

*І.М. Гречанюк, к.т.н.;
В.Г. Гречанюк, к.х.н., професор;
І.Ф. Руденко, к.т.н., доцент;
В.О. Денисенко (КНУБА, Київ)*

КОРОЗИЙНОСТІЙКІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ МІДІ Й ВОЛЬФРАМУ ДЛЯ ЕЛЕКТРИЧНИХ КОНТАКТІВ У БУДІВЕЛЬНИХ МАШИНАХ

АННОТАЦІЯ. Вивчено корозійну стійкість, структуру, механічні властивості композиційних матеріалів Cu-W, які використовуються для електричних контактів у будівельних машинах. Показано вплив концентрації вольфраму в композиційному матеріалі на ці властивості.

Ключові слова: корозійна стійкість, механічні властивості, композиційні матеріали

АННОТАЦИЯ. Изучена коррозионная стойкость, структура, механические свойства композиционных материалов Cu-W, которые используются для электрических контактов в строительных машинах. Показано влияние концентрации вольфрама в композиционных материалах на эти свойства.

Ключевые слова: коррозионная стойкость, механические свойства, композиционные материалы

SUMMARY. The corrosive stability is studied, frame, mechanical properties of composite materials Cu-W, which one will be used for electrical links in building machines. The influencing concentration of a tungsten in composite materials on these properties is rotined.

Key words: corrosive stability, mechanical properties, composite materials

Вступ

Основними матеріалами для електричних контактів, які використовуються в будівельних машинах і пристроях (ліфтах, будівельних кранах, піднімальних машинах, рубильниках тощо), є доступні в економічному плані і з високими характеристиками міцності матеріали на основі міді та її сплавів. Такі контакти виготовляють або з литих і прокатних матеріалів (пластин, листів, прутків, дротів), або з матеріалів, одержаних методами порошкової металургії. Литі сплави мають ряд значних недоліків, таких як низькі характеристики міцності, низька стійкість до мостикоутворення, низькі дугогасні властивості тощо. Контакти, виготовлені методами порошкової металургії, відрізняються високими характеристиками міцності й більш високими електроконтактними властивостями, але значним їхнім недоліком є складність технології їх одержання, яка включає кілька операцій: одержання порошків необхідного складу, компактування цих порошків, спекання або газостатичне пресування їх при високих температурах в контрольованому

середовищі, формування необхідних розмірів, форм та ін. [1].

При одержанні конденсованих композиційних матеріалів для електричних контактів економічно обґрунтованим є використання методу високошвидкісного електронно-променевого випаровування й конденсації металів і неметалів у вакуумі [2]. Технологічні переваги такого методу полягають в тому, що випаровуванням одночасно кількох речовин, змішуванням їхніх парових потоків і конденсацією на підкладці можна одержати такі співвідношення компонентів і створити такі структури, які дуже важко або практично неможливо здійснити іншими методами.

Велике значення у розвитку засобів комутування струмів високої потужності, особливо у високовольтних вимикачах, зіграли композиційні матеріали на основі міді та тугоплавких металів: вольфраму чи молібдену. Для мідь-вольфрамових контактів характерні такі властивості як тугоплавкість, твердість, дугостійкість, стійкість проти приварювання, механічна міцність при кімнатній і підвищеній температурах, хороший тепловідвід і хоро-

ша електропровідність [3]. У той самий час механічні властивості контактів, виготовлених із композиційних матеріалів на основі міді й вольфраму, вивчені недостатньо, а відомості щодо їхньої корозійної стійкості взагалі відсутні.

Мета і постановка задачі

Виходячи з вищезазначеного, метою даної роботи є вивчення структури, фізико-механічних властивостей й корозійної стійкості мідь-вольфрамових композиційних матеріалів для електричних контактів у будівельних машинах, які одержані методом електронно-променевого випаровування й конденсації у вакуумі.

Виклад основного матеріалу

Композиційні матеріали Cu-W одержували на стаціонарній підкладці, виготовленій із Ст3, розміром 250x220x10 мм при температурі 900 ± 30°C методом електронно-променевого випаровування і подальшої конденсації у вакуумі [2].

Корозійну стійкість конденсатів досліджували гравіметричним методом [4]. Зразки площею 100 мм² після попереднього оброблення занурювали в корозійне середовище (воду) на 100 годин. Контроль за зміною маси зразків здійснювали через кожні 20 годин. Дослідження проводили в статичному режимі. Для вивчення структури одержаних конденсатів використовували макро- і мікроструктурний аналізи із застосуванням оптичної й електронної скануючої мікроскопії [5].

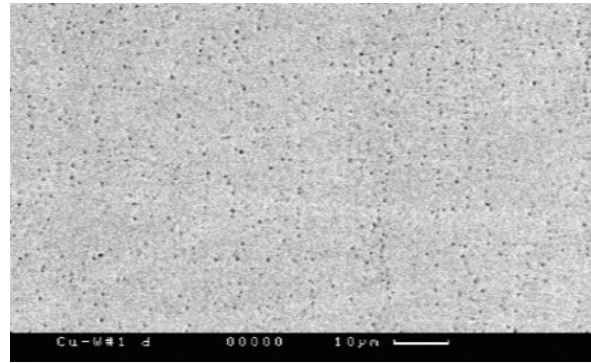
Корозійну стійкість і структуру мідно-вольфрамових конденсатів вивчали для декількох складів зразків з вмістом вольфраму від 0,64 до 32,98 % (мас.) (табл.1).

Проведені дослідження мікроструктури конденсатів Cu-W показали, що структура останніх змінюється від однорідної при концентрації вольфраму до 1% до шаруватої, при збільшенні концентрації вольфраму в композиційних матеріалах до 32,98% (рис.1).

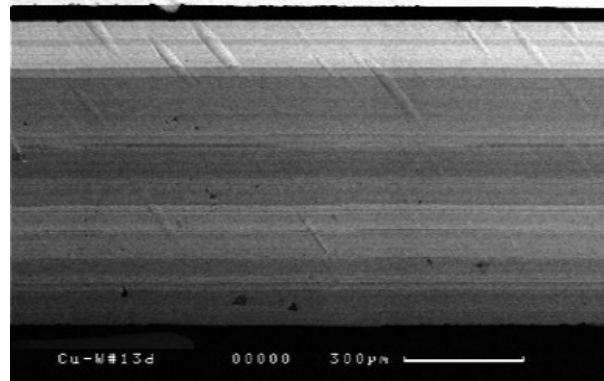
Таблиця 1

Хімічний склад Cu-W конденсатів

№ зразка	Склад конденсату	
	вольфрам	мідь
1	0,64	решта
2	3,57	решта
3	8,27	решта
4	15,23	решта
5	20,39	решта
6	32,98	решта



a



б

Рис. 1. Мікроструктура композиційних матеріалів Cu-W: а - 0,64%; б - 20,39%W

Слід зауважити, що чим більша концентрація вольфраму в зразках, тим шаруватість виявляється виразніше. Переважаючим морфологічним типом структури шарів є полігональна. Для шарів, збагачених міддю біля самої підкладки, властива стовпчаста структура. Із зростанням вмісту вольфраму в конденсаті виникає неоднорідність його розподілу в шарах. Така неоднорідність виявляється у вигляді концентраційних "згустків", які, як можна припустити, є зародками для утворення нової стовпчастої структури. В композитах із вмістом вольфраму до 20,39 % ці стовпці (конусоподібні зі сфероїдальними вершинами) дискретні. При збільшенні вмісту вольфраму в конденсаті до 32,98% вони стають безперервними, їх частка в розрізі зразків зростає, а довжина дорівнює товщині макрошарів або самого конденсату (рис.2).

Згідно з експериментальними даними, електропровідність зразків з підвищенням вмісту вольфраму в них закономірно падає, наприклад, з вмісту вольфраму ~10% (мас.) складає 80% від електропровідності чистої міді.

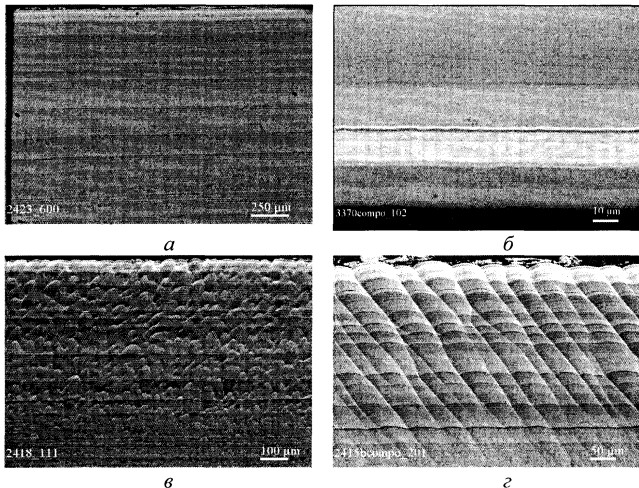


Рис. 2. Структура зразків КМ Cu-W з різним вмістом вольфраму, % (мас.): *a* - шарувата (3,57); *б* - шарувата із слідами локального збагачення W (8,27); *в* - конусоподібна (15,23); *г* - стовпчаста (32,98)

Механічні властивості при випробуванні конденсату на розтягування також змінюються. Границі плинності й міцності ростуть, характеристики пластичності знижуються зі збільшенням вмісту вольфраму в композиційних матеріалах (рис. 3). Як видно з рис. 3 залежності границь міцності σ_B і плинності $\sigma_{0,2}$, а також відносного подовження δ від концентрації вольфраму мають монотонний характер. Спостерігається збільшення значень σ_B і $\sigma_{0,2}$ зі зростанням вмісту W і зниження δ від 30,2% до 2,2% при концентрації останнього $\approx 32,98$ % (мас.). Зменшення пластичності, що спостерігається для зразків із значним вмістом вольфраму, обумовлене впливом дефектів типу "стрижнів", які пронизують всю товщину конденсату.

Падіння пластичності при підвищенні вмісту вольфраму (вище 20,39%) корелює з особливостями структури конденсатів. В'язко руйнується збагачений міддю макрошар, що утворюється на підкладці, на яку конденсуються пари металів. На зміну властивостей впливають і ослаблені домішками межі розподілу макрошарів і стрижнів, які служать або джерелами руйнування, або визначають напрям руху тріщини долома.

Оскільки руйнування контактів відбувається не тільки під час роботи в режимі замикання-розмикання, але й в неробочому стані за дії навколишнього середовища, було проведено гравіметричні корозійні дослідження композиційних матеріалів мідь-вольфрам у воді, що імі-

тує 100% вологість відповідно до ГОСТ 25927-81.

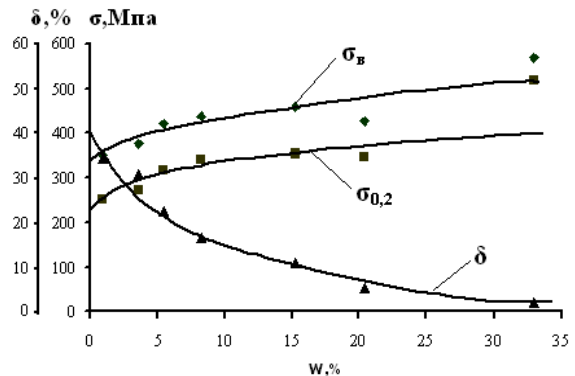


Рис.3. Залежність границі міцності σ_B , границі плинності $\sigma_{0,2}$ і відносного подовження δ композитів Cu-W від вмісту вольфраму (після вакуумного відпалу 1173K, 1 година) при температурі 293K

Як відомо, причина корозії металів і сплавів полягає в їхній термодинамічній нестабільності за умов дії навколишнього середовища. Процес корозії супроводжується зменшенням вільної енергії Гіббса системи (ΔG), що свідчить про більшу термодинамічну стійкість продуктів корозії в порівнянні з металами і сплавами. Рентгенографічний аналіз показав, що за процес протікання корозії композитів Cu-W в атмосферних умовах на поверхні утворюються оксиди міді та вольфраму. Проведені термодинамічні розрахунки підтверджують вірогідність утворення оксидів: $\Delta G(\text{Cu}_2\text{O}) = -69,9$ кДж/моль; $\Delta G(\text{CuO}) = -50,07$ кДж/моль; $\Delta G(\text{Cu}) = -9,9$ кДж/моль; $\Delta G(\text{WO}_3) = -225,67$ кДж/моль; $\Delta G(\text{W}) = -9,98$ кДж/моль, оскільки значення ΔG для чистих металів значно більші, ніж для їхніх оксидів.

З літературних джерел також відомо, що у разі використання контактів системи Cu-W продуктами окислення найчастіше є оксиди WO_3 і Cu_2O [6,7]. Дослідження складу поверхні до та після корозійних випробувань показали наявність вмісту кисню від 10 до 31 % на поверхні конденсатів після корозійних випробувань. У той самий час наявність кисню на поверхні зразків до корозійних випробувань не зафіксовано.

Механізм електрохімічної корозії полягає у виникненні на поверхні металів короткозамкнених мікрогальванічних елементів з різними значеннями мікро-ЕРС. Ділянки поверхні металів характеризуються різними потенціалами не тільки за наявності різних за електродни-

ми потенціалами металів, але й внаслідок різних концентрацій дефектів структури, різних обробок (шорсткості) поверхні, концентрацій домішок, товщини плівок адсорбованої вологи, концентрацій розчиненого кисню у плівках вологи тощо. Тому для композиційних матеріалів мідь-вольфрам можлива наявність мікрогальванопар між міддю і вольфрамом на ділянках збагачених вольфрамом. У цьому випадку відбувається анодна іонізація більш активного металу - вольфраму. На решті ділянок поверхні можливим є утворення гальванопар між міддю з іонізацією міді і переходом її іонів у розчин. Про це свідчить аналіз середовища, проведений до і після корозійних випробувань (табл.2).

Таблиця 2

Склад корозійного середовища до і після корозійних випробувань

Склад композитів, мас.%,		Вміст компонентів у воді після корозійних досліджень	
W	Cu	Cu, мг/л	W, мг/л
0,64	решта	1,299	0,003
3,57	решта	0,924	0,006
8,27	решта	0,788	0,014
15,23	решта	0,687	0,016
20,39	решта	0,704	0,018
32,98	решта	0,750	0,209
Вихідна вода		0,014	0,000

Як видно з наведених даних, у корозійному середовищі присутні іони міді й вольфраму.

Зі збільшенням вмісту в композитах Cu-W вольфраму концентрація іонів вольфраму в середовищі збільшується, а іонів міді залишається приблизно такою самою. Як і слід було очікувати, найвища концентрація міді є в розчині при самому низькому вмісті вольфраму в зразках.

Гравіметричні дослідження показали, що в початковий момент корозійних випробувань відбувається незначне зменшення маси зразків незалежно від їхнього складу, що обумовлено іонізацією і переходом у розчин іонів міді й вольфраму. Після 20 годин випробувань починається збільшення маси зразків. З підвищенням концентрації вольфраму в композитах Cu-W процес стає інтенсивнішим (рис. 4).

Це пов'язано з неможливістю безмежного зростання концентрації іонів металу в розчині, у зв'язку з утворенням обмежено розчинних сполук: оксидів міді й вольфраму. Крім того, зі

збільшенням концентрації вольфраму в композитах можливе також утворення малорозчинних солей вольфраматів міді.

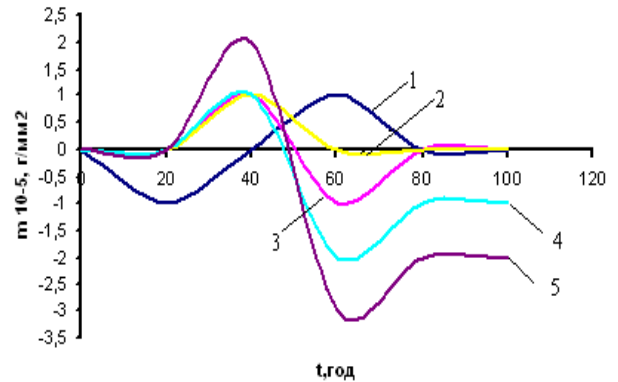
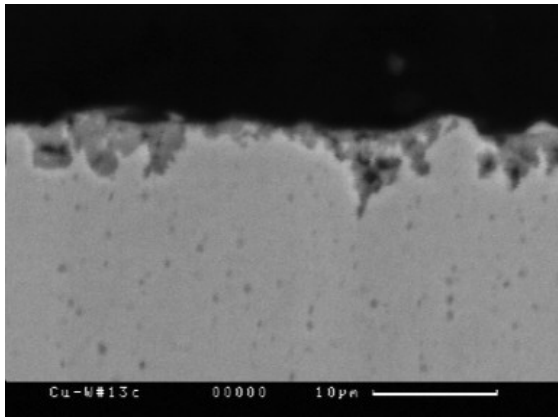


Рис. 4. Гравіметричні залежності композитів Cu-W з різним вмістом вольфраму, % (мас.): 1 – 0,64; 2 – 8,27; 3 – 15,23; 4 – 20,39; 5 – 32,98

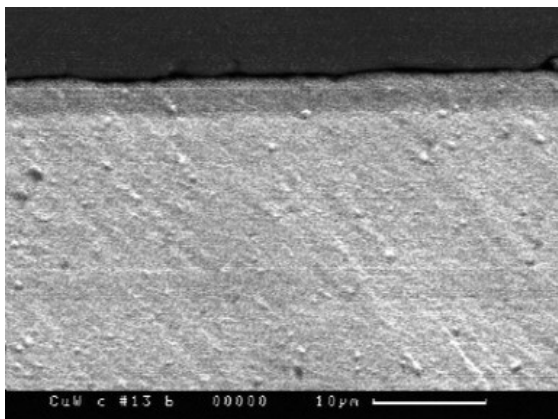
Таким чином, нарощування плівки, утвореної із малорозчинних сполук, стає інтенсивнішим за збільшення концентрації вольфраму в композитах, а маса зразків відповідно стає більшою. Утворена плівка екранує поверхню металу, дифузійні обмеження анодної реакції при цьому поглиблюються і швидкість корозії знижується. При руйнуванні металів у природних атмосферних умовах на катоді протікає реакція кисневої деполаризації. Зважаючи на малу розчинність кисню у воді (приблизно 0,008 г/л) за цієї реакції виникають дифузійні обмеження. Тому швидкість корозії з кисневою деполаризацією обмежується швидкістю подачі молекул кисню до поверхні кородуючого металу. Це також є однією із причин гальмування корозійного процесу.

Про зниження швидкості протікання корозійних процесів свідчать дослідження структури зразків з різним вмістом вольфраму до і після корозійних випробувань (рис. 5).

Характер руйнування композитів за вмісту молібдену до 3,57 % (мас.) однаковий для всіх зразків. Корозійні процеси спостерігаються переважно на тих ділянках, на яких присутні дефекти структури. При концентраціях вольфраму 15,23...32,98 % (мас.) корозія не зафіксована (рис. 5, б).



а



б

Рис. 5. Руйнування композитів за вмісту вольфраму, % мас: а – 3,57; б– 15,23

Висновки

1. Проведено дослідження хімічного складу, структури і властивостей композиційних матеріалів мідь-вольфрам, одержаних за методом електронно-променевого випаровування і подальшої конденсації у вакуумі.
2. Показано, що мідно-вольфрамовий конденсат є шаруватим градієнтним матеріалом, морфологічні особливості якого змінюються при збільшенні в ньому вмісту вольфраму.
3. Характеристики міцності конденсату при випробуванні на розтягнення підвищуються, а пластичність та електропровідність знижуються при збільшенні в ньому вмісту вольфраму.
4. Гравіметричним аналізом і мікроскопічними дослідженнями встановлено, що корозійна стійкість композиційних матеріалів на основі міді і вольфраму підвищується зі збільшенням концентрації вольфраму в зразках.

Література

1. Францевич Н. И. Электрические контакты, получаемые методами порошковой металлургии, Порошковая металлургия, 1980, № 8.
2. Мовчан Б.А, Малащенко И.С. Жаростойкие покрытия, осаждаемые в вакууме. – Киев: Наукова думка, 1983 – 230 с.
3. Тучинский Л. И. Композиционные материалы, получаемые методами пропитки. – Москва. «Металлургия», 1988, 159 с.
4. Унифицированная методика лабораторных испытаний эффективности ингибиторов коррозии в водных системах. – Рига: Ин-т неорг. химии АН Литов. ССР, 1980. – 29 с
5. Геллер Ю. А., Рахитадт А. Г. Материаловедение, методы анализа,
6. Лабораторные работы и задачи. – М.: Металлургия, 1983. – 384 с.

Рецензент: Г.М.Кочетов д.т.н., проф. (КНУБА)

Отримано: 27.04.2009 р.