

Конденсовані з парової фази композиційні матеріали з металевою матрицею

Повідомлення 2. Мікросхаруваті матеріали

М. І. Гречанюк

Зроблено узагальнення стану проблеми отримання конденсованих з парової фази мікросхаруватих металевих матеріалів. Вперше на прикладі мікросхаруватих матеріалів мідь—молібден показана можливість одержання композицій з товщиною шару менше 1 мкм при температурах підкладки вище 0,3 від температури плавлення легкоплавкого шару (міді).

Ключові слова: електронно-променеве випаровування, мікросхаруваті матеріали, фізико-механічні властивості.

Вступ

З кожним роком все більше уваги привертається до композиційних матеріалів, що складаються з компонентів з контрастними фізико-механічними властивостями. В залежності від форми армуючої фази армовані матеріали можна розділити на два широкі класи: волокнисті та шаруваті (багатошарові).

Шаруваті матеріали мають ряд слідуючих переваг перед волокнистими, перш за все відносно керування фізико-механічними властивостями [1].

1. При армуванні волокнами важко створити бажану зовнішню поверхню виробу, в той час коли відомо, що стан та властивості поверхневих шарів відіграють вирішальну роль у поведінці матеріалів під навантаженням. Крім того, змінюючи послідовність чергування та товщину шарів, можна варіювати механічні властивості шаруватого матеріалу стосовно до різних видів навантаження.

2. За тієї ж об'ємної долі армуючої фази в шаруватих матеріалах забезпечується більша порівняно з волокнистими матеріалами однорідність деформації.

3. Технологія виготовлення шаруватих матеріалів простіша, ніж волокнистих, та освоєна в більшій мірі.

Промислові шаруваті композиційні матеріали виготовляються різними методами, головними з яких є сполучення смуг, пластин, листів фольги різних металів горячою прокаткою, заливанням рідким металом твердих пластин з наступною прокаткою зливків, зварюванням вибухом, пайкою твердим припоєм, направленою евтектичною кристалізацією. Детальне викладення як самих методів, так і деяких фізико-механічних властивостей шаруватих матеріалів подано в цілому ряді узагальнюючих оглядів та монографій [1—6].

Евтектичні жароміцні композиції шаруватого типу все ширше використовуються для виготовлення відповідальних деталей сучасних авіаційних двигунів [6—8]. Згадані матеріали мають ряд переваг порівняно з

одношаровими. Наприклад, мають більш високі міцність, жароміцність, в'язкість руйнування й т. д. [7]. В більшості випадків товщина шару у волокнистих матеріалах на 3—4 порядки перевищує середній розмір зерна.

Виключний інтерес для подальшого розвитку сучасної технології являють шаруваті матеріали, в яких розмір зерна порівняльний або менший за товщини шарів, що чергуються. В таких матеріалах межа міцності може досягти нижньої межі теоретичної міцності металу [9]. Подібні шаруваті (багатошарові) матеріали в технічній літературі часто називають мікрошаруватими (МШМ) [10, 11].

Експериментальна частина

Широкі дослідження мікрошаруватих матеріалів на основі Cu, Pb, Sn, Cr, Fe, Ni, Mg, Au, Ag, C, Al_2O_3 з товщиною шарів 0,1 мкм і менше, отриманих методом волочіння пучка дроту, прокаткою фольг, виконані В. С. Копанем [11]. Показано, що одним з головних факторів програнованого керування властивостями мікрошаруватих композиційних матеріалів (МШКМ) є товщина шару. Із зменшенням товщини, як правило, підвищуються мікротвердість, межі міцності, пружності та втоми, наведена деформацією термо-едс, електричний опір, коерцитивна сила, суцільність та тріщиностійкість.

Практично необмежені можливості в конструюванні мікрошаруватих матеріалів відкриває електронно-променева технологія.

Вдосконалення методів та техніки конденсації речовин у вакуумі, перш за все — одержання потужних електронно-променевих випарувачів та магнетронних систем, дозволяє перейти до створення нових матеріалів з різними типами структур та товщинами, що змінюються в широких межах.

В даний час, з деякою мірою умовності, можна виділити два класи мікрошаруватих матеріалів, які отримують осадженням речовин у вакуумі (рис. 1).

1. Мікрошаруваті конденсати (МШК) з товщинами порядку 0,1—10 мкм [10, 12—16]. Структура поверхні розділу між шарами подібна до структури великокутової межі між зернами в полікристалах (рис. 1, а).

2. Мікрошаруваті конденсати з ультратонкими шарами (від $(6-8) \cdot 10^{-10}$ до $(6-8) \cdot 10^{-8}$ м). В залежності від структури матеріалів шарів, що чергуються, спряження атомних площин кристалічних ґраток суміжних шарів відбувається по когерентній межі [17, 18] (рис. 1, б) або утворенням єдиної системи атомних площин [19, 20] (рис. 1, в).

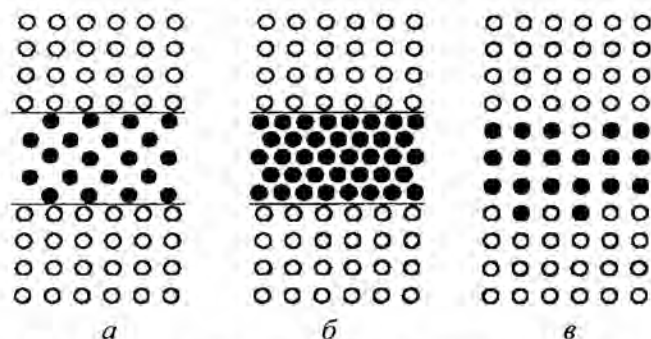


Рис. 1. Структурні схеми мікрошаруватих матеріалів.

Техніка випаровування та конденсації у вакуумі металевих й неметалевих матеріалів дозволяє реалізувати два характерних підходи до формування мікрошаруватих конденсатів:

1) здійснювати конденсацію за відносно низьких температур та, як наслідок, отримувати конденсати з великою кількістю недосконалостей кристалічної ґратки кожного;

2) отримувати мікрошаруваті конденсати з досить рівноважною структурою конденсацією при температурах вище 0,3 від температури плавлення легкоплавкого шару.

Перші роботи [21, 22] по вивченню мікрошаруватих конденсатів, отриманих за першим варіантом, були виконані в 1964—66 роках в Харківському політехнічному інституті під керівництвом Л. С. Палатніка. Узагальнення закономірностей зміни структури та фізико-механічних властивостей конденсованих мікрошаруватих матеріалів згаданого типу зроблено А. І. Іллінським [12, 23]. Основні дослідження проведено для МШКМ Cu—Cr, Ni—Si з невеликим об'ємним вмістом зміцнюючих шарів (до 10%), товщина яких не перевищувала 0,1 мкм. Загальна товщина МШК складала не більше 50—100 мкм. Як і в шаруватих матеріалах, отриманих традиційними методами обробки, в МШКМ спостерігалось значне зміцнення із зменшенням товщини шарів. Показано, що даний розмірний ефект обумовлений головним чином впливом міжфазних поверхонь. Як впливає з робіт [12, 23, 24], зміною загальної площі міжфазних поверхонь можна досягти двократного підвищення міцності, що показано на прикладі МШКМ Cu—Cr.

Мікрошаруваті композиції, що розглядаються, зберігають стабільність структури та високий рівень механічних характеристик до температур не вище 400—500 °С. За більш високих температур відбуваються порушення суцільності (розпад) шарів, що чергуються, на окремі блоки, фрагменти та утворення типової гетерофазної структури. Набагато менше вивчено структуру та властивості мікрошаруватих конденсованих матеріалів з товщиною шарів, що чергуються, більше 0,1 мкм. У літературі з цього питання є лише окремі відомості, які стосуються МШКМ Cu—Fe [12], Ag—Ni [21], Cu—Cr [25], що осаджені при температурах підкладки, яка не перевищувала 300 °С.

Представлена класифікація мікрошаруватих матеріалів, що осаджуються в вакуумі, та короткий огляд досягнутого рівня розвитку цього надзвичайно важливого напрямку, свідчать про те, що вивченою є лише незначна частина модельних МШКМ, осаджених при відносно низьких (не більше 300 °С) температурах підкладки.

У роботах [10, 26—30] досліджували мікрошаруваті, конденсовані матеріали, отримані при температурах підкладки 500—1000 °С. Було вивчено такі типи мікрошаруватих матеріалів: Fe—Cu, Cr—Cu, Ni—Cu, Mo—Cu, NiCrAlY—NiCrAlY—Al₂O₃, NiCrAlY—NiCrAlY—(ZrO₂—Y₂O₃), Ti—TiAl, Ti₃Al—TiAl, Ti₄V₆Al—TiAl та інші. Мікрошаруваті матеріали являли собою листові заготовки розмірами 250x350x(0,5—1,5) мм з товщиною шарів, що чергуються, 0,1—30 мкм. Із них потім вирізали зразки для механічних випробувань та фізико-технічних досліджень. Узагальнення результатів даних досліджень зроблено автором у роботі [31]. Показано, що відповідним вибором матеріалів і товщин шарів, що

чергуються, можна отримати: високу стабільність структури, регульовані в широких межах міцність та пластичність, низьку високотемпературну повзучість порівняно із повзучістю окремих шарів, низьку теплопровідність порівняно із теплопровідністю матеріалів окремих шарів. У загальному випадку межі міцності σ_b та пластичності $\sigma_{0,2}$ досліджених мікрошаруватих матеріалів можуть перевищувати в 1,5—4 рази аналогічні значення σ_b та $\sigma_{0,2}$ матеріалів окремих шарів для товщин шарів, що чергуються, менших ніж 2 мкм. Відносне подовження МШКМ має тенденцію до зменшення й наближається до нульового значення для товщин шарів, що чергуються, менших ніж 1 мкм. Досліджено структуру, фазовий склад та фізико-механічні властивості нового класу конденсованих матеріалів метал—металокераміка $\text{NiCrAlY—NiCrAlY} + \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiCrAlY—NiCrAlY} + (\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3)$ в діапазоні товщин 0,2—25 мкм із вмістом оксиду в металокерамічних шарах 0—50% (мас.). Встановлено, що головним фактором, який визначає зміну властивостей мікрошаруватих матеріалів, є вміст оксиду в металокерамічних мікрошарах. Для концентрації оксиду 0,5—4% (мас.) та товщини мікрошарів 1—25 мкм міцність та пластичність мікрошаруватих матеріалів на 10—20%, жаростійкість на 5—30% вищі, ніж у матричних сплавів.

Для всіх вивчених типів МШКМ, осаджених при температурах вище 0,3 від температури плавлення найменш тугоплавкого шару, спостерігається розпад шарів при товщині одиничного мікрошару менше 1 мкм.

Таким чином, можна зробити загальний висновок: в технічній літературі немає відомостей про мікрошаруваті матеріали з товщиною шарів менше 1 мкм, що отримані при температурах осадження вище 0,3 від температури плавлення найменш тугоплавкого шару. В той же час слід очікувати, що в мікрошаруватих матеріалах з товщиною шару менше 1 мкм, отриманих при температурах, які забезпечують формування рівноважної структури (температура підкладки $\leq 0,3$ від температури плавлення найменш тугоплавкого шару) відповідним вибором компонентів шарів, що чергуються, та температури осадження можна за аналогією до розглянутих типів МШКМ в широких межах варіювати структурно-чутливі фізико-механічні властивості. Логічно припустити, що мікрошаруваті матеріали, отримані при високих температурах підкладки, будуть відрізнятися від відомих більш високим рівнем термічної стабільності структури. Подібні матеріали з великою кількістю шарів, загальна товщина яких становить 100 мкм і більше, можуть бути, згідно з класифікацією, наведеною у роботі [32], віднесені до наноструктурних систем, тобто масивних макроскопічно однорідних тіл, що мають внутрішню наноструктуру.

Автором у роботах [33, 34] сформульовано основні технологічні умови отримання подібних мікрошаруватих термостабільних матеріалів. Практичне втілення цих принципів здійснено на мікрошаруватих конденсатах Cu—Mo [35]. Типова мікрошарувата структура вказаних конденсатів наведена на рис. 2, а, б. Мікрошаруваті композиції отримані при температурі підкладки 700 ± 20 °С, що перевищує $0,6T_{\text{пл}}$ найбільш легкоплавного шару (міді). Товщина шарів міді (сірі шари) складає приблизно 500 нм, товщина шарів молібдену (темні шари) — 100 нм. Хвилеподібний профіль шарів повторює профілі підкладки, на яку проводилась

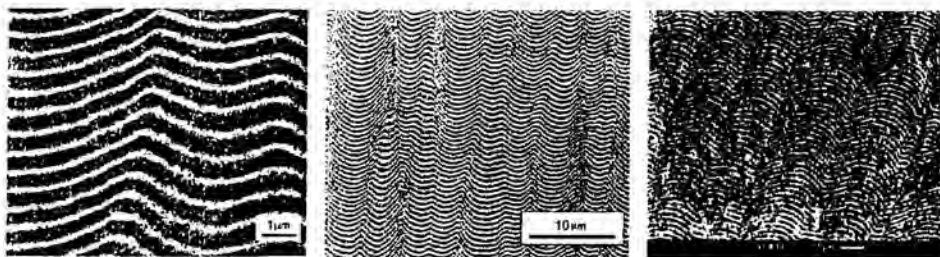


Рис. 2. Типова структура мікросферуватих конденсованих матеріалів Cu—Mo: а, б — вихідний стан; в — після вакуумного відпалу, 900 °С, 1 год.

конденсація. Вакуумний відпал при температурі 900 °С на протязі 1 год практично не приводить до порушення суцільності шарів (рис. 2, в). Межі плинності та міцності МШКМ Cu—Mo складають відповідно 550 і 635 МПа, що більш ніж у п'ять разів перевищує аналогічні значення для чистої міді і більш ніж у два рази — для чистого молібдену, відносне подовження — 2,5%.

Після вакуумного відпалу, 900 °С, 1 год, механічні властивості МШКМ Cu—Mo зменшуються приблизно на 10%, а відносне подовження збільшується до 7,5%.

Висновки

Таким чином, отримані перші результати механічних властивостей МШКМ з внутрішньою наноструктурою свідчать про великі можливості методу отримання шаруватих композицій з регульованими структурою та властивостями.

1. Бовина Л. Р., Иванова В. С., Малиновская Т. С. Структура и свойства многослойной стали // Изв. АН СССР. Металлы. — 1970. — № 3. — С. 146—151.
2. Достижения в области композиционных материалов / Под ред. Дж. Пиатти. — М.: Металлургия, 1982. — 304 с.
3. Неупругие свойства композиционных материалов / Под ред. К. Гераковича. — М.: Мир, 1978. — 295 с.
4. Райт Е. С., Левит А. П. Слоистые металлические композиционные материалы // Композиционные материалы с металлической матрицей. — М.: Машиностроение, 1978. — 4. — С. 48—105.
5. Многослойные сварные конструкции и трубы / Под ред. Б. Е. Патона. — К.: Наук. думка, 1984. — 391 с.
6. Композиционные материалы / Под ред. Д. М. Карпиноса. — К.: Наук. думка, 1985. — 591 с.
7. Применение композиционных материалов в технике. Композиционные материалы. В 8-ми т. / Под ред. Л. Брутмана, Р. Крока. — М.: Машиностроение, 1978. — 3. — 508 с.
8. Сомов А. И., Тихоновский М. А. Эвтектические композиты. — М.: Металлургия, 1975. — 304 с.
9. Пинес Б. Я., Нгузнь Суан-Тянь. Деформация и прочность тонких пленок // Физика металлов и металловедение. — 1965. — 19. — С. 899—907.
10. Мовчан Б. А., Гречанюк Н. И. Структура и некоторые свойства многослойных конденсированных материалов // Проблемы специальной электрометаллургии. — 1984. — 20. — С. 68—73.
11. Копань В. С. Микрослоистые композиционные материалы на основе алюминия, меди и железа: Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. — К., 1987. — 45 с.

12. Палатник Л. С., Ильинский А. И. Механические свойства металлических пленок // Успехи физ. наук. — 1968. — 65, № 4. — С. 613—643.
13. Ильинский А. И. Прочность и структура пленочных композиционных материалов: Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. — Харьков, 1982. — 44 с.
14. Bunshah R. F., Nimmagadda R., Doer H. I., Grechayuk N. I. Structure and property relationships in microlaminate Ni—Cu and Fe—Cu condensates // Thin Solid Films. — 1980. — 72, No. 2. — P. 261—275.
15. Bunshah R. F., Nimmagadda R., Doer H. I., Grechayuk N. I. Structure — property in Cr—Cu and Ti—Ni microlaminate composites // Ibid. — 1984. — 72, No. 3. — P. 227—236.
16. Sprniger R. W., Catlett D. S. Structure and mechanical properties of Al/Al₂O₃ vacuum deposited laminates // Ibid. — 1978. — 54, No. 2. — P. 197—205.
17. Schuller I. K., Falko C. M. Inhomogeneous superconductors. — New York: Amer. Inst. Phys., 1980. — P. 197.
18. Zheng T. Q., Ketterson J. B. Superconducting and transport properties of NbTi layered metals // Physica. — 1981. — 108. — P. 945—946.
19. Felcher G. P., Cable T. W., Zheng T. Q. Neutron diffraction analysis of compositionally modulated alloy of nickel-copper // J. Magnetism and Magnetic Mater. — 1980. — 21. — P. 1198—1202.
20. Hilliard T. E. Modulated structures. — New York: Amer. Inst. Phys., 1979. — 407 p.
21. Палатник Л. С., Ильинский А. И. О стабилизации высокопрочных вакуумных конденсатов // Докл. АН СССР. — 1964. — 154, № 3. — С. 575—577.
22. Палатник Л. С., Ильинский А. И., Сапелкин Н. П. О прочности многослойных вакуумных конденсатов // Физика тв. тела. — 1966. — 8. — С. 2515—2517.
23. Ильинский А. И. Структура и прочность слоистых и дисперсно-упрочненных пленок. — М.: Металлургия, 1986. — 140 с.
24. Палатник Л. С., Ильинский А. И., Билетченко Н. М. О субструктуре и прочности многослойных вакуумных конденсатов // Укр. хим. журн. — 1971. — 16, № 12. — С. 2077—2079.
25. Ильинский А. И., Подтележников А. А., Шмыгарев Ю. М. О влиянии структуры на предел текучести многослойной композиции медь—хром // Металлофизика. — 1981. — 5, № 5. — С. 133—135.
26. Осокин В. А. Структура, свойства и электронно-лучевая технология получения композиционных материалов на основе меди: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — К., 1990. — 21 с.
27. Мовчан Б. А., Дабижко Е. В., Гречанюк Н. И. Исследование структуры и кратковременных механических свойств микрослойных конденсатов железо—медь // Металлофизика. — 1983. — 5, № 1. — С. 80—84.
28. Гречанюк Н. И., Дидикин Г. Г., Мовчан Б. А. Исследование твердости, прочности и пластичности микрослойных конденсатов хром—медь // Проблемы специальной электрометаллургии. — 1983. — 18. — С. 57—59.
29. Гречанюк Н. И., Кривасов А. К., Мовчан Б. А. Исследование структуры и свойств микрослойных вакуумных конденсатов Ti—Ti—16Al // Там же. — 1984. — 21. — С. 50—52.
30. Гречанюк Н. И., Грабин В. В., Мовчан Б. А. Исследование структуры и свойств микрослойных конденсатов NiCrAlY/NiCrAlY + Al₂O₃, полученных электронно-лучевым испарением в вакууме // Специальная электрометаллургия. — 1984. — 55. — С. 64—73.
31. Гречанюк Н. И. Новые конструкционные материалы, полученные путем конденсации паровой фазы в вакууме для изделий новой техники: Дис. ... д-ра техн. наук. — К., 1980. — 520 с.
32. Скороход В. В., Уварова I. В., Рагуля А. В. Фізико-хімічна кінетика в наноструктурних системах. — К.: Академперіодика, 2001. — 179 с.

33. Пат. № 74155 України. Спосіб отримання мікросхаруватих термостабільних матеріалів / М. І. Гречанюк. — Оpubл. 15.11.2005 р. — Бюл. № 11.
34. Пат. № 2271404 РФ. Способ получения микрослойных термостабильных материалов / Н. И. Гречанюк. — Оpubл. 03.10.2006 г.
35. Grechanyuk N. I., Osokin V. A., Grechanyuk I. N. et al. Composite materials on base of copper and molybdenum condensed from vapor phase, for electric contacts. Part 2. Fundamentals of electron beam technology for producing materials for electric contacts // Advances in Electrometallurgy. — 2006. — No. 2. — P. 8—17.

Конденсированные из паровой фазы композиционные материалы с металлической матрицей

Сообщение 2. Микрослойные материалы

Н. И. Гречанюк

Сделано обобщение состояния проблемы получения конденсированных из паровой фазы микрослойных металлических материалов. Впервые на примере микрослойных материалов медь—молибден показана возможность получения композиций с толщиной слоя менее 1 мкм при температурах подложки выше 0,3 от температуры плавления легкоплавкого слоя (меди).

Ключевые слова: электронно-лучевое испарение, микрослойные материалы, физико-механические свойства.

Condensed from the vapor phase composite materials metal matrix

Report 1. Microlayer materials

N. I. Grechanyuk

Make a generalization of the problem of obtaining condensed from the vapor phase microlayer metallic materials. For the first time as an example microlayer material copper—molybdenum possibility of producing compositions with a layer thickness of less than 1 micron at substrate temperatures above 0,3 on the melting point fusible layer (copper).

Keywords: electron-beam evaporation, microlayer materials, physical and mechanical properties.