



УДК 669.187.826

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ЖЕЛЕЗА НА СУБ- И МИКРОСТРУКТУРУ ВАКУУМНЫХ КОНДЕНСАТОВ МЕДИ

А. И. Устинов, Е. В. Фесюн,
Т. В. Мельниченко, А. А. Некрасов

На примере системы Cu–Fe изучено влияние нерастворимых добавок (железа) на характеристики микроструктуры вакуумных конденсатов нанодвойникованной меди, которая характеризуется повышенными прочностными свойствами. Показано, что введение железа в медь в небольших количествах (до 1,7 мас. %) существенно уменьшает толщину двойниковых прослоек, характерных для чистой меди. Такие изменения микроструктуры сопровождаются значительным повышением ее прочности.

On the example of Cu–Fe system the effect of insoluble additions (iron) on characteristics of microstructure of vacuum condensates of nano-twinning copper, which is characterized by increased strength properties, was studied. It is shown that adding of iron into copper in small amounts (up to 1.7 wt. %) decreases greatly the thickness of twinned interlayers typical for a pure copper. These changes of microstructure are accompanied by a large increase in its strength.

Ключевые слова: электронно-лучевое испарение и осаждение (ЕВ-РВД); просвечивающая электронная микроскопия; нанодвойники; микротвердость

Введение. При определенных условиях электронно-лучевого осаждения меди образуются конденсаты, зерна которых имеют двойниковую субструктуру [1]. Толщина двойниковых доменов при изменении условий осаждения может достигать наномасштабных значений. При такой нанодвойниковой субструктуре предел текучести вакуумных конденсатов меди может составлять примерно 1500 МПа. Повышение уровня прочности меди не сопровождается снижением ее пластичности и, в отличие от материалов с нанозеренной структурой, нанодвойникованная медь сохраняет пластичность перед разрушением на уровне 10... 12 % [2–5].

Указанные свойства нанодвойникованной меди позволяют рассматривать ее в качестве перспективного конструкционного материала, сочетающего высокие значения прочности, пластичности, тепло- и электропроводности, свойственные отожженной меди [2].

Условия формирования двойниковой субструктуры вакуумных конденсатов ГЦК-металлов и факторы, которые могут оказывать влияние на толщину двойниковых прослоек (плотность двойниковых границ), рассмотрены в работах [6–7]. Экспериментальные исследования и термодинамический анализ процесса роста кристалла из паровой фазы показали, что температура подложки и энергия дефек-

тов упаковки по плотноупакованным плоскостям {111} существенно влияют на плотность двойниковых границ [7]. При этом двойниковые границы преимущественно зафиксированы в кристаллах, вытянутых в направлении $\langle 111 \rangle$, т. е. перпендикулярно направлению их роста.

Такая ориентация границ двойников позволяет полагать, что двойниково ориентированные домены образуются в результате возникновения ошибок в последовательности укладки атомных слоев {111} ГЦК-решетки меди в процессе роста зерен. Указанные ошибки на фронте роста кристаллитов могут возникать из-за малой разницы свободных энергий зарождающихся островков с правильной и неправильной укладкой атомов относительно поверхности кристалла [7].

Поскольку зарождение двойниково ориентированных доменов происходит на фронте роста кристаллита, то формирование двойниковой субструктуры возможно только в том случае, когда рост зерен происходит в кристаллографическом направлении $\langle 111 \rangle$. В случае изменения по тем или иным причинам кристаллографического направления роста кристаллитов формирование двойников роста будет затруднено.

С учетом этого предположили, что на вероятность формирования зародышей с неправильной укладкой атомов по отношению к атомному слою, на котором он формируется, может оказывать влияние наряду с другими факторами и появление на по-

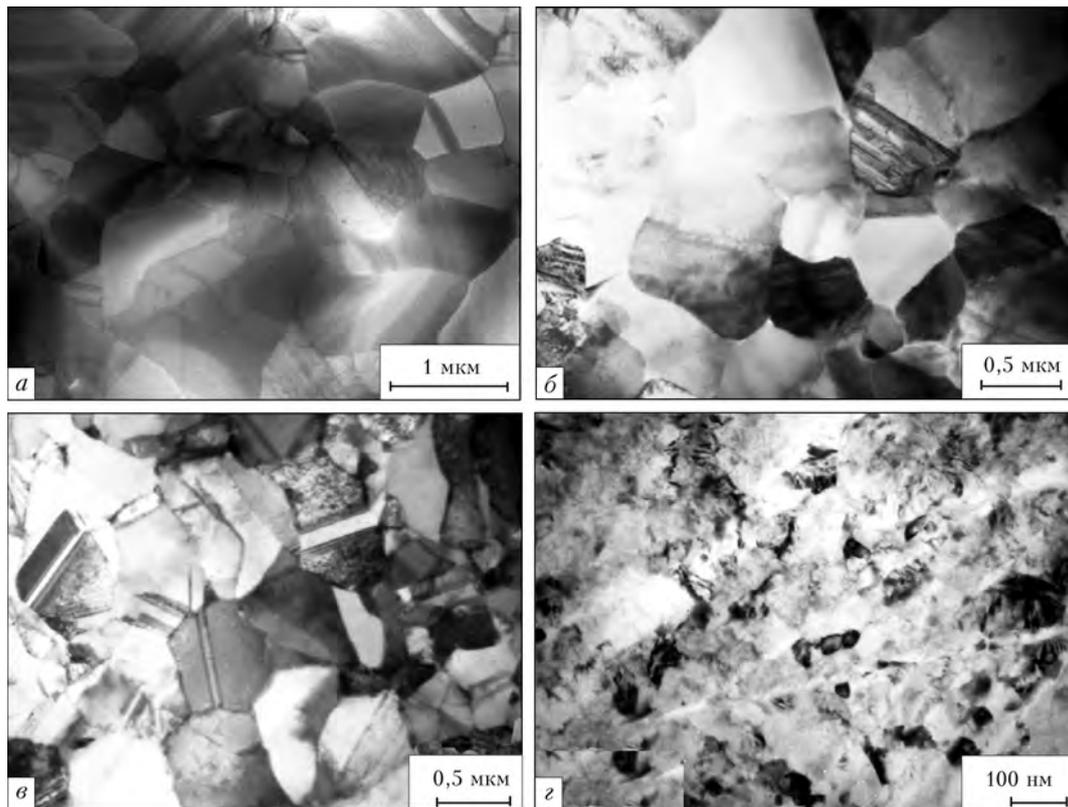


Рис. 1. Микроструктура планарного сечения конденсатов Cu (а), Cu–1,7 % Fe (б), Cu–4,2 % Fe (в) и Cu–7 % Fe (г)

верхности кристаллов атомов примеси. С этой точки зрения наибольший интерес могут представлять атомы компонентов, нерастворимые в меди. С учетом изложенного, в настоящей работе изучено влияние введения атомов железа в паровой поток меди на характеристики суб- и микроструктуры ее вакуумных конденсатов. Исходя из равновесной диаграммы состояния Cu–Fe, растворимость железа в меди при $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет 0,1 ат. % [8].

Получение образцов и способы исследования. Конденсаты меди с содержанием железа 1,7; 4,2 и 7,0 мас. % толщиной 40... 55 мкм получали способом электронно-лучевого испарения в вакууме компонентов с последующим совместным осаждением паровых потоков на подложку [9]. В процессе осаждения использовали испарение из двух независимых источников — слитков меди и железа чистотой соответственно 99,6 и 99,8 %. Все конденсаты осаждались при одинаковых технологических условиях, обеспечивавших формирование нанодвойниковой субструктуры в медных конденсатах (температура подложки 260 °C; скорость осаждения конденсатов 2 мкм·мин⁻¹ (30 нм·с⁻¹); давление остаточных газов в камере не превышало $1 \cdot 10^{-3}$ Па; расстояние подложка–мишень равнялось 300 мм).

Для проведения исследований структуры и механических свойств конденсатов образцы препарировали в виде тонкой фольги и покрытий. Для отделения конденсатов от подложки на ее поверхность предварительно осаждали тонкий слой хлористого натрия.

Характеристики микроструктуры конденсатов и их химический состав изучали с помощью сканирующего микроскопа (CamScan-4), оснащенного энергодисперсионным анализатором (Energy 200), и просвечивающего электронного микроскопа (НИТАСНИ 800). Фазовое состояние и текстуру определяли методами рентгеновской дифрактометрии (дифрактометр DRON-4 с текстурной приставкой) в $\text{CoK}\alpha$ -излучении.

Микротвердость конденсатов измеряли на поперечных шлифах образцов с использованием оптического микроскопа Polivar Met, оснащенного приставкой для измерения твердости при постоянной нагрузке на индентор 0,098 Н длительностью 10 с. При этом точность измерения составляла $\pm 10\%$.

Экспериментальные результаты и их обсуждение.

Структура конденсатов. Влияние содержания железа в конденсатах на состояние их структуры отражено на рис. 1 и 2. Конденсаты чистой меди характеризуются столбчатой формой зерен диаметром около 0,8 мкм, полностью фрагментированных прослойками из двойниковых доменов, средняя толщина которых составляет около 80 нм (рис. 1, а, 2, а). Согласно микродифракционной картине, их плоскости двойникования перпендикулярны направлению роста кристаллитов, т. е. атомным плоскостям {111}.

В конденсатах Cu–1,7 % Fe большая доля кристаллитов имеет столбчатое строение и также полностью фрагментирована двойниками, ориентированными перпендикулярно направлению их роста $\langle 111 \rangle$ (рис. 2, б). Однако средняя толщина кристал-

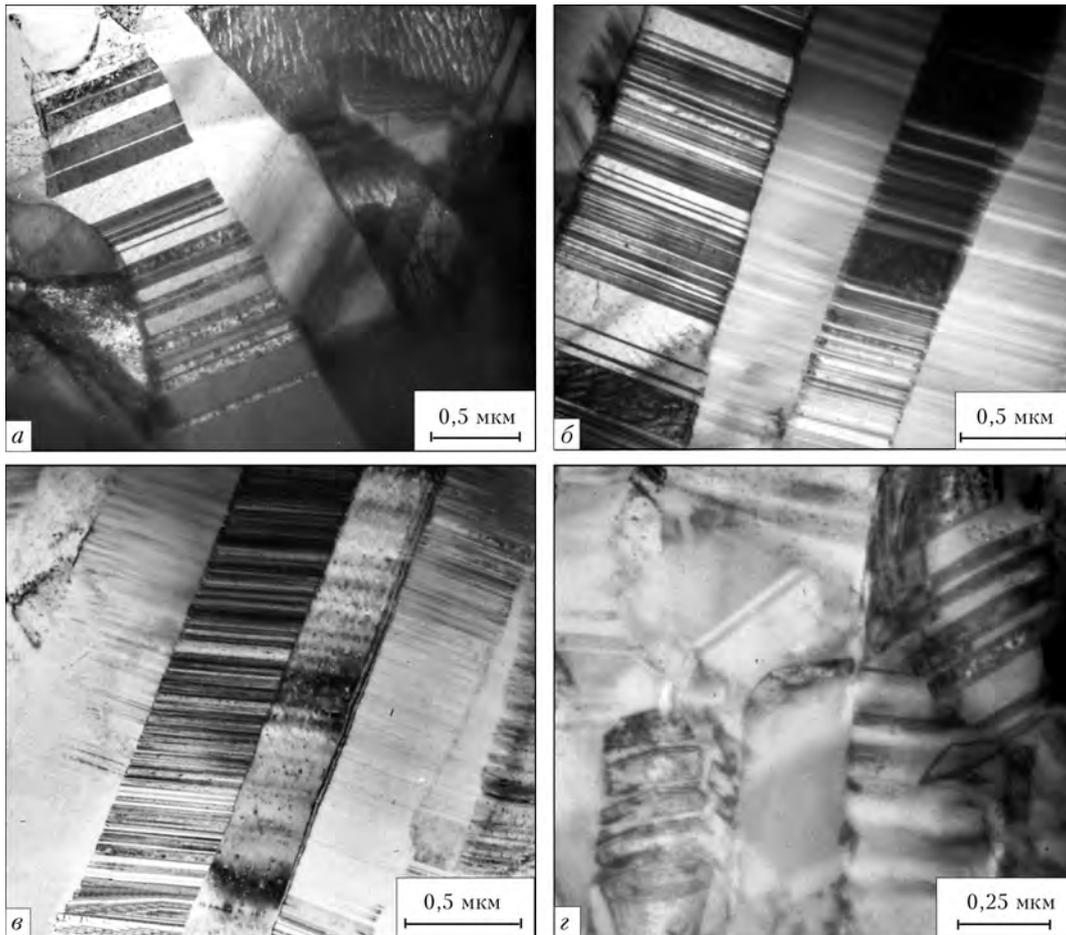


Рис. 2. Микроструктура поперечного сечения конденсатов Cu (а), Cu-1,7 % Fe (б), Cu-4, 2 % Fe (в) и Cu-7 % Fe (г)

литов в конденсатах Cu-1,7 % Fe уменьшается до 0,5 мкм (рис. 1, б), а двойников — до 30 нм, что примерно в 2,5 раза меньше, чем в конденсатах из чистой меди.

С увеличением содержания железа в меди до 4,2 мас. % средняя толщина кристаллитов и двойников остается приблизительно такой же, как и в конденсатах Cu-1,7 % Fe (рис. 1, в); однако доля таких кристаллитов с нанодвойниковой субструктурой уменьшается приблизительно в два раза (рис. 3). Дальнейшее увеличение содержания железа до 7,0 мас. % приводит к формированию нанозернистой структуры, а также к существенному уменьшению доли кристаллитов с нанодвойниковой субструктурой (рис. 1, г).

Исследование текстуры конденсатов с различной массовой долей железа позволило выявить следующую закономерность. Для конденсатов чистой меди характерен остро выраженный максимум плотности полюсов плоскостей (111), расположенный вблизи центра полюсной фигуры, и достаточно узкое радиальное распределение плотности полюсов плоскостей (100) и (110), проявляющееся в виде сплошных колец (рис. 4, а), расположенных на угловых расстояниях соответственно 55 и 35°. Такая конфигурация плотности полюсов соответствует текстуре «волокна» типа <111>; это свидетельствует о том, что формирование конденсатов меди осуществ-

ляется вследствие роста их зерен преимущественно в кристаллографическом направлении <111>.

Введение железа в медь приводит к вырождению волокнистой текстуры <111>. По мере увеличения содержания железа максимум полюсной плотности (111) в центре полюсной фигуры заметно уширяется и ослабевает. При этом зафиксировано сильное размытие распределения плотности полюсов (100) и (110) и появление максимума полюсной плотности вблизи центра полюсной фигуры (рис. 4, б, в). Такое их распределение соответствует формиро-

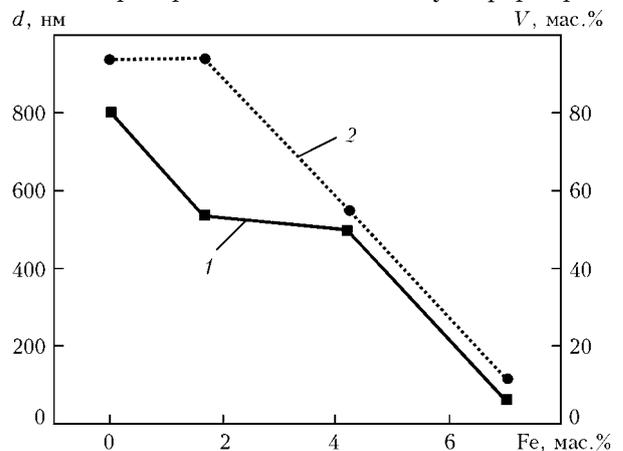


Рис. 3. Зависимость среднего размера d зерна (1) и объемной доли кристаллитов V (2) с нанодвойниковой субструктурой от содержания железа в конденсатах меди

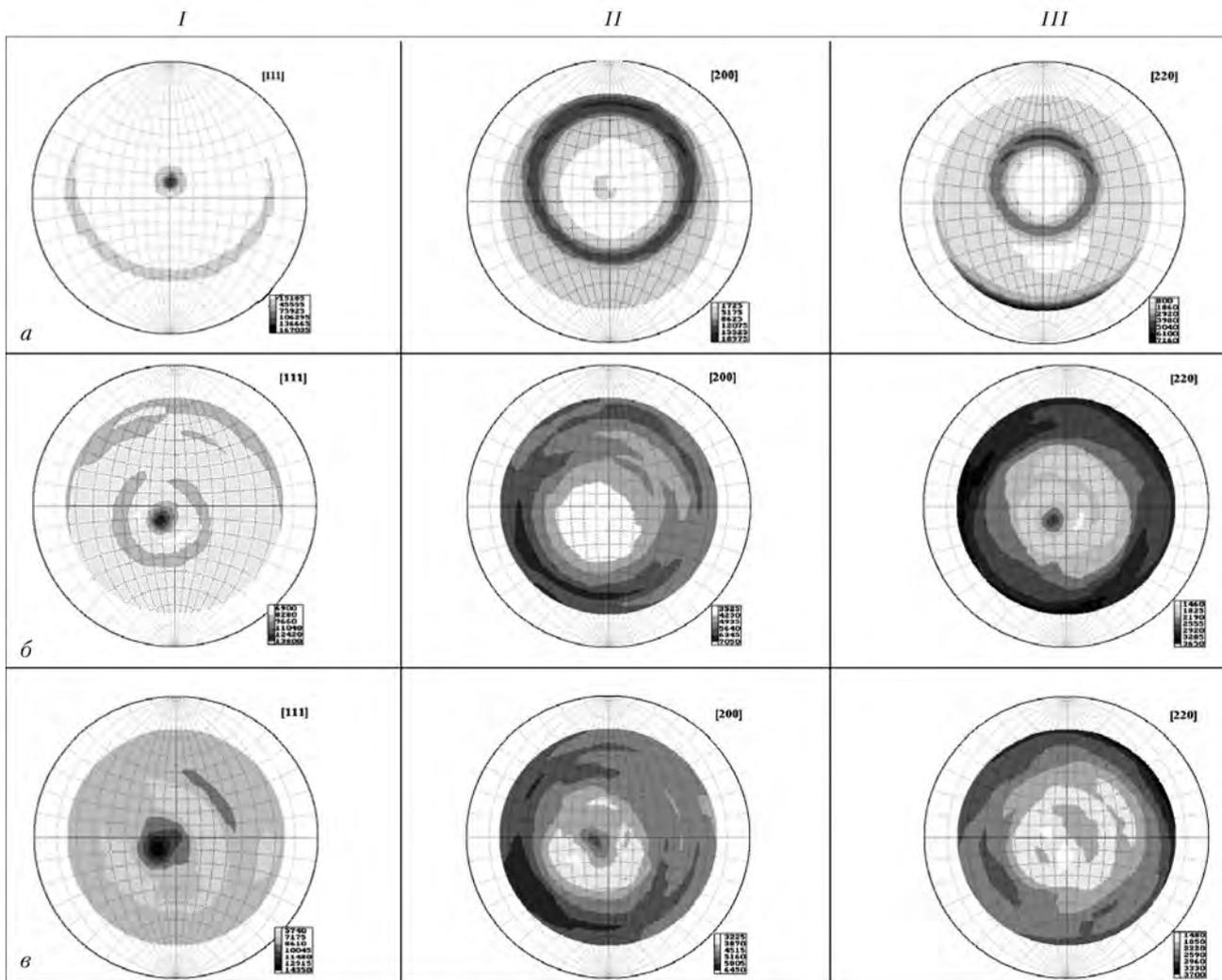


Рис. 4. Распределение плотности полюсов плоскостей (111), (100) и (110) (колонки I–III) для конденсатов Cu, Cu–4 % Fe, Cu–7 % Fe (ряды а–в)

нию в конденсате волокнистой многокомпонентной текстуры типа $\langle 111 \rangle + \langle 100 \rangle + \langle 110 \rangle$.

Поскольку волокнистая текстура конденсатов формируется в результате направленного роста зерен столбчатой формы, то на основе анализа распределения полюсной плотности можно предположить, что в случае чистой меди рост зерен осуществляется в направлении $\langle 111 \rangle$, а при введении в медь атомов железа направление роста зерен может совпадать с направлением как $\langle 111 \rangle$, так и $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$.

Из экспериментальных данных видно, что влияние железа на характеристики структуры конденсатов немонотонно: при введении в медь небольшого количества атомов примесей кристаллографическая ориентация столбчатых зерен сохраняется такой же, как и у чистой меди, в направлении $\langle 111 \rangle$, а плотность двойниковых границ таких кристаллитов резко увеличивается.

При увеличении концентрации железа выше некоторого критического значения (примерно 4 мас. %) обнаружено существенное уменьшение доли столбчатых кристаллитов, ориентированных вдоль направления $\langle 111 \rangle$. При этом зафиксировано появление зерен без нанодвойниковой субструктуры, т. е.

микроструктура вакуумного конденсата становится бимодальной.

Из полученных результатов следует, что появление атомов примеси железа на фронте роста кристаллитов способствует возникновению дефектов упаковки, параллельных атомным слоям (111). В результате плотность двойниковых границ возрастает.

С ростом концентрации железа плотность двойниковых границ должна была бы увеличиваться и при большем содержании железа в меди, и условии, что ее введение не влияет на процесс роста столбчатых кристаллитов. Однако при легировании материалов соотношение между поверхностными энергиями различных кристаллографических граней кристаллитов может измениться [10].

Таким образом, можно предположить, что при некоторой критической концентрации железа в меди соотношение поверхностных энергий граней кристалла с малыми кристаллографическими индексами претерпевает качественные изменения — исчезает явно выраженная анизотропия, свойственная кристаллам чистой меди. В результате этого значения скорости роста кристаллитов в направлениях $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ становятся близкими.



Как видно из текстурного анализа, при увеличении концентрации железа однокомпонентная аксиальная текстура $\langle 111 \rangle$ вырождается тем больше, чем выше концентрация железа, становится возможным формирование столбчатых кристаллитов с иными, чем $\langle 111 \rangle$, кристаллографическими направлениями роста.

Поскольку для формирования двойниковой субструктуры необходимо, чтобы плоскость двойникового разламывания располагалась параллельно фронту его роста, рост кристаллитов по иным, чем $\langle 111 \rangle$, кристаллографическим направлениям, приводит практически к полному исчезновению в них двойниковой субструктуры. В результате этого доля кристаллитов с двойниковой субструктурой при увеличении концентрации железа будет уменьшаться.

Таким образом, увеличение содержания железа в конденсатах меди приводит к качественным изменениям характеристик их микроструктуры и субструктуры. Конденсаты с содержанием железа до 4 мас. % характеризуются столбчатыми кристаллитами субмикронного размера и полидоменной двойниковой субструктурой; тогда как при повышении содержания железа в меди доля кристаллитов с двойниковой субструктурой постепенно уменьшается. При содержании железа в конденсатах меди 7 мас. % формируется нанозернистая структура, преимущественно с монодоменной субструктурой.

Микротвердость конденсатов. Результаты исследования характеристик микроструктуры конденсатов меди с различным содержанием железа дают основания предположить, что механические свойства конденсатов будут различаться. Действительно, введение в медь 1,7 мас. % железа приводит к резкому, почти двукратному, возрастанию микротвердости конденсатов, однако ее значение не изменяется в пределах погрешности измерения при дальнейшем повышении содержания железа (рис. 5). Это обстоятельство и отсутствие частиц ОЦК-железа в матричной меди в конденсатах Cu-Fe позволяют исключить фактор их дисперсного упрочнения.

Можно также полагать, что двукратное увеличение микротвердости конденсатов Cu-1,7 % Fe, по сравнению с конденсатами меди, является слишком большим и не характерным для твердорастворного упрочнения металлов элементами замещения, особенно если принять во внимание почти одинаковые атомные радиусы меди и железа, т. е. прочностные свойства исследуемых конденсатов Cu-Fe определяются не столько состоянием твердого раствора железа в ГЦК-меди, сколько характеристиками их микроструктуры.

Определяющее воздействие нанодвойниковой субструктуры на увеличение микротвердости вакуумных конденсатов меди показано в работах [1–5, 7], в частности для конденсатов, осаждаемых из паровой фазы [1]: с уменьшением толщины двойников до 50 нм их микротвердость увеличивалась до 1,9 ГПа. Упрочнение материалов с нанодвойниковой субструкту-

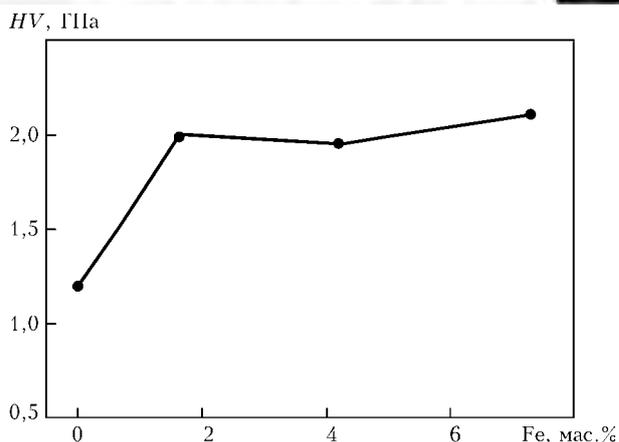


Рис. 5. Зависимость микротвердости HV конденсатов меди от содержания железа

рой связывают в основном с тем, что границы двойников являются эффективными барьерами для перемещения дислокаций в теле зерна [7, 11].

В исследуемых конденсатах Cu-1,7 % Fe толщина двойников в 2,5 раза меньше, чем в конденсатах меди; причем доля таких кристаллитов является доминирующей, т. е. можно предположить, что прочностные свойства этих конденсатов определяются главным образом их двойниковой субструктурой.

С увеличением содержания железа соотношение количества кристаллитов с поли- и монодоменной субструктурой резко изменяется, и в конденсатах Cu-7 % Fe формируется преимущественно монодоменное зерно размером около 60 нм.

Прочностные свойства материала с такими размерами зерен должны были быть выше, по сравнению с конденсатами, у которых размер зерен имеет субмикронный масштаб. Однако, как следует из полученных результатов, прочностные свойства указанных конденсатов остаются практически такими же, как и для конденсатов Cu-1,7 % Fe. Причиной этого может быть то, что механизмы деформации материалов с нанодвойниковой субструктурой и нанозернистой монодоменной микроструктурой будут отличаться, что должно сказаться и на их механических свойствах.

Таким образом, предполагаемое повышение прочности конденсатов Cu-7 % Fe за счет уменьшения размера зерна существенно ограничивается факторами, связанными с уменьшением объемной доли зерен с нанодвойниковой субструктурой.

Выводы

1. Установлено, что влияние железа на характеристики микроструктуры меди при их совместном электронно-лучевом осаждении в вакууме условно можно разделить на два концентрационных интервала. Малые концентрации железа (до 1,7 мас. %) вызывают увеличение плотности двойниковых границ кристаллитов.

2. Показано, что при концентрациях железа вблизи 4 мас. % волокнистая текстура $\langle 111 \rangle$, свойственная меди с небольшими добавками железа, вырождается, поскольку формируется волокнистая



текстура типа $\langle 111 \rangle + \langle 100 \rangle + \langle 110 \rangle$, в которой по мере повышения концентрации железа доля компонент $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ возрастает.

3. Определено, что столбчатые кристаллиты, ориентированные вдоль $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$, не имеют двойниковой субструктуры, в результате этого микроструктура вакуумных конденсатов претерпевает качественные изменения от полидоменной к монодоменной субструктуре зерен. Следовательно, изменения механических свойств конденсатов меди при введении в нее атомов железа обусловлены, с одной стороны, увеличением плотности двойниковых границ кристаллитов, растущих в направлении $\langle 111 \rangle$, с другой, — уменьшением доли таких кристаллитов. Как видно из приведенных данных, увеличение плотности двойниковых границ в кристалле при незначительном уменьшении доли таких кристаллитов сопровождается значительным повышением микротвердости материала. Уменьшение доли данных кристаллитов существенно ограничивает упрочнение конденсатов меди при дальнейшем повышении концентрации в ней железа.

1. *Влияние* температуры подложки на микро- и субструктуру конденсатов меди, осажденных из паровой фазы / А. И. Устинов, Е. В. Фесюн, Т. В. Мельниченко, С. М. Романенко // Современ. электрометаллургия. — 2007. — № 4. — С. 19–26.

2. *Ultrahigh Strength and High Electrical Conductivity in Copper* / L. Lu, Y. F. Shen, X. Chen et al. // Science. — 2004. — V. 304. — P. 422.
3. *Strain hardening and large tensile elongation in ultrahigh-strength nano-twinned copper* / E. Ma, Y. M. Wang, Q. H. Lu et al. // Appl. Phys. Lett. — 2004. — 85, № 21. — P. 4932.
4. *Tensile properties of copper with nano-scale twins* / Y. F. Shen, L. Lu, Q. H. Lu et al. // Scripta Materialia. — 2005. — 52. — P. 989–994.
5. *Nano-sized twins induce high rate sensitivity of flow stress in pure copper* / L. Lu, R. Schwaiger, Z. W. Shan et al. // Acta Materialia. — 2005. — N 53. — P. 2169–2179.
6. *Zhou X. W., Wadley H. N. G. Twin formation during the atomic deposition of copper* // Ibid. — 1999. — 47, № 3. — P. 1063–1078.
7. *Enhanced hardening in Cu/330 stainless steel multilayers by nanoscale twinning* / X. Zhang, A. Misra, H. Wang et al. // Ibid. — 2004. — V. 52. — P. 995–1002.
8. *Штремель М. А. Прочность сплавов. Деформация.* — М.: МИСиС, 1997. — Часть II. — 527 с.
9. *Paton B. E., Movchan B. A. Composite materials deposited from the vapour phase in vacuum* // Sov. Technol. Rev., Sec. C. Weld. Surf. Rev. — 1991. — N 2. — P. 43–64.
10. *Хонигман Б. Рост и форма кристаллов.* — М.: Изд.-во иностр. лит., 1961. — 210 с.
11. *Lu L., Chen X., Huang X., Lu K. Revealing the maximum strength in nanotwinned copper* // Science. — 2009. — V. 323. — P. 607–610.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев
Ин-т металлофизики им. Г. В. Курдюмова
НАН Украины, Киев
Поступила 25.03.2010

Международная научно-техническая и научно-методическая конференция «НАНОТВЕРДОСТЬ И СОВРЕМЕННЫЕ НАНОТЕХНОЛОГИИ»

10–11 октября 2010 г.
ХНАДУ (ХАДИ) г. Харьков

Тематика конференции:

- ✓ актуальные проблемы определения нанотвердости материалов;
- ✓ современные технологии получения и методы исследования наноструктурных слоев и покрытий;
- ✓ использование нанотехнологий для повышения конструктивной прочности деталей машин;
- ✓ нанотехнологии в содержании инженерных и специальных дисциплин, методические особенности их преподавания;
- ✓ конструкционные функциональные наноматериалы (методы исследования и результаты).

Тел.: (057) 700-38-75; 707-37-29
E-mail: mvi@knadi.kharkov.ua