

**Структура і корозійна стійкість композиційних матеріалів Cu-Mo-Zr-Y, отриманих методом електронно-променевого випаровування-конденсації / В. Гречанюк, В. Чорновол, О. Старостіна, В. Куліченко // Вісник ТНТУ — Тернопіль : ТНТУ, 2015. — Том 78. — № 2. — С. 125-130. — (Механіка та матеріалознавство).**

УДК 669.187.526:621.187.1.001.5

**В. Гречанюк, докт. хім. наук; В. Чорновол, канд. техн. наук;  
О. Старостіна, канд. техн. наук; В. Куліченко**

*Київський національний університет будівництва і архітектури*

## **СТРУКТУРА І КОРОЗІЙНА СТІЙКІСТЬ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ Cu-Mo-Zr-Y, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВОГО ВИПАРОВУВАННЯ- КОНДЕНСАЦІЇ**

**Резюме.** Досліджено структуру конденсатів Cu-Mo-Zr-Y, отриманих методом електронно-променевого випаровування-конденсації і встановлено, що структура конденсатів залежить від їх хімічного складу. При вмісті тугоплавкої складової понад 5% мас конденсатам притаманна шарувата структура на макро-, мікро- і субмікрорівнях. Гравіметричним методом проведені корозійні дослідження й на їх основі розраховані показники корозійної стійкості. Показано, що корозійні процеси значною мірою гальмуються шляхом додаткового легування композиційних матеріалів Cu-Mo цирконієм і ітрієм у сумарній кількості до 0,4% мас.

**Ключові слова:** композиційні матеріали, електронно-променева технологія, структура, корозійна стійкість, гравіметричний метод.

**V. Grechanyuk, V. Chornovol, O. Starostina, V. Kulichenko**

## **STRUCTURE AND CORROSION RESISTANCE OF COMPOSITE MATERIALS Cu-Mo-Zr-Y OBTAINED BY ELECTRON-BEAM EVAPORATION-CONDENSATION**

**Summary.** This research studied the structure of composite materials Cu-Mo-Zr-Y obtained by electron-beam method of evaporation-condensation. It was found that the structure is related to the chemical composition of condensate. When Molybdenum content in Cu-Mo-Zr-Y condensates is under 5% of the mass, the obtained structure is close to indiscrete, without the typical signs of layering. When Molybdenum content is over 5% of the mass, compositional materials show properties of layering hierarchy on macro-, micro- and submicrolevels. Levels with different morphological structure (created by polygonal, column and spherical particles) can be observed in layering structure of one sample. To establish the possibility of work of composite materials Cu-Mo-Zr-Y contact in the air humid environment in on-off mode, studies of their corrosion resistance obtained by gravimetric method were provided together with comparative evaluation of composite materials Cu-Mo. The obtained results showed that the corrosion resistance of composite materials Cu-Mo and Cu-Mo-Zr-Y depends on chemical composition. Thus, the introduction of up to 5% Molybdenum weight in a copper matrix has almost no effect on corrosion resistance of Cu-Mo compared to pure copper. At higher concentrations of Molybdenum (up to 12%) corrosion resistance decreases (approximately to 20%), limiting the use of these materials in an oxidizing environment. Corrosion processes in condensates proceed electrochemically accompanied by dissolution of a more active metal - Molybdenum, which having a high affinity for oxygen, in water medium forms MoO<sub>2</sub> and MoO<sub>3</sub> oxides on the surface of the condensates. Depth corrosion indicators were calculated basing on gravimetric studies.

It is shown that corrosion processes to a significant extent are slowed down by additional alloying of composite materials Cu-Mo by Zirconium and Yttrium in an amount of 0.2% by weight of each of the components, allowing to improve corrosion resistance of composite materials to 15-20%. It

is related to the screening effect of the particles of Yttrium and Zirconium, which are located on the border of crystallites.

**Key words:** composite materials, electron-beam technology, corrosion resistance, structure, gravimetric method.

**Вступ.** При експлуатації електричних контактів для комутаційних апаратів крім високих характеристик твердості, міцності, жаростійкості, тепло- і електропровідності особливого значення набуває корозійна стійкість, адже без показників корозійної стійкості жоден матеріал не може бути впроваджений у виробництво. Метод електронно-променевого випаровування-конденсації дає можливість отримати композиційні матеріали, які поєднують в собі комплекс зазначених властивостей [1]. До таких композиційних матеріалів (КМ) відносяться псевдосплави Cu-Mo, утворені компонентами, що не розчиняються один в одному ні в твердому, ні в рідкому станах [2]. Роботи останніх років [3–6] показали, що композиційні матеріали на основі міді й молібдену, отримані шляхом електронно-променевого випаровування і наступної конденсації у вакуумі є перспективними матеріалами для контактів низько- і середньонавантажених комутаційних апаратів. Однак однією з головних причин обмеженого застосування матеріалів, що не мають у своєму складі срібла або інших благородних металів, є відсутність досліджень корозійної стійкості при роботі в експлуатаційних середовищах. Тип структури матеріалів для електричних контактів є важливою характеристикою.

**Метою роботи** є дослідження корозійної стійкості парофазних композиційних матеріалів Cu-Mo-Zr-Y у вологому атмосферному середовищі, що імітує реальні умови експлуатації низько- і середньонавантажених електричних контактів.

**Експериментальна частина.** Композиційні матеріали Cu-Mo-Zr-Y отримували на установці UE-189 методом електронно-променевого випаровування з двох незалежних тиглів відповідно міді й молібдену та подальшої конденсації у вакуумі змішаного парового потоку на стаціонарній підкладці, виготовленій у вигляді кола діаметром 800 мм зі сталі марки Ст3 при температурі  $800 \pm 30^\circ\text{C}$ . На поверхні тиглів розміщували наважки цирконію та ітрію для отримання легованої ванни-посередника. Технологічна схема отримання КМ Cu- Mo-Zr-Y наведена на рис.1.

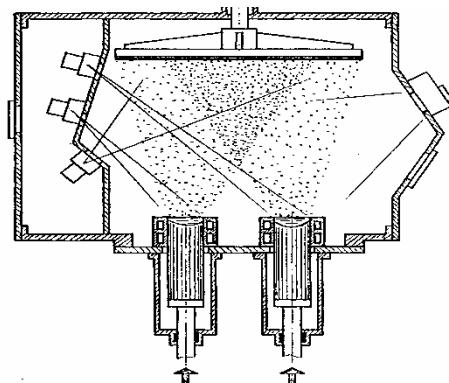


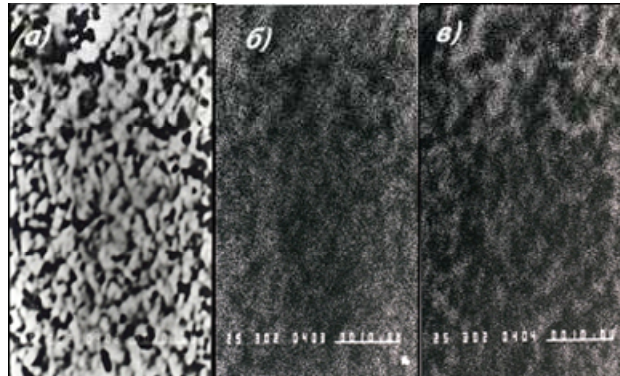
Рисунок 1. Схема отримання композиційних матеріалів Cu-Mo-Zr-Y

Figure 1. Scheme of obtaining composite materials Cu- Mo -Zr-Y

**Об'єктами досліджень** були отримані зразки конденсатів Cu-Mo-Zr-Y з умістом молібдену до 12 мас %, цирконію і ітрію сумарно до 0,4 мас %. Зразки для досліджень вирізували перпендикулярно діаметру конденсату.

**Дослідження структури КМ.** У процесі випаровування із двох різних джерел і наступної конденсації у вакуумі формується композит, структура і морфологія якого залежать від хімічного складу. При вмісті молібдену в композитах Cu-Mo-Zr-Y до 5%

мас. структура, що утворюється, близька до однорідної без характерних ознак шаруватості (рис.2).



**Рисунок 2.** Розподіл компонентів у шарі після хімічного травлення зразка: в режимі «compo» (а); XR Mo (б); XR Cu (в)

**Figure 2.** The distribution of components in the layer after chemical etching of the sample: mode «compo» (a); XR Mo (b); XR Cu (v)

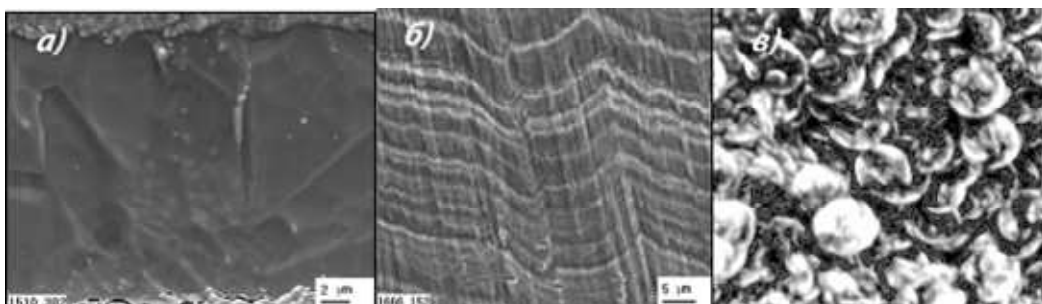
Конденсованим композиційним матеріалам Cu-Mo-Zr-Y із концентрацією молібдену понад 5% мас притаманна ієрархія шаруватої структури на макро-, мікро- і субмікрорівнях (рис.3).



**Рисунок 3.** Особливості шаруватої структури: мікروشаруватість у макрошарі і його межа (а – шліф, б – злам); в – шаруватість на субмікрорівні

**Figure 3.** The peculiarity of layered structure: microstratification in macrolayer and its limit (a – grinding, б – break); в – stratification at submikrolevel

У шаруватій структурі одного зразка можуть спостерігатися шари з різними за морфологією структурами, утвореними полігональними (рис.4а), стовпчастими (рис.4б) й сферичними (рис.4в) частинками.



**Рисунок 4.** Шари конденсату з полігональною (а), стовпчастою (б) й сферичною (в) формою частинок

**Figure 4.** Condensate layers with polygonal (a), column (b) and spherical (v) shape of particles

Комплексний аналіз хімічного складу й структури конденсатів на основі міді й молібдену дозволили встановити зміну вмісту цих елементів від шару до шару в межах від 4-5 до 21-25 % мас. та градієнтний характер розподілу цих елементів у шарах.

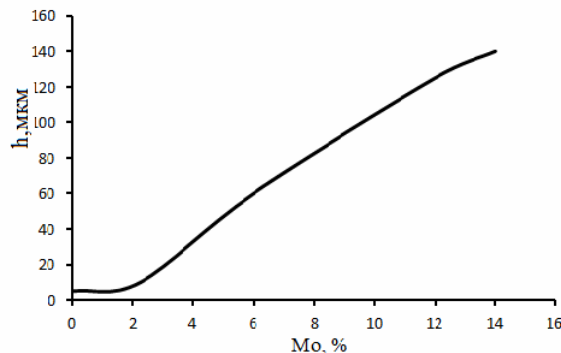
**Дослідження корозійної стійкості КМ.** Для встановлення можливості роботи контактів із композиційних матеріалів Cu-Mo-Zr-Y у повітряному вологому середовищі в режимі вмикання-вимикання були проведені дослідження їх корозійної стійкості гравіметричним методом та зроблено порівняльне оцінювання з КМ Cu-Mo.

Отримані результати показали, що корозійна стійкість КМ Cu-Mo і Cu-Mo-Zr-Y залежить від хімічного складу. Введення молібдену до 5 мас % у мідну матрицю практично не впливає на корозійну стійкість Cu-Mo у порівнянні з чистою міддю.

При вищих концентраціях молібдену (до 12%) корозійна стійкість знижується (приблизно до 20%), що обмежує використання зазначених матеріалів у окисному середовищі.

Після корозійних випробувань у водних середовищах на поверхні композиційних матеріалів Cu-Mo чітко видна межа, що відділяє ділянки, які піддалися корозії, від непошкоджених. У поверхневому шарі спостерігаються області корозійних пітингів, причому з підвищенням вмісту в матеріалі молібдену глибина корозійних руйнувань збільшується (рис.5).

Утворення пітингів пов'язане з протіканням корозії за електрохімічним механізмом, що супроводжується розчиненням більш активного металу – молібдену, який, володіючи високою спорідненістю до кисню, утворює у водних середовищах на поверхні конденсатів оксиди  $\text{MoO}_2$  і  $\text{MoO}_3$ .



**Рисунок 5.** Вплив вмісту молібдену в конденсатах Cu-Mo на глибину корозійних руйнувань

**Figure 5.** Effect of molybdenum content in the Cu- Mo condensates at a depth of corrosive damage

Розрахунок суцільності оксидних плівок, що утворилися в процесі окислення конденсатів, свідчить про те, що оксидна плівка міді досить стійка, тоді як оксидна плівка молібдену [5] характеризується внутрішніми напруженнями і слабкими захисними функціями. У зв'язку з цим можна сказати, що оксиди, які утворилися, не надають значного захисного ефекту, і процес корозійного руйнування проникає в глибину конденсату.

Базуючись на результатах гравіметричних досліджень, були розраховані показники корозійної стійкості.

При зростанні вмісту молібдену з 1,1 до 12% глибинний показник корозії збільшується з 0,007 до 0,050 г/(м<sup>2</sup> рік), причому в динамічному режимі ці зміни виражені більшою мірою (табл.1).

Корозійні процеси значною мірою гальмуються шляхом додаткового легування композиційних матеріалів Cu-Mo іншими елементами. З цього погляду дуже

перспективним для електричних контактів є запропонований у даній роботі конденсований матеріал Cu-Mo-Zr-Y.

**Таблиця 1**

Глибинні показники корозії для конденсатів різного складу

Склад конденсату	Глибинний показник корозії, г/(м <sup>2</sup> ·рік)	
	Статичний режим	Динамічний режим
100 % Cu	0,007	0,017
Cu - 1,1 % Mo	0,0077	0,021
Cu - 2,3 % Mo	0,0080	0,023
Cu - 5,4 % Mo	0,0095	0,025
Cu- 10,5 % Mo	0,0130	0,040
Cu - 14 % Mo	0,0210	0,050
Cu - 5,4 % Mo - 0,2 % Y - 0,2 % Zr	0,0075	0,018
Cu- 10,5%Mo - 0,2%Y - 0,2%Zr	0,0080	0,020

При введенні в систему Cu-Mo цирконію й ітрію в кількості 0,2%, спостерігається значне підвищення корозійної стійкості у водному середовищі. Глибинний показник корозії для системи Cu – (10...12%) Mo – (0,2%) Y – (0,2%) Zr знижується до 0,020 г/(м<sup>2</sup> рік). Структура поверхневого шару після корозійних випробувань практично не змінюється.

Гравіметричні дослідження показали, що додаткове легування мідної матриці цирконієм й ітрієм у кількості до 0,2% мас. кожного із компонентів дозволило підвищити корозійну стійкість композиційних матеріалів на 15...20%. Підвищення корозійної стійкості при додаванні до матеріалу ітрію й цирконію пов'язане з екрануючою дією частинок ітрію і цирконію, які розташовуються на межі кристалітів. При цьому площа контактів анодної й катодної зон зменшується й корозійні процеси, які протікають під впливом навколишнього середовища, гальмуються.

Склад оксидної плівки, яка утворюється на поверхні зразків при випробуванні композиційного матеріалу Cu-Mo-Zr-Y в окисному середовищі, змінюється на відміну від композитів Cu-Mo. У конденсованих матеріалах, що містять цирконій і ітрію, плівки формуються на основі складних шпинелей типу CuO·MoO<sub>3</sub>·ZrO<sub>2</sub> CuO·MoO·ZrO<sub>2</sub>·Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO·MoO<sub>3</sub>·ZrO<sub>2</sub>·Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Подібні сполуки не мають поліморфних перетворень, відрізняються досить високою електропровідністю й адгезією з основним матеріалом. Показник корозії для конденсованих матеріалів (Cu-Zr-Y)-Mo зменшується й знаходиться на рівні що й для чистої міді (0,008 г/(м<sup>2</sup>·год)). Стійкість до високотемпературного окиснення підвищується, основний процес окиснення зміщується з області температур 690...700°C в область температур 800...850°C.

**Висновки.** Для підвищення корозійної стійкості композитів на основі міді й молібдену необхідно проводити їх додаткове легування цирконієм і ітрієм в кількості до 0,4 мас %, що дозволить збільшити їх корозійну стійкість у вологому середовищі на 15–20%.

**Conclusions.** Thus, to improve the corrosion resistance of composites based on copper and molybdenum it is necessary to conduct their additional alloying by zirconium and yttrium in an amount of 0.4 wt %, which will increase their corrosion resistance in humid environments by 15–20%.

### Список використаної літератури

1. Мовчан, Б. А. Жаростойкие покрытия, осаждаемые у вакууме [Текст] / Б. А. Мовчан, И. С. Малашенко. – К. : Наукова думка, 1983. – 230 с.
2. Гречанюк, И. Н. Коррозия композиционных материалов на основе меди, используемых для электрических контактов [Текст] / И. Н. Гречанюк, В. Г. Гречанюк, Б. М. Емельянов // Электрические контакты и электроды. – 1998. – 146 с.
3. Современное состояние и перспективы применения технологии высокоскоростного электронно-лучевого испарения и последующей конденсации в вакууме металлов и неметаллов для получения материалов электрических контактов и электродов: сборник научных трудов / Н. И. Гречанюк, Р. В. Минакова, О. П. Василега и др. // Электрические контакты и электроды. Серия «Композиционные материалы». – 2010. – 291 с.
4. Гречанюк, Н. И. Новые композиционные материалы для электрических контактов и способ их получения [Текст] / Н. И. Гречанюк, В. А. Осокин, И. Н. Гречанюк // Рынок металлов. – № 4. – 1999. – С. 58–60.
5. Композиционные материалы на основе меди и молибдена для электрических контактов, конденсированные из паровой фазы. Структура, свойства, технология. Современное состояние и перспективы применения технологии электронно-лучевого высокоскоростного испарения-конденсации для получения материалов электрических контактов. Часть 1 [Текст] / Н. И. Гречанюк, В. А. Осокин, И. Н. Гречанюк и др. // Современная электрометаллургия. – 2005. – №2. – С. 28–35.
6. Композиционные материалы на основе меди и молибдена для электрических контактов, конденсированные из паровой фазы. Основы электронно-лучевой технологии получения материалов для электрических контактов. Часть 2 [Текст] / Н. И. Гречанюк, В. А. Осокин, И. Н. Гречанюк и др. // Современная электрометаллургия 2006. – №2. – С. 9–19.
7. Лавренко, В. А. Электрохимическая коррозия металлов и сплавов [Текст] / В. А. Лавренко / Неорганическое материаловедение. Основы науки о материалах. Т. 1. – К. : Наукова думка, 2008. – С. 646–656.

*Отримано 01.04.2015*