

УДК 669.187.001.2

А.И. ЗУБКОВ, канд. физ.-мат. наук, доц., НТУ «ХПИ»
Ю.В. ПАНОВА, студ., НТУ «ХПИ»

СТРУКТУРА И ПРОЧНОСТЬ НАНОФАЗНЫХ КОНДЕНСАТОВ CU-MO

Досліджена структура та міцнісні властивості конденсатів Cu-Mo одержуваних електронно-променевим випаровуванням міді і молібдену з різних джерел з наступною кристалізацією сумішей їх пари в вакуумі. Показано, що легування міді молібденом призводить до диспергування зеренної структури мідної матриці і утворення пересичених розчинів молібдену в ГЦК решітці міді. Спостережувані закономірності пояснюються сегрегаційними процесами при конденсації двокомпонентних парів. Запропоновано використовувати питому зернограничну поверхню для опису залежностей типу Холла-Петч наноструктурних матеріалів.

Исследована структура и прочностные свойства конденсатов Cu-Mo получаемых электронно-лучевым испарением меди и молибдена из различных источников с последующей кристаллизацией смесей их паров в вакууме. Показано, что легирование меди молибденом приводит к диспергированию зеренной структуры медной матрицы и образованию пересыщенных растворов молибдена в ГЦК решетке меди. Наблюдаемые закономерности объясняются сегрегационными процессами при конденсации двухкомпонентных паров. Предложено использовать удельную зернограничную поверхность для описания зависимостей типа Холла-Петча наноструктурных материалов.

The structure and mechanical properties of Cu-Mo condensates obtained by electron beam evaporation of copper and molybdenum from various sources, followed by crystallization of mixtures of vapors in a vacuum are investigated. It is shown that adding of copper with molybdenum results in dispersion copper matrix grain structure and the formation of supersaturated solutions of molybdenum in the FCC copper lattice. The observed regularities are explained by segregation processes during binary vapors condensation. It is suggested to use the specific grain-boundary surface for description of the Hall-Petch dependences in nanostructured materials.

Введение. Повышение функциональных свойств псевдосплавов на основе меди Cu-Mo, Cu-W, Cu-Ta и т.д., связано с увеличением степени дисперсности, как зеренной структуры меди, так и упрочняющей фазы Mo, W, Ta [1]. В этом плане перспективной технологией получения таких материалов в виде пленок, фольг, тонких покрытий (до ~ 10 мкм) листов является высокоскоростное электронно-лучевое испарение, и последующая конденсация паровой смеси составляющих компонентов на твердых поверхностях [2]. Вместе с тем закономерности формирования структуры таких объектов, взаимосвязь технологических условий получения, их состава, реализуемого структурного состояния и прочностных свойств к настоящему времени изучены недостаточно. В этой связи целью настоящей работы является изучение процессов формирования структуры псевдосплавов Cu-Mo при конденсации смесей паров

меди и молибдена на неориентирующих подложках в вакууме и исследования их физико-механических свойств.

Материал и методика проведения исследований. Объектами исследований служили вакуумные конденсаты бинарной системы Cu-Mo толщиной до 50 мкм, получаемые электронно-лучевым испарением компонентов из разных источников с последующей конденсацией паровой смеси на неориентирующих подложках в вакууме не выше $\sim 10^{-3}$ Па. Особенностью этих материалов является отсутствие химических соединений, заметной взаимной растворимости меди и молибдена в равновесных условиях [3]. Изучали две партии образцов полученных при разных температурах подложки. В каждой партии образцов варьировали концентрацию молибдена в диапазоне 0,1 – 2,5 ат.%, сохраняя при этом все остальные технологические параметры постоянными. Элементный состав изучали спектральным рентгенфлуорисцентным анализом. Структуру исследовали методами рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии. Прочностные свойства контролировали испытанием фольг в режиме активного растяжения и измерением микротвердости.

Отметим, что измерение всех структурных и прочностных характеристик, с целью исключения влияния посторонних факторов, осуществлялось на каждом образце в следующей последовательности: определение концентрации молибдена, рентгендифрактометрические исследования, измерение микротвердости; а затем от образца отделялась небольшая часть для электролитического утонения и исследования в просвечивающем электронном микроскопе, остальная часть подвергалась испытанию на растяжение.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1, а, б представлены экспериментальные зависимости условного размера зерна (L , мкм) и периода кристаллической решетки (a , Å) ГЦК медной матрицы конденсатов полученных при двух различных температурах подложки ($T_1 < T_2$) от содержания молибдена. Видно, что легирование меди молибденом в количестве составляющим десятые доли процента приводит к более чем десятикратному снижению величины зерна медной матрицы, по сравнению с нелегированными конденсатами меди, получаемыми в аналогичных технологических условиях. Дальнейшее увеличение концентрации молибдена не приводят к изменению размера зерна и экспериментальные кривые (L , мкм- f (C,%)) выходят на насыщение. Концентрации молибдена соответствующие перегибам при температурах осаждения T_1 и T_2 составляют примерно 0,3 ат.% и 0,5 ат.% соответственно. Увеличение температуры подложки, не изменяя практически характер экспериментальных зависимостей, приводит к росту минимально достигаемого размера зерна от 120 нм до 200 нм. Концентрационные зависимости периода кристаллической решетки ГЦК медной матрицы (a , Å- f (C,%)) имеют более сложный характер. При температуре T_1 не наблюдается увеличение периода кристаллической решетки до содержания молибдена 0,3 ат.%, затем следует резкий подъем экспериментальной зависимости с последующим замедлением в области концентраций более одного атомного процента. Увеличение температуры подложки приводит к расширению концентрационной области, примерно до 0,5 ат.%, в которой наблюдается изменение периода

кристаллической решетки ГЦК меди и незначительному последующему возрастанию этой величины. Следует отметить, то важное обстоятельство, что концентрационные области в которых происходит резкое снижение размера зерна и отсутствие изменений в величине периода кристаллической решетки медной матрицы практически совпадают.

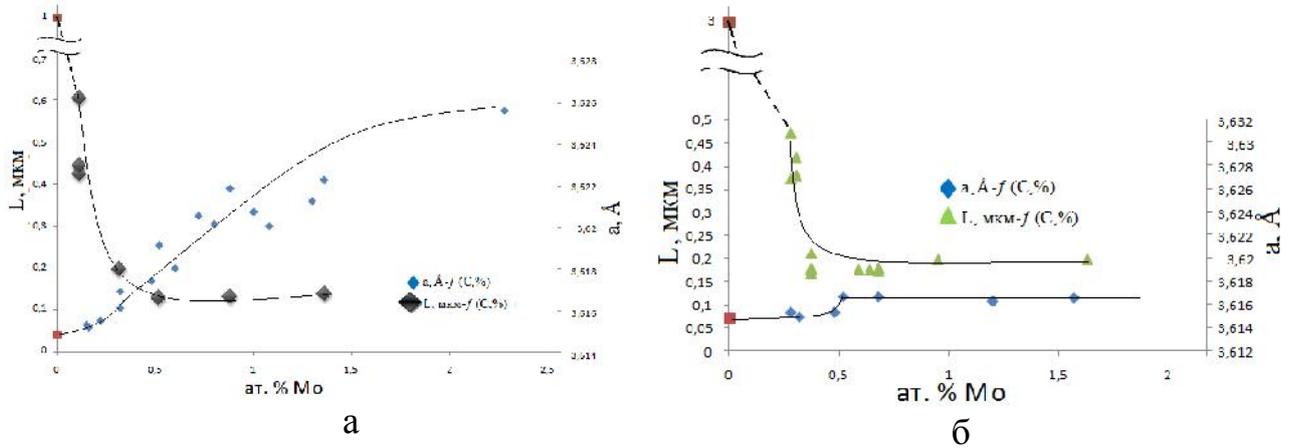


Рис. 1. Концентрационные зависимости размера зерна и периода решетки медной матрицы псевдосплава Cu-Mo при температурах подложек T_1 (a) и T_2 (б), $T_1 < T_2$

В конденсатах полученных при температуре подложки T_1 во всем исследованном интервале концентраций не обнаружено частиц второй фазы, об этом свидетельствует анализ светлопольных электронномикроскопических изображений и отсутствие на электронограммах дифракционных рефлексов не принадлежащих ГЦК решетке меди (рис.2). Напротив, в конденсатах, полученных при больших температурах подложки, наблюдаются частицы второй фазы, средний размер которых составляет ~ 5 нм, а на электронограммах соответствующие дифракционные рефлексы

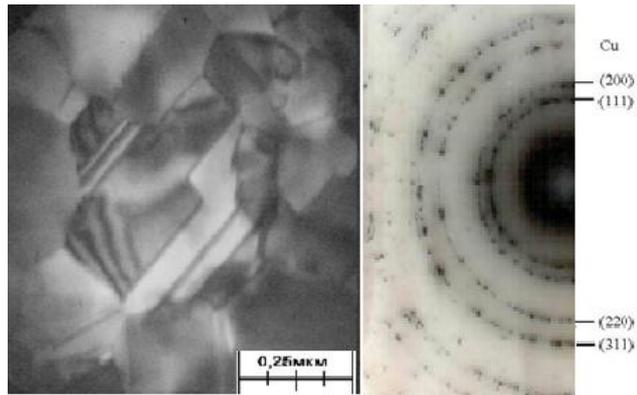


Рис. 2 Электронограмма и электронномикроскопическое изображение конденсата Cu-Mo полученного при температуре подложки T_1

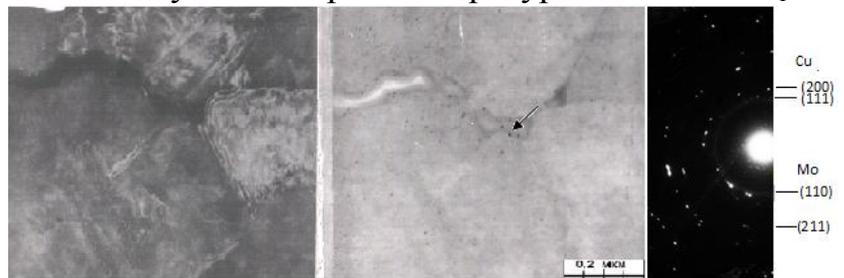


Рис. 3 Электронограмма и электронномикроскопическое изображение конденсата Cu-Mo полученного при температуре подложки T_2

ОЦК молибдена (рис. 3). Как следует из свет- и темнопольных электронномикроскопических изображений частицы молибдена располагаются преимущественно по границам зерен и они имеют несколько больший размер, чем те которые распределены в объеме зерна медной матрицы (рис. 3).

Таким образом, полученные экспериментальные результаты позволяют предположить, что при конденсации паровых смесей меди и молибдена происходит обогащение молибденом границ зерен медной матрицы.

По мере истощения адсорбционной емкости зернограничных поверхностей формируются аномальные пересыщенные растворы молибдена в ГЦК меди, о чем свидетельствует значительное увеличение периода кристаллической решетки ГЦК меди (рис. 1, а). Механизм этого процесса предложен в работе [4]. Повышение температуры осаждения способствует образованию частиц ОЦК молибдена на фронте кристаллизации и последующего их замуравывания в объеме и на границах зерен медной матрицы. Эти процессы одновременно препятствуют формированию аномальных пересыщенных растворов молибдена в ГЦК решетке меди, о чем свидетельствует незначительное увеличение ее периода решетки (рис. 1, б). Сегрегационные процессы на границах зерен медной матрицы, на самых ранних стадиях формирования конденсата, являются причиной резкого снижения их размера. Это связано с тем, что аккумулярованные на поверхностях зародышей зерен меди атомы молибдена, диффундирующие по фронту кристаллизации, нарушают их рост и препятствуют коалесценции во время конденсации [5]. Образовавшиеся сегрегации и частицы молибдена на границах зерен меди обеспечивают высокую термическую стабильность зеренной структуры этих материалов при последующем нагреве [6]. Указанные предположения подтверждаются грубой оценкой количества атомов молибдена необходимого для образования сплошного монослоя на поверхности минимального размера зерна достигаемого при температуре T_1 (рис. 1). Если в первом приближении принять форму зерна медной матрицы за сферу диаметром 120 нм, то при атомном радиусе меди соответствующем 0,128 нм [7] в нем будет содержаться примерно $3 \cdot 10^7$ атомов меди. Атомный радиус молибдена составляет 0,139 нм [7]. Тогда для покрытия поверхности медного зерна монослоем необходимо примерно $1,3 \cdot 10^5$ атомов молибдена, что составляет примерно 0,4 ат.% от меди. Эта величина как раз и соответствует экспериментально наблюдаемой концентрации молибдена при которой происходит выход на насыщение зависимости $L, \text{ мкм} \cdot f(C, \%)$ и начало роста кривой $a, \text{ \AA} \cdot f(C, \%)$ (рис. 1).

По уровню достигнутых прочностных свойств, таких, например, как микротвердость (H_v) (рис.4) и временный предел прочности, изучаемые объекты превосходят традиционные сплавы на основе меди металлургического происхождения (рис. 5).

Для их описания зависимостями типа Холла-

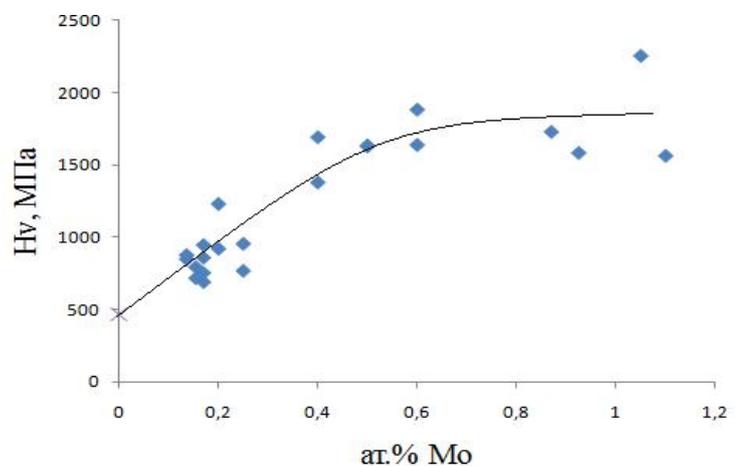


Рис. 4 – Зависимость микротвердости конденсатов Cu-Mo полученных при температуре подложки T_1

Петча в работе предложено использовать на размер зерна, а величину удельной зернограничной поверхности ($S_{уд}$).

Этот параметр является универсальной характеристикой коллоидных систем [8], аналогами которых, по нашему мнению, являются наноструктурные и нанофазные металлические материалы. Представленные на рис. 6 экспериментальные данные свидетельствуют о возможности и большей наглядности такого подхода для описания размерных зависимостей прочностных свойств.

Наблюдаемый перегиб на экспериментальной зависимости микротвердости от величины удельной зернограничной поверхности конденсатов Cu-Mo, полученных при температуре подложки T_1 соответствует данным работы [9]

представленным в традиционных координатах $H_v-f (L^{-1/2})$. Кроме описания прочностных свойств, величина $S_{уд}$, в отличие от размера зерна L , позволяет анализировать адсорбционные процессы на границах зерен, интенсивность которых и степень влияния на физико-механические свойства существенно возрастают при уменьшении размерности структурных элементов до нано и микрометрового уровня.

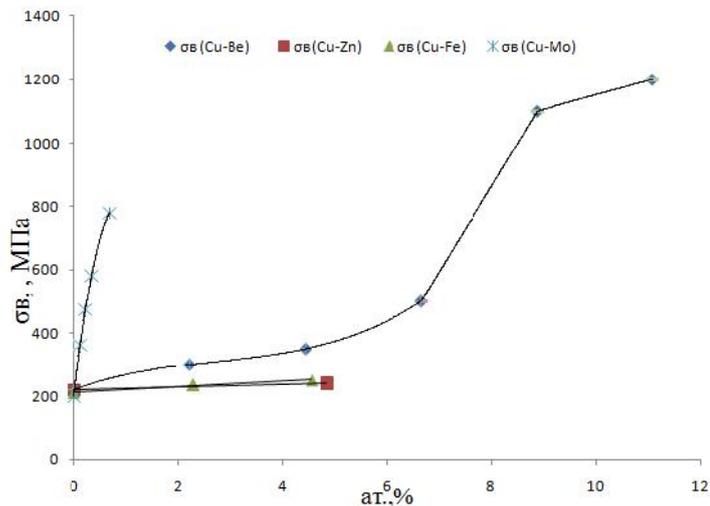


Рис. 5 – Зависимость временного предела прочности сплавов на основе меди и конденсатов Cu-Mo от концентрации легирующих элементов

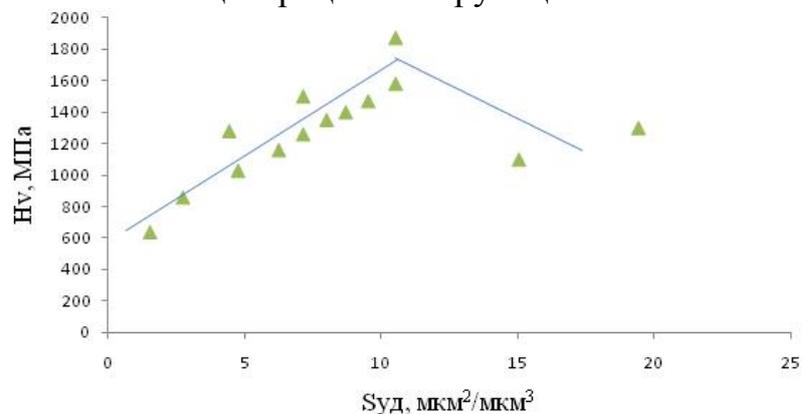


Рис. 6 – Зависимость типа Холла-Петча для микротвердости конденсатов Cu-Mo полученных при температуре T_1

Выводы. Экспериментальные результаты и проведенные оценки свидетельствуют, что при конденсации паровой смеси меди и молибдена, последний образует сегрегации по границам зерен медной матрицы, по-видимому, в виде монослоев, которые диспергируют ее структуру до нанометровой размерности. Зернограничные сегрегации и наноструктурные частицы обуславливают высокую термическую стабильность конденсатов Cu-Mo при последующем нагреве. Исследованные нанофазные материалы по своим прочностным свойствам превосходят металлургические сплавы на основе меди.

Предложено в качестве структурного параметра для описания прочностных свойств наноматериалов использовать удельную поверхность межзеренных и межфазных границ.

Список литературы: 1. Гнесина Г.Г. Спеченные материалы для электротехники и электроники (справочник) / Г.Г. Гнесина // Подряд. – М.: Металлургия, 1981. – 343 с. 2 Гречанюк Н.И. Современные электронно-лучевые технологии как эффективные высокотемпературные методы обработки металлов с получением слитков, защитных покрытий и композитов / Н.И. Гречанюк, А.П. Мухачев // высокоэнергетическая обработка материалов – Сборник научных трудов. Днепропетровск: Арт-Пресс, 2009. – С. 27-38. 3 Ерошенко И.Г. Диаграммы состояния металлических систем / И.Г. Ерошенко, А.М. Захаров, В.Г. Оленичева // вып. XXII. М.: Металлургия, 1983. – 421 с. 4 Зубков А.И. Структурообразование дисперсно-упрочненных композитов Cu-Mo, W, Ta полученных кристаллизацией из паровой фазы / А.И. Зубков // Материалы XXXVIII семинара «Актуальные проблемы прочности «Сплавы с эффектом памяти формы и другие перспективные материалы»» СПб., 2001. – ч. 2. С. 545-550. 5 Палатник Л.С. Механизм образования и субмикроструктура конденсированных пленок Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, В.М. Косевич // М. Наука, 1972. 6 Зубков А.И. Термическая стабильность нанокompозитов, кристаллизуемых в вакууме / А.И. Зубков // Вестник Тамбовского университета – 2010. – Т. 15, вып. 3. – С. 846-848. 7 Смитлз К.Дж. Металлы / К.Дж Смитлз // справочник – М.: Металлургия, 1980. 8 Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии / С.С. Воюцкий // М., Химия, 1975 – 512 с. 9 Зубков А.И. Диспергирование зеренной структуры фольг нанокompозитов на основе меди / А.И. Зубков, А.В. Охотская // Материалы 47 Международной конференции “Актуальные проблемы прочности”. – Нижний Новгород : 2008. – Ч. 2. – С. 27–29.

Поступила в редколлегию 31.03.2011