

УДК 539.216.2:669.35

ОКСИД АЛЮМІНІЮ У ВАКУУМНИХ КОНДЕНСАТАХ НА ОСНОВІ МІДІ

Канд. техн. наук Е. В. Зозуля, канд. фіз.-мат. наук І. М. Колупаєв

ALUMINUM OXIDE IN VACUUM CONDENSATES BASED ON COPPER

PhD (Tech.) E. Zozulya, PhD (Phys.-Math.) I. Kolupaev

DOI: <https://doi.org/10.18664/1994-7852.206.2023.296687>



Анотація. Досліджено морфологію частинок оксиду алюмінію у вакуумних дисперсно зміцнених композитах $Cu-Al_2O_3$, виготовлених методом електронно-променевого випаровування й одночасного осадження (конденсації) пари компонентів у вакуумі (ЕВ–PVD) залежно від технологічних факторів (температури підкладки та об'ємного вмісту оксиду). Встановлено вплив дисперсності частинок на зміну питомого електроопору композитів $Cu-Al_2O_3$ при об'ємному вмісті оксиду від 0 до 2 %.

Ключові слова: дисперсно зміцнений композит, морфологія частинок оксиду алюмінію, мідна матриця, питомий електроопір.

Abstract. Strengthening of copper and copper alloys with aluminum oxide particles is an important technological technique. Composite materials based on copper strengthened with aluminum oxide particles have a significant operating temperature range and better mechanical properties at elevated temperatures than age-hardening alloys. However, at moderate operating temperatures, the use of age-hardening alloys remains more economically justified. The main direction in the development of composites strengthened with oxide particles is the dispersion of the strengthening phase to sizes of several or one nanometer, which will bring their mechanical properties to the level of age-hardening alloys. However, dispersion leads to a significant increase not only in strength, but also in electrical resistance. The adverse effect on the electrical conductivity of dispersed particles will decrease with a decrease in the volume fraction of oxide, bringing the electrical conductivity closer to the level of copper.

Based on an analysis of the materials of scientific research devoted to the production of dispersion-strengthened Cu–Al₂O₃ composites, it was concluded that the most significant progress in the dispersion of oxide particles with uniform distribution in the copper matrix of the composite was achieved using the method of electron beam evaporation and simultaneous deposition (condensation) of vapors of components in vacuum (EB–PVD).

Structural studies of the morphology of aluminum oxide particles in dispersion-strengthened copper composites were carried out using methods such as: X-ray fluorescence analysis, transmission electron microscopy, and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The average size of aluminum oxide particles in the studied dispersion-strengthened composites was in the range from 1.8 to 3 nm.

In the work, the dependence of the specific electrical resistance of composites (ρ) on the oxide content was investigated. It was found that a decrease in the size of oxide particles leads to an increase in the electrical resistance of the dispersion-strengthened composite.

The studies of the method of electron beam evaporation and subsequent condensation in vacuum, presented in the work, confirm the possibility of further dispersion of aluminum oxide particles with simultaneous narrowing of the distribution histogram. This opens up prospects for further improvement of vacuum dispersion-strengthened copper-based composites.

Keywords: dispersion-strengthened composite, morphology of aluminum oxide particles, copper matrix, specific electrical resistance.

Вступ. Зміцнення міді та сплавів на її основі частинками оксиду алюмінію є важливим технологічним прийомом. Композитні матеріали на основі міді, зміцнені частинками оксиду алюмінію, відрізняються значним температурним діапазоном експлуатації та кращими механічними властивостями при підвищених температурах порівняно зі старіючими сплавами. Проте при помірних температурах експлуатації застосування старіючих сплавів залишається все ще більш економічно обґрунтованим. Головним напрямом у розвитку дисперсно

зміцнених композитів, зміцнених частинками оксидів, є диспергування зміцнюючої фази до розмірів декількох або навіть одного нанометра, що наблизить їхні механічні властивості до рівня старіючих сплавів. Однак диспергування призводить до суттєвого зростання не тільки міцності, але й електроопору. Несприятливий вплив на електропровідність дисперсних частинок зменшиться при зниженні об'ємного вмісту оксиду, наближаючи електропровідність до рівня міді.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Різноманіття сфер застосування

композитів і сплавів на основі міді в промисловості обумовлює ряд специфічних вимог щодо їхніх властивостей. Окрім основних властивостей (висока електропровідність і висока міцність), до них можуть бути висунені вимоги щодо високої температури рекристалізації, значного опору зносу, пластичності, низького контактного опору, опору знакозмінним навантаженням, доброї здатності до паяння тощо. На всі ці характеристики передусім впливатиме морфологія частинок Al_2O_3 і їхній об'ємний вміст у композиті. Найуживанішою морфологічною характеристикою частинок Al_2O_3 є їхній середній розмір. Найменший середній розмір частинок Al_2O_3 у композитах на основі міді складає від 3 до 5 нм [1-3] і був замірний у композитах, отриманих методами випаровування й одночасного осадження пари компонентів у вакуумі. Для інших, невакуумних, методів одержання дисперсно зміцнених композитів мінімальний розмір частинок знаходиться в межах 10–30 нм [4, 5].

Найменшою частинкою оксиду в дисперсно зміцнених композитах на основі міді теоретично можна вважати молекулу оксиду Al_2O_3 . При використанні методу випаровування й одночасного осадження пари компонентів у вакуумі для створення композита на поверхню росту композита з парою потрапляють молекули Al_2O_3 , які потім захоплюються зростаючою поверхнею конденсату – «замуровуються» [2, 6]. Експериментально молекулярний ступінь дисперсності включень оксиду в мідній матриці не був виявлений, що, імовірно, може бути обумовлено значними методичними обмеженнями при спробах ідентифікації включень оксиду з таким малим розміром.

Серед інших морфологічних особливостей частинок Al_2O_3 у вакуумних композитах передусім відзначимо виявлений рівномірний характер їхнього розподілу в мідній матриці, що збігається з літературними даними [2]. Так само

виявлено, що частинки оксиду мають форму, близьку до рівноосної. При температурі підкладки (T_n) нижче 200 °С частинки оксиду в мідній матриці аморфні. З іншого боку, нами раніше [7, 8] досліджувалася структура вакуумних композитів $Cu-Al_2O_3$, але точна температура підкладки, вище за яку частинки оксиду зростають кристалічними, ще не встановлена.

Визначення мети та завдання дослідження. Метою роботи було дослідження впливу частинок оксиду Al_2O_3 на питомий електроопір вакуумних дисперсно зміцнених композитів на основі міді, а також вплив технологічних параметрів методу електронно-променевого випаровування і наступної конденсації у вакуумі на морфологію частинок оксиду в композитах.

Основна частина дослідження. Досліджено фольги композитів на основі міді товщиною від 40 до 50 мкм, що містять менше 2 об. % Al_2O_3 , виготовлені методом електронно-променевого осадження у вакуумі, що містять як другу фазу частинки $Cu-Al_2O_3$. Крім того, досліджували мідь, одержану в аналогічних умовах.

Вимірювання вмісту оксиду проводилося за допомогою рентгенофлуоресцентного аналізу, що традиційно здійснюється за калібрувальними графіками металу, а кількість оксиду отримують розрахунковим шляхом. На рис. 1, а наведений спектр сканування композита, на якому спостерігається розподіл ліній K_α та K_β . На рис. 1, б, як приклад, наведено в збільшеному вигляді порівнювані спектри плівок композита і міді в діапазоні 1,35–1,65 Å. При порівнянні спектрів, знятих в однаковій геометрії на вакуумному спектрометрі, значних відмінностей виявлено не було. Труднощі вимірювання вмісту легких елементів є загальновідомими, зокрема алюмінію пов'язані з украй низьким рівнем аналітичного сигналу (рис. 1, в).

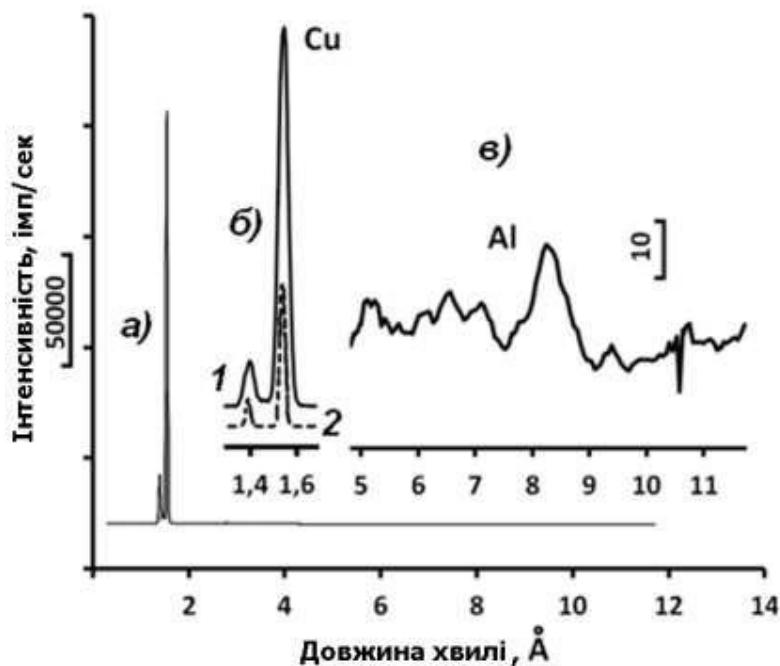


Рис. 1. Рентгенівський спектр сканування композита: а – загальний вигляд; б – збільшений фрагмент спектра плівки в області лінії міді: 1 – композита 0,3 % ваг. Al; 2 – міді; в – частина спектра композита у довгохвильовій області

Прецизійні рентгенодифрактометричні дослідження напруженого стану композитів виконували $\sin^2\psi$ -методом (похибка визначення періоду решітки не гірше $\pm 10^{-5}$ нм). При цьому враховували всі фактори, які призводять до зсуву дифракційних ліній і, отже, виділяли ефекти, пов'язані з розчинністю елементів у кристалічній

решітці міді. Одержані $\sin^2\psi$ -методом дані за періодом решітки виявилися порівнянні з літературними даними для міді. Результати за періодом решітки наведені в таблиці. Незначне зниження параметра решітки в плівках порівняно з металургійною міддю спостерігалось й іншими дослідниками і пояснювалось впливом вакансій.

Таблиця

Результати дослідження періоду решітки вакуумних композитів Cu–Al₂O₃

Матеріал	Період решітки, Å/(лінія)
Мідна плівка	3,6154/ (311)
	3,6130/ (222)
Композит Cu–1,4 % об. Al ₂ O ₃	3,6085/ (311)
	3,6130/ (222)
Довідкове значення	3,6148

Встановлено, що композит має двофазну структуру, яка складається з мідної матриці і рівномірно розподілених у ній нанодисперсних частинок Al₂O₃. Вплив

вмісту оксиду в композиті, отриманому при температурі підкладки нижче 200 °С, на середній розмір частинок (d_v) показано на рис. 2.

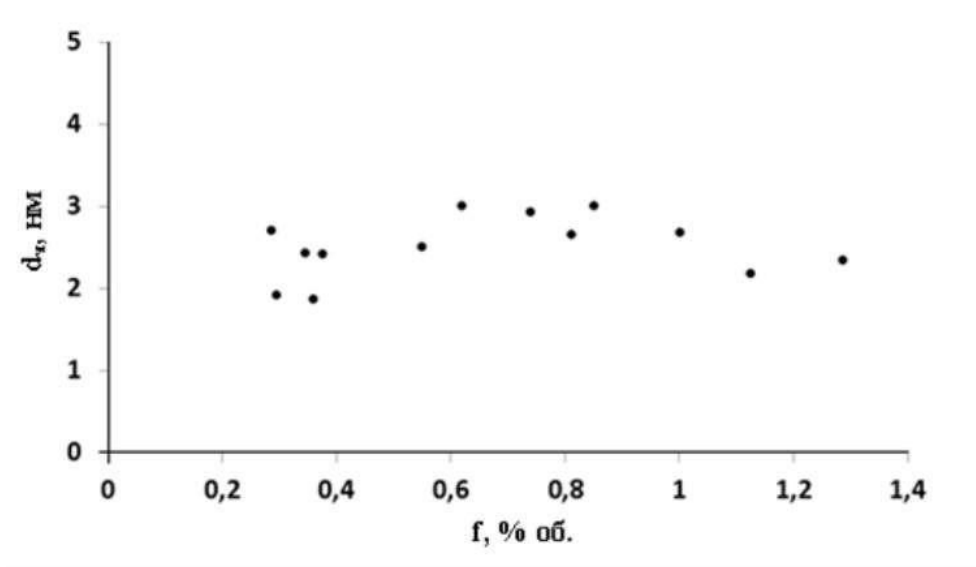


Рис. 2. Вплив вмісту зміцнюючої фази (f) на середній розмір частинок для композита $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ ($T_n < 200$ °С)

Як бачимо, вміст Al_2O_3 (f) істотно не впливає на d_n , що співпадає з літературними даними. Відповідно зі зростанням f збільшується об'ємна щільність частинок і зменшується відстань між ними.

При цьому питомий електроопір композита $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$, вимірний за температури 20 °С, істотно зростає зі збільшенням вмісту оксиду (рис. 3). Зіставлення гістограм розподілу розмірів частинок Al_2O_3 не показало значних розбіжностей; це підтверджує, що підвищення питомого електроопору обумовлене в першу чергу зростанням об'ємної щільності частинок.

Відомо, що в міді елементи структури за збільшення величини внеску в електроопір розташовують у такому порядку: границі зерен; дислокації; точкові дефекти. Екстраполяція значень питомого електроопору (ρ) композитів (пунктирна лінія на рис. 3) на нульовий вміст оксиду дає величину $\sim 1,66 \times 10^{-8}$ Ом·м, що задовільно узгоджується з експериментальними оцінками, отриманими для міді. Ця величина може

слугувати оцінкою сумарного внеску вакансій, дислокацій і границь зерен матриці в електроопір композита. З урахуванням результатів за рентгеноструктурним аналізом для композита це може свідчити про те, що основний внесок обумовлений саме частинками Al_2O_3 .

Для композитів $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$, отриманих за температури підкладки вище 350 °С, концентраційна залежність питомого опору, зображена на рис. 4, інша і має немонотонний характер. Такий, якісно протилежний до даних на рис. 3, вигляд залежності питомого електроопору від вмісту частинок Al_2O_3 можна пояснити виходячи з позицій зміни морфології частинок Al_2O_3 при зменшенні щільності молекул оксиду Al_2O_3 на поверхні росту.

Композити $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$, отримані за температури підкладки вище 350 °С, мають мультимодальну гістограму розподілу частинок [8], на відміну від композитів, отриманих за температури підкладки нижче 200 °С. Проаналізуємо отримані дані, спираючись на загальновідомі дані щодо механізмів росту.

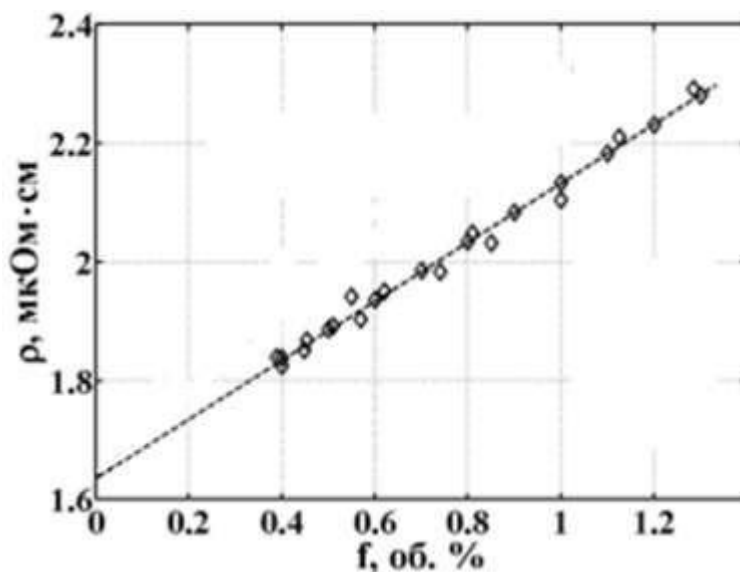


Рис. 3. Питомий електроопір дисперсно зміцнених композитів Cu–Al₂O₃ залежно від вмісту оксиду ($T_n < 200$ °C): пунктирна лінія – лінійна регресія експериментальних даних

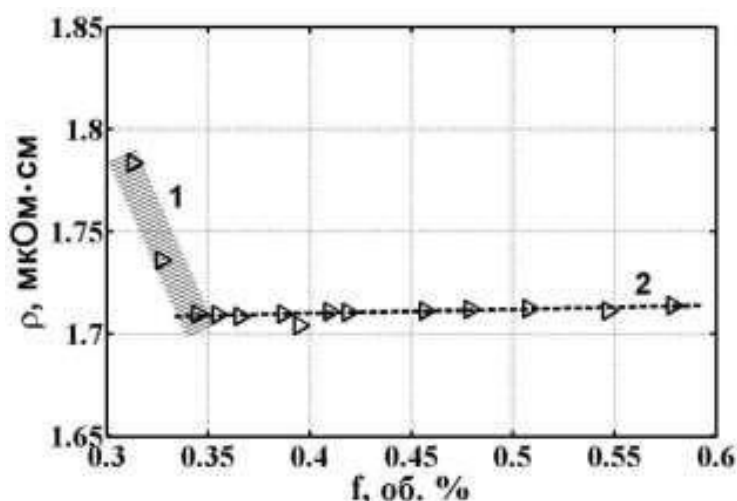


Рис. 4. Питомий електроопір дисперсно зміцнених композитів Cu–Al₂O₃ залежно від вмісту оксиду ($T_n > 350$ °C): 1, 2 – лінійна регресія експериментальних даних

З підвищенням температури T_n зростає швидкість пересування молекул Al₂O₃ по поверхні росту, а також і площа, з якої вони можуть поступати до зростаючого острівця. Це призводить до розширення гістограми розподілу частинок в область більших розмірів частинок. Розмір частинок збільшується, і при

однаковому вмісті оксиду Al₂O₃ для композитів, отриманих за більшої температури підкладки, питомий опір буде нижче [7]. Водночас при зростанні частинок відбувається і їхнє «замуровування» атомами міді, що також поступають на поверхню росту. Отже, частинки віддаляються від поверхні росту

«заглиблюючись» у мідь. Імовірність «заглиблення» острівців Al_2O_3 з меншим розміром зростає при зменшенні щільності молекул оксиду Al_2O_3 на поверхні росту. Частинки оксиду не встигають стати більшими (кінетичний фактор), як їх «замуровують» атоми міді. При цьому найбільш імовірний діаметр (максимум на гістограмі) частинок Al_2O_3 зміщується в бік менших розмірів. Як наслідок, питомий електроопір композитів зростає (лінія 1 на рис. 4) і виявляється порівняним зі значеннями питомого електроопору композита, отриманого за більш низької температури підкладки.

Підвищення вмісту Al_2O_3 призводить до збільшення щільності молекул оксиду Al_2O_3 на поверхні росту і відповідно швидкості зростання частинок Al_2O_3 . Зростає частка великих частинок, і питомий електроопір знижується. За подальшого підвищення вмісту Al_2O_3 падіння значень ρ змінюється їхнім слабким зростанням (лінія 2 на рис. 4). Останнє обумовлене підвищенням концентрації переважно порівняно великих частинок Al_2O_3 . За якістю це узгоджується з раніше отриманими даними [7] щодо зниження швидкості зростання питомого опору з підвищенням T_n .

Висновки. Електроопір вакуумних дисперсно зміцнених композитів адитивно пов'язано зі вмістом частинок оксиду певної дисперсності. Оцінки параметрів гістограм розподілу частинок за розмірами для певної T_n показують їхню стійкість за зміни вмісту оксиду в дослідженому інтервалі концентрацій, відсутності обмежень на зростання частинок. Це призводить до спостережуваної лінійної залежності питомого опору від вмісту Al_2O_3 .

Відповідно зі зростанням вмісту оксиду зростає об'ємна щільність частинок і зменшується відстань між ними. З підвищенням температури підкладки зростає дисперсія розподілу частинок, гістограма стає ширшою також за рахунок утворення більш дисперсних частинок оксиду.

Дослідження методу електронно-променевого випаровування і наступної конденсації у вакуумі, виконані в роботі, показали можливість подальшого диспергування частинок Al_2O_3 за одночасного звуження гістограми розподілу, що підтверджує перспективи подальшого вдосконалення вакуумних дисперсно зміцнених мідних композитів.

Список використаних джерел

1. Majumder K. S. Synthesis and structural characterization of copper-alumina composites prepared by high rate physical vapor deposition. *Thin Solid Films*. May 1977. Vol. 42, Is. 3. P. 327–341.
2. Ильинский А. И. Структура и прочность слоистых и дисперсноупрочненных пленок. Москва: Металлургия, 1986. 144 с.
3. Структура конденсированных дисперсноупрочненных композиций на основе никеля и меди / П. А. Панчева, А. И. Ильинский, И. А. Савченко и др. *Металлофизика*. 1980. Т. 2, № 2. С. 112–120.
4. Jena P. K., Brocchi E. A., Motta M. S. In-situ formation of Cu– Al_2O_3 nano-scale composites by chemical routes and studies on their microstructures. *Materials Science and Engineering*. 2001. A313. P. 180–186.
5. Rezayat, Mohammad et al. Characterization and optimization of Cu- Al_2O_3 nanocomposites synthesized via high energy planetary milling: a morphological and structural study. *Journal of Composites Science*. 7.7 (2023): 300.

6. Структура и прочность легированных тугоплавким оксидом микрокристаллических вакуумных конденсатов меди / В. М. Шулаев, В. С. Коган, А. И. Ильинский и др. *Вісник СумДУ*. Суми: СумДУ, 2002. № 13(46). С. 125–132.

7. Zozulya E. V., P'inskiy A. I. and Kolupaev I. N. Structure and electrical resistance of dispersion-strengthened vacuum-deposited Cu–Al₂O₃ nanocomposites. *The Physics of Metals and Metallography*. 111 (2011): 155-157.

8. Влияние состава и условий осаждения на структуру и свойства вакуумных композитов на основе меди, упрочненных оксидом алюминия / Е. В. Зозуля и др. *Вісник Національного технічного університету «ХПИ»*. Серія: *Механіко-технологічні системи та комплекси*. 4 (2016): 10-15.

Зозуля Едуард Володимирович, кандидат технічних наук, доцент кафедри матеріалознавства, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут». ORCID iD: 0000-0003-4598-8182.
Тел.: +38 (057) 707-64-35. E-mail: zozulya.ev@gmail.com.

Колупаєв Ігор Миколайович, кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут». ORCID iD: 0000-0002-2125-7118.
E-mail: igor.kolupaev@gmail.com.

Zozulya Eduard, PhD(Tech). Associate Professor, department of of materials science, NTU «KhPI».

ORCID iD: 0000-0003-4598-8182. Тел.: +38 (057) 707-64-35. E-mail: zozulya.ev@gmail.com.

Kolupaev Igor, PhD(Phys.-Math.). Associate Professor, department of of materials science, NTU «KhPI».

ORCID iD: 0000-0002-2125-7118. E-mail: igor.kolupaev@gmail.com.

Статтю прийнято 10.12.2023 р.