Cu-Ta з невисоким вмістом Та - 7,5 і 14 %, що були отримані методом дифузійного зварювання при 1000⁰С.

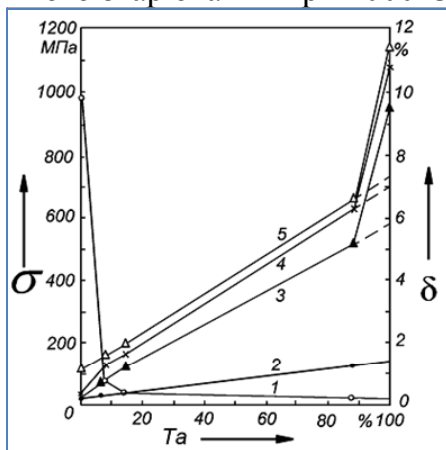


Рис. 7. Залежність механічних характеристик ШКМ Cu-Ta (без прошарків Ni) від об'ємного вмісту танталу: 1 - відносне подовження δ ; 2 - теоретична границя пружності $\sigma_{0,05}$; 3 - експериментальна границя пружності $\sigma_{0,05}$; 4 - умовна границя текучості $\sigma_{0,2}$; 5 - границя міцності σ_B

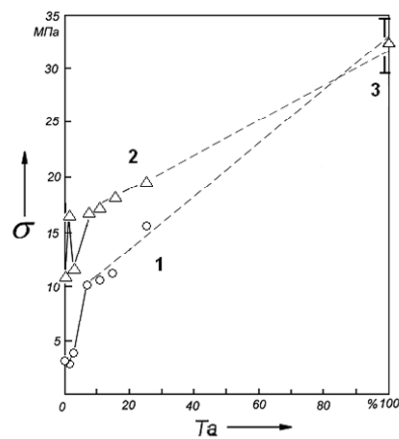


Рис. 8. Залежності $\sigma_{0,05}$ і σ_B для ШКМ Cu-Ta з нікелевими прошарками від об'ємної долі Та: 1 - границя пружності $\sigma_{0,05}$; 2 - границя міцності σ_B ; 3- дисперсія (розкид) апроксимованих значень $\sigma_{0,05}$ і σ_B при 100% Та.

Тепер проведемо порівняння захисних властивостей матриці ШКМ із шарами Ni (рис.8) і ШКМ без них (рис.7). На рис.8 приведені дані по $\sigma_{0,05}$ і σ_B в інтервалі концентрацій від 7 до 25% Та, вони були апроксимовані по чотирьох експериментальних точках на вісь, що відповідає 100 % Та. Була розрахована також дисперсія для цієї апроксимації.

Порівнюючи рис. 7 і 8, можна, з першого погляду зробити висновок, що захищеність танталу від дифузії залишкових газів у без нікелевих композитах краще. Дійсно, якщо тантал у складі ШКМ без прошарків нікелю має міцнісні характеристики в 1,6 разів менші, ніж у вільному стані, то в ШКМ із прошарками нікелю властивості у вільному стані й у складі ШКМ близькі (рис. 8). Як видно, міцність вільної фольги Та знаходиться в межах дисперсійного інтервалу апроксимованих значень цього параметра. Чому ж для ШКМ без нікелю, у яких адгезія шарів матриці й зміцнювача гірше, чим у порівнюваних ШКМ, отримані такі несподівані результати? Вочевидь, це пов'язано з мікроструктурою танталу. Відомо, що дрібнозернистий матеріал має значну перевагу по механічних властивостях у порівнянні з великозернистим. Попередньо було показано, що тантал у складі СКМ із нікелем (чистота 99,99 %) має великозернисту структуру, а тантал у складі ШКМ без нікелю (чистота 99,47 %) є дрібнозернистим. Порівнюючи залежності механічних властивостей від температури відпалу (рис. 1 і 2) необхідно відмітити, що вже у вихідному стані дрібнозернистий тантал перевершує великозернистий. З підвищенням температури відпалу адсорбція танталом залишкових газів з вакууму печі підсилюється. При цьому міцнісні характеристики обох марок танталу ростуть, а пластичність падає. Тут необхідно відзначити, що якщо при виготовленні композитів по подібних технологіях у шари танталу потрапляє приблизно однакова кількість атомів залишкових газів, то розподіляються по поверхні фольги вони неоднаково. По границях зерен, як відомо, концентрація домішок перевищує внутрішньозерену і, відповідно, її середнє значення у зразку. При цьому з підвищенням площі границь і зменшенням розміру зерна концентрація домішок за інших рівних умов знижується. Отже, можна припустити, що в дрібнозернистому танталі через більшу площу границь зерен концентрація адсорбованих елементів на границях менше, ніж у великозернистому танталі. Велика нерівномірність розподілу домішок у великозернистому Та перетворює границі зерен(рис.5) у концентратори напружень, що приводить, відповідно, до крихкості. Тому підвищення захищеності шарів Та в ШКМ із Ni не усуває окрихчення, а, отже, не змінює його міцнісних властивостей.

Висновки: 1.Підвищення міцнісних властивостей в фользі Та чистотою 99,99 та 99,47 % після проведення високотемпературних відпалів пов'язано з їх газонасиченням киснем та азотом. 2.Встановлено, що більш високі темпи росту міцнісних властивостей фольги Та чистотою 99,99 у порівнянні з 99,47 % пов'язані з розміром їхнього зерна внаслідок чого більш великозернистий та чистий тантал зміцнюється та одночасно окричується після нижчих температур відпалу. 3.Захищеність танталу(чистота 99,99 %) в ШКМ із нікелевими прошарками є кращою, однак вона не виявляється через його великозернистість.

Список літератури: 1.Деклараційний патент України на корисну модель, 7 С22С47/20, В23К20/00. Шаруватий композиційний матеріал. Ящерицин Є.В., Терлецький О.С. НТУ "Харківський політехнічний інститут", (UA) – №5575; заявл. 12.07.2004; опубл. 15.03.2005р. Бюл.№3. 2.Ящерицын Е.В. Механические свойства слоистых композитов Cu-Ta с различной толщиной медных слоев // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". Збірник наукових праць. Тематичний випуск: Нові рішення у сучасних технологіях. – Харків: НТУ "ХПІ". – 2002. – Т. 2, №6. – С. 69–73. 3. ГОСТ 1497–84. Металлы. Ме-тоды испытаний на растяжение. – Введ. с 01.01.86. 4. ГОСТ 11701–84. Металлы. Методы испытаний на растяжение тонких листов и лент. – Введ. с 01.01.86. 5. Копецкий И.В. Структура и свойства тугоплавких металлов. – М. Металлургия, 1974. – 208 с. 6. Свойст-ва элементов. Справочник / Дриц М.Е., Будберт П.Б., Бурханов Г.С., Дриц А.М., Пановко В.М./ Под ред. М.Е. Дрица. – М.: Металлургия, 1985. – 672 с. 7. Композиционные мате-риалы в технике / Карпинос Д.М., Тучинский Л.И., Сапожникова А.Б. и др. – Киев.: Техника, 1985. – 152 с.