

УДК 669.189.001.2

*А.И. ЗУБКОВ*, канд. физ.-мат. наук, доц., НТУ «ХПИ», Харьков,  
*А.А. ОСТРОВЕРХ*, студ., НТУ «ХПИ», Харьков

### О МОДИФИЦИРУЮЩЕМ ВЛИЯНИИ МОЛИБДЕНА НА ВАКУУМНЫЕ КОНДЕНСАТЫ МЕДИ

Проаналізовано концентраційні залежності розміру зерна і періоду кристалічної ґратки мідної матриці для бінарної системи Cu-Mo. Зроблено припущення, що Mo при конденсації двокомпонентного пару виступає в ролі модифікатора для міді, який диспергує зеренну структуру внаслідок формування сегрегацій на поверхнях зростаючих зерен. Для перевірки гіпотези була розрахована концентрація Mo в конденсаті необхідна для створення адсорбційних шарів, що складають 0,5 і моно шару.

Проанализированы концентрационные зависимости размера зерна и периода кристаллической решетки медной матрицы для бинарной системы Cu-Mo. Сделано предположение, что Mo при конденсации двухкомпонентного пара выступает в роли модификатора для меди, который диспергирует зеренную структуру вследствие формирования сегрегаций на поверхностях растущих зерен. Для проверки гипотезы была рассчитана концентрация Mo в конденсате необходимая для создания адсорбционных слоев, составляющих 0,5 и монослой.

The concentration dependence of grain size and the period of the crystal lattice of copper matrix are analyzed for the binary system Cu-Mo. It is suggested that during the condensation of binary vapour Mo acts as modifier for copper, which disperses the grain structure due to formation of segregates on the surface of the growing grains. To prove this hypothesis we calculated the concentration of Mo in the condensate which is needed to establish adsorption layers that make up the 0.5 and 1 monolayer.

**Введение.** Одним из эффективных способов диспергирования зёренной структуры и повышения её термической стабильности, а значит и расширения температурных интервалов применения металлических материалов является модифицирование расплавов.

По механизму воздействия модификаторы разделяют на 2 вида: первый вид - это поверхностно-активные вещества, которые адсорбируются на зародышах, возникающих на центрах кристаллизации, и тормозят их рост [1].

Второй вид – это модификаторы, которые облегчают образование в расплаве центров кристаллизации, например коллоидных частиц[1].

Проведенные ранее[2] исследования показали, что легирование меди таким тугоплавким металлом как Mo снижает её величину зерна до нанометровой размерности, значительно повышает температуру начала рекристаллизации[3] и улучшает её механические свойства[4]. Вместе с тем к настоящему времени практически не исследованным является вопрос о механизме воздействия этого элемента на зёренную структуру вакуумных псевдосплавов Cu-Mo.

Поэтому целью настоящей работы является изучение механизмов диспергирования зеренной структуры матричного металла меди при легировании парового потока этим тугоплавким металлом.

## Материал и методика проведения исследований.

Фольги бинарной системы Cu-Mo получали при различных технологических условиях, осаждение проводили на неориентированные ситалловые подложки в вакууме  $1 \cdot 10^{-2}$  Па, количество Mo в конденсате варьировалась в диапазоне от 0,1 до 3 ат. % путем изменения скоростей осаждения компонентов. Конденсируемые пары получали методом электронно-лучевого испарения исходных компонентов с различных источников. Элементный состав конденсатов изучали методом рентгенофлуоресцентного анализа. Структурные исследования проводили методом просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии [5]. Вследствие специфического структурного состояния объектов обработку экспериментальных результатов проводили как по стандартным, так и по специально разработанным методикам.

### Результаты и их обсуждение.

Ранее показано [6] что в зависимости от технологических условий получения псевдосплавов атомы Mo могут входить в кристаллическую решетку меди, образуя аномальные пересыщенные растворы, формировать зернограничные сегрегации и высокодисперсные частицы ОЦК молибдена в объёме медной матрицы.

В работе [7] на основе экспериментальных данных было сделано предположение, что молибден при конденсации паровой смеси, формирует сегрегации по границам зерен медной матрицы. Авторами была сделана попытка грубой оценки количества Mo, необходимой для создания монослоя вокруг кристаллита меди. При этом были приняты некоторые упрощения: форма зерна принималась как сфера определенного диаметра, а число атомов молибдена рассчитывалась как отношение площади поперечного сечения атома Mo к площади поверхности сферического зерна.

В настоящей работе был проведён теоретический расчёт концентрации Mo, достаточной для образования 0,5 и монослоя вокруг зерна меди, имеющего различную геометрическую форму.

Во-первых, сферическая форма зерна в расчетах была заменена на более объективные модели. Использовались 4 формы зерна (рис.1), которые были представлены параллелепипедами известными как «тела Федорова» [8]. Это выпуклые многогранники, параллельным переносом которых можно полностью заполнить пространство. Хотя надо отметить, что в действительности реальные кристаллические зерна не только не имеют правильной полиэдрической формы, но обладают криволинейными поверхностями. Формулы необходимые для расчета объема зерна  $v_0$  и площади поверхности зерна  $S_0$  для каждой модели представлены в табл.1 ( $d$  - размер зерна).

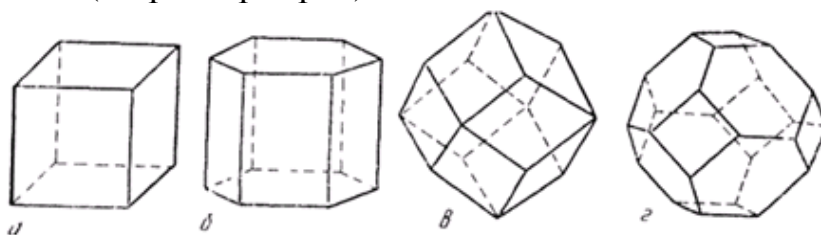


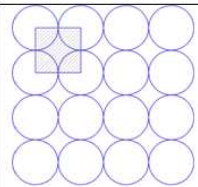
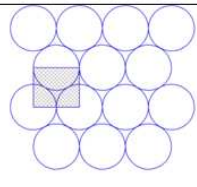
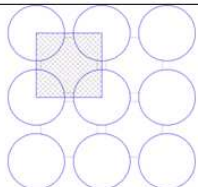
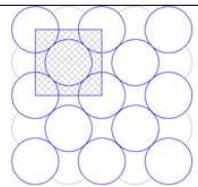
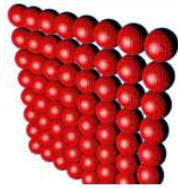
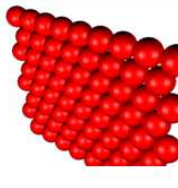
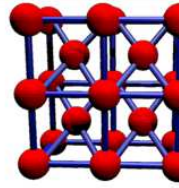
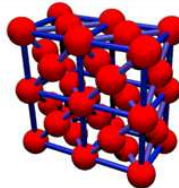
Рис.1 Предполагаемые формы зёрен: а - куб, б - гексагональная призма, в - ромбический додекаэдр, г - кубический додекаэдр Кельвина

Таблица 1. Формулы расчета объема и площади поверхности зерна [9].

Геометрические формы матричного зерна меди	Объем зерна, $v_0$	Площадь поверхности зерна, $S_0$
Куб	$d^3$	$3d^2$
Гексагональная призма	$0.6495d^2h$	$0.64d^2+1.5dh$
Ромбический додекаэдр	$0.7071d^3$	$2.1213d^2$
Кубический додекаэдр Кельвина	$1.414d^3$	$3.35d^2$

Во-вторых, в работе было рассмотрено несколько вариантов расположения атомов молибдена на границе «медь - слой молибдена - медь» (табл.2). Следует отметить, что описанные ниже модели являются предельно идеализированным представлением покрытия молибденом зерна меди и не преследуют цель воссоздать реальную структуру приграничной области. Они требуются для проведения обоснованного расчета концентрации Мо необходимой для образования указанных адсорбционных слоев.

Таблица 2. Описание предложенных моделей расположения атомов Мо.

Модель	А	Б	В (ОЦК)	В (ГЦК)
Плоский вид				
Объемный вид				

В этой таблице представлены схемы возможного расположения атомов Мо на поверхности растущего зерна меди.

В модели А атомы Мо располагаются периодически по горизонтали и вертикали. Каждый из них окружен четырьмя соседними ближайшими атомами молибдена.

В модели Б каждый следующий горизонтальный ряд атомов смещен на величину равную радиусу Мо. За счет этого каждый атом молибдена имеет шесть ближайших соседей.

Следует отметить, что в моделях А и Б слой из атомов Мо между зёрнами меди после их соприкосновения может состоять как из одного так и из двух слоев. Один слой может сформироваться в нескольких случаях. Например:

1) Из-за того, что зародыши двух соседних зёрен соприкасаются между собой, образуя границу зерна, до того как на поверхности каждого из них сформируется полный монослой. Иными словами зародыши сталкиваются раньше, чем на них образуется монослой.

2) Это может быть связано с тем, что рост зародышей прекращается с момента образования оболочки из атомов Мо, концентрация которых соответствует 0,5 монослоя. В этом случае атомы молибдена формируют

соразмерную структуру с расстоянием между адсорбированными атомами Мо в 2 раза больше той, которая характерна для полного монослоя.

Ситуация с двумя слоями может возникнуть, в следствии образования полного монослоя на поверхности растущих зёрен до момента их соприкосновения.

Модель В предусматривает ситуацию, когда между зёрнами Си находится слой атомов молибдена толщиной в одну элементарную ячейку. Эта модель учитывает то, что кристаллическая решётка слоя может быть представлена ГЦК Мо, ОЦК Мо, а также возможен случай эпитаксии ГЦК Мо на поверхности ГЦК меди.

Как видно из рис. 2 результаты расчета концентрации Мо необходимого для образования оболочки Мо на поверхности (в приповерхностном слое) меди для её различных кристаллических форм (на примере модели А) почти не отличаются друг от друга. Концентрационные зависимости имеют одинаковый характер. Поэтому далее форма зерна представляется кубическим додекаэдром Кельвина.

Сопоставление экспериментальных результатов полученных в работе [7] и теоретических зависимостей (рис.3)

указывает на то, что точка перегиба на экспериментальной кривой соответствует размеру зерна  $\approx 120$  нм, в то время как на теоретических кривых по моделям А, Б, В точки перегиба отвечают несколько меньшему размеру зерен  $\approx 50-100$  нм.

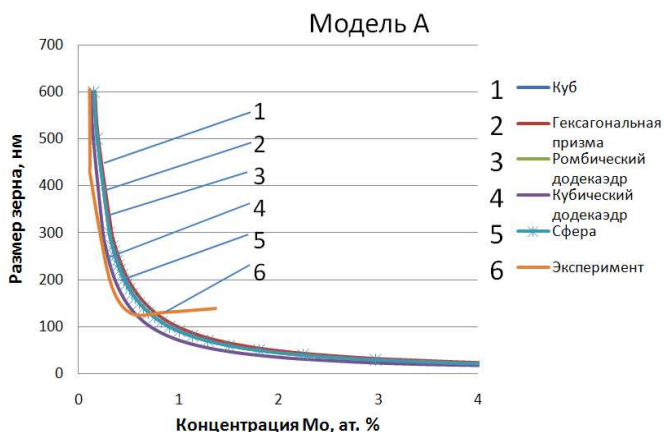


Рис.2 Зависимость размера зерна от концентрации молибдена для различных форм кристаллического зерна (На примере модели А, для случая двух слоев на границе зерен)

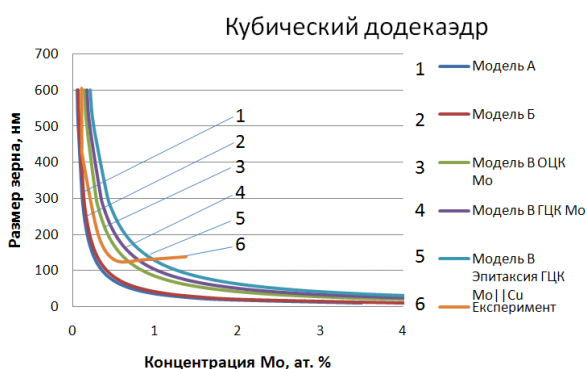


Рис.3 Зависимость размера зерна от концентрации молибдена для кубического додекаэдра (для случая монослоя на границе зерен)

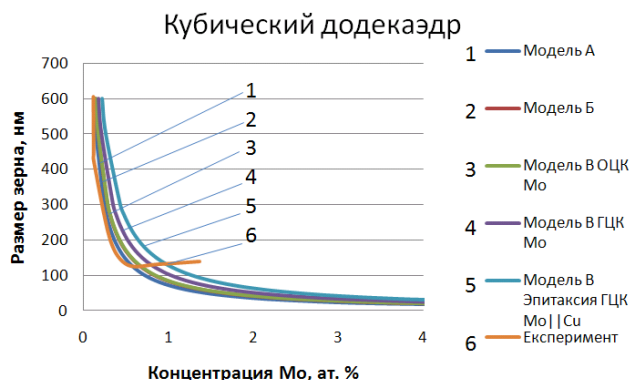


Рис.4 Зависимость размера зерна от концентрации молибдена для кубического додекаэдра (для случая двух слоев на границе зерен)

Такое несоответствие обусловлено вероятно тем, что не все атомы Мо аккумулируются на границах зерен. Некоторая их часть может находиться в объеме зерна в виде высокодисперсных частиц или в растворе.

Сравнительный анализ характера экспериментальной зависимости размера зерна медной матрицы от содержания Мо в конденсате полученного в конкретных технологических условиях и теоретически рассчитанных (рис.3, рис.4) показывает их хорошее соответствие.

### **Выводы.**

1. Размер зерна матричного металла меди вакуумных псевдосплавов Cu-Mo коррелирует с рассчитанной концентрацией молибдена необходимого для формирования адсорбционных слоев на их поверхностях в количестве до одного монослоя.

2. Принятая в оценках различная геометрическая форма растущих зёрен при конденсации двухкомпонентного пара и предполагаемые варианты размещения атомов молибдена на их поверхностях не изменяют характера корреляционных зависимостей.

3. Совокупность данных, полученных в работе, свидетельствует о том, что молибден по своему действию на структуру меди аналогичен модификаторам, адсорбирующимся на зародышах зёрен, и тормозящих их рост.

**Список литературы:** 1. Ребиндер П. А., Липман М. С. Физико-химические основы модификации металлов и сплавов малыми поверхностно активными примесями, в кн.: Исследования в области прикладной физико-химии поверхностных явлений, Модификатор - Л., 1936. 2. Зубков А.И., Охотская А.В. Диспергирование зеренной структуры фольг нанокompозитов на основе меди // Материалы 47 Международной конференции “Актуальные проблемы прочности”. – Нижний Новгород : 2008. – Ч. 2. – С. 27–29. 3. Зубков А.И., Ильинский А.И., Зозуля Э.В., Бармин А.Е, Островерх А.А. Рекристаллизация осаждённых в вакууме нанокompозитов на основе меди и железа. 50 Международный научный симпозиум «Актуальные проблемы прочности». Витебск. Беларусь: Сборник материалов Ч.1.- Витебск,2010-232 с. 4. Зубков А.И., Ильинский А.И., Зозуля Э.В., Зеленская Г.И., Бублик Е.С. О зависимости типа Холла-Петча в нанокompозитах на основе меди.// Материалы 47 Международной конференции “Актуальные проблемы прочности”. – Нижний Новгород : 2008. – Ч. 2. – С. 25–26. 5. Ильинский А.И., Лях Г.Е. Методы механических испытаний пленок и фольг //Зав.лаборатория, т.44, №2, 1978. –1507–1511 с. 6. Зубков А. И., Ильинский А. И., Шулаев В. М. и др. Осаждение из паровой фазы в вакууме дисперсноупрочненных фольг меди с субмикрозернистой структурой // Вопросы атомной науки и техники. – 2003. – №5. – Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. – С. 24–29. 7. Зубков А.И., Панова Ю.В. Структура и прочность нанофазных конденсатов Cu-Mo // Вісник Національного технічного університету «ХП» Збірник праць. Тематичний випуск: Нові рішення в сучасних технологіях. Харків НТУ «ХП» 2011.-№24.-156с. 8. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия: Учебное пособие — М.: Изд-во МГУ, 1987. — 275 с. 9. М. В. Классен-Неклюдова и Г. И. Конторова Природа межкристаллических прослоек // УФН Т. XXII, 1939г. вып. 1.

*Поступила в редколлегию 23.05.2012*