

УДК 620.18

doi:10.20998/2413-4295.2023.03.09

ФОРМУВАННЯ ТА РОЗПАД АНОМАЛЬНИХ ПЕРЕСИЧЕНИХ РОЗЧИНІВ МОЛІБДЕНУ У КОНДЕНСАТАХ МІДІ

В. А. РЯБОШТАН*, А. І. ЗУБКОВ

Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", вул. Курпичова, 2, 61002 Харків, УКРАЇНА
*e-mail: obibobbivalkinobi@gmail.com

АНОТАЦІЯ Досліджено конденсати Cu-Mo в діапазоні концентрації останнього від 0,3 до 1,5 ат.%, отримані одночасним випаровуванням у вакуумі з подальшою конденсацією отриманої парової суміші на неорієнтовану підкладку (метод PVD). Компоненти цієї системи не утворюють хімічних сполук за рівноважних умов і є взаємно нерозчинними в рідкому та твердому станах. Структуру конденсатів Cu-Mo вивчали методами трансмісійної електронної мікроскопії та рентгенівської дифрактометрії як у похідному стані, так і після серії ізотермічних відпалів в діапазоні температур від 300 до 900°C. Встановлено, що невеликі концентрації молібдену призводять до значного диспергування матричного металу. Молібден схильний утворювати сегрегації на границях зерна міді та формувати з матричним металом сильний когерентний зв'язок, що зберігається навіть після ізотермічного відпалу. Виявлені умови формування аномального пересиченого твердого розчину молібдену у матриці міді, а також умови його розпаду. Наведено припущення про механізм формування такого розчину під час конденсації із парової фази, який заключається у кінетичному захопленні атомів молібдену фронтом кристалізації під час конденсації із парової фази. Виявлено, що розпад пересиченого твердого розчину починається нагріву до 0,5 від температури плавлення міді та супроводжується процесом дисперсійного твердіння. В ході експерименту вперше було зафіксовано, що процес дисперсійного твердіння може мати двостадійний характер. Перший пік спостерігається у районі 30 хвилин відпалу, а другий пік - приблизно через 2 години ізотермічного відпалу. Висота піків дисперсійного твердіння збільшується зі зростанням концентрації молібдену. Висунуто припущення, що поява другого піку дисперсійного твердіння пов'язується з особливостями взаємодії між зернами міді та сегрегаціями молібдену на границях зерен. Показано, що структура після розпаду розчину є типово композиційною. Перевагою такого матеріалу над звичайними дисперсно твердіючими сплавами є той факт, що в даних псевдосплавах не відбувається зворотнього розчину зміцнювальних часток при підвищенні температури.

Ключові слова: Розмір зерен; Зернограничні сегрегації; PVD метод; Вакуумний ізотермічний відпал; Трансмісійна електронна мікроскопія; Твердий розчин

FORMATION AND DECOMPOSITION OF ANOMALOUS SUPERSATURATED MOLYBDENUM SOLUTIONS IN COPPER-BASED CONDENSATES

V. RIABOSHATAN*, A. ZUBKOV

National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", 2, Kurpichova str., 61002 Kharkiv, UKRAINE

ABSTRACT Cu-Mo condensates in the concentration range of the latter from 0.3 to 1.5 at.%, obtained by simultaneous evaporation in vacuum with subsequent condensation of the resulting vapor mixture on a non-orienting substrate (PVD method), were studied. The components of this system do not form chemical compounds under equilibrium conditions and are mutually insoluble in liquid and solid states. The structure of Cu-Mo condensates was studied by transmission electron microscopy and X-ray diffractometry both in the derivative state and after a series of isothermal anneals in the temperature range from 300 to 900°C. It was found that small concentrations of molybdenum lead to significant dispersion of the matrix metal. Molybdenum tends to form segregations at the boundaries of copper grains and form a strong coherent bond with the matrix metal, which persists even after isothermal annealing. The conditions for the formation of an anomalous supersaturated solid solution of molybdenum in the copper matrix, as well as the conditions for its decomposition, have been revealed. An assumption is made about the mechanism of formation of such a solution during condensation from the vapor phase, which consists in the kinetic capture of molybdenum atoms by the crystallization front during condensation from the vapor phase. It was found that the decomposition of the supersaturated solid solution begins when heated to 0.5 of the melting point of copper and is accompanied by a dispersion solidification process. During the experiment, it was first recorded that the dispersion solidification process can have a two-stage character. The first peak is observed in the region of 30 minutes of annealing, and the second peak is observed after about 2 hours of isothermal annealing. The height of the dispersion hardening peaks increases with increasing molybdenum concentration. It is suggested that the appearance of the second peak of dispersion hardening is associated with the peculiarities of the interaction between copper grains and molybdenum segregations at the grain boundaries. It is shown that the structure after solution decomposition is typically composite. The advantage of this material over conventional dispersively hardening alloys is the fact that in these pseudo-alloys there is no reverse solution of hardening particles at an increase in temperature.

Keywords: Grain size; Grain boundary segregation; PVD method; Vacuum isothermal annealing; Transmission electron microscopy; Solid solution

Вступ

Вакуумно-плазмові технології дають змогу одержувати сплави та композиційні матеріали у

виділі плівки, фольги, порошків, листів завтовшки приблизно ~10 мм без обмежень елементного складу з широким спектром структурних станів і функціональних властивостей [1].

Металеві матеріали у вигляді плівок, фольг, покриттів, порошоків тощо, одержувані вакуумно-плазовими технологіями, можуть мати широкий спектр структурних станів, наприклад аномальні пересичені розчини компонентів, що не мають взаємної розчинності як у твердому, так і в рідкому стані, що не мають взаємної розчинності як у твердому, так і в рідкому станах. Прикладом таких об'єктів є метали бінарної системи Cu-Mo [2], в якій відсутні хімічні сполуки та взаємна розчинність компонентів у рівноважних умовах, як у рідкому, так і в твердому станах. Тому їх не отримують методами плавки і лиття. Вивченню структури та різних властивостей конденсатів Cu-Mo присвячено багато робіт. Раніше було встановлено, що їхні властивості сильно залежать від умов отримання [3-6].

Різні властивості таких металів, наприклад такі, як величина зернограничного зміцнення, схильність до інтеркристалітного крихкого руйнування, температура рекристалізації, визначаються хімічним складом і станом зернограничних сегрегацій [7,8]. Вони можуть бути у вигляді частинок різного ступеня дисперсності та когерентності з матричним металом або у вигляді адсорбційних шарів, що являють собою різноманітні 2D-структури [9].

У роботі [10] було показано, що під час нагрівання в таких матеріалах може виникати ефект дисперсійного твердіння [11,12]. Разом з тим, до теперішнього часу дослідження в цьому напрямку не набули подальшого розвитку і закономірності цих процесів практично не вивчені. Найважливіша інформація про взаємозв'язок їхнього елементного складу та структурно-фазового стану з досягнутим рівнем і оптимальним поєднанням міцнісних та електропровідних властивостей є недостатньою.

Мета роботи

Метою роботи було дослідження можливостей формування та розпаду пересичених твердих розчинів молибдену у міді, а також їх вплив на властивості цих псевдосплавів.

Виклад основного матеріалу

Об'єктами досліджень були фольги Cu-Mo товщиною до 50 мкм, отримані електронно-променевим випаровуванням компонентів у вакуумі $\sim 10^{-3}$ Па за фіксованих технологічних умов. Концентрацію молибдену змінювали в діапазоні 0,3-1,5 ат.%. Температуру відпалу варіювали в діапазоні від 300 до 900°C, час відпалу від 15 хвилин до 3 годин. Структуру конденсатів вивчали методами просвічувальної електронної мікроскопії на приладах ПЕМ-100, JEM-2100 та рентгенівською дифрактометриєю на дифрактометрі ДРОН-3М.

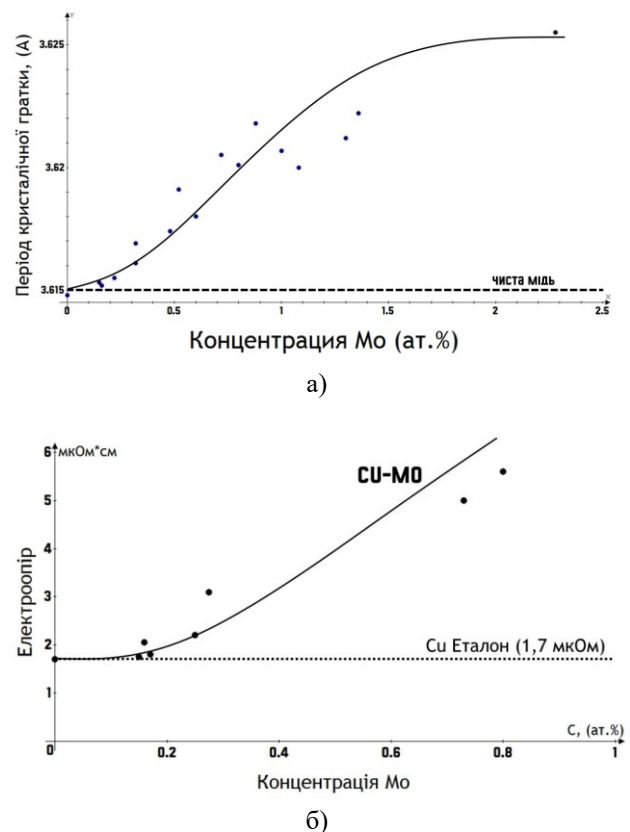


Рис. 1 - Залежності періоду кристалічної решітки міді (а) і питомого електроопору конденсатів (б) від вмісту молибдену

На рис. 1 представлено залежності періоду кристалічної решітки міді та питомого електроопору конденсатів від вмісту молибдену. Ці результати свідчать про формування аномальних розчинів молибдену в кристалічній решітці міді, при цьому величина зерна мідної матриці знижується з приблизно 2,7 мкм для однокомпонентної міді до приблизно 100 нм уже за вмісту 0,3 ат.%. Встановлено, що значення "а" збільшується зі зростанням концентрації молибдену, швидкості осадження компонентів і навпаки - знижується зі збільшенням температури підкладки. Відповідно до цих закономірностей, змінюється розчинність молибдену в кристалічній решітці міді. У зв'язку з цим припускається, що механізм формування аномального розчину полягає в кінетичному захопленні атомів молибдену фронтом кристалізації під час осадження з парової фази.

За концентрації молибдену приблизно 0,3 ат.% структура конденсатів є однофазною; на електронограмах, а також зображеннях, знятих у мікроскопічних режимах ПЕМ світлого і темного поля, відсутні ознаки, які б свідчили про наявність в об'ємі матриці частинок другої фази (рис.2)

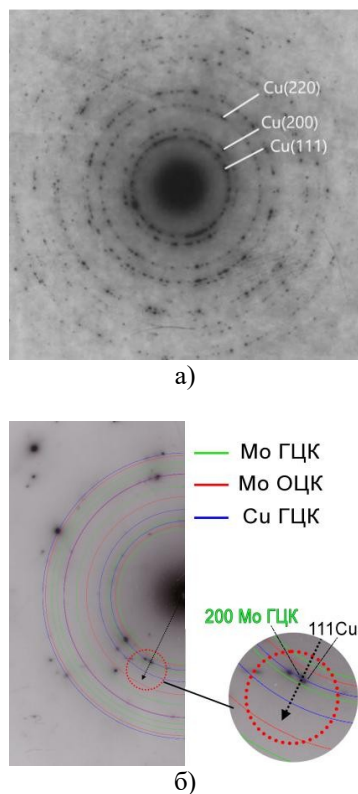


Рис. 2 - Електронограми зразка Cu-0,3at%Mo (а) та Cu-1at%Mo (б) у похідному стані

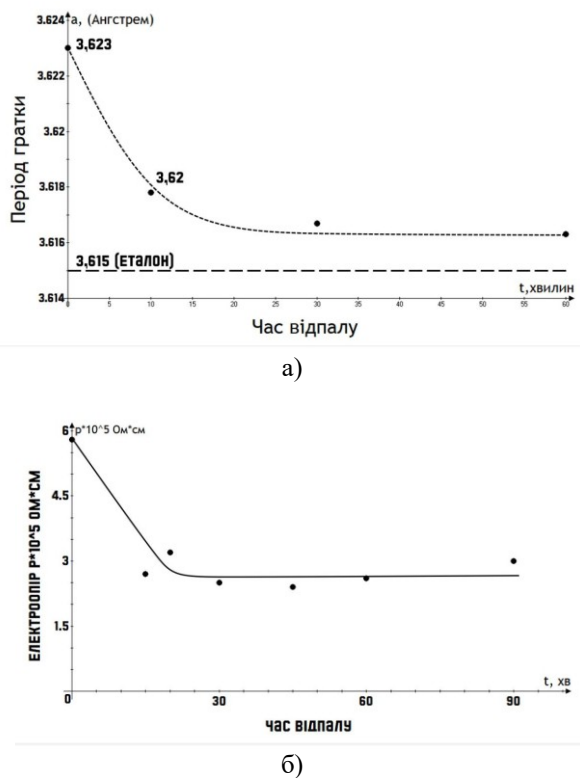


Рис. 3 - Залежності періоду кристалічної решітки (а) і питомого електроопору (б) конденсатів від часу ізотермічного відпалу

Конденсати з більшим вмістом молібдену є двофазними. В об'ємі мідної матриці, переважно на межах зерен, спостерігається контраст, характерний для високодисперсних частинок молібдену. Їхня наявність підтверджується також наявністю на електронограмах дифракційних рефлексів, що належать як рівноважній ОЦК, так і нерівноважній ГЦК фазам молібдену.

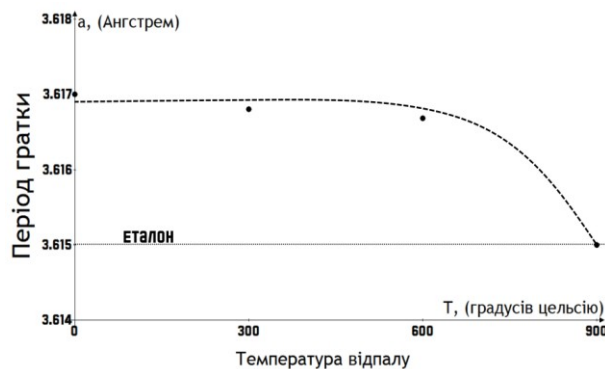


Рис. 4 - Залежність періоду кристалічної ґратки від температури відпалу

На рис. 3 представлено залежності періоду кристалічної решітки та питомого електроопору конденсатів від часу ізотермічного відпалу при 620°C. Ці результати вказують на те, що під час відпалу цих об'єктів, за часу відпалу до 30 хвилин, відбувається зниження величин "a" і "ρ", що однозначно свідчить про розпад пересичених аномальних розчинів молібдену в міді. Встановлено, що цей розпад відбувається при температурах вище 500°C (рис.4).

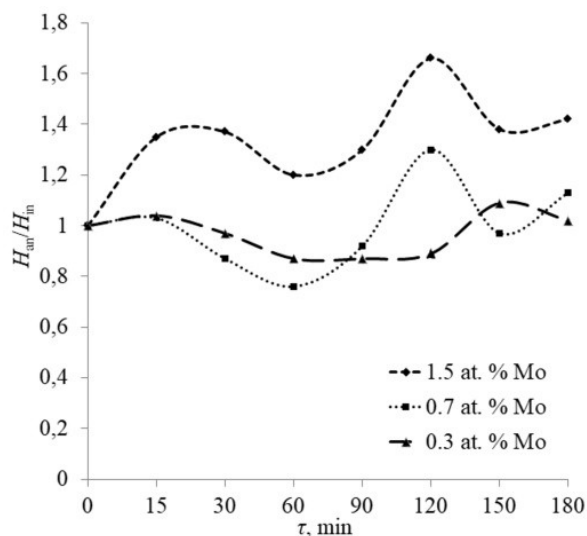


Рис. 5 - Залежність зміни відносної мікротвердості від часу ізотермічного відпалу

За цих же умов спостерігається перший пік дисперсійного твердіння для конденсатів із вмістом молібдену 0,7 ат.% і 1,5 ат.% (рис. 5).

Висота піка збільшується зі зростанням концентрації молібдену, що відповідає експериментальним результатам, отриманим на старіючих сплавах металургійного походження. Подальше збільшення часу відпалу, залежності періоду кристалічної решітки та питомого електроопору виходять на насичення. У цьому ж часовому інтервалі відбувається поява другого, більш високого, піку дисперсійного твердіння в ділянці 2х годин відпалу.

Обговорення результатів

Представлені експериментальні дані свідчать про те, що ступінь розчинності легуючого зростає в міру збільшення його концентрації та швидкості осадження, і навпаки знижується зі зростанням температури підкладки. Також ці результати свідчать про те, що другий пік дисперсійного твердіння пов'язаний із процесами, що протікають у другій фазі або зерномежових сегрегаціях, які можуть бути вельми різноманітними, а також протікати одночасно та справляти різний вплив на властивості наноструктурних конденсатів.

Важливим є факт збереження похідної розмірності зеренної структури всіх зразків у досліджуваному діапазоні часів відпалу. Слід зазначити, що розпад пересиченого аномального розчину молібдену в міді є незворотнім - розчинення частинок молібдену в мідній матриці не відбувається аж до температури плавлення міді. Ця обставина кардинально відрізняє ці об'єкти від звичайних сплавів, що старіють, які втрачають свої похідні високі міцнісні властивості через зворотне розчинення зміцнювальних часток. Воно відбувається через збільшення межі розчинності при зростанні температури. Після необоротного розпаду аномальних розчинів, структура конденсатів Cu-Mo є типово композиційною.

Висновки

В структурі конденсатів бінарної системи Cu-Mo за певних технологічних умов отримання конденсату відбувається формування аномального розчину атомів легуючого компонента в ГЦК кристалічній решітці міді. Встановлено, що ступінь розчинності збільшується при підвищенні концентрації легуючого елементу, швидкості осадження та зниженні температури підкладки.

Показано, що необоротний розпад аномального розчину відбувається за температур вище 500°C і супроводжується ефектом дисперсійного твердіння.

Припускається, що утворення аномального пересиченого розчину молібдену у міді відбувається в результаті кінетичного захоплення атомів легуючого елементу фронтом кристалізації під час конденсації із парової фази.

Список літератури

1. Moshfegh A. Z. PVD growth method: physics and technology. *Physics And Technology Of Thin Films: IWTF 2003*. 2004. P. 28-53. doi:10.1142/9789812702876_0002.
2. Jinglian F., Yubo C., Tao L., & Jiamin T. Sintering behavior of nanocrystalline Mo-Cu composite powders. *Rare Metal Materials and Engineering*. 2009. 38(10). P. 1693-1697. doi:10.1016/S1875-5372(10)60051-3.
3. Гречанюк Н. І., Гречанюк В. Г. Механічні властивості дисперсних і шаруватих композиційних матеріалів на основі міді та молібдену. *Сучасна електрометалургія*. 2019. 2. P. 43-49. doi:10.15407/sem2019.02.07.
4. Гречанюк В. Г., Гречанюк М. І., Чорновол В. О., Козирев А. В., Гоц В. І., Маценко О. В., ... & Козирева Ю. І. Нанокристалічні матеріали на основі міді та молібдену. *Metallofizika i Novejsie Tehnologii*. 2022. 44(7). Doi: 10.15407/mfint.44.07.0927.
5. Гречанюк Н. І., Гречанюк В. Г. Дисперсні та шаруваті об'ємні нанокристалічні матеріали на основі міді та молібдену. Структура, властивості, технологія, застосування. Повідомлення І. Структура та фазовий склад. *Сучасна електрометалургія*. 2018. doi: 10.15407/sem2018.01.06.
6. Derby B., Cui Y., Baldwin J. K., & Misra A. J. T. S. F. Effects of substrate temperature and deposition rate on the phase separated morphology of co-sputtered, Cu-Mo thin films. *Thin Solid Films*, 2018. 647. P. 50-56. doi:10.1016/j.tsf.2017.12.013.
7. Riaboshtan Valentyn, et al. Dispersion Hardening of Nano- and Submicrocrystalline Vacuum Cu-Mo Condensates. *Advanced Manufacturing Processes III: Selected Papers from the 3rd Grabchenko's International Conference on Advanced Manufacturing Processes (InterPartner-2021), September 7-10, 2021, Odessa, Ukraine*. Springer International Publishing, 2022. doi:10.1007/978-3-030-91327-4_33.
8. Souli I., Gruber G. C., Terziyska V. L., Zechner J., & Mitterer C. Thermal stability of immiscible sputter-deposited Cu-Mo thin films. *Journal of alloys and compounds*. 2019. 783. P. 208-218. doi:10.1016/j.jallcom.2018.12.250.
9. Люксютов І. Ф., Наумовець А. Г., Покровський В. Л. *Двовимірні кристали*. Київ. Наукова думка, 1988. 218 с.
10. Зубков О. І., Іллінський О. І., Підгорна О. О., Севрук В. І., СоколПруський Я. Г. Про можливість старіння швидкозагартованих сплавів Cu-Mo. *Фізика металів і металознавство*. 1990. № 10. С. 197-199. doi:10.1080/14786436608212698.
11. Ebeling R., & Ashby M. F. Dispersion hardening of copper single crystals. *Philosophical Magazine*. 1966. 13(124). P. 805-834. doi: 10.1080/14786436608212698.
12. 王磊, 葛颂, 郭鹏伟, 康军伟, 周坚, 梁蒙, ... & 周延军. 时效工艺对 Cu-1.9 Be-0.25 Co 合金析出行为的影响. *机械工程材料*, 2021. 45(11). P. 8-12. doi:10.11973/jxgccl202111002.

References (transliterated)

1. Moshfegh A. Z. PVD growth method: physics and technology. *Physics And Technology Of Thin Films: IWTF 2003*, 2004, pp. 28-53, doi:10.1142/9789812702876_0002.
2. Jinglian F., Yubo C., Tao L., & Jiamin T. Sintering behavior of nanocrystalline Mo-Cu composite powders. *Rare Metal*

- Materials and Engineering*, 2009, 38(10), pp. 1693-1697, doi:10.1016/S1875-5372(10)60051-3.
3. Grechanyuk N. I., & Grechanyuk V. G. Mechanical properties of dispersed and layered composite materials based on copper and molybdenum. *Modern electrometallurgy*, 2019, 2, pp. 43-49, doi:10.15407/sem2019.02.07.
 4. Grechanyuk V. G., Grechanyuk M. I., Chornovol V. O., Kozyrev A. V., Gotz V. I., Matsenko O. V., ... & Kozyreva Y. I. Nanocrystalline materials based on copper and molybdenum. *Metallofizika i Novejsie Tehnologii*, 2022, 44(7), doi: 10.15407/mfint.44.07.0927.
 5. Grechanyuk N. I., & Grechanyuk V. G. Dispersed and layered bulk nanocrystalline materials based on copper and molybdenum. Structure, properties, technology, application. Report 1. Structure and phase composition. *Modern electrometallurgy*, 2018, doi: 10.15407/sem2018.01.06.
 6. Derby B., Cui Y., Baldwin J. K., & Misra A. J. T. S. F. Effects of substrate temperature and deposition rate on the phase separated morphology of co-sputtered, Cu-Mo thin films. *Thin Solid Films*, 2018, 647, pp. 50-56, doi:10.1016/j.tsf.2017.12.013.
 7. Riaboshtan Valentyn, et al. Dispersion Hardening of Nano- and Submicrocrystalline Vacuum Cu-Mo Condensates. *Advanced Manufacturing Processes III: Selected Papers from the 3rd Grabchenko's International Conference on Advanced Manufacturing Processes (InterPartner-2021), September 7-10, 2021, Odessa, Ukraine*. Springer International Publishing, 2022, doi:10.1007/978-3-030-91327-4_33.
 8. Souli I., Gruber G. C., Terziyska V. L., Zechner J., & Mitterer C. Thermal stability of immiscible sputter-deposited Cu-Mo thin films. *Journal of alloys and compounds*, 2019, 783, pp. 208-218, doi:10.1016/j.jallcom.2018.12.250.
 9. Luxyutov I. F., Naumovets A. G., Pokrovsky V. L. *Two-dimensional crystals*. Kyiv. Naukova Dumka, 1988. 218 с.
 10. Zubkov O. I., Ilyinsky O. I., Podgorna O. O., Sevrak V. I., SokolPrusky Y. G. On the possibility of aging of rapidly hardened Cu-Mo alloys. *Physics of metals and metallurgy*, 1990, 10, pp. 197-199, doi:10.1080/14786436608212698.
 11. Ebeling R., & Ashby M. F. Dispersion hardening of copper single crystals. *Philosophical Magazine*, 1966, 13(124), pp. 805-834. doi: 10.1080/14786436608212698.
 12. 王磊, 葛颂, 郭鹏伟, 康军伟, 周坚, 梁蒙, ... & 周延军. 时效工艺对 Cu-1.9 Be-0.25 Co 合金析出行为的影响. *机械工程材料*, 2021, 45(11), pp. 8-12, doi:10.11973/jxgcl202111002.

Відомості про авторів (About authors)

Рябоштан Валентин Анатолійович – аспірант кафедри “Матеріалознавство”, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»; м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0001-5826-5085; e-mail: obibobbivalkinobi@gmail.com

Riaboshtan Valetyn – Postgraduate student of the Department of Materials Science, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"; Kharkiv, Ukraine. Kharkiv, Ukraine; ORCID: 0000-0001-5826-5085; e-mail: obibobbivalkinobi@gmail.com

Зубков Анатолій Іванович – кандидат фізико-математичних наук, професор, кафедра “Матеріалознавство”, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»; м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0001-9013-8158; e-mail: anatoly.i.zubkov@gmail.com.

Zubkov Anatoly – D. in Physics and Mathematics, Professor, Department of Materials Science, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"; Kharkiv, Ukraine. Kharkiv, Ukraine; ORCID: 0000-0001-9013-8158; e-mail: anatoly.i.zubkov@gmail.com.

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Рябоштан В. А., Зубков А. І. Формування та розпад аномальних пересичених розчинів молібдену у конденсатах міді. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях.* – Харків: НТУ «ХПІ». 2023. № 3 (17). С. 63-67. doi:10.20998/2413-4295.2023.03.09.

Please cite this article as:

Riaboshtan V., Zubkov A. Formation and decomposition of anomalous supersaturated molybdenum solutions in copper-based condensates. *Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: New solutions in modern technology.* – Kharkiv: NTU "KhPI", 2023, no. 3(17), pp. 63–67, doi:10.20998/2413-4295.2023.03.09.

*Надійшла (received) 02.08.2023
Прийнята (accepted) 07.09.2023*