

## Влияние легирования конденсатов меди переходными металлами Co, Mo, Ta на структуру и зависимость Холла-Петча

М.А. Глушченко\*, Е.В. Луценко, О.В. Соболев, А.Е. Бармин, А.И. Зубков

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,  
ул. Кирпичева, 21, 61002 Харьков, Украина

(Получено 21.04.2016, опубликовано online 03.10.2016)

Исследована структура и прочностные свойства двухкомпонентных вакуумных конденсатов на основе меди: Cu-Co, Cu-Mo, Cu-Ta. Показано, что кобальт, молибден и тантал диспергируют зеренную структуру медной матрицы до субмикронной и нанометровой размерности, формируют пересыщенные твердые растворы в ГЦК кристаллической решетке меди и гетерофазные структуры. Снижение размера зерна конденсатов объясняется формированием адсорбционных слоев атомами легирующих элементов на поверхности растущих зерен матричного металла – меди. Для предела текучести построены зависимости Холла-Петча, которые имеют для конденсатов Cu-Mo и Cu-Ta больший наклон по сравнению с аналогичной функцией для однокомпонентной меди. Обнаруженный эффект объясняется влиянием монослойных зернограничных сегрегаций атомами молибдена и тантала.

**Ключевые слова:** Cu-Co, Cu-Mo, Cu-Ta, Предел текучести, Размер зерна, Зернограничные сегрегации, Зависимость Холла-Петча, Пересыщенный раствор, Вакуумные конденсаты.

DOI: [10.21272/jnep.8\(3\).03015](https://doi.org/10.21272/jnep.8(3).03015)

PACS numbers: 64.75.St, 68.35.Fx, 68.37.Lp,  
81.07.Bc, 81.15.Ef.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Способность веществ-модификаторов, легирующих элементов или примесей концентрироваться на границах раздела может существенно, а в ряде случаев определяющим образом, влиять на процессы кристаллизации из различных сред, диспергировать зеренную структуру матричных металлов, изменять физико-механические свойства получаемых металлов. Отмеченное относится и к размерным зависимостям прочностных свойств, в частности эмпирическому соотношению Холла-Петча, которому посвящено большое количество теоретических, экспериментальных, обзорных статей и монографий, например [1-11], содержащих обширную библиографию, посвященную различным аспектам этой проблемы. Как следует из указанных публикаций, характер этой зависимости обусловлен рядом факторов: размером зерна [1-4], технологией получения металла [9], химической чистотой и состоянием границ зерен [2, 5] и т.д. Вместе с тем, влиянию зернограничных сегрегаций, их строению, физико-химическим свойствам сегрегирующего вещества посвящены единичные работы [12, 13]. В этой связи целью данной работы явилось изучение влияния зернограничных сегрегаций атомами кобальта, молибдена и тантала на структурное состояние формируемых конденсатов на основе меди и на зависимости Холла-Петча для этих объектов.

### 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследований являлись однокомпонентные конденсаты Cu и двухкомпонентные Cu-Co, Cu-Mo и Cu-Ta в виде фольг толщиной до 50 мкм, которые получали путем испарения компонентов из

различных источников и последующей конденсацией смесей их паров на неориентирующих подложках в вакууме  $\sim 10^{-3}$  Па. Концентрацию легирующих элементов (С) варьировали в диапазоне от 0,1 до 2 ат. % и контролировали рентгеноспектральным методом. Отметим, что молибден и тантал не имеют растворимости в меди ни в жидком, ни в твердом состояниях, кобальт ограниченно растворим в твердом и неограниченно - в расплаве меди. Во всех бинарных системах отсутствуют химические соединения. Структуру изучали рентгеновской дифрактометрией на установке ДРОН-4 и просвечивающей электронной микроскопией на ПЭМ-100 и ЖЕМ-2100. Прочностные свойства определяли в режиме активного растяжения.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости среднего размера зерна медной матрицы ( $L$ ) указанных объектов, полученных в одинаковых технологических условиях. Видно, что функции  $L - f(C)$  имеют два участка. При концентрациях кобальта, молибдена и тантала до  $\sim 1,5, 0,55$  и  $0,4$  ат. % соответственно, происходит резкое снижение величины зерна с последующим выходом на пологий участок. Минимальный размер зерна, достигаемый в конденсатах Cu-Co составляет примерно 400 нм, Cu-Mo  $\sim 100$  нм, Cu-Ta  $\sim 50$  нм. Эти результаты указывают на различия процессов формирования зеренной структуры конденсатов Cu-Co и Cu-Mo, Cu-Ta.

Анализ данных рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии свидетельствует, что на ниспадающих ветвях зависимостей  $L - f(C)$  структура конденсатов является однофазной (рис. 3). На электронограммах и дифрактограммах присутствуют только дифракционные ре-

\* [maglushchenko@gmail.com](mailto:maglushchenko@gmail.com)

флексы, принадлежащие ГЦК кристаллической решетке меди, а на светлопольных и темнопольных изображениях отсутствуют признаки, указывающие на наличие в структуре этих объектов второй фазы.

Следует отметить, что в этом диапазоне концентраций не обнаружена заметная растворимость кобальта, молибдена и тантала в матричном металле меди (рис. 2). Эти результаты и данные работ [14, 15] позволяют сделать заключение, что атомы кобальта, молибдена и тантала сосредоточены в границах зерен меди в виде сегрегаций.

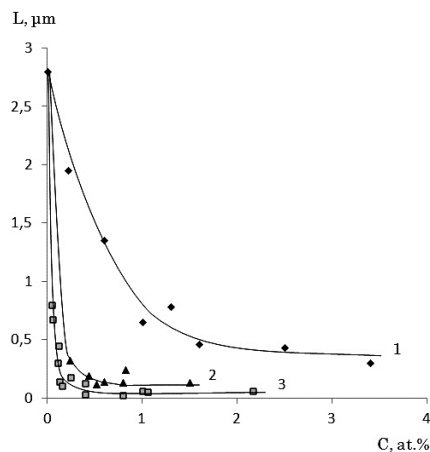


Рис. 1 – Зависимости размера зерна медной матрицы (L) от концентрации легирующих элементов (C): 1 – Cu-Co, 2 – Cu-Mo, 3 – Cu-Ta

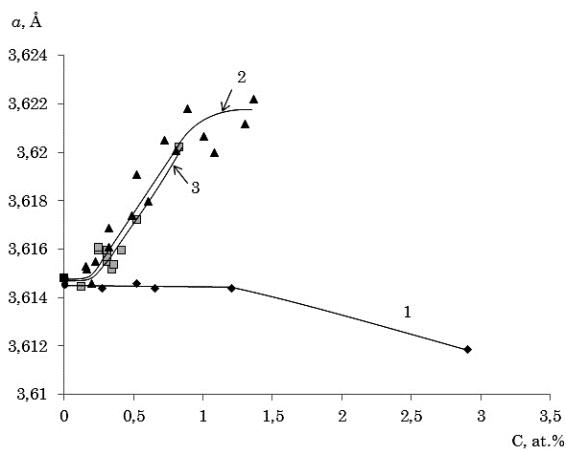


Рис. 2 – Зависимости периода решетки меди (a) от концентрации легирующих элементов (C): 1 – Cu-Co, 2 – Cu-Mo, 3 – Cu-Ta

Структура конденсатов с концентрацией легирующих элементов, соответствующих пологим участкам зависимостей  $L - f(C)$ , является двухфазной (рис. 4). Сначала на границах зерен, а затем по мере увеличения концентрации легирующих элементов и в объеме зерен меди появляются частицы кобальта, молибдена и тантала. При этом наблюдается также увеличение периода кристаллической решетки меди, что указывает на образование пересыщенных растворов кобальта, молибдена и тантала в меди (рис. 3).

Измельчение зеренной структуры медной матрицы, формирование пересыщенных растворов и высокодисперсных частиц второй фазы в объеме матричного металла приводит к существенному увеличению прочностных свойств легированных конденсатов. Максимальные прочностные свойства демонстрируют конденсаты Cu-Ta, минимальные – Cu-Co.

На рис. 5 представлены зависимости Холла-Петча для предела текучести ( $\sigma_y$ ) однокомпонентной меди и конденсатов Cu-Co, Cu-Mo и Cu-Ta, получаемых в одинаковых технологических условиях:

$$\sigma_y = \sigma_0 + kL^{-1/2},$$

где  $\sigma_y$  – предел текучести,  $\sigma_0$  – сопротивление движению дислокаций в монокристалле,  $k$  – коэффициент Холла-Петча,  $L$  – размер зерна.

Важно отметить, что эти зависимости построены для образцов с концентрациями легирующих элементов, соответствующих ниспадающим участкам функций  $L - F(C)$  (рис. 1). Таким образом, размер зерна изменяли варьированием содержания легирующих элементов, которые необходимы и достаточны для полного блокирования роста зерна матричного металла при кристаллизации паровых смесей. При этом сохраняется характер зернограницных сегрегаций и внутрезеренная структура матричного металла – меди. Оценка указанного количества атомов легирующих элементов, сосредоточенных в границах зерен медной матрицы, свидетельствует, что для тантала и молибдена это составляет  $\sim 0,5 - 1$  монослой (n), для кобальта эта величина на порядок больше (рис. 6) [14, 15]. Этот результат свидетельствует о более сильном взаимодействии атомов тантала и молибдена с границами зерен меди, чем атомов кобальта.

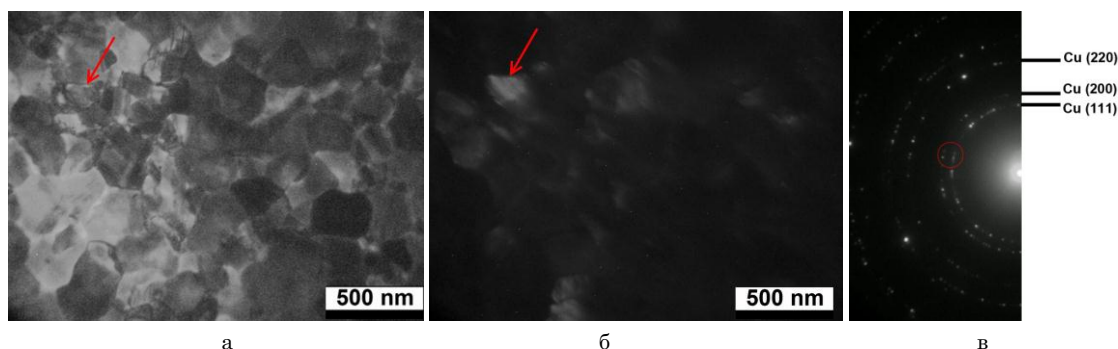


Рис. 3 – Электронно-микроскопические изображения структуры конденсатов Cu-0,25 ат. % Та: а) светлопольное изображение, б) темнопольное изображение, в) электронограмма

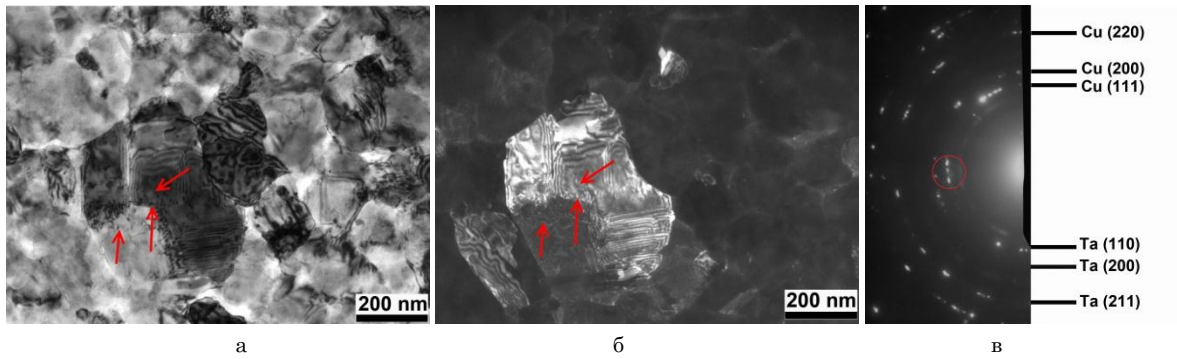


Рис. 4 – Электронно-микроскопические изображения структуры конденсатов Cu-1,3 % ат. % Ta: а) светлопольное изображение, б) темнопольное изображение, в) электронограмма (стрелки указывают на частицы тантала)

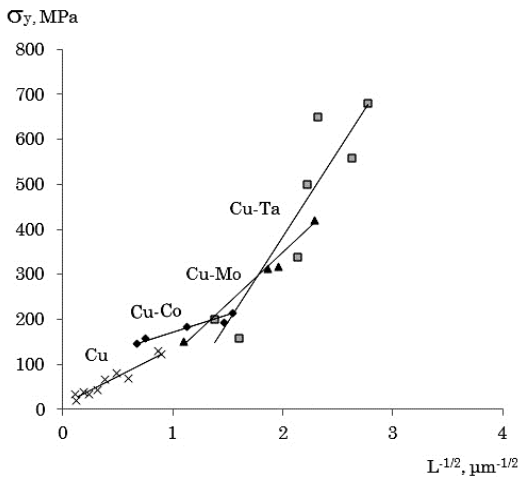


Рис. 5 – Зависимости Холла-Петча для конденсатов Cu, Cu-Co, Cu-Mo, Cu-Ta

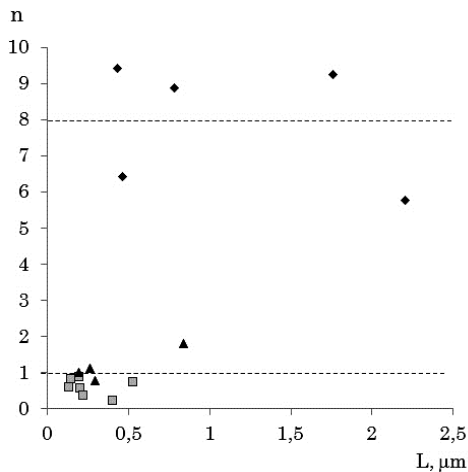


Рис. 6 – Адсорбционная емкость границ зерен медной матрицы для  $\blacklozenge$  – Co,  $\blacktriangle$  – Mo  $\square$  – Ta (в монослоях сегрегирующего элемента)

Для конденсатов меди величина коэффициента  $k$  составляет  $0,117 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ , а  $\sigma_0$  – 20 МПа, что хорошо совпадает с литературными данными [2]. Легирование конденсатов меди повышает значения этого

параметра для Cu-Mo и Cu-Ta до значений 0,21 и  $0,37 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$  соответственно, а для Cu-Co эта величина составляет  $0,09 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ .

Таким образом, в данной работе установлен факт повышения коэффициента Холла-Петча для меди такими элементами, как молибден и тантал.

Полученные результаты являются экспериментальным подтверждением теоретических представлений [6], предсказывающих увеличение когезионной прочности границ зерен матричного металла с увеличением температуры плавления сегрегирующего вещества и разницы их атомных размеров с матричным металлом.

#### 4. ВЫВОДЫ

1. Установлено, что легирование конденсатов меди кобальтом, молибденом и танталом снижает величину зерна медной матрицы до субмикронной и нанометровой размерности. Эффективность диспергирования зеренной структуры конденсатов меди увеличивается по мере роста температуры плавления легирующего элемента.

2. Обнаружено, что кобальт, молибден и тантал при конденсации двухкомпонентного пара образует пересыщенные растворы в ГЦК кристаллической решетке меди.

3. Показано, что в зависимости от концентрации легирующих элементов конденсаты бинарных систем Cu-Co, Cu-Mo, Cu-Ta могут иметь различное структурное состояние: однофазное, двухфазное, пересыщенный раствор на основе меди и т.д.

4. Наклон зависимости Холла-Петча для конденсатов Cu-Mo и Cu-Ta повышается, а для Cu-Co остается неизменным по сравнению с аналогичной функцией для однокомпонентной меди.

5. Повышение коэффициента Холла-Петча для систем Cu-Ta и Cu-Mo объясняется монослойным характером сегрегаций атомов тантала и молибдена на границах зерен медной матрицы и, соответственно образованием сильных связей между атомами меди и тантала или молибдена.

## The Influence of Copper Condensates Alloying with Co, Mo, Ta Transition Metals on the Structure and the Hall-Petch Dependence

M.A. Glushchenko, E.V. Lutsenko, O.V. Sobol', A.E. Barmin, A.I. Zubkov

National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", 21, Kyrpychova st., 61002 Kharkov, Ukraine

The structure and mechanical properties of two-component copper based Cu-Co, Cu-Mo, Cu-Ta is investigated. It is shown that cobalt, molybdenum and tantalum disperse the grain structure of the copper matrix to submicron and nanometer dimension, form a supersaturated solid solution in the copper fcc lattice and heterophase structure. Reducing of the grain size of condensates is explained by the formation of adsorption layers of atoms of alloying elements on the surface of the copper matrix metal growing grains. The Hall-Petch dependences for the the yield strength are built. The dependences for Cu-Mo and Cu-Ta condensates have greater slope than a similar function for the single component copper. The observed effect is explained by the influence of monolayer grain boundary segregation of molybdenum and tantalum atoms and multilayer segregation of Co atoms.

**Keywords:** Cu-Co, Cu-Mo, Cu-Ta, Yield strength, Grain size, Grain boundary segregation, Hall-Petch dependence, Supersaturated solution, Vacuum condensates.

## Вплив легування конденсатів міді перехідними металами Co, Mo, Ta на структуру і залежність Холла-Петча

М.О. Глущенко, Є.В. Луценко, О.В. Соболю, О.Є. Бармін, А.І. Зубков

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», вул. Кирпичова, 21, 61002 Харків, Україна

Досліджено структуру та міцнісні властивості двокомпонентних вакуумних конденсатів на основі міді: Cu-Co, Cu-Mo, Cu-Ta. Показано, що кобальт, молібден та тантал диспергують структуру зерен мідної матриці до субмікро- і нанометрової розмірності, формують пересичені тверді розчини в ГЦК кристалічній решітці міді і гетерофазні структури. Зниження розміру зерна конденсатів пояснюється формуванням адсорбційних шарів атомами легуючих елементів на поверхні зростаючих зерен матричного металу – міді. Для межі текучості побудовані залежності Холла-Петча, які мають для конденсатів Cu-Mo і Cu-Ta більший нахил в порівнянні з аналогічною функцією для однокомпонентної міді. Виявлений ефект пояснюється впливом моношарових зернограничних сегрегації атомами молібдену і танталу, багатшарових для атомів Co.

**Ключові слова:** Cu-Co, Cu-Mo, Cu-Ta, Межа текучості, Розмір зерна, Зернограничні сегрегації, Залежність Холла-Петча, Пересичений розчин, Вакуумні конденсати.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. С.А. Фирстов, Т.Г. Роголь, О.А. Шут, *Фізико-хімічна механіка матеріалів*, No 6, 5 (2009) (S.A. Fyrstov, T.H. Rahul', O.A. Shut, *Fizyko-khimichna mekhanika materialiv*, No 6, 5 (2009)).
2. Э.В. Козлов, Н.А. Конева, А.Н. Жданов, Н.А. Попова, *Физическая мезомеханика* 7 No 4, 93 (2004) (E.V. Kozlov, N.A. Koneva, A.N. Zhdanov, N.A. Popova, *Fizicheskaya mezomekhanika* 7 No 4, 93 (2004)).
3. Э.В. Козлов, А.Н. Жданов, Н.А. Конева, *Физическая мезомеханика* 9 No 3, 81 (2006) (E.V. Kozlov, A.N. Zhdanov, N.A. Koneva, *Fizicheskaya mezomekhanika* 9 No 3, 81 (2006)).
4. О.А. Шут, *Доповіди НАН України* 9, 70 (2014) (O.A. Shut, *Dopovidi NAN Ukrainy* 9, 70 (2014)).
5. Р.А. Андриевский, А.М. Глезер, *УФН* 179 No 4, 337 (2009) (R.A. Andriyevskiy, A.M. Glezer, *Phys.-Usp.* 52, 315 (2009)).
6. С.А. Фирстов, Ю.Ф. Луговской, *Электронная микроскопия и прочность материалов. Сер.: Физическое материаловедение, структура и свойства материалов*, No 15, 83 (2008) (S.A. Firstov, Yu.F. Lugovskoy, *Elektronnaya mikroskopiya i prochnost' materialov. Ser.: Fizicheskoye materialovedeniye, struktura i svoystva materialov*, No 15, 83 (2008)).
7. В.Е. Панин, Т.Ф. Елсукова, Ю.В. Гриняев, *Физическая мезомеханика* 6 No 3, 63 (2003) (V.Ye. Panin, T.F. Yelsukova, Yu.V. Grinyayev, *Fizicheskaya mezomekhanika* 6 No 3, 63 (2003)).
8. О.Ю. Кузина, Т.Ф. Елсукова, В.Е. Панин, *Физическая мезомеханика* 8 No 4, 13 (2005) (O.Yu. Kuzina, T.F. Yelsukova, V.Ye. Panin, *Fizicheskaya mezomekhanika* 8 No 4, 13 (2005)).
9. А.И. Гусев, *Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства* (Екатеринбург: УрО РАН: 1998) (A.I. Gusev, *Nanokristallicheskiye materialy: metody polucheniya i svoystva* (Yekaterinburg: UrO RAN:1998) [in Russian]).
10. Р.З. Валиев, И.В. Александров, *Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией* (Москва: Логос: 2000) (R.Z. Valiyev, I.V. Aleksandrov, *Nanostrukturnyye materialy, poluchennyye intensivnoy plasticheskoy deformatsiyey* (Moskva: Logos: 2000)) [in Russian].
11. Ying Wang, Jianqiu Zhou, T.D. Shen, David Hui, Shu Zhang, *Comp. Mater. Sci.* 58, 175 (2012).
12. T.D. Shen, R.B. Schwarz, S. Feng, J.G. Swadener, J.Y. Huang, M. Tang, *Acta Mater.* 55, 5007 (2007).
13. T.D. Shen, S.W. Xin, B.R. Sun, *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* 627, 139 (2015).
14. A.Ye. Barmin, O.V. Sobol', A.I. Zubkov, L.A. Mal'tseva, *Phys. Metal. Metall.* 116 No 7, 706 (2015).
15. E.V. Lutsenko, O.V. Sobol', A.I. Zubkov, *J. Nano- Electron. Phys.* 7 No 3, 03042 (2015).
16. M.P. Sean, *Acta Metall. Mater.* 28 No 7, 955 (1980).