

## **Изучение диссипативных свойств однородных материалов, осажденных в виде покрытий. Сообщение 2. Конденсаты меди с различными характеристиками микроструктуры**

**А. И. Устинов<sup>а</sup>, В. С. Скородзиевский<sup>б</sup>, Н. С. Косенко<sup>б</sup>**

<sup>а</sup> Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев, Украина

<sup>б</sup> Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, Киев, Украина

*Изучена зависимость диссипативных свойств конденсатов меди от размера зерна. Конденсаты с размером зерна 0,9–3,7 мкм получали электронно-лучевым осаждением меди из паровой фазы на титановую подложку в виде покрытий. Осциллограммы затухающих изгибных колебаний системы подложка–покрытие регистрировали при частоте 140...150 Гц в температурной области 20...350°C. Значения истинного логарифмического декремента колебаний для конденсатов меди определяли методом самосогласованного расчета коэффициентов энергетических потерь подложки и покрытия по предложенному в сообщении 1 методу. Показано, что амплитудные зависимости истинного логарифмического декремента колебаний конденсатов меди при комнатной и повышенной температуре в значительной мере определяются их структурным состоянием.*

**Ключевые слова:** медь, конденсат, покрытие, подложка, демпфирование, декремент колебаний.

**Введение.** Уровень поглощения энергии механических колебаний однофазными немагнитными металлами в амплитудозависимой области связывают, главным образом, с внутризеренными дислокационными процессами, интенсивность которых в значительной мере зависит от структурного состояния материала, в частности размера зерна [1–5]. Так, при исследовании изменения внутреннего трения меди в области амплитуд деформации  $10^{-7}$ ... $10^{-5}$  в зависимости от размера зерна, изменяемого в диапазоне 10–100 мкм, установлено, что с его уменьшением уровень внутреннего трения снижается, а критическая амплитуда, определяющая переход к амплитудозависимому внутреннему трению, смещается в сторону больших амплитуд деформации [6].

Вместе с тем разработанные для металлических материалов модели внутреннего трения не позволяют однозначно предсказывать характеристики демпфирующей способности (ДС) при больших амплитудах деформации (более  $10^{-4}$ ) и их изменение в зависимости от структурного состояния материала, особенно при измельчении зерна до субмикронного или наноразмерного масштаба.

Развитые в последнее время представления о механизмах пластической деформации в металлических материалах с субмикронным и наноразмерным масштабом зерен указывают на возможную активизацию в них зернограничных процессов [7], которые могут существенно влиять на их механические и диссипативные свойства. В определенной степени результаты, полученные для меди с субмикронным зерном (около 0,2 мкм), измельченным интенсивной пластической деформацией, подтверждают такое предполо-

ложение: характеристики ДС (амплитудная зависимость логарифмического декремента колебаний (ЛДК)) качественно отличаются от таковых меди в исходном состоянии [8]. При возросшей в 3-4 раза прочности структурное состояние меди, подвергнутой интенсивной пластической деформации, характеризуется аномально высоким уровнем фона внутреннего трения, который в 4-5 раз выше фона для меди в исходном состоянии и распространяется на всю область амплитуд деформации. Однако, поскольку вследствие пластической деформации в меди формируется мелкозернистая структура, что сопровождается значительным увеличением плотности дислокаций, влияние как дислокационного, так и размерного факторов на характеристики ДС остается не выясненным. Следует отметить, что структура интенсивно деформированной меди нестабильна и при нагреве, начиная с  $T = 150^\circ\text{C}$ , она из-за рекристаллизации переходит в обычное состояние [8].

Для выяснения влияния размера зерен на характеристики ДС металлических материалов в настоящей работе на примере конденсатов меди с разным размером зерен исследовали характер поведения истинного ЛДК в интервале температур  $20...350^\circ\text{C}$ . Истинные значения ЛДК определяли по методике, предложенной ранее [9].

**Методика приготовления образцов и их исследование.** Покрытия из меди толщиной 48–66 мкм были получены методом электронно-лучевого испарения металла в вакууме [10] и последующего осаждения образующегося пара на плоскую подложку из титанового сплава ВТ1-0 трапецевидной формы толщиной 1,8 мм [11]. В соответствии с результатами работы [12], для формирования конденсатов меди с различным размером зерен температуру подложек варьировали в пределах  $250...700^\circ\text{C}$ . Структуру покрытий исследовали на поперечных шлифах образцов-свидетелей методами оптической и электронной микроскопии. Характеристики конденсатов, полученные при разных температурах подложки, приведены в таблице.

Температурные условия осаждения покрытий и их характеристики

№ образца	Температура подложки, $^\circ\text{C}$	Толщина конденсата, мкм	Размер зерна, мкм	$H_{\mu^*}$ , ГПа
1	250	48,0	0,9	1,8
2	350	51,0	1,4	1,0
3	500	53,0	2,4	0,9
4	560	66,0	2,7	0,8
5	660	63,0	3,0	0,8
6	700	58,0	3,7	0,8

Характеристики ДС материала покрытий определяли по методике, описанной в [9]. Исходные экспериментальные амплитудные зависимости ЛДК для системы подложка–покрытие получены при изгибных колебаниях на частоте 140...150 Гц консольно закрепленных образцов с покрытиями.

Для исследования характеристик ДС конденсатов меди в области температур  $20...350^\circ\text{C}$  использовали печное устройство, позволяющее нагревать участок подложки до заданной температуры (рис. 1), в результате чего

покрытия осаждались лишь на соответствующую часть подложки. Осциллограммы затухающих колебаний измеряли при стационарном распределении температуры вдоль образца, установление которого фиксировали по стабилизации резонансной частоты. При таких условиях нагрева отклонение температуры вдоль участка образца, находящегося в печном устройстве, составляло не более  $\pm 8\%$  при максимальной температуре измерений  $350^\circ\text{C}$ .

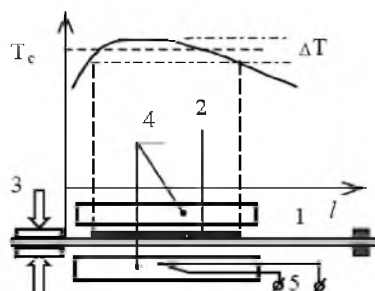


Рис. 1. Схематическое изображение изменения температуры вдоль образца: 1 — подложка с навесом; 2 — покрытие; 3 — тиски; 4 — нагревательные элементы; 5 — термопара.

Чтобы оценить вклад подложки в общее поглощение энергии колебаний системы подложка–покрытие при нагреве ее участка до заданной температуры, проводили измерения ЛДК подложки без покрытия. Из рис. 2 видно, что с повышением температуры в зоне нагрева вплоть до  $300^\circ\text{C}$ \* ЛДК практически не увеличивается. Затем он начинает расти и при  $T = 350^\circ\text{C}$  его значение становится приблизительно на 10% больше, чем при комнатной температуре. Однако, как будет показано ниже, эти изменения незначительны по сравнению с изменениями при нагреве подложки с покрытием. Это позволяет рассматривать значения ЛДК для подложки как независимые от температуры при расчете истинного ЛДК материала покрытия в исследуемой области температур.

Поскольку уравнение, связывающее измеряемые и истинные значения ЛДК для материала покрытия и подложки, включает отношение модулей упругости материалов покрытия и подложки  $E$  (см. выражение (7) в [9]), была проведена оценка изменения отношения модулей с температурой. При этом для меди использовали данные работы [2] по температурной зависимости модуля упругости, тогда как для подложки температурные изменения модуля упругости оценивали экспериментально — по жесткости подложки, которая контролировалась по ее изменению в зависимости от резонансной частоты. Из рис. 2 следует, что относительное изменение жесткости подложки и модуля упругости меди практически совпадает. Следовательно, отношение  $E$  в выражении (7) [9] также не должно существенно изменяться с температурой. Такая оценка жесткости подложки (а соответственно и  $E$ ) является приближенной, поскольку в условиях градиента температурного поля можно определить только эффективное значение ее жесткости, исполь-

\* Полученные значения ЛДК для подложки из сплава ВТ1-0 практически совпадают с данными для сплава ВТ1 в области температур  $20...350^\circ\text{C}$  [13]. Весьма незначительное изменение характеристик ДС для титановых сплавов ВТ3 и ВТ8 в области температур  $20...250^\circ\text{C}$  отмечается в [14].

зование которого для участка образца, расположенного в печном устройстве, будет приводить к несколько заниженным значениям  $E$ . В результате рассчитываемые значения ЛДК материала покрытия будут несколько завышенными.

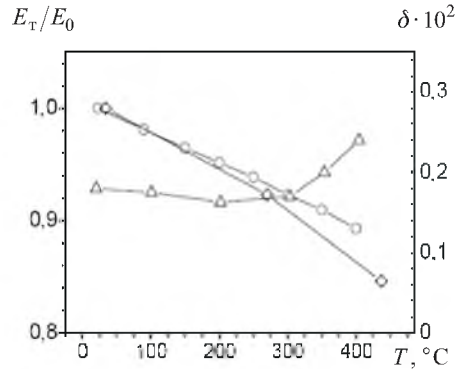


Рис. 2. Температурные зависимости приведенных модулей упругости меди (◇) и материала подложки (○), а также ЛДК подложки на уровне  $\varepsilon = 0,0015$  (△) ( $E_T$  и  $E_0$  – модули упругости меди и сплава ВТ1-0 при температуре измерений  $T$  и при  $T = 20^\circ\text{C}$  соответственно.)

**Расчет истинного ЛДК материала покрытия в случае подложки с не полностью покрытой поверхностью.** Поскольку декремент колебаний при повышенных температурах измеряли на образцах, представляющих собой подложку с покрытием, осажженным на отдельный, размещаемый в печи участок, в выражение (7) [9] внесены изменения из-за необходимости раздельного учета запасенной потенциальной энергии и энергетических потерь для участков образцов с покрытием и без покрытия. В результате выражение (7) [9] приобрело следующий вид\*:

$$\delta_c(A_j) = \sum_{i=1}^{i=i_s-1} \left[ \int_{V_1^i} \delta_1(\varepsilon) \varepsilon^2 dV_1^i + \sum_{i=i_{f+1}}^M \int_{V_1^i} \delta_1(\varepsilon) \varepsilon^2 dV_1^i + \right. \\ \left. + \sum_{i=i_s}^{i=i_f} \left( \int_{V_1^i} \delta_1(\varepsilon) \varepsilon^2 dV_1^i + E \int_{V_2^i} \delta_2(\varepsilon) \varepsilon^2 dV_2^i \right) \right] \times \\ \times \left[ \sum_{i=1}^{i=i_s-1} \int_{V_1^i} \varepsilon^2 dV_1^i + \sum_{i=i_{f+1}}^M \int_{V_1^i} \varepsilon^2 dV_1^i + \sum_{i=i_s}^{i=i_f} \left( \int_{V_1^i} \varepsilon^2 dV_1^i + E \int_{V_2^i} \varepsilon^2 dV_2^i \right) \right]^{-1}, \quad (1)$$

где первые два слагаемые знаменателя представляют амплитудные значения потенциальной энергии деформации участков подложки без покрытия, третье слагаемое – то же участка с покрытием; первые два слагаемые числителя –

\* Здесь и далее используются обозначения, принятые в сообщении 1 [9].

энергию, рассеянную за цикл деформации в объеме участков подложки без покрытия, третье слагаемое – энергию, рассеянную в объеме участка с покрытием;  $i_s$  и  $i_f$  – номера начального и конечного фрагментов подложки, соответствующих началу и концу покрытия.

Полагая, что для участков подложки без покрытия положение нейтральной плоскости совпадает с нейтральной плоскостью подложки, а для участков подложки с покрытием определяется выражениями, полученными в работе [1], после интегрирования слагаемых в выражении (1) получаем:

$$\begin{aligned} \delta_c(A_j) = & \left[ \frac{h_1^3}{4} \left( \sum_{i=1}^{i=i_s-1} S_i \sum_n \frac{a_n \varepsilon_{ij}^{n+1}}{n+2} + \sum_{i=i_f+1}^M S_i \sum_n \frac{a_n \varepsilon_{ij}^{n+1}}{n+2} \right) + \right. \\ & \left. + \sum_{i=i_s}^{i=i_f} S_i \left[ \sum_n \frac{a_n (A^{n+2} + B^{n+2})}{(n+2)A^{n-1}} \varepsilon_{ij}^{n+1} + E \sum_m \frac{b_m (C^{m+2} - B^{m+2})}{(m+2)A^{m-1}} \varepsilon_{ij}^{m+1} \right] \right] \times \\ & \times \left[ h_1 \left( \sum_{i=1}^{i=i_s-1} S_i \varepsilon_{ij}^2 + \sum_{i=i_f+1}^M S_i \varepsilon_{ij}^2 \right) + D \sum_{i=i_s}^{i=i_f} S_i \varepsilon_{ij}^2 \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (2)$$

Подставив (2) в выражение (12) [9] и минимизируя последнее, можно определять амплитудные зависимости истинного ЛДК материала покрытия, используя экспериментальные данные амплитудной зависимости ЛДК системы подложка–покрытие, если покрытие осаждалось только на часть поверхности подложки.

Для оценки расхождения между рассчитанными значениями амплитудной зависимости истинного ЛДК покрытия при использовании выражений (7) [9] (покрытие осаждалось на всю поверхность подложки) и (2) сопоставляли его значения, полученные с помощью экспериментальных данных для образцов с покрытием из меди (в таблице образец № 4), осажденным в идентичных условиях (при температуре подложки 560°C) на всю поверхность подложки и на отдельный ее участок (рис. 3,а). Практически полное совпадение рассчитанных для обоих случаев амплитудных зависимостей истинного ЛДК (рис. 3,б) подтверждает, что допущения, сделанные при получении выражения (1) и при вычислении интегралов в (2), не снижают точность определения истинного ЛДК материала покрытия.

**Результаты расчетов и их обсуждение.** На рис. 4 представлены амплитудные зависимости истинного ЛДК для конденсатов меди с различными размерами зерен при комнатной температуре, рассчитанные по методике [9] с учетом выражения (2). Видно, что для конденсатов меди с размером зерен меньше 2 мкм характерно незначительное повышение ЛДК с увеличением амплитуды деформации, тогда как для конденсатов меди с размером зерен более 2 мкм кривые  $\delta_2(\varepsilon)$  содержат сильно выраженный нелинейный участок. Кроме того, при  $T = 20^\circ\text{C}$  значение ЛДК для крупнозернистых

конденсатов меди больше, чем для мелкозернистых, во всем интервале амплитуд деформации.

Понижение характеристик поглощения энергии металлами с уменьшением размера их зерна (в диапазоне от десятков до нескольких микрометров) наблюдалось практически во всех случаях при исследовании массивных образцов [4–6], в том числе из меди [5, 6]. Аналогичная зависимость отмечалась также для осажденных на кремниевую подложку пленок меди [15], для которых в качестве размера зерна рассматривалась их толщина, изменявшаяся в пределах 0,2–1,5 мкм. Такую тенденцию изменения диссипативных свойств меди связывают с увеличением предела текучести, обусловленного, в соответствии с законом Холла–Петча, уменьшением размера зерна [6].

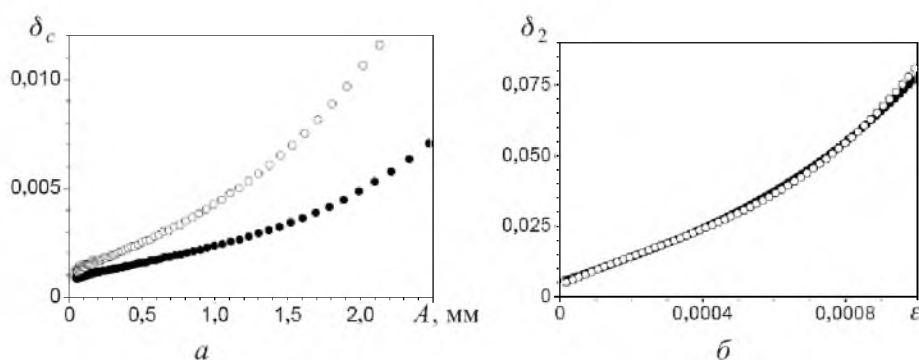


Рис. 3. Экспериментально измеренные (а) и рассчитанные (б) характеристики ДС для подложки с покрытием, осажденным на отдельный участок подложки (●) и на всю ее поверхность (○).

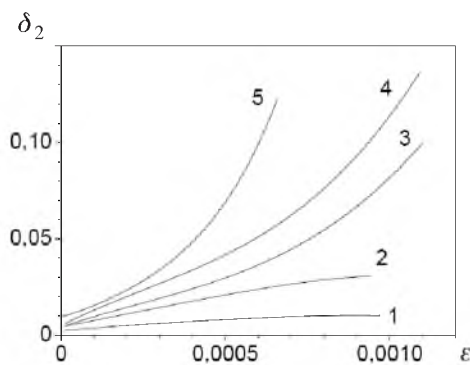


Рис. 4. Амплитудная зависимость истинного ЛДК для конденсатов меди с различным размером зерна при  $T = 20^\circ\text{C}$ . (Номера кривых соответствуют номерам образца в таблице.)

Сопоставление микротвердости конденсатов (таблица) с характеристиками ДС (рис. 3) показывает, что соответствие между ними имеет место только для мелкозернистых конденсатов. С увеличением размера зерен, начиная с 2 мкм, микротвердость остается практически неизменной в пределах погрешности, тогда как ДС конденсатов непрерывно увеличивается.

При нагреве конденсатов с разным размером зерен характеристики ДС качественно различаются. Если для крупнозернистых конденсатов меди значения ЛДК с повышением температуры изменяются, главным образом,



при больших амплитудах деформации (рис. 5,а), то для мелкозернистых они возрастают монотонно во всем интервале амплитуд деформации (рис. 5,б).

Обращает на себя внимание также то, что с повышением температуры значения ЛДК для мелкозернистых конденсатов увеличиваются в большей степени, чем для конденсатов меди с крупным зерном. Это видно из рис. 6, где представлены примеры температурных зависимостей относительного изменения истинного ЛДК для крупно- и мелкозернистой меди. Причем это увеличение для мелкозернистых конденсатов тем больше, чем меньше размер зерен. В результате при повышенных температурах значения ЛДК для данных конденсатов существенно выше, чем для крупнозернистых конденсатов в области малых амплитуд колебаний, и только в области больших амплитуд колебаний они сравниваются.

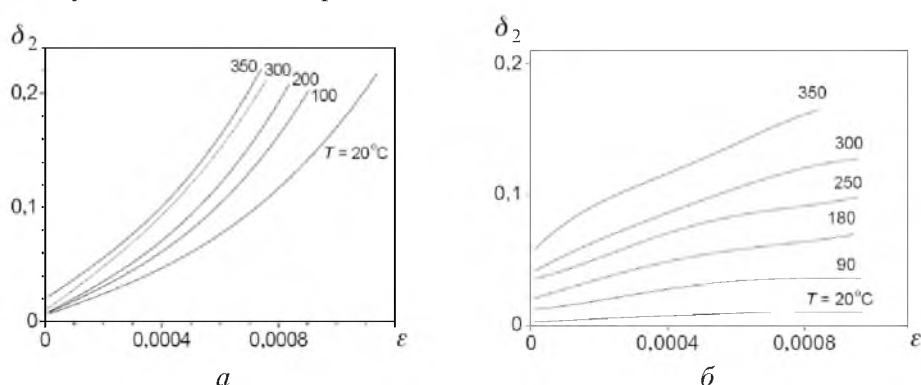


Рис. 5. Амплитудные зависимости истинного ЛДК конденсатов меди с размером зерна 2,5 (а) и 0,9 мкм (б) при разных температурах.

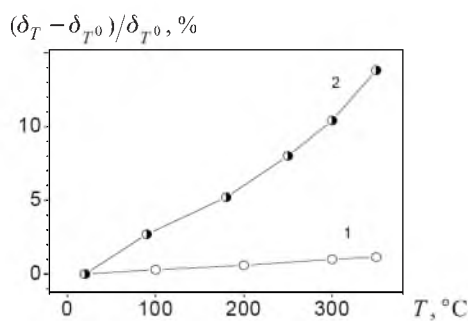


Рис. 6. Относительное изменение истинного ЛДК конденсатов меди с размером зерна 2,5 (1) и 0,9 мкм (2) при их нагреве от комнатной температуры ( $T^0 = 20^\circ\text{C}$ ); амплитуда деформации равна  $5 \cdot 10^{-4}$ .

В рамках теории колебаний реальных систем, где металлические материалы рассматриваются как нелинейные системы гистерезисного типа, изменение ЛДК в зависимости от амплитуды деформации обычно представляют в виде степенной функции [1, 12, 16]

$$\delta(\varepsilon) = \alpha + \beta \varepsilon^{q-1}, \quad (3)$$

где  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $q$  – параметры, определяемые экспериментально.

Для исследуемых конденсатов удовлетворительная аппроксимация кривых  $\delta_2(\varepsilon)$  – рис. 4 функциями типа (3) достигалась при показателе степени  $2 \leq q \leq 3$  в случае крупного и  $1 \leq q \leq 2$  в случае мелкого зерна. Такое различие в величине  $q$  можно рассматривать как проявление разного характера нелинейного вязкого трения [17].

С точки зрения микроскопических процессов, протекающих в мелко- и крупнозернистых конденсатах меди при циклической деформации, наблюдаемое различие в их диссипативных свойствах можно связать с реализацией разных структурных механизмов поглощения энергии. Вместе с тем разработанные дислокационные модели внутреннего трения [2, 4, 5] или зерно-граничной релаксации [17, 18] не позволяют объяснить совокупность полученных результатов – в особенности пороговый характер изменения характеристик ДС в зависимости от размера зерен конденсатов. Указанные различия в механическом поведении, а также в диссипативных свойствах исследуемых конденсатов могут быть обусловлены не только разным размером зерен, но и разной внутривзеренной структурой. Однако для обоснования такого предположения необходимы дополнительные структурные исследования конденсатов.

**Заключение.** Анализ экспериментальных данных, полученных для конденсатов меди, показывает, что с уменьшением размера зерна в металлических конденсатах до субмикронного их диссипативные свойства могут существенно изменяться. Представляется важным, что при изменении структурного состояния материала может изменяться не только уровень демпфирования в целом, но и его зависимость от температуры. Так, при повышении температуры конденсатов с размером зерен 2 мкм и менее его значения существенно увеличиваются во всей области амплитуд деформаций ( $10^{-4} \dots 10^{-3}$ ), тогда как для конденсатов с зерном большего размера увеличение наблюдается преимущественно в области больших амплитуд деформации. Следовательно, прогнозирование уровня поглощения механической энергии в изделиях с покрытиями на основе характеристик ДС для используемых в качестве материала покрытий массивных материалов, микроструктура которых отличается от микроструктуры осаждаемых покрытий с субмикронным зерном, может приводить к значительным ошибкам.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках программы НАН Украины “Наносистемы. Наноматериалы. Нанотехнологии” (проект 16/06-Н).

Авторы выражают благодарность Т. В. Мельниченко и Е. В. Фесюн за помощь в проведении микроструктурных исследований конденсатов меди.

## Резюме

Досліджено залежність дисипативних властивостей конденсатів міді від розміру зерна. Конденсати з розміром зерна 0,9–3,7 мкм отримували як покриття електронно-променевим осадженням міді з парової фази на титанову підкладку. Осцилограми згасаючих зганальних коливань системи підкладка–покриття реєстрували при частоті 140...150 Гц у температурній області 20...350°C. Значення істинного логарифмічного декременту коли-



вань для конденсатів міді визначали методом самоузгодженого розрахунку коефіцієнтів енергетичних втрат підкладки і покриття за запропонованим у повідомленні 1 методом. Показано, що амплітудні залежності істинного логарифмічного декременту коливань конденсатів міді за кімнатної і підвищеної температур значною мірою визначаються їх структурним станом.

1. Яковлев А. П. Диссипативные свойства неоднородных материалов и систем. – Киев: Наук. думка, 1985. – 247 с.
2. Головин С. А., Пушкар А., Левин Д. М. Упругие и демпфирующие свойства конструкционных металлических материалов. – М.: Металлургия, 1987. – 191 с.
3. Фавстов Ю. К., Шульга Ю. Н., Рахитадт А. Г. Металловедение высокодемпфирующих сплавов. – М.: Металлургия, 1980. – 271 с.
4. Криштал М. А., Головин С. И. Внутреннее трение и структура металлов. – М.: Металлургия, 1976. – 376 с.
5. Механизмы внутреннего трения в полупроводниковых и металлических материалах: Тр. совещ. под ред. Ф. Н. Тавадзе. – М.: Наука, 1972. – 179 с.
6. Goto H., Nishino Y., and Asano Sh. Effect of grain size on amplitude-dependent of internal friction in polycrystalline copper // J. Jap. Inst. Metals. – 1991. – **55**, No. 8. – P. 848 – 852.
7. Андриевский Р. А., Глезер А. М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. II. Механические и физические свойства // Физика металлов и металловедение. – 2000. – **89**, № 1. – С. 91 – 112.
8. Валиев Р. З., Александров И. В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Логос, 2000. – 271 с.
9. Устинов А. И., Скородзиевский В. С., Косенко Н. С. Изучение диссипативных свойств однородных материалов, осажденных в виде покрытий. Сообщ. 1. Метод определения амплитудной зависимости истинного декременту колебаний материала покрытия // Пробл. прочности. – 2007. – № 6. – С. 134 – 143.
10. Paton B. E. and Movtchan B. A. Composite materials deposited from the vapour phase in vacuum. Soviet technologies review // Weld Surfacing. – 1991. – **2**. – P. 43 – 64.
11. Устинов А. И., Мовчан Б. А., Лемке Ф., Скородзиевский В. С. Исследование демпфирующих свойств плоских образцов из титанового сплава Ti-6Al-4V с покрытиями из олова и иттрия // Пробл. прочности. – 2001. – № 4. – С. 55 – 61.
12. Thornton J. A. Influence of substrate temperature and deposition rate on structure of thick sputtered Cu coatings // J. Vacuum Sci. Technol. – 1975. – No. 12. – P. 830 – 847.
13. Писаренко Г. С., Яковлев А. П., Матвеев В. В. Вибропоглощающие свойства конструкционных материалов: Справочник. – Киев: Наук. думка, 1971. – С. 316 – 317.

14. Яковлев А. П., Ройтман А. Б. Экспериментальные исследования демпфирующих свойств сплавов ВТЗ-1 и ВТ8 со слоистыми металлическими покрытиями // Пробл. прочности. – 1981. – № 12. – С. 66 – 68.
15. Choi Dae-Han and Nix William D. Inelastic behavior of copper thin films on silicon substrates: Damping associated with dislocation // Acta Mater. – 2006. – 54. – P. 679 – 687.
16. Пановко Я. Г. Введение в теорию механических колебаний. – М.: Наука, 1991. – 255 с.
17. Ке Тин-Суй. Опытное доказательство вязкого поведения границ зерен в металлах // Упругость и неупругость металлов. – М.: Изд-во иностр. лит., 1954. – С. 198 – 222.
18. Глейтер Г., Чалмерс Б. Большеугловые границы зерен. – М.: Мир, 1975. – 374 с.

Поступила 25. 01 2007