

ОСАЖДЕНИЕ ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ В ВАКУУМЕ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ ФОЛЫГ МЕДИ С СУБМИКРОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

А.И.Зубков, А.И.Ильинский, В.М.Шулаев, В.С.Коган*, О.А.Подгорная*

*НТУ «Харьковский политехнический институт», г. Харьков, Украина;
*ННЦ «Харьковский физико-технический институт», г. Харьков, Украина
E-mail: v.shulayev@kipt.kharkov.ua*

Приводятся новые сведения о процессах структурообразования вакуумных конденсатов дисперсноупрочненного композиционного материала Cu-Mo с содержанием легирующей добавки молибдена менее 6 ат %. В исходных конденсатах легирующая добавка распределена неоднородно. Мо в объеме конденсата частично выделяется в виде дисперсных частиц, частично замуровывается в атомарном виде в твердый раствор замещения Cu-матрицы, частично аккумулируется по межзерненным границам, способствуя измельчению зеренной структуры. Получены дополнительные подтверждения о многостадийном механизме образования дисперсных частиц Мо в Cu-матрице. При этом решающую роль играют диффузионные процессы, на растущей поверхности вакуумного конденсата.

ВВЕДЕНИЕ

Дисперсноупрочненные материалы относятся к категории композиционных материалов [1]. Роль упрочнителя отводится высокодисперсным равномерно распределенным на заданном расстоянии одна от другой частицам, объемная доля которых в металлической матрице составляет 0.1...10 об.% [2]. Эти частицы не должны активно взаимодействовать с матрицей и заметно не растворяются в ней вплоть до температуры плавления. Важным обстоятельством является то, что частицы упрочняющей фазы вводятся искусственно, так как один из существенных признаков, характеризующих композиционный материал, не встречается в естественном виде в природе [2].

Поэтому задача получения таких материалов не может быть решена традиционными металлургическими способами выплавки и литья, когда твердая фаза образуется по механизму жидкость–твердое тело. Наиболее подходящими способами получения дисперсноупрочненных материалов оказались твердофазные методы синтеза [1] и вакуумная технология [3].

В первом случае образование дисперсноупрочненного композиционного материала происходит по механизму твердое тело–твердое тело или композиция (жидкость–твердое тело) превращается в твердое тело [2].

Во втором случае композиционный материал образуется по механизму пар–твердое тело. Причем, у вакуумной технологии в процессе изучения структуры и свойств дисперсноупрочненных композитов выявились несомненные преимущества при использовании их в качестве функциональных покрытий [4]. Например, при исследовании механических

свойств обнаружилось, что в дисперсноупрочненном композиционном материале условный предел текучести может превышать в 10...15 раз его значения для чистой (нелегированной) матрицы.

Уникальность вакуумной технологии применительно к данному классу материалов состоит в том, что несмешиваемые между собой ни в твердом ни в жидком состоянии компоненты можно легко перевести в парообразную смесь. Отдельные компоненты, испаряющиеся из отдельных источников, перемещаются в паровой фазе без ограничений в любых соотношениях. При конденсации таких паровых смесей на подложки в зависимости от концентрации компонентов и параметров процесса осаждения можно получить широкую гамму структурных и фазовых состояний в конденсатах [3]. Эти материалы обладают высокой прочностью и стабильностью структуры. В частности, в перспективном электроконтактном материале Cu-Mo такие состояния были реализованы [5,6]. Тогда же были предприняты первые попытки исследования и интерпретации механизма образования таких композиционных материалов, получаемых методом вакуумной конденсации [7,8].

В работах [7,8] было отчетливо установлено наличие в исследованных конденсатах двух фаз: Cu-матрицы, представляющей собой пересыщенный, неравновесный твердый раствор замещения Мо в Cu (в равновесном состоянии Мо полностью не растворим в Cu) и внедренных в эту матрицу дисперсных частиц (микрочастиц Мо). Было высказано предположение (достаточно мотивированное, однако требующее дальнейшей экспериментальной проверки) о том, что механизмом образования Cu-конденсата, дисперсноупрочненного молибденом, яв-

ляется многостадийный процесс, проходящий предположительно через следующие стадии:

а) накопление на фронте кристаллизации атомов Мо из-за отсутствия их растворимости в кристаллической решетке Си;

б) образование на фронте кристаллизации зародышей Мо при достижении некоторой критической концентрации;

в) разрастание зародышей до трехмерных микрокристаллов Мо.

Одновременно с этим многостадийным процессом идет процесс конденсации паровой смеси с образованием очередного слоя конденсата, в котором замуровываются возникшие микрокристаллы Мо и часть атомов Мо, не успевших до формирования этого очередного слоя коагулировать (в результате поверхностной диффузии на поверхности роста) в микрокристаллы. Эти атомы, замурованные в конденсат, образуют неравновесный пересыщенный твердый раствор Мо в кристаллической решетке Си. Естественно, что относительное количество Мо, выделившегося в дисперсные микрокристаллы и попавшего в твердый раствор замещения, зависит от ряда параметров осаждения, прежде всего от быстроты роста очередного слоя конденсата в сравнении с быстротой миграции атомов Мо по поверхности роста и от концентрации атомов Мо в паровой смеси Си-Мо. Скорость миграции атомов Мо, адсорбированных фронтом осаждения, в свою очередь, зависит от температуры конденсата, задаваемой температурой подложки. В рассматривавшейся концепции [7,8] предполагалось два альтернативных варианта захватов атомов Мо растущим конденсатом – в виде дисперсных микрокристаллических включений и в виде атомарных включений в кристаллическую решетку зерен твердого раствора замещения Мо в Си. Возможен также еще и третий вариант – нахождение атомов Мо в межзеренном пространстве Си-матрицы.

В ходе этих исследований [5-8] выявился довольно сложный механизм процесса структурообразования композиционного материала Си-Мо, все особенности которого на сегодняшний день не установлены. Уточнению деталей этого процесса посвящается данная работа.

УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА, МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучались отделенные от подложки фольги Си-Мо толщиной 30...40 мкм, получавшиеся путем совместной конденсации паров Си и Мо на ситаловые подложки. Концентрация Мо в вакуумных конденсатах от 0 до 10 ат.%. Испарение металлов и конденсация паровой смеси осуществлялись в вакууме 10^{-4} Па. Температура подложки в пределах 150...450 °С. Скорость конденсации меди от 0,3 до 10 мкм/мин, молибдена от 0,002 до 0,3 мкм/мин. Состав и струк-

туры образцов исследовались методами рентген-флюоресцентного анализа, рентгеновской дифрактометрии, электронографии и просвечивающей электронной микроскопии (более подробное описание применяющихся методик в работах [5-8]).

В исходном состоянии структура конденсатов двухфазная: в объеме матрицы равномерно как по толщине так и в плоскости распределены высокодисперсные частицы ОЦК Мо. Размер включений зависит от содержания легирующего элемента (Мо) и условий конденсации. В ГЦК решетке Си имеет, как правило, параметры больше равновесных, что свидетельствует о формировании неравновесного пересыщенного твердого раствора Мо в Си (значения атомных радиусов Си и Мо соответственно 0,128 и 0,14 нм) [9].

МНОГОСТАДИЙНЫЙ ПРОЦЕСС ИЛИ РАСПАД ПЕРЕСЫЩЕННОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА ЗАМЕЩЕНИЯ?

Прежде всего требовал экспериментальной проверки вопрос о том, что является механизмом образования дисперсноупрочненных конденсатов Си-Мо? Это может быть принятая в [7,8] концепция многостадийного процесса. Альтернативой ему может быть другой вариант образования дисперсных частиц путем распада уже в процессе осаждения (в течение конденсационного периода) образующегося пересыщенного твердого раствора Мо в Си. В этом случае высвобожденные из твердого раствора атомы Мо коагулируют в дисперсные зерна в Си-матрице. Тогда должна наблюдаться временная зависимость концентрации Мо в твердом растворе и соответственно размера параметра его кристаллической решетки. Например, в слое, примыкающем к подложке, параметр должен быть минимальным, близким к параметру чистой меди (время пребывания при температуре подложки максимальное, распад совершается полнее). Параметр же решетки твердого раствора в слоях, осаждавшихся последними, это время минимальное и должен сохраниться исходный твердый раствор, не успевший подвергнуться распаду, с максимальным параметром кристаллической решетки.

Сравнение параметров кристаллической решетки твердого раствора Мо в Си со стороны подложки и со стороны обращенной к испарителю в отделенных от подложки конденсатах Си-Мо, не обнаруживают такого различия. Это означает, что при использовавшихся температурах подложки (350...450 °С) диффузионный отток атомов Мо из пересыщенного твердого раствора замещения Си-Мо в конденсационный период не происходит. Концентрация Мо в Си-матрице не изменяется. Количество Мо в твердом растворе не зависит от времени его пребывания при данных температурах (это время для слоев, примыкавших к подложке, на порядки больше, чем у слоев, осаждавшихся последними). Это обсто-

ятельность является весомым доводом в пользу представления о существенной роли диффузионных процессов на поверхности роста конденсата в образовании дисперсных частиц Мо в композите.

О ПРИРОДЕ ПЕРЕСЫЩЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ Cu-Mo

На рис. 1 приведена зависимость периода кристаллической решетки пересыщенных твердых растворов замещения от концентрации Мо, распределенного интегрально в конденсате Cu-Mo и введенного в медную матрицу при конденсации паровой смеси Cu-Mo с одинаковой скоростью ($\omega_K = 2,5$ мкм/мин) при разных температурах подложки от 150 до 450 °C (кривые 2-4).

Из этого рисунка видно, что чем выше концентрация Мо в паровой фазе, тем больше его атомов попадает в конденсат (концентрация их выше в его пересыщенном твердом растворе и больше параметр его кристаллической решетки меди). Также чем выше температура подложки, тем меньше концентрация Мо в пересыщенном твердом растворе. Очевидно, при интенсификации (с ростом температуры) диффузионных процессов интенсивней идет процесс коагуляции атомов Мо в дисперсные его частицы на поверхности роста, и, следовательно, меньше атомов Мо замуровывается в конденсат, образуя твердый раствор замещения.

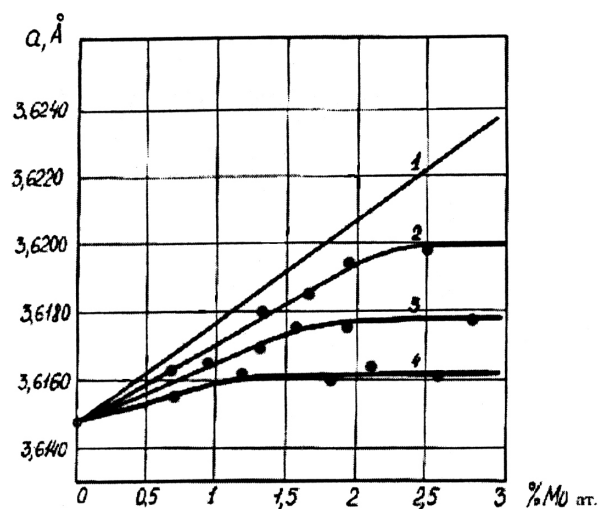


Рис. 1. Период кристаллической решетки пересыщенного твердого раствора замещения Cu-Mo в зависимости от интегральной концентрации Мо в конденсате при разных температурах подложки.

Скорость конденсации паровой смеси $\omega_K = 2,5$ мкм/мин. 1 – прямая Вегарда; 2 – $T_n = 150$ °C; 3 – $T_n = 350$ °C; 4 – $T_n = 450$ °C

Отметим, что в пересыщенный твердый раствор замещения замуровывается лишь часть Мо из общего атомарного потока, захваченного поверхностью

роста конденсата. Часть атомов Мо оказывается в дисперсных частицах, некоторая часть попадает в межзеренные границы. Выделить долю атомов Мо, находящихся в пересыщенном твердом растворе, пока не представляется возможным. Если бы Cu и Mo обладали взаимной растворимостью, то содержание Мо в твердом растворе можно было бы точно определить по измерениям параметра решетки в соответствии с правилом Вегарда (см. рис. 1, прямая 1). Но для системы Cu-Mo правила Юм-Розери для первичных твердых растворов замещения не выполняются [10]. В этой связи можно однозначно констатировать, что в Cu-матрице, исходя из измерений параметра кристаллической решетки, образуются пересыщенные твердые растворы замещения Мо в Cu, не подчиняющиеся правилу Вегарда и ранее не рассматривавшиеся в теории твердых растворов. По видимому, такого рода пересыщенные твердые растворы, образуемые в процессе вакуумной конденсации из взаимно не смешиваемых компонент, следует отнести к классу аномальных твердых растворов замещения.

На рис. 2 приведена зависимость параметров кристаллической решетки твердых растворов Cu-Mo в конденсатах от температуры подложки (150... 450 °C) при разных скоростях осаждения ω_K (от 0,5 до 5 мкм/мин).

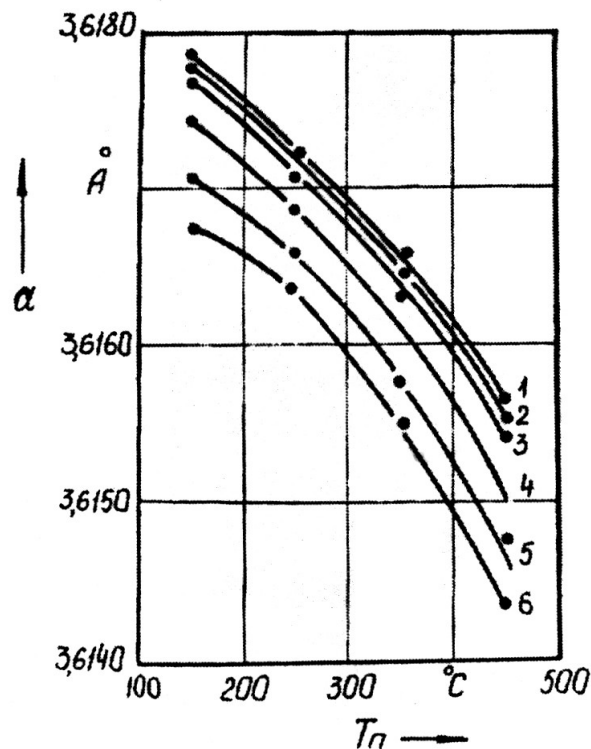


Рис. 2. Зависимость параметра кристаллической решетки твердого раствора Мо в Cu от температуры подложки при разных скоростях осаждения.

1 – $\omega_K = 5$ мкм/мин; 2 – $\omega_K = 4$ мкм/мин; 3 –

$\omega_K = 3 \text{ мкм/мин}$; 4 – $\omega_K = 2 \text{ мкм/мин}$; 5 – $\omega_K = 1 \text{ мкм/мин}$; 6 – $\omega_K = 0,5 \text{ мкм/мин}$

С ростом температуры подложки уменьшается параметр кристаллической решетки аномального твердого раствора Мо в Си, то есть уменьшается количество атомов Мо, замурованных в Си-матрице (см. рис.2). Чем выше скорость осаждения, тем меньше атомов Мо успевает собраться в дисперсные частицы Мо на поверхности роста и тем большее их (атомов Мо) оказывается замурованными в аномальном твердом растворе замещения Си-Мо и, следовательно, тем больше параметр его кристаллической решетки.

КОАГУЛЯЦИЯ АТОМОВ Мо НА ФРОНТЕ ОСАЖДЕНИЯ

Размер частиц Мо(Д), образующихся на фронте осаждения в результате коагуляции атомов Мо при их миграции по его поверхности в первую очередь конечно зависит от концентрации Мо в осаждающемся паре. Зависит она также от интенсивности диффузии атомов Мо на поверхности роста, то есть от температуры. На рис. 3 показаны эти зависимости.

Чем выше температура подложки тем больше, при одной и той же концентрации Мо в паровой фазе, размер частиц Мо, получающихся на фронте конденсации (рис.4). Это естественно, ведь процесс коагуляции атомов Мо на фронте осаждения альтернативен процессу их замуровывания в медной матрице. Чем их больше замуровывается в матрице, тем меньше коагулирует на поверхности и тем меньше будет количество частиц Мо, оказывающихся в Си-матрице.

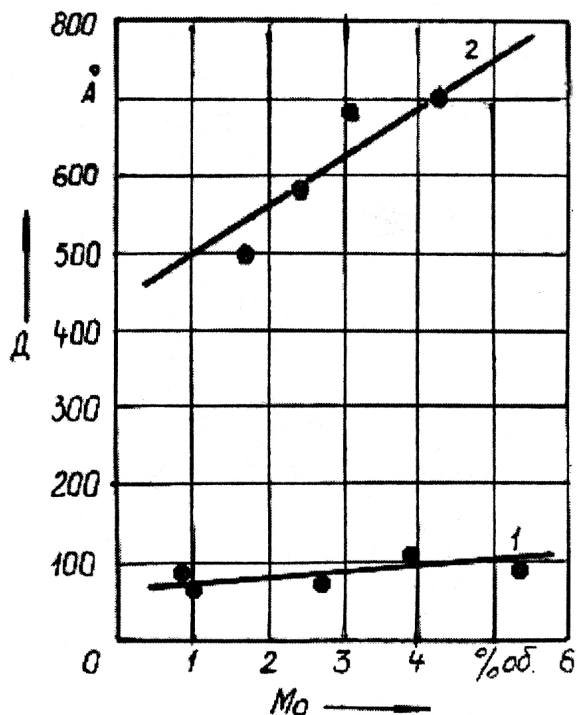


Рис. 3. Зависимость размеров частиц Мо(Д) от их объемного содержания в конденсате:
1 – $T_n = 150 \text{ °C}$; 2 – $T_n = 450 \text{ °C}$

Если с этой точки зрения проанализировать результаты, приведенные на рис. 2, то следует ожидать увеличения размера частиц Мо, образованных на фронте осаждения (и замурованных в Си-матрице), при увеличении температуры подложки; и уменьшение их размера при увеличении скорости осаждения – ω_K (конкуренция двух альтернативных процессов – замуровывание атомов Мо в Си-матрице с увеличением параметров ее кристаллической решетки и коагуляции этих атомов на фронте осаждения с увеличением размеров образующихся частиц Мо). Ход кривых Д(Т) должен быть обратным ходу кривых а(Т) и зависимость кривых Д(ω_K) должна быть противоположной зависимости а(ω_K) (см. рис.2) Это и было подтверждено экспериментами, результаты которых приведены на рис. 4 и 5. На рис. 5 приведены кривые (при двух температурах) зависимости размера дисперсных частиц Мо, формирующихся на фронте осаждения, от скорости конденсации пара (ω_K). Они также по своему характеру противоположны порядку расположения кривых а(Т) (см.рис.2) соответствующих разным скоростям осаждения (ω_K).

АККУМУЛЯЦИЯ Мо ПО ГРАНИЦАМ ЗЕРЕН МЕДНОЙ МАТРИЦЫ

При конденсации паровой смеси Cu-Mo наряду с образованием дисперсных частиц Mo аномального пересыщенного твердого раствора замещения Mo в Cu-матрице наблюдается измельчение структурных элементов медной матрицы (зерен) в сравнении с конденсатами чистой меди, полученных в аналогичных условиях. Зависимость размера зерен медной матрицы от интегральной концентрации Mo в конденсате приведена на рис. 6 ($T_n=350^\circ\text{C}$).

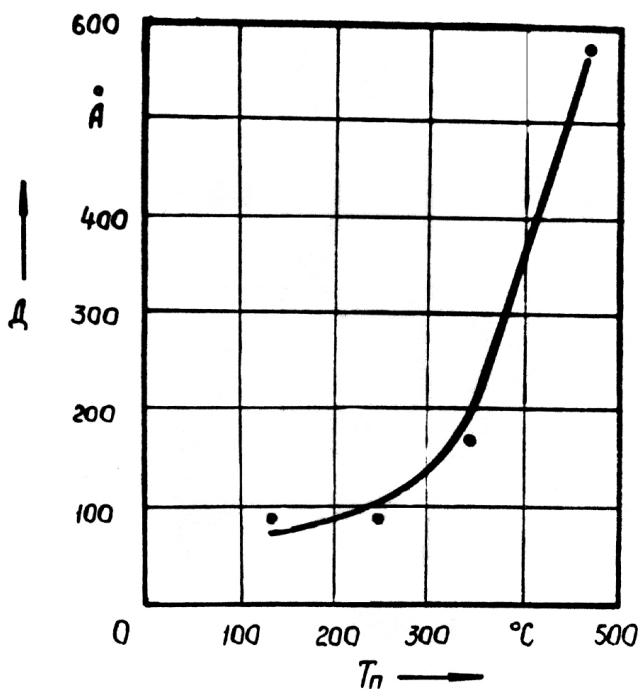


Рис. 4. Зависимость размера частиц Mo от температуры подложки. (Концентрация Mo 3%об.)

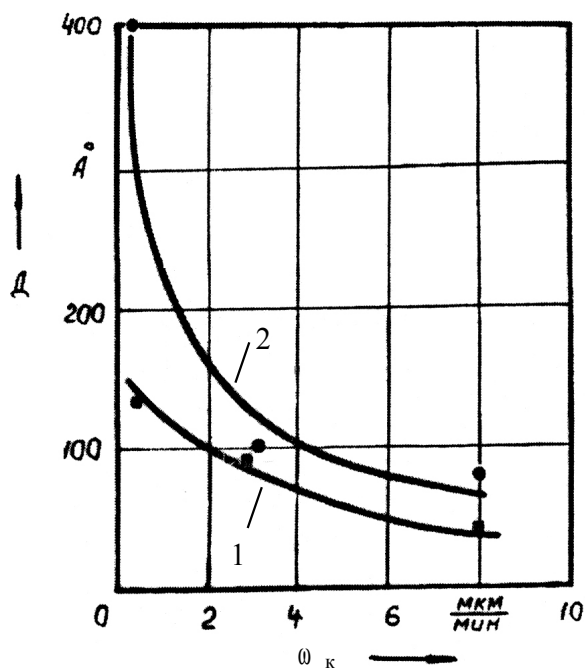


Рис. 5. Зависимость размера частиц Mo от скорости конденсации, 1 – $T_n=250^\circ\text{C}$; 2 – $T_n=350^\circ\text{C}$

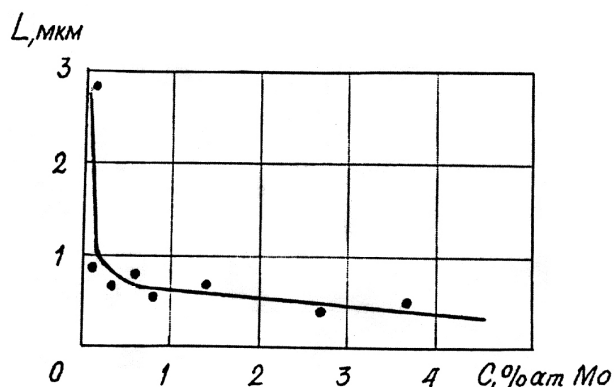


Рис. 6. Зависимость среднего размера зерен медной матрицы от интегральной концентрации Mo (температура подложки 350°C)

Интенсивное уменьшение размера зерен медной матрицы наблюдается уже при малых концентрациях Mo ($\sim 0,3$ ат.%), дальнейшее увеличение содержания Mo в конденсате на размер зерен влияет уже незначительно. Эти результаты свидетельствуют о сильном торможении процессов рекристаллизации с ростом толщины конденсата, которые интенсивно протекают в конденсатах чистой меди при тех же температурах подложки. Такое торможение рекристаллизации обусловлено аккумуляцией части атомов Mo на межзеренных границах медной матрицы.

В чистых пленках меди рекристаллизация с ростом толщины конденсата характеризуется текстурой с осью $\langle 100 \rangle$ по нормали к поверхности роста (текстура рекристаллизации). В образцах с концентрацией Mo 4...8 ат.% наблюдается текстура типа $\langle 111 \rangle$ (текстура роста, обусловленная легированием – концентрационный ориентационный эффект).

ЛИТЕРАТУРА

1. К.И. Портной, Б.И. Бабич. *Дисперсноупрочненные материалы*. М. «Металлургия», 1974.
2. *Композиционные материалы*. Справочник / Под ред. Д.М. Карпиноса. Киев: «Наукова думка», 1985.
3. А.И. Ильинский. *Структура и прочность слоистых и дисперсноупрочненных пленок*. М.: «Металлургия», 1986.
4. Н.И. Гречанюк, В.А. Осокин, И.Б. Афанасьев, И.Н. Гречанюк. *Электронно-лучевая технология получения материалов электрических контактов // Электрические контакты и электроды*. Киев, 1998, с. 51-66.
5. А.И.Ильинский, М.Я.Фукс, А.В.Аринкин, А.И. Зубков, Ю.Л. Базаров. *Структура быстрозака-*

- ленных пленок сплавов Cu-Mo // *ФММ*. 1985, т.60, вып. 5., с. 943-947.
6. А.И. Ильинский, А.И. Зубков, Г.Е. Лях, А.В. Аринкин, Ю.М. Шмыгарев О стабильности структуры и свойств микрокристаллических пленок системы Cu-Mo // *ВАНТ. Серия: ФРПчРМ*, 1985, вып. 4(37), с. 39-42.
 7. А.И. Ильинский, А.И. Зубков, Л.С. Палатник, В.С. Коган, В.М. Шулаев. М *Механизм осаждения конденсатов из двухкомпонентной паровой (Cu,Mo) гомогенной паровой фазы и структура полученных композиций*. Препринт ХФТИ 86-90: М.: ЦНИИатоминформ, 1986.
 8. А.И. Ильинский, А.М. Зубков, Л.С. Палатник, В.С. Коган, В.М. Шулаев Структура и механизм образования конденсированных дисперсно-упрочненных композиций медь-молибден // *ВАНТ. Серия ЯФИ*. 1990, вып. 4(12). с. 65-67.
 9. К. Дж. Смитлз. *Металлы* : Справочник. М. «Металлургия», 1980.
 10. Т.Б. Массальский. Структура твердых растворов. // *Физическое металловедение* / Под. ред. Р.У. Кана и П. Хаазена, М. «Металлургия», 1987, т.1, с.485-547.

ОСАДЖЕННЯ ІЗ ПАРОВОЇ ФАЗИ В ВАКУУМІ ДИСПЕРСНО-ЗМІЩЕНОЇ ФОЛЬГИ МІДІ З СУБМІКРОЗЕРНИСТОЮ СТРУКТУРОЮ

А.І.Зубков, А.І.Ільїнський, В.М.Шулаєв, В.С.Коган*, О.А.Підгорна*

*НТУ «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна;
*ННЦ «Харківський фізико-технічний інститут», м. Харків, Україна
E-mail: v.shulayev@kipt.kharkov.ua*

Доводяться нові дані про процеси структуроутворення вакуумних конденсатів дисперсноупрочненого композиційного матеріалу Cu-Mo з утриманням легуючої добавки молибдена менше 6 ат.%. У вихідних конденсатах легуюча добавка розподілена неоднородно. Мо в об'ємі конденсату частково виділяється у виді дисперсних часток, частково замурується в атомарном виді у твердий розчин заміщення Cu-матриці, частково акумулюється по межзеренних межах, та сприяє здрібнюванню зеренної структури. Отримано додаткові підтвердження про многостадійний механізм утворення дисперсних часток Мо в Cu-матриці. При цьому вирішальну роль грають дифузійні процеси, на поверхні вакуумного конденсату, що зростає.

SEDIMENTATION FROM STEAM PHASE IN VACUUM OF AGE-HARDENED COPPER FOILS WITH SUBMICROGRAIN STRUCTURE

A.I.Zubkov, A.I.I'inskij, V.M.Shulayev, V.S.Kogan*, O.A.Podgornaya*

*NTU «Kharkov polytechnic institute», Kharkov, Ukraine;
*NSC «Kharkov institute of physics and technology», Kharkov, Ukraine
E-mail : v.shulayev@kipt.kharkov.ua*

New data on processes of structurization of vacuum condensates of age-hardened composite material Cu-Mo with the contents of alloy addition of molybdenum less than 6 at. % are resulted. In initial condensates alloy addition is distributed not homogeneously. Mo in volume of condensate is partly allocated as disperse particles, partly is im-mured in an atomic kind in a firm solution of replacement of a Cu-matrix, partly is accumulated on grain bound-aries, stimulating crushing of grain structure. Additional confirmations of the multiphasic mechanism of formation of disperse particles of Mo in Cu-matrixes are received. Here the main role play diffusion processes, on a growing surface of a vacuum condensate.