

УДК 621.793.794.357.7

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ НАПЛАВКИ НА СТРУКТУРУ МЕДНО-ХРОМОВЫХ КОМПОЗИТОВ

В.Г. Дураков¹, С.Ф. Гньюсов^{1,2}, Б.В. Дампилон^{1,2}, С.З. Дехонова²¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск²Томский политехнический университет

E-mail: dana0863@mail.ru

Работа посвящена влиянию температуры подогрева основного металла и его температуры после окончания процесса электронно-лучевой наплавки композиционной смесью порошков Cu-Cr на структурно-фазовое состояние покрытия. Установлено влияние температуры на размер частиц хрома в покрытии, их однородность распределения по объему и возможность формирования бимодальной структуры.

Ключевые слова:

Псевдосплав Cu-Cr, электронно-лучевая наплавка, температурный режим, структура.

Key words:

Pseudoalloy Cu-Cr, electron beam facing, temperature mode, structure.

Введение

Медно-хромовые композиты широко и успешно используют для изготовления контактов вакуумных выключателей. Широкое распространение для изготовления контактов системы Cu-Cr получили методы порошковой металлургии: спекание прессованных заготовок из смеси порошков и пропитка медью спеченного хромового каркаса. Однако большое количество исследователей отмечают определенные недостатки данной технологии изготовления контактного материала: высокое содержание остаточных газов (кислород и азот), наличие окислов на частицах хрома и связанная с этим пористость спеченных контактов. Это ухудшает отключающую способность вакуумных выключателей [1, 2].

Плавление меди и хрома в вакууме существенно улучшает ситуацию по содержанию остаточных газов в контактном материале. Но получение медно-хромового композита путем тигельного плавления обоих компонентов сплава осложняется из-за наличия области несмешиваемости двух жидкостей и сегрегации хрома вследствие кумулятивной кристаллизации и ликвации по удельному весу. Область несмешиваемости меди и хрома простирается от 40 до 94,5 вес. % хрома в диапазоне температур от 1767 °С до приблизительно 1900 °С [1].

Метод электронно-лучевой наплавки порошковой смеси непосредственно на медную заготовку позволяет получить контактный материал, исключить операцию пайки контактного материала к медному основанию. Использование источников с высокой концентрацией вводимой энергии в вакууме (электронно-лучевая наплавка) позволяет расплавить не только относительно легкоплавкую медную составляющую, но и тугоплавкую хромовую фазу; сформировать дисперсную структуру по сравнению со спеченными контактами за счет значительных конвекционных потоков в наплавочной ванне; рафинировать наплавленное покрытие за счет выделения из расплава в условиях вакуума

азота и кислорода, содержащихся в исходных компонентах порошковой смеси в виде нежелательных примесей; сформировать сильно пересыщенный твердый раствор хрома в медной матрице благодаря перегреву медной ванны в зоне действия электронного луча и последующего ускоренного ее охлаждения; выделить нано- и субмикроструктурные частицы хрома при последующей термической обработке наплавленного покрытия [3].

Образование наноструктурных выделений хрома наблюдают в тонких лентах меднохромовых композитов полученных методом спиннингования при кристаллизации капель расплава на быстровращающемся медном диске. Морфология и размер фазы хрома зависят от скорости охлаждения меднохромового расплава. Частицы хрома сферической формы получаются только при скорости вращения диска выше определенной, когда реализуется наибольшая скорость охлаждения расплава. При меньшей скорости в структуре наряду со сферическими образованиями наблюдаются дендритообразные хромовые выделения [4].

В представленных работах не учитывалось влияние температуры подложки на параметры микроструктуры меднохромового композита.

Целью настоящей работы является установление связи между температурным диапазоном подложки в процессе электронно-лучевой наплавки и параметрами микроструктуры наплавленного покрытия из смеси порошков меди и хрома.

Материалы и методики исследования

Для электронно-лучевой наплавки использовали смесь порошков меди (ПМС-Н) и хрома (ПЭРХ-1/160), соответствующую составу ХД80 (80 вес. % Cr). После наплавки часть образцов оплавливали электронным лучом. Дисперсность порошков меди и хрома находилась в диапазоне от 90 до 125 мкм. Наплавку проводили на образцы, изготовленные из бескислородной меди (М06 ГОСТ 10988-75), в виде дисков диаметром 60 мм и тол-

шиной 10 мм по методике [3]. Температуру основного металла (подложки) контролировали с помощью термопары, вставленной в глухое отверстие, расположенное в центре диска. Диск вращался с угловой скоростью 3 мин⁻¹ при неподвижной термопаре. Перед наплавкой подложку подогревали с помощью электронного луча до различных температур (500, 680 и 800 °С). Наплавку вели периодически с последующим охлаждением до температур подогрева. Покрытие в виде кольца толщиной не менее 2 мм формировали за несколько таких циклов. Номера образцов и соответствующие им температуры представлены в табл. 1. Наплавку образца № 870, нагретого до 800 °С, вели непрерывно до заданной толщины покрытия без циклического охлаждения. После окончания процесса наплавки скорость охлаждения образцов до температуры ~200 °С происходила со скоростью 20 °С/мин.

Таблица 1. Параметры режимов наплавки

№ образца	Температура подложки, °С, в начале/конце процесса	Вид операции	Объемная доля хрома в покрытии, об. %
871	500/600	Электронно-лучевая наплавка	43,5
868	500/790	Электронно-лучевая наплавка	38,8
869	680/820	Электронно-лучевая наплавка	45,2
870	800/880	Электронно-лучевая наплавка	24,6
871-О	500/600	Оплавление покрытия	–
865-О	20/360	Оплавление покрытия	–

Микроструктуру изучали с помощью оптического микроскопа Olympus GX51, снабженного анализатором изображений SIAMS 700. Для выявления морфологии хромовых частиц проводили травление образцов травителем, состоящим из смеси 50 мл HNO₃, 25 мл CH₃COOH и 25 мл H₃PO₄. Травление образцов осуществляли погружением образца в травитель при температуре 20 °С на несколько секунд, затем образец обильно промывали водой и протирали этиловым спиртом. Морфологию частиц хрома изучали с помощью растрового электронного микроскопа Leo Evo 50 (снабженного микроанализатором) в отраженных и обратно-рассеянных электронах. Исследования на растровом микроскопе выполнялись на оборудовании ЦКП ИФПМ СО РАН, г. Томск.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена макроструктура наплавленных образцов непосредственно у подложки и у верха нанесенного композиционного слоя. Анализ макроструктуры образцов с одинаковой начальной температурой наплавки (500 °С) свидетельствует о наличии небольшого количества исходных круп-

ных с явной огранкой частиц в объеме упрочненного слоя (рис. 1, а–в). Все остальные исходные частицы хрома претерпели перекристаллизацию через жидкую фазу и существенно уменьшили свои размеры. Непосредственно у границы перехода к основному металлу (меди) наблюдаются обширные области с малым количеством мелких частиц хрома по сравнению с верхним объемом наплавки.

Увеличение температуры подогрева подложки до 680 °С приводит к формированию слоистой структуры, отличающейся объемной долей мелких частиц хрома (рис. 1, д, е). В областях с большей объемной долей переплавленных мелких частиц хрома присутствуют исходные крупные частицы хрома.

Наплавка образца № 870 первоначально нагретого до 800 °С без последующего циклического охлаждения приводит к формированию однородной структуры по всей толщине покрытия, состоящей из отдельных островков, отличающихся объемной долей перекристаллизованных частиц хрома (рис. 1, ж, з). Исходные частицы хрома, как правило, находятся в областях с большей объемной долей мелких частиц хрома либо на границе их раздела.

Количество исходных частиц хрома зависит от условий наплавки. Минимальное количество не переплавленных частиц хрома соответствует минимальной температуре подложки. С ростом температуры доля исходных частиц хрома увеличивается (рис. 1, а, в, д, ж). Это связано с уменьшением интенсивности конвекционных потоков в жидкометаллической ванне за счет уменьшения градиента температуры.

На рис. 2 представлена микроструктура композиционного покрытия для ряда режимов наплавки. Видно, что помимо исходных крупных частиц хрома (рис. 1 и рис. 2, з) явно просматриваются еще два типоразмера частиц: хром в виде дендритообразных выделений образовавшийся при кристаллизации (первичные частицы хрома), и хром, выделившийся по границам и внутри зерен матрицы (вторичные частицы хрома) в результате старения твердого раствора на основе меди (рис. 2, а, б).

На рис. 3 представлены гистограммы частиц хрома, выделившихся при кристаллизации в момент окончания процесса наплавки. Видно, что для всех образцов распределение частиц по размерам можно описать законом нормального распределения (распределение Гаусса). Средний размер частиц хрома растет от 1,8 до 5,1 мкм с увеличением температуры подложки от 600 до 880 °С. При этом растет и их среднеквадратичное отклонение. Наиболее интенсивный рост частиц хрома наблюдается при температуре подложки 800...880 °С (режим № 870). Выше температуры 800 °С потери энергии за счет излучения и теплопроводности становятся соизмеримы с энергией электронного луча, что позволяет вести наплавку непрерывно. Но меньшая интенсивность конвекционных потоков в расплавленной зоне приводит к росту дендритов хрома.

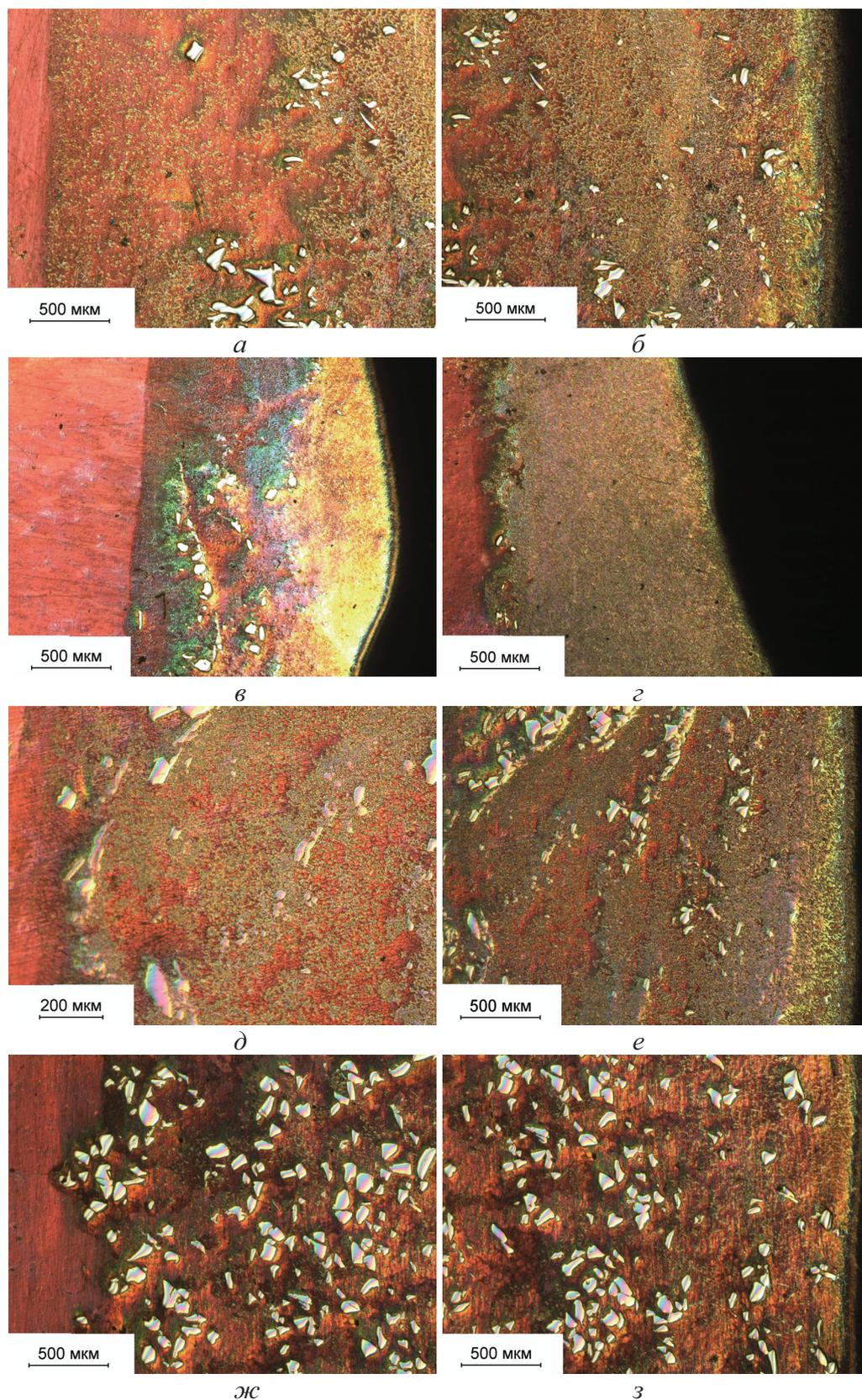


Рис. 1. Макроструктура композиционных покрытий под номерами: 868 (а, б), 871 (в, г), 869 (д, е) и 870 (ж, з); (а, в, д, ж) – у подложки, (б, е, з) – у верха наплавки; г) 871-О после дополнительного оплавления электронным лучом

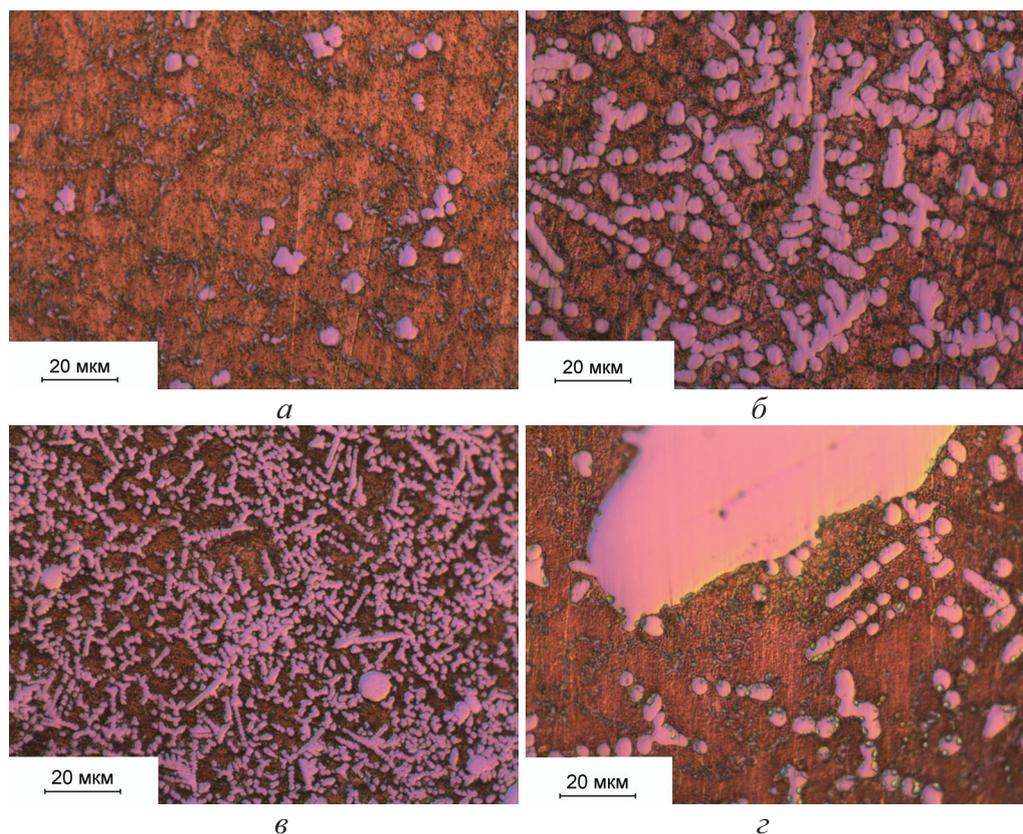


Рис. 2. Микроструктура композиционных покрытий Cu-Cr. Образцы под номерами: 868 – а) у подложки, б) верх наплавки; в) 871; г) 870

Кроме того, в условиях наплавки без циклического охлаждения (образец № 870) за счет сильного перегрева жидкометаллической ванны происходит не только растворение хрома в меди, но и значительное растворение меди в хrome. Последующая быстрая кристаллизация расплава фиксирует данный пересыщенный твердый раствор. В условиях медленного охлаждения из твердого раствора выпадают частицы меди. Это хорошо видно при анализе границ раздела исходных крупных частиц хрома с матрицей и внутри первичных частиц, выделившихся при кристаллизации (рис. 2, д).

Дополнительным фактором электронно-лучевой наплавки при высокой температуре подложки является более глубокое проплавление подложки, что приводит к формированию более развитой переходной зоны и как следствие к уменьшению объемной доли хрома в наплавленном покрытии (табл. 1).

Аналогичную зависимость размеров от температуры имеют и вторичные частицы хрома. Однако их малый размер уже при температуре окончания процесса наплавки 790 °С (не более 1 мкм по границам зерен матрицы (рис. 2, а)) резко уменьшается (до 0,25 мкм) к температуре 600 °С (рис. 4, а). Следовательно, с уменьшением температуры конца процесса наплавки размер частиц хрома, выделившихся как при первичной кристаллизации (рис. 3, д), так и по границам и внутри зерен ма-

трицы при ее старении (рис. 2, а, б, рис. 4, а), значительно уменьшается.

Из литературы известно, что для улучшения отключающей способности Cu-Cr контактных материалов необходимо формировать мелкую и однородную микроструктуру, однако многочисленные экспериментальные попытки сформировать такую структуру не увенчались успехом [5–9]. Следует ожидать, что уменьшение температуры подложки ниже 500 °С должно привести к уменьшению среднего размера первичных хромовых выделений.

Однако при температуре подложки меньшей 500 °С получить покрытие становится проблематичным из-за высокой теплопроводности меди и необходимости поддержания высокой плотности мощности луча, более 10⁶ Вт/см², требуемой для плавления поверхностного слоя медной подложки. Поток пара из зоны действия электронного луча с плотностью мощности 10⁶ Вт/см² в условиях вакуума становится настолько интенсивным, что сдувает порошковую наплавочную смесь с поверхности заготовки. Доставить требуемое количество наплавочного материала в зону действия электронного луча с помощью существующего порошкового питателя удаётся только при плотности мощности не более 10⁵ Вт/см², когда кинетической энергии частиц порошковой смеси становится достаточно для преодоления потока пара из расплавленной зоны. Этим объясняется выбор диапазона исследованных температур.

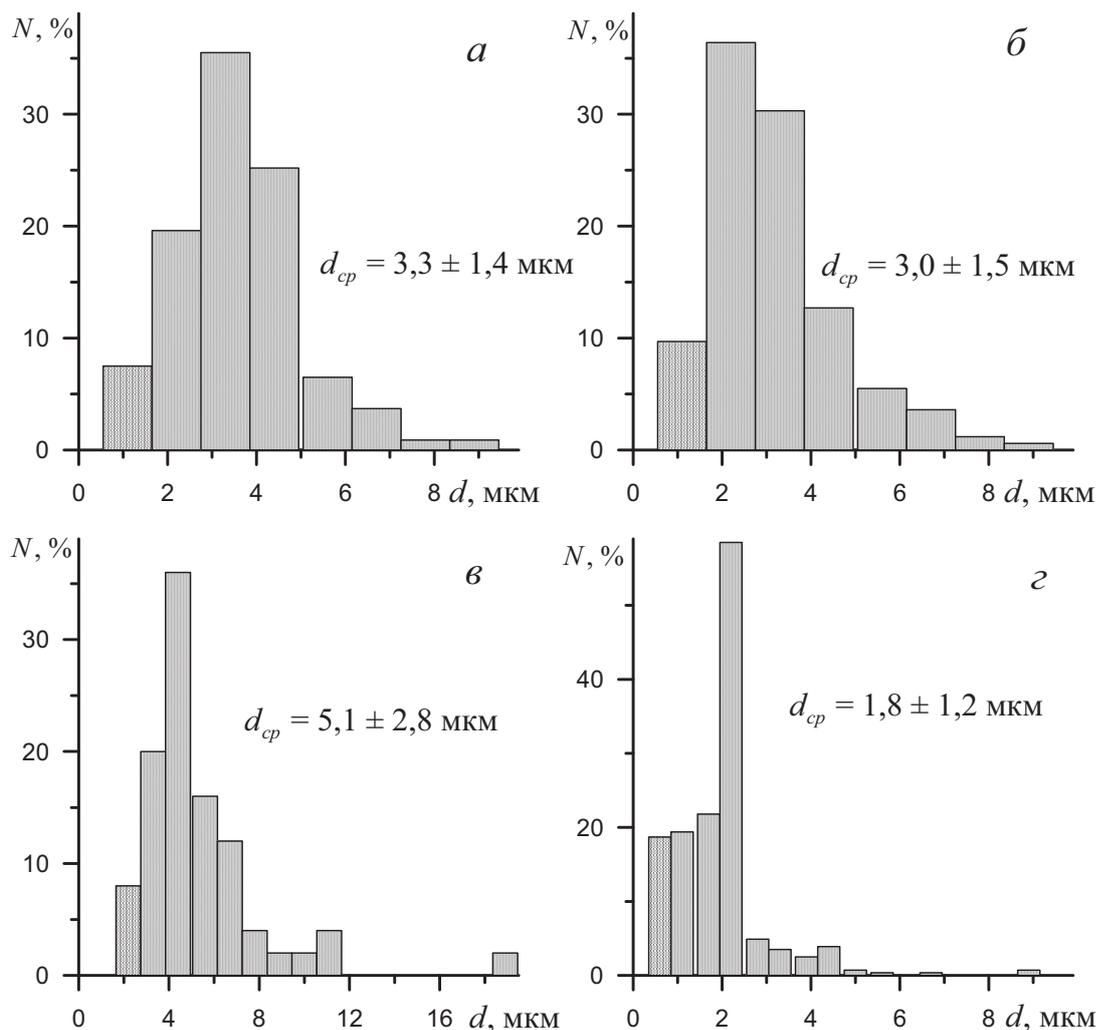


Рис. 3. Гистограммы первичных частиц хрома по размерам для покрытий под номерами: а) 868; б) 869; в) 870; г) 871

Тем не менее, уменьшить температуру подложки ниже 500 °С возможно за счет оплавления электронным лучом ранее наплавленного покрытия. Для проверки предположения, что понижение температуры процесса должно привести к уменьшению среднего размера первичных хромовых выделений, были проведены оплавления покрытий, в которых температура подложки не превышала 360 °С (режим № 865-О; оплавление на 1/3 толщины покрытия) и 600 °С (режим № 871-О; на всю толщину покрытия).

Дополнительное оплавление композиционного покрытия при температуре 600 °С приводит к формированию однородного упрочненного слоя по всей его толщине без включений исходных ча-

стиц хрома (рис. 1, г). Однако средний размер как первичных, так и вторичных частиц хрома практически не уменьшается по сравнению с наплавленным состоянием (рис. 2, в и рис. 4, г).

В случае оплавления покрытия, температура подложки которого не превышает 360 °С, наблюдается значительное уменьшение среднего размера первичных частиц хрома с 1,8 до 0,8 мкм и формирование более однородной структуры без включений исходных частиц хрома (рис. 4, б, в). На рис. 4, б, в, видна четкая граница между наплавленным и оплавленным композиционным покрытием. Цифрами на рисунке обозначены места проведения элементного анализа, результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты микрорентгеноспектрального анализа покрытия, ат. %

№ точки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Cu	54,1	88,8	–	1,6	91,6	94,7	94,7	94,6	2,6	2,5	4,5	77,5	74,7	3,2	72,8
Cr	45,9	11,2	99,9	98,4	8,4	5,3	5,3	5,4	97,4	97,5	95,5	22,5	25,3	96,8	27,2

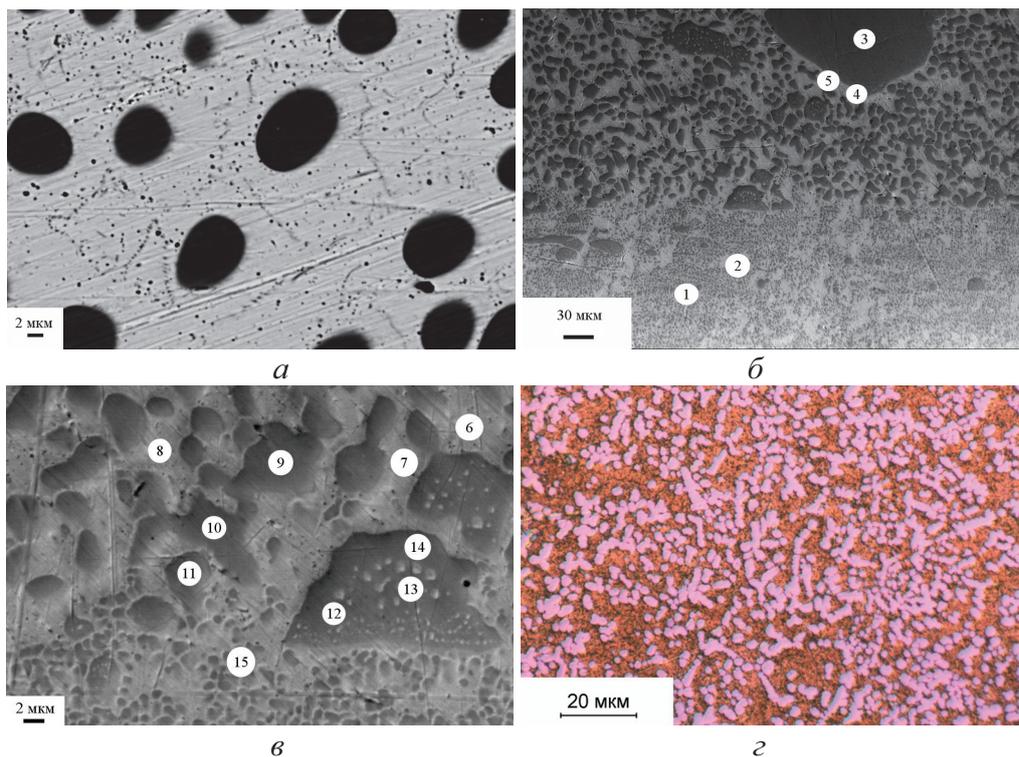


Рис. 4. Микроструктура Cu-Cr покрытия после наплавки по режиму образцов № 871 (а) и оплавления по режиму № 865-О (б, в) и № 871-О (г)

Исходные нерасплавленные частицы хрома не содержат в объеме меди (точка 3) только вблизи границы раздела с матрицей за счет частичного подплавления хром обогащается медью в количестве $\sim 1,6\%$ (точка 4). Первичные частицы хрома, выпавшие при кристаллизации в наплавленном покрытии, содержат до $2,5\text{--}4,5\%$ меди (точки 9–11, 14). В объеме более крупных первичных частиц хрома наблюдаются отдельные выделения меди (точки 12 и 13). Матрица в наплавленном покрытии содержит до $5\text{--}8\%$ хрома (точки 5–8). В оплавленном покрытии за счет значительного измельчения первичных частиц хрома (до $0,8\ \mu\text{м}$) не удается отдельно оценить химический состав медной матрицы и первичных частиц хрома (точки 1, 2 и 15).

Следовательно, как в процессе получения покрытия, так и его последующего оплавления формируются твердые растворы меди в хrome и хрома в меди, что приводит в зависимости от температурного режима наплавки к частичному выпадению вторичных частиц хрома в медной матрице (рис. 2, а, б, рис. 4, а) и меди в более крупных частицах хрома (рис. 4, в).

Таким образом, в результате наплавки при минимальной температуре подложки ($500\text{--}600\ ^\circ\text{C}$) удастся сформировать равномерное по структуре композиционное покрытие с минимальным количеством исходных частиц хрома (рис. 1, в, рис. 2, в). Размеры вновь выпавших частиц хрома имеют бимодальное распределение по размерам: первичные

частицы со средним размером $1,8\ \mu\text{м}$ (рис. 3, з) и вторичные частицы со средним размером $0,25\ \mu\text{м}$ (рис. 4, а).

Дополнительное оплавление сформированных покрытий при температуре подложки, не превышающей $360\ ^\circ\text{C}$ позволяет резко (до $0,8\ \mu\text{м}$) уменьшить размер первичных частиц хрома (вторичные частицы хрома не обнаруживаются даже при анализе с помощью РЭМ) и полностью исключить наличие исходных крупных частиц хрома. Последнее особенно важно, поскольку исходные порошковые компоненты (медь и хром) содержат высокое количество остаточных газов, а наличие окислов на исходных частицах хрома и связанная с этим пористость спеченных контактов, ухудшает отключающую способность вакуумных выключателей [1, 2].

Выводы

1. Изучено влияние температуры подогрева основного металла и его температуры после окончания процесса электронно-лучевой наплавки композиционной смесью порошков Cu-Cr на структурно-фазовое состояние покрытия. Показано, что минимальное количество исходных частиц хрома в композиционном Cu-Cr покрытии соответствует температуре основного металла в начале/конце процесса $500/600\ ^\circ\text{C}$.
2. Установлено, что помимо исходных крупных частиц хрома в покрытии формируются еще два типоразмера частиц (бимодальное распределе-

- ние): хром в виде первичных частиц образовавшихся при кристаллизации, и хром, выделившийся по границам и внутри зерен матрицы (вторичные частицы хрома) в результате старения твердого раствора на основе меди. Средний размер первичных частиц хрома растет от 1,8 до 5,1 мкм и вторичных частиц от 0,25 до ~1 мкм с увеличением температуры основного металла от 600 до 880 °С.
- Доказано, что при оплавлении покрытия, температура основного металла которого не превышает 360 °С, наблюдается значительное уменьшение среднего размера первичных частиц хрома от 1,8 до 0,8 мкм и формирование более од-

нородной структуры без включений исходных частиц хрома. Вторичные частицы хрома не обнаруживаются при анализе с помощью РЭМ.

- Установлено, что в процессе электронно-лучевой наплавки за счет высокой скорости кристаллизации жидкометаллической ванны расплава формируются твердый раствор на основе хрома, содержащий 2,5...4,5 ат. % меди, и твердый раствор на основе меди, содержащий 5...8 ат. % хрома.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 11-08-00089-а и государственного задания Министерства образования и науки РФ на проведение научно-исследовательских работ № 8.3664.2011.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Müller R. Arc-melted CuCr alloys as contact materials for vacuum interrupters. Siemens Frisch Entwickeln-Berufung. – 1988. – Bd. 17. – № 3. – S. 105–111.
- Лесник Н.Д., Минакова Р.В., Хоменко Е.В. Система хром – медь: адгезионные характеристики, легирование, структура переходной зоны и композиционных материалов // Порошковая металлургия. – 2001. – № 7/8. – С. 137–147.
- Дехонова С.З., Дураков В.Г., Гнусов С.Ф. Формирование бимодальной структуры псевдосплава Cu-Cr методом электронно-лучевой наплавки // Сварочное производство. – 2003. – № 10. – С. 19–23.
- Zhou Z.M., Wang Y.P., Gao J., Kolbe M. Microstructure of rapidly solidified Cu-25 wt. % Cr alloys // Materials Science and Engineering. A. – 2005. – V. 398. – № 1–2. – P. 318–322.
- Cooper K.P., Ayers J.D., Malzahn Kampe J.C., Feng C.R., Locci I.E. Microstructural evolution and thermal stability in rapidly solidified high-chromium-containing copper alloys // Materials Science and Engineering. A. – 1991. – № 142. – P. 221–233.
- Jin Y., Adachi K., Takeuchi T., Suzuki H.G. Correlation between the cold-working and aging treatments in a Cu-15 wt. pct Cr in situ composite // Metall. Mater. Trans. A. – 1998. – № 29. – P. 2195–2203.
- Patel A.N., Diamond S. The effects of non-equilibrium processing in the development of copper alloys // Materials Science and Engineering. A. – 1988. – № 98. – P. 329–334.
- Correia J.B., Davies H.A., Sellars C.M. The microstructure and properties of water atomized and extruded Cu-Cr alloy powders // Materials Science and Engineering. A. – 1991. – № 133. – P. 265–269.
- Stobrawa J., Ciura L., Rdzawski Z. Rapidly solidified strips of Cu-Cr alloys // Scripta Materialia. – 1996. – № 34. – P. 1759–1763.

Поступила 07.09.2011 г.