

УДК 539.216.2:537.311.4

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПЛЕНОК НА ЭЛЕКТРОКОНТАКТНЫХ МАТЕРИАЛАХ

В.В. Измайлов, М.В. Новоселова

*Тверской государственной технической университет,
170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 26, iz2v@tvcom.ru*

Описаны результаты сравнительных испытаний механической прочности пленок на поверхности различных металлических электроконтактных материалов при комнатной температуре.

Поверхность любых металлов покрыта поверхностными пленками (адсорбированными и хемисорбированными слоями кислорода, водяных паров; тонкими пассивирующими пленками; относительно толстыми оксидными или сульфидными пленками потускнения и др.), влияющими на эксплуатационные свойства электрического контакта. Проблема поверхностных пленок особенно важна в сильноточных контактах, так как при повышенных температурах скорость образования и толщина поверхностных пленок увеличивается порой до полной потери проводимости контакта. В то же время роль поверхностных слоев не всегда однозначно отрицательна. Например, в скользящих электрических контактах оксидные пленки играют двойную роль: с одной стороны, могут существенно снижать контактную электропроводность, с другой, уменьшать трение в контакте. Разрушение поверхностных пленок существенно влияет на работоспособность электрических контактов различного назначения. Это влияние обуславливает необходимость изучения условий механического и электрического разрушения поверхностных пленок.

Установка для исследования разрушения поверхностных пленок

Необходимым условием разрушения хрупких поверхностных пленок на металлических материалах является наличие пластических деформаций подложки (металла). При упругой деформации за счет малой толщины и достаточно прочной адгезии пленок к металлам разрушения пленок не происходит, так как при упругой деформации не происходит увеличения поверхности, покрытой пленками («растекания» поверхности).

Для экспериментального определения механических нагрузок разрушения поверхностных пленок использовался прибор, принципиальная схема которого приведена на рис. 1. Плоский исследуемый образец 1 крепится в массивном металлическом держателе 7, снабженном электронагревателем 6. Температура исследуемого образца автоматически поддерживается на заданном уровне с точностью ± 5 °С при

помощи потенциометра и термопары 8. С поверхностью образца контактирует тороидальный зонд 9 из проволоки диаметром 0,9 мм в виде петли с внешним радиусом 3 мм. Материал зонда – сплав ПдВ20 (80 % Pd, 20 % W) – достаточно твердый, чтобы не деформироваться пластически при контактировании, и достаточно стойкий к потускнению. Зонд прикреплен к плоской пружине 2, расположенной на ползуне 4, перемещающемся вертикально при помощи винта 3. Нормальную нагрузку на зонд задают разновесами. Зонд с помещенными на него разновесами плавно приводится в контакт с образцом поворотом эксцентрика 5. Момент механического разрушения поверхностной пленки фиксируется по величине разности потенциалов между зондом и образцом.

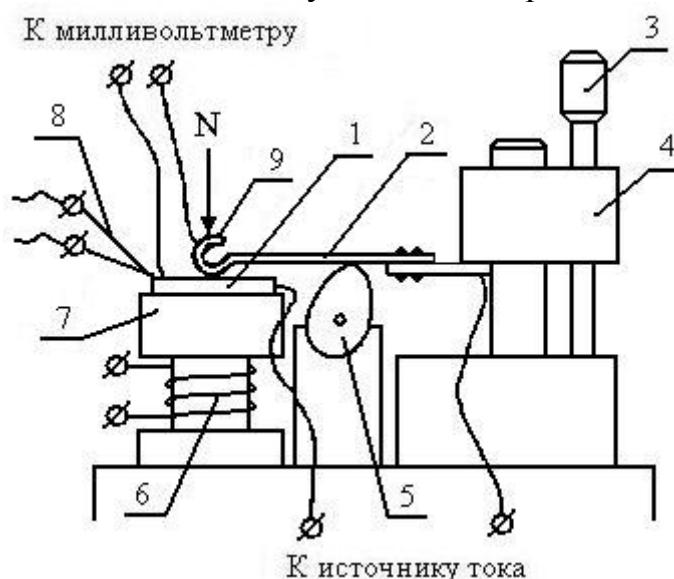


Рис. 1. Схема установки для исследования разрушения поверхностных слоев

Методика проведения экспериментов

Были исследованы две группы электроконтактных материалов. Первая группа представляет собой металлы с высокой твердостью: молибден, вольфрам, хром. Порошки данных металлов обычно используют для изготовления композиционных электроконтактных материалов с высокой механической прочностью. Вторая группа включает в себя традиционные широко используемые электроконтактные материалы: медь, серебро, латунь ЛС59-1 (60 % Cu, 18 % Zn, 2 % Pb), технический алюминий, алюминиевый сплав АД31 (2 % Mg, 0,5 % Si).

Предварительно очищенные образцы окисляли непосредственно на установке при температурах от 20 до 150 °С не менее 4 часов. Верхний предел температур соответствует максимальной рабочей температуре, допускаемой стандартами для электрических аппаратов [1].

Механическое разрушение пленок исследовали при комнатной температуре, нагружая контакт разновесами при напряжении на

разомкнутом контакте 20 мВ (для исключения электрического пробоя пленки [2]). При этом наблюдали следующие случаи: 1) разность потенциалов оставалась равной 20 мВ (как на разомкнутом контакте), что свидетельствует о полной сохранности пленки; 2) разность потенциалов уменьшалась в 1,5 - 2 раза и в дальнейшем возрастала до 20 мВ; 3) разность потенциалов падала необратимо на 1 - 2 порядка. В первых двух случаях пленка считалась неразрушенной, в последнем случае – механически разрушенной.

Экспериментальные данные обрабатывали методами математической статистики с определением зависимости вероятности механического разрушения пленки P (отношение числа разрушений пленки к числу нагружений) от нормальной нагрузки N . При каждой нагрузке проводили не менее 20 нагружений, каждый раз в новой точке.

Результаты экспериментов и обсуждение

Типичные зависимости вероятности механического разрушения пленки от нормальной нагрузки $P(N)$ изображены на рис. 2 на примере молибденовых образцов с окисными пленками, полученными при различных температуре и времени окисления. Зависимости $P(N)$ для исследуемых материалов в интервале $P = 0,1 \div 0,9$ хорошо аппроксимируются формулой

$$P(N) = \exp\{-\exp[-(a \cdot N + b)]\},$$

где a и b – числовые коэффициенты, определяемые методом наименьших квадратов.

Результаты экспериментов для первой группы материалов сведены в таблицу 1, где приведены значения нагрузок на зонд, при которых вероятность разрушения поверхностных пленок составляет 50 %.

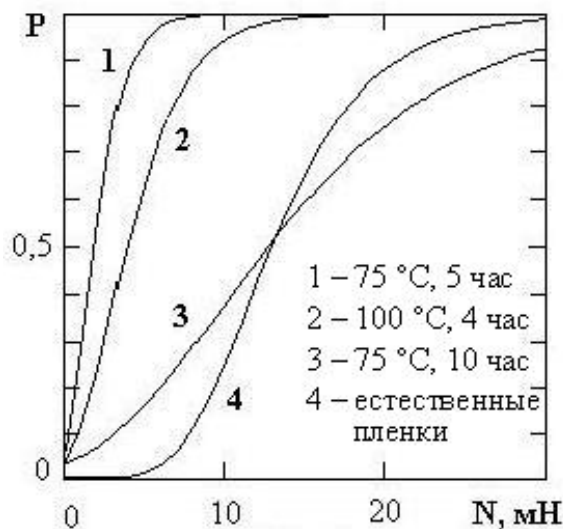


Рис. 2. Вероятность разрушения пленок на образцах из Мо

Естественные пленки (см. табл. 1) представляют собой поверхностные слои, образовавшиеся на образцах в обычных лабораторных условиях в течение нескольких месяцев без поддержания на каком-либо определенной уровне температуры, состава атмосферы, влажности и т.п. Механическая прочность естественных пленок на молибдене Мо и вольфраме W практически одинакова. Наиболее вероятная нагрузка их разрушения составляет 12 - 13 мН.

Таблица 1. Нагрузка 50 % вероятности разрушения поверхностных пленок

Металл	Условия окисления		N, мН при P = 50 %	Металл	Условия окисления		N, мН при P = 50 %
	Время t	T, °C			Время t	T, °C	
W	Естественные пленки		12,0	Mo	Естественные пленки		13,0
	12 дней	20	7,0		5 часов	75	2,5
	21 день	20	11,5		4 часа	100	4,5
	8 часов	75	12,0		10 часов	75	12,5
Cr	8 дней	20	21,0	Cr	5 часов	100	29,0

Для пленок, полученных в контролируемых условиях, при увеличении времени окисления прочность пленки (нагрузка 50 % вероятности разрушения) возрастает. У вольфрамовых образцов при увеличении времени окисления примерно в 2 раза при температуре T = 20 °C прочность возрастает в 1,5 раза и приближается к прочности естественных пленок. При увеличении времени окисления молибденовых образцов в 2 раза при T = 75 °C прочность пленки возрастает 5 раз и также достигает прочности естественных пленок.

При одинаковых условиях окисления самые прочные оксидные пленки на хроме Cr. Наиболее вероятная нагрузка разрушения пленок на хромовых образцах в 3 раза больше, чем на вольфрамовых, и примерно в 6,5 раз больше, чем на молибденовых образцах.

Результаты экспериментов для второй группы металлов приведены в таблице 2. Образцы данных материалов окислялись в течение 5 часов. За это время происходит основное увеличение толщины пленок, в дальнейшем скорость роста незначительна [3, 4]. Наряду с нагрузками пятидесятипроцентной вероятности разрушения пленок в таблице приведены для сравнения нагрузки 90 % вероятности разрушения.

Из сравнения экспериментальных данных следует, что наименее прочные поверхностные пленки на серебре. Непрочные пленки на меди и латуни при температуре окисления 20 °C.

Оксидные пленки на алюминии и алюминиевом сплаве АД31 по прочности практически одинаковы и в основном прочнее, чем на меди и латуни. Нагрузка 50 % вероятности их разрушения достигает 28 мН. При

температуре 150 °С прочность пленки на алюминии равна прочности пленки на меди.

При увеличении температуры окисления прочность пленок на латуни и, особенно, на меди возрастает, на алюминии и алюминиевом сплаве АД31 несколько уменьшается.

Таблица 2. Нагрузки 50 % и 90 % вероятности разрушения окисных пленок

Металл	Т, °С	N, мН при P = 50 %	N, мН при P = 90 %	Металл	Т, °С	N, мН при P = 50 %	N, мН при P = 90 %
Медь	20	0,4	1,7	Латунь ЛС59-1	20	0,3	1,1
	50	0,4	1,7		50	2,2	8,2
	100	1,0	3,5		100	2,0	8,2
	150	7,5	25,0		150	2,5	8,0
Серебро	20	0,11	0,81	Алюминий и сплав АД31	20	28,0	60,0
	50	0,30	0,67		50	18,0	60,0
	100	0,24	0,67		100	12,5	32,0
					150	7,5	25,0

Объяснением полученных результатов могут служить данные по толщине пленок (табл. 3). При этом надо иметь в виду следующее обстоятельство. Толщины пленок, образующихся на металлах при указанных температурах, достаточно малы, поэтому измерение их представляет непростую задачу. По этой причине в данной работе толщину поверхностных пленок оценивали несколькими способами, основанными на различных физических механизмах: эллипсометрии (ЭМ) (измерения выполнены на лазерном эллипсометре с длиной волны монохроматического излучения 0,63 мкм), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), оже-электронной спектроскопии (ОЭС). Последние два способа позволяют определить кроме толщины также и состав поверхностных пленок. При этом толщина поверхностных пленок определялась с помощью распыления поверхностных слоев ионной бомбардировкой с известной скоростью распыления. По скорости распыления и времени до практического исчезновения кислорода в спектре оценивали толщину оксидной пленки.

Полученные данные по толщинам пленок на меди (см. табл. 3) несколько выше, чем известные из литературы [5]. В этой работе авторы предлагают ориентировочно считать, что толщина пленки в ангстремах примерно равна температуре окисления в градусах Цельсия. В то же время в работе [6] сообщается, что при 150 °С толщина пленки на меди примерно 150 нм, а при 100 °С – примерно 30 нм. Такое расхождение в литературных данных еще раз подтверждает необходимость более тщательного

измерения толщины пленок на металлах в зависимости от конкретных условий окисления.

Данные для алюминия в общем согласуются с приведенными в работе [7] толщинами пленок при комнатной температуре: 3 ÷ 4 нм в сухом кислороде, 4 ÷ 6 нм во влажном.

Следует попутно отметить обогащение поверхностных слоев сплавов легирующими элементами при повышенных температурах. Так, на поверхности латуни при увеличении температуры окисления увеличивается концентрация цинка, а на поверхности сплава АД31 при температуре 150 °С появляются следы магния.

При увеличении температуры с 20 до 150 °С толщина пленки на меди возрастает более чем в 50 раз, а на алюминии – примерно в 3 раза. Можно предположить, что при повышенных температурах, когда скорость окисления выше, аморфные пленки на алюминии рыхлые и менее прочные, чем при более низких температурах.

Таблица 3. Толщина d и состав поверхностных пленок

Металл	d , нм и состав при температуре окисления			
	20 °С	50 °С	100 °С	150 °С
Медь	2,0 (ЭМ)	10,0 (ЭМ)	44,0 (ЭМ) 35,0 ÷ 50,0 (ОЭС)	110,0 (ЭМ)
	Cu_2O ; Cu_2S (РФЭС)			
Латунь ЛС59-1	1,0 (ЭМ) $Cu_2O/ZnO = 2/1$ (РФЭС)	1,5 (ЭМ) -	13,0 (ЭМ) $Cu_2O/ZnO = 1/1$ (РФЭС)	16,5 (ЭМ) $Cu_2O/ZnO = 2/5$ (РФЭС)
	Алюминий	3,0 (ЭМ) Al_2O_3 (ОЭС)	-	4,5 ÷ 6,5 (ЭМ) 7,5 (ОЭС)
Al_2O_3 (ОЭС)				
Алюминиевый сплав АД31	3,0 (ЭМ) Al_2O_3 (ОЭС)	-	7,5 ÷ 8,0 (ЭМ) 8,0 (ОЭС)	7,5 ÷ 8,0 (ЭМ) 9,0 (ОЭС)
	Al_2O_3 (ОЭС)			

Из анализа зависимостей $P(N)$ следует, что условия окисления значительно влияют на механические свойства образующихся поверхностных пленок. Увеличение температуры и времени окисления вызывает возрастание прочности пленок, что может быть связано в первую очередь с увеличением их толщины. Эти закономерности следует учитывать при выборе материала для конкретных электроконтактных устройств и конкретных условий их эксплуатации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 08-08-00179-а).

Библиографический список

1. Справочник по расчету и конструированию контактных частей высоковольтных электрических аппаратов / Под ред. В.В. Афанасьева. – Л.: Энергоатомиздат, 1988. – 384 с.
2. Хольм, Р. Электрические контакты / Р. Хольм. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1961. – 464 с.
3. Дзекцер, Н.Н. Многоамперные контактные соединения / Н.Н. Дзекцер, Ю.С. Висленев. – Л.: Энергоатомиздат, 1987. – 128 с.
4. Свиташева, С.Н. Исследования процессов образования пленки естественного окисла на поверхности меди методом эллипсометрии / С.Н. Свиташева, Р.И. Любинская, К.К. Свиташев // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1986. – № 11. – С. 80-85.
5. Пьянков, В.А. Об образовании оксидной пленки на поверхности меди / В.А. Пьянков, А.П. Костюк // Украинский химический журнал. – 1960. – Т. XXVI. – Вып. 1. – С. 138-141.
6. Ronnquist, A. The oxidation of copper. A review of published data / A. Ronnquist, H. Fischmeister // J. Inst. Metals. – 1960-61. – V. 89. – P. 65-76.
7. Hart, R.K. The oxidation of aluminum in dry and humid oxygen atmospheres / R.K. Hart // Proc. Roy. Soc. A. – 1956. – V. A236. – P. 68-88.

УДК 621.791.3

О РАЗМЕРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕМПЕРАТУРЫ КОНТАКТНОГО ПЛАВЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Б.С. Карамурзов, П.К. Коротков, В.А. Созаев
Кабардино-Балкарский государственный университет,
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, sozaevv@kbsu.ru

Приводится краткий обзор работ по размерной зависимости температуры контактного плавления наночастиц и нанопленок.

Знание закономерностей контактного плавления в тонкопленочных и порошковых системах имеет важное значение для оптимизации технологии контактно-реактивной пайки, получении новых композиционных материалов методом жидкофазного спекания, металлизации керамик, в технологиях производства изделий электроники [1-5]. В этой связи отметим работу [2], в которой на образцах Si осаждались слои Au толщиной 0,7–100 монослоев. Известно, что в системе Si-Au температура эвтектики $T_e = 370$ °С. Быстрый нагрев при 400–1000 °С приводил к образованию эвтектики с последующим образованием наностержней Au в Si диаметром 6–7 атомных слоев.

В работе [3] при создании проводящих микроструктур на кремнии. Для этого использовались наночернила, состоящие из золотых частиц размером 2–4 нм (30–35 вес.%) в толуоле, которые наносились на подложку (например, на Si) и одновременно облучались аргоновым