

5. Kishino S.: Improved Techniques of Lattice Parameter Measurements Using Two X-Ray Beams, *Advances in X-Ray Analysis*, 16, 367, 1973, *Proc. of XXI Annual Conference on Applications of X-Ray Analysis*, August 2, 4, 1972
6. Shah Jagdeep, Miller B.L., DiGiovanni A.E.: Photoluminescence of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, *Jap. J. Appl. Phys.*, 43, 8, 3436, 1972
7. Гимельфарь Ф.А., Говорков А.В., Кузовкин Б.И., Фистуль В.И.: Катодолюминесцентная приставка к электроннозондовому микроанализатору. *Зав.Лаб.* 7, 769, 1972
8. Bojarski Z.: *Mikroanalizator rentgenowski*, Wyd. Ślask, 1971.
9. Jaźwiński S., Piskorski M. i inni: Rozmieszczenie Al w warstwach $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ otrzymywanych metodą epitaksji z fazy ciekłej, *Proce ITE*, IV, 1, 1971
10. Philibert J., Tixier R.: Electron Penetration and the Atomic Number Correction in Electron Probe Microanalysis, *Brit. J. Appl. Phys.*, 1, 685, 1968
11. Philibert J.: Aspects Quantitatifs de la Microanalyse à Sonde Electronique, *J. Microscopie*, 6, 883, 1967
12. Kaczyński Ł., Bukowski J.: *Sprawozdanie ONPMP Z-1/1973*.
13. Linnik W.J.: *Metoda najmniejszych kwadratów i teoria opracowywania informacji*, PWN, Warszawa, 1962.
14. Sadowski W.: *Statystyka matematyczna*, PWE, Warszawa, 1969

Kazimierz WOLSKI, Andrzej SIWIEC

ONPMP

Badania nad technologią, strukturą i niektórymi własnościami drutów z brązu srebrowego

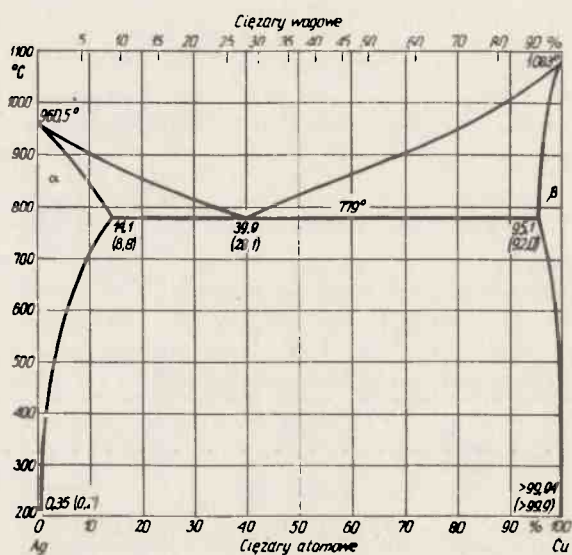
Stosowane w elektrotechnice i elektronice materiały konstrukcyjne takie jak mosiądze, a w szczególności brązy, oparte w znacznej mierze na bazie miedzi z dodatkami innych składników stopowych /Zn, Sn, Be, Pb, Zr, Fe i Ti/, w wielu wypadkach powinny odznaczać się dobrymi własnościami wytrzymałościowymi i niską opornością właściwą.

Z szeregu tych stopów, które mają wysokie własności wytrzymałościowe można wymienić stopy Cu - Be z niewielkimi dodatkami innych składników stopowych, takich jak Co czy Ni [1,2,3] oraz stopy Cu - Ti. Brązy berylowe Cu - Be oraz brązy tytanowe Cu - Ti [4,5] utwardzone dyspersyjnie, w połączeniu z przeróbką plastyczną /ciągnięte do $Z > 75\%$ /, po przesycaeniu, a następnie starzeniu mają wytrzymałość na rozciąganie $R_m \approx 120 - 140 \text{ kG/mm}^2$, twardość HV 0, $\approx 400 \text{ kG/mm}^2$ oraz wydłużenie $A_{20} \approx 1\%$. Parametry te według badań przeprowadzonych przez Ciszewskiego i współpracowników są stabilne w czasie [6] i znacznie wyższe od stopów utwardzonych dyspersyjnie bez przeróbki plastycznej wykonanej pomiędzy przesycaeniem a starzeniem.

W miarę rozwoju przemysłu wzrastają wymagania w stosunku do materiałów. Chodzi tu przede wszystkim nie tylko o wysokie własności mechaniczne, ale również o niską oporność elektryczną. Takimi materiałami są ogólnie znane brązy srebrne /Cu - Ag/. Stopy te na skalę przemysłową produkuje się w kraju zgodnie z normą BN/0824-02. Druty z tych stopów w stanie utwardzonym mają wytrzymałość R_m około 35 kG/mm², co nie zadowala producentów nowoczesnych maszyn elektronicznych, a w szczególności producentów pamięci elektronicznych maszyn cyfrowych. Wobec czego w ONPMP przystąpiono do prac nad otrzymaniem materiałów spełniających wymagania odbiorców. Takimi materiałami są stopy na bazie miedzi z dodatkiem srebra /do 8% Ag/ i niewielkich ilości innych składników stopowych /Zr, Ti, Fe, Mn, Ni/. W ONPMP wykonano szereg stopów, z których w pierwszej kolejności wymienić należy CuAg7 i CuAg5Zr 0,1. Technologia obróbki tych stopów jest podobna do technologii stosowanych w produkcji brązów berylowych [2] i brązów tytanowych [4].

Oprócz wymienionych stopów przedmiotem opracowania są i inne materiały /stopy Cu ze zwiększoną zawartością Zr, Mn, Ni/, a wyniki tych badań zostaną przedstawione w następujących publikacjach.

Układ podwójny miedź - srebro /rys. 1/ jest układem z eutektyką rozтворów stałych granicznych, w którym znane są rozpuszczalności graniczne zarówno Cu jak i Ag. Metale te /Cu, Ag/ krystalizują w tej samej sieci, a więc w układzie regularnym centrowanym ściennie RCS [7, 10]. Zgodnie z układem równowagi Cu - Ag brązy srebrne mogą być poddawane utwardzaniu dyspersyjnemu. Przesycanie tych stopów przeprowadzamy z temperatur zbliżonych do 800°C w wodzie, a najważniejszą temperaturą starzenia jest temperatura 400°C, przy czym fazą utwardzającą jest rozтвор stały miedzi w srebrze α [8, 9].



Rys. 1. Układ równowagi Cu - Ag [1]

BADANIA WŁASNE

W ONPMP proces technologiczny stopów CuAg7 i CuAg5Zr 0,1, a więc wytopy, kucie, młotkowanie, ciągnięcie i obróbkę cieplną prowadzono według uprzednio opracowanej technologii. Technologia ta umożliwiła otrzymanie drutów o średnicy 100 μm, których parametry wytrzymałościowe / R_m , HV0,1, A₂₀/ znacznie przewyższały produkowany dotychczas w kraju drut z brązów srebrnych.

Proces topienia prowadzono w piecu indukcyjnym firmy Balcersa typu VSG-10, w próżni 10⁻⁴Tr, w tyglu grafitowym o pojemności około 8 kg. Przygotowany uprzednio wsad w postaci rafinowanej miedzi beztlenowej MOOB i rafinowanego srebra Ag0 /oraz Zr w postaci proszku produkcji ZSRR - w przypadku stopu CuAg5Zr 0,1/ poddano topieniu, a następnie odlaniu do wlewnicy stalowej. Po skórowaniu i odcięciu

jamy usadowej wlewki poddano kuciu swobodnemu na gorąco na młocie typu MS - 60, następnie młotkowaniu do \varnothing 17 mm no młotkownicach RME-1 i RME-3.

Wyżarzanie międzyoperacyjne w procesie kucia i młotkowania wykonano w piecu komorowym PSK-1 w temperaturze 850°C w czasie 20 - 60 minut. Po młotkowaniu pręty ponownie skrócono oraz ciągniono do \varnothing 3 mm na cięgarcie ławowej typu RWJ-3. Dalsze ciągi do \varnothing 100 μm wykonano na cięgarcie bębnowej własnej konstrukcji. Wyżarzanie międzyoperacyjne /po zgniotach $Z > 90\%$ w procesie ciągnięcia/ wykonano w piecu próżniowym firmy SLEE, w próżni 10^{-4} Tr, lub w piecu własnej konstrukcji w próżni $10^{-5} \div 10^{-4}$ Tr; stosowano tu temperaturę wygrzewania 640°C i czasy w granicach 30-90 minut.

Do analizy chemicznej pobrano próbki z góry, ze środka i z dołu wlewka. Analiza ta wykazała niewielkie odstępstwa od składu procentowego materiałów wsadowych.

Badania metalograficzne prowadzono w Pracowni Badań Przemian Fazowych Z - 1 ONPMP, na mikroskopie Neophot 2 przy powiększeniach 250 - 500x. Próbki do badań trawiono przy pomocy odczynnika o następującym składzie chemicznym: 1 g CrO_3 oraz 100 ml H_2O .

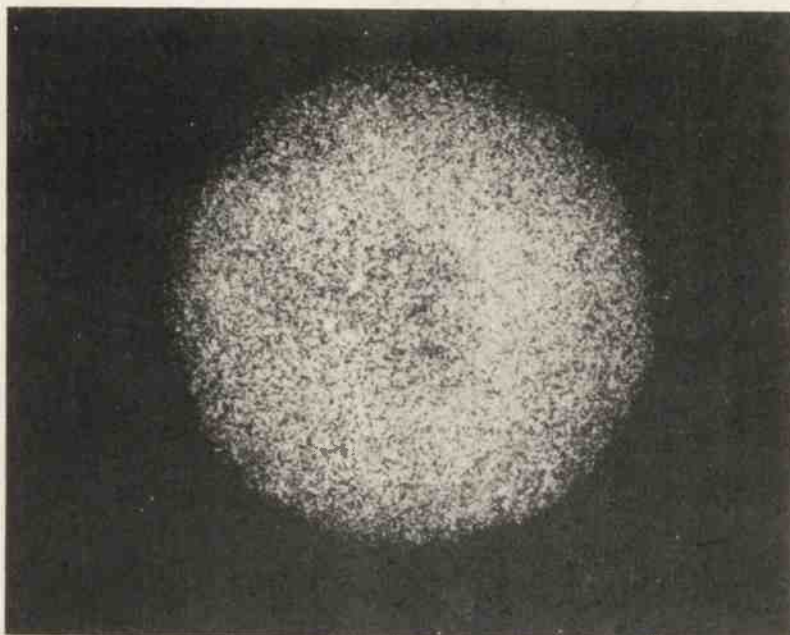
Na rys. 2 przedstawiona jest mikrostruktura stopu CuAg5Zr0,1 po młotkowaniu do \varnothing 17 mm, na rys. 3 po ciągnięciu z \varnothing 17 mm do \varnothing 5 mm oraz przesyconiu z temperatury 770°C , a na rys. 4 po ciągnięciu do \varnothing 250 μm z uprzednim wyżarzaniem drutu /w temperaturze 640°C w czasie 40 minut przy \varnothing 5 mm.

Badania wytrzymałościowe R_m i A_{20} wykonano na zrywarcie niemieckiej firmy WPM, typu FM-30. Pomiaru wykonano na odcinku $l = 200$ mm trzykrotnie, a za wynik przyjęto średnią arytmetyczną z pomiarów. Pomiaru mikrotwardości HV 0,1 dokonano za pomocą aparatu pomiarowego produkcji NRF, firmy Zwick / $P_{\text{max}} - 10$ kG/. Dla każdej badanej próbki wykonano po kilkanaście odcisków, a za wynik przyjęto średnią arytmetyczną z pomiarów. Pomiaru oporności właściwej dokonano przy użyciu mostka RLC na odcinkach drutów o długości 330 mm. Na każdej próbce wykonano kilkanaście pomiarów, a średnie arytmetyczne z tych pomiarów przedstawiono w tabeli oraz na wykresie /rys. 5/.

Technologia ciągnięcia drutu w stanie przesyconym do zgniotów $Z > 90\%$ umożliwia uzyskanie znacznie wyższych własności mechanicznych niż po wyżarzaniu, a następnie ciągnięciu. Po takiej technologii drut miał wytrzymałość na rozciąganie R_m w granicach 110 - 120 kG/mm^2 , HV 0,1 ≈ 340 kG/mm^2 oraz $A_{20} \approx 1\%$. Własności te znacznie obniżają się po wyżarzaniu drutów o średnicy 100 μm /w naciągu/ w temperaturach 280 - 420°C .

Obróbka cieplna tego drutu w końcowym etapie musi być prowadzona w takich warunkach czasowych i temperaturowych, aby uzyskać drut prosty o optymalnych własnościach mechanicznych. Wyniki tych badań dla drutu ze stopu CuAg7 i CuAg5Zr0,1 o średnicy 100 μm po wyżarzaniu w różnych temperaturach i stałym czasie wyżarzania równym 5 minut przedstawione są w tabeli, a zależność wytrzymałości na rozciąganie R_m , wydłużenia A_{20} i mikrotwardości HV 0,1 od temperatury wyżarzania przedstawiono na rys. 5.

Na podstawie wyników badań można stwierdzić, że w miarę wzrostu temperatury wyżarzania /po przesyconiu i ciągnięciu drutu/ własności mechaniczne znacznie obniżają się. Wiadomo również, że w procesie takiej obróbki nakładają się dwa zjawiska - proces starzenia i procesy aktywowane cieplnie. Proces starzenia powoduje



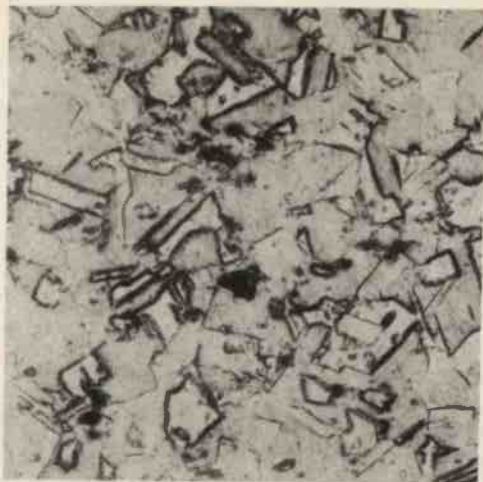
Rys. 4. Mikrostruktura stopu CuAg5Zr0,1 po ciągnięciu do \varnothing 250 μ m z uprzednim wyżarzaniem drutu /w temperaturze 640°C w czasie 40 minut/ przy \varnothing 5 mm, pow. 250x



Rys. 2. Mikrostruktura stopu CuAg5Zr0,1 po młotkowaniu, pow. 250x



3a



3b

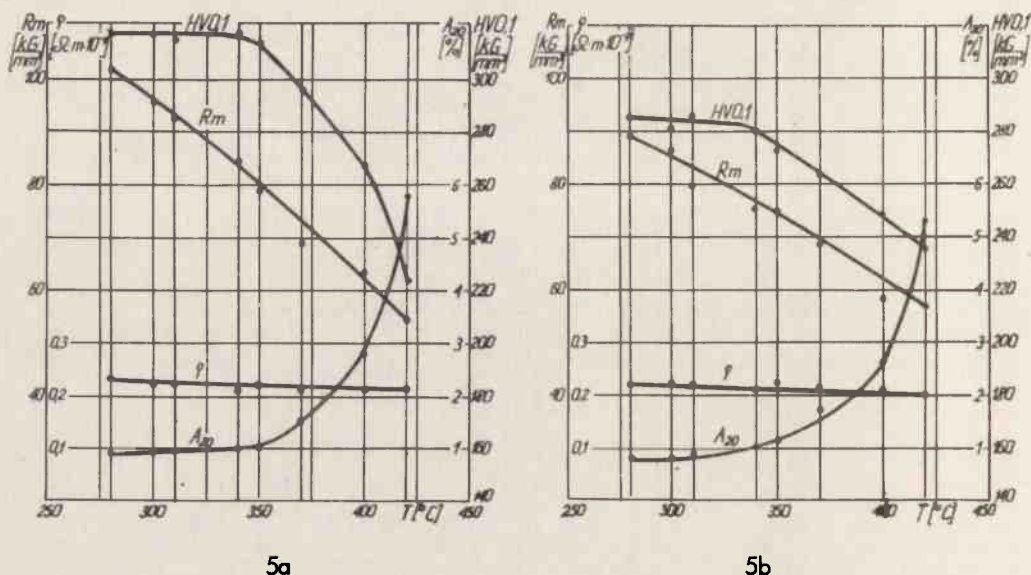
Rys. 3. Mikrostruktura stopu CuAg5Zr0,1 po ciągnięciu z \varnothing 17 mm do \varnothing 5 mm oraz przesyceciu z temperatury 770°C: a - pow. 250x, b - pow. 500x

WYNIKI BADAŃ WŁAŚNOŚCI MECHANICZNYCH I OPORNOŚCI DLA DRUTÓW O ŚREDNICY 100 μm ZE STOPÓW CuAg7 i CuAg5Zr0,1 PO WYŻARZANIU W RÓŻNYCH TEMPERATURACH I STAŁYM CZASIE $\tau = 5$ MINUT

Tabela

| Temperatura wyżarzania T [°C] | Czas wyżarzania τ [min] | Wytrzymałość na rozciąganie R_m [kg/mm ²] | | Mikrotwardość HV 0,1 [kg/mm ²] | | Wydłużenie A_{20} [%] | | Oporność właściwa ρ [$\Omega \cdot \text{m} \cdot 10^{-7}$] | |
|-------------------------------|------------------------------|---|------------|--|------------|-------------------------|------------|--|------------|
| | | CuAg7 | CuAg5Zr0,1 | CuAg7 | CuAg5Zr0,1 | CuAg7 | CuAg5Zr0,1 | CuAg7 | CuAg5Zr0,1 |
| 280 | 5 | 101,5 | 89,0 | 317 | 285 | 0,9 | 0,8 | 0,22 | 0,22 |
| 300 | 5 | 96,0 | 86,5 | 317 | 281 | 0,9 | 0,8 | 0,21 | 0,22 |
| 310 | 5 | 92,5 | 79,5 | 315 | 285 | 0,9 | 0,9 | 0,20 | 0,22 |
| 340 | 5 | 84,5 | 75,0 | 317 | 280 | 1,0 | 1,0 | 0,20 | 0,21 |
| 350 | 5 | 79,0 | 74,5 | 313 | 272 | 1,0 | 1,1 | 0,19 | 0,22 |
| 370 | 5 | 69,0 | 68,5 | 296 | 263 | 1,5 | 1,7 | 0,19 | 0,21 |
| 400 | 5 | 63,5 | 58,5 | 268 | 248 | 2,8 | 2,6 | 0,19 | 0,21 |
| 420 | 5 | 54,0 | 57,0 | 224 | 235 | 5,8 | 5,3 | 0,19 | 0,20 |

wzrost własności mechanicznych, a procesy aktywowane cieplnie obniżają te własności, wynika więc z tego, że procesy aktywowane cieplnie biorą tu górę nad procesem starzenia.



Rys. 5. Zależność R_m [kg/mm^2], A_{20} [%], $HV 0,1$ [kg/mm^2] oraz oporności właściwej ρ [$\Omega \cdot \text{m} \cdot 10^{-7}$] od temperatury wyżarzania dla brązów srebrowych: a - CuAg7, b - CuAg5Zr 0,1

WNIOSKI KONCOWE

1. Porównując oba brązy CuAg7 oraz CuAg5Zr 0,1 należy stwierdzić, iż zarówno własności mechaniczne jak i oporność tych stopów mają podobne wartości /stop CuAg5Zr 0,1 wykazuje nieznacznie niższą wytrzymałość i mikrotwardość/.
2. Brązy CuAg7 i CuAg5Zr 0,1 pozwalają na stosowanie dużych zgniotów $/Z > 90\%/$ oraz rzadkich wyżarzeń międzyoperacyjnych.
3. Otrzymane z powyższych stopów druty o średnicy 100 μm /wg technologii podanej w tekście artykułu mają dobre własności wytrzymałościowe, bardzo dobrą oporność właściwą oraz prostotę.
4. Dodatek cyrkonu w ilości 0,1% w stopach CuAg5Zr 0,1 nie zwiększa ich własności mechanicznych. W porównaniu ze stopem CuAg7 własności te są nawet niższe, zwłaszcza po wyżarzaniu w niskich temperaturach /patrz tabela/.
5. Zdaniem autorów produkowane w ONPMP druty z brązów srebrowych mogą spełnić warunki stawiane materiałom podłoża do cienkowarstwowych elementów pamięci EMC.

LITERATURA

1. Wesołowski K.: Metaloznawstwo t. III, WNT, Warszawa 1966.
2. Ciszewski B. i współpracownicy: Sprawozdanie WAT. Badania drutów z brązu berylowego /praca nie publikowana/. Warszawa 1970
3. Wolski K.: Opracowanie technologii produkcji drutów ze stopu CuBe₂Co 0,2. Sprawozdanie ONPMP4-1970, II i III-1972 /praca nie publikowana/
4. Wolski K.: Badania nad technologią, strukturą i niektórymi własnościami brązu tytanowego. Materiały Elektroniczne 6, 1974
5. Beger A., Friedrich E.: Neue Hütte 16, 8, 1971
6. Ciszewski B. i współpracownicy: Sprawozdanie WAT. Badanie struktury i własności fizycznych cylindrycznych cienkich warstw magnetycznych oraz ich podłoża. Etap I, 1972 /praca nie publikowana/
7. Barreau G., Brunel G., Cizeron G., Lacombe P.: Étude de la diffusion dans le système Cu - Ag: Hétérodiffusion et diffusion chimique. Influence de faibles teneurs en Cr, Te, Ti et Zr, ajoutées au cuivre. Referat zgłoszony na Dni Francuskiego Stowarzyszenia Metalurgicznego. Paryż, październik 1970
8. Patej T. i współpracownicy: Sprawozdanie WAT. Badanie struktury i własności fizycznych cylindrycznych warstw magnetycznych oraz ich podłoża. Etap II, 1973 /praca nie publikowana/
9. Scharfenberger W., Schürumpf A. i Borchers H.: Diskontinuierliche Gefugereaktionen bei der Lösegluhung von Kupfer - Silber - Legierungen. Metall, 23, 11. Monachium 1969
10. Ciszewski B.: Fizyka kryształów. Defekty struktury krystalicznej 5, 11. WAT, Warszawa 1973

Marta PAWŁOWSKA

ONPMP

Skaningowy mikroskop elektronowy jako narzędzie badań w technologii materiałów pomocniczych i elementów półprzewodnikowych

Rozwiązywanie wielu problemów nauki i techniki związane jest z koniecznością badania i kontroli małych fragmentów lub całych systemów, składających się z małych zespołów. Skaningowy mikroskop elektronowy jest cennym narzędziem badań, ponieważ z dużą głębią ostrości pozwala na wykonywanie takich obserwacji w szerokim zakresie powiększeń. W literaturze naukowej i technicznej istnieje wiele prac, zarówno przeglądowych [1,2] - ogólnie omawiających zasadę pracy, budowę i wykorzystanie skaningowych mikroskopów elektronowych, jak i specjalistycznych [3,4,5,6,7] poświęconych wybranym zagadnieniom, w rozwiązaniu których mikroskop skaningowy odegrał ważną rolę. Na łamach Biuletynu Informacyjnego - Półprzewodniki [8] opublikowany był artykuł E.Sadłowskiej o roli skaningowego mikroskopu elektronowego w dziedzinie badań niezawodności elementów półprzewodnikowych. Podaje on przegląd literaturowy prac związanych z tym problemem, omawia również szczegółowo zasadę pracy mikroskopu skaningowego i sposoby detekcji obrazów.