

电子束物理气相沉积 Cu-Mo 复合材料微结构与性能研究

李 晓¹, 宋广平², 楼白杨¹, 吴继文¹, 徐 斌¹

(1. 浙江工业大学, 浙江 杭州 310014)

(2. 哈尔滨工业大学, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要:采用电子束物理气相沉积(EB-PVD)制备了纳米钼颗粒弥散强化铜基复合材料(Mo 体积含量为 2.5%~10.8%), 对其材料微观结构、钼含量和硬度、电阻率关系进行了研究。结果表明: Cu-Mo 复合材料中铜基体由柱状晶铜组成, Mo 颗粒平均直径为 2.4~8.1 nm; 随着钼含量增加, 铜基体柱状晶宽度逐渐减小, Mo 颗粒平均直径逐渐增加, 硬度、电阻率逐渐增加; EB-PVD 制备的 Cu-Mo 复合材料主要强化机制为 Orowan 机制。

关键词: EB-PVD; 强化机制; 纳米弥散; 铜基复合材料

中图分类号: TG113

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)02-0456-05

纳米颗粒增强铜基复合材料是一类重要的复合材料, 由于具有良好的力学性能、电性能和高温稳定性, 在焊接电极、电触头和集流器等方面存在广泛的应用^[1-3]。此类材料中弥散相主要包括氧化物、碳化物和难熔金属(如钨、钼等)3种^[4-6]。由于钼具有低的电阻率和良好的润湿性, 本研究中选钼为增强体。目前纳米钼增强铜基复合材料的制备工艺主要为机械合金化工艺^[7]。它是利用高能球磨将几乎不互溶的铜、钼2种元素制成过饱和固溶体, 在后序工艺中利用钼的析出获得弥散强化的铜基复合材料。此工艺存在工序多, 工艺控制要求严格, 成本高的问题。电子束物理气相沉积工艺(EB-PVD)是一种以电子束为热源加热原材料, 通过蒸发, 沉积, 分离获得产品或半成品的先进技术。它具有许多优点^[8,9]: 沉积速率高, 金属和合金的最大沉积速率可达 30~50 $\mu\text{m}/\text{min}$; 可以通过控制工艺参数获得纳米级第二相颗粒增强的复合材料; 材料制备在一次蒸镀过程中完成, 相对于机械合金化工艺, 其工艺简单、成本低。总之, EB-PVD 工艺是一种适合制备纳米颗粒弥散增强金属基复合材料的新工艺。乌克兰的 B. A. Movchan^[10]等人采用电子束物理气相工艺制备了氧化锆弥散增强镍基复合材料。哈尔滨工业大学的 X. D. He^[11,12]等人采用 EB-PVD 工艺制备了氧化钼弥散强化高温合金复合材料, 并对材料的微观结构、性能进行了系统研究。然而关于 EB-PVD 制备纳米钼增强铜基复合材料尚未见到文献报道。因此,

本实验采用 EB-PVD 工艺制备了不同钼含量(体积含量为 2.5%~10.8%)的铜基复合材料, 对其微观结构、导电性能和机械性能进行研究。

1 实 验

沉积实验在 Gekont 公司的 L-5 型 EB-PVD 上完成, 具体实验布置如图 1 所示, 基板采用尺寸 430 mm \times 405 mm \times 0.5 mm 的不锈钢, 钼锭料尺寸为 $\Phi 98.5$ mm \times 50 mm, 铜锭料尺寸为 $\Phi 98.5$ mm \times 50 mm, 锭料与基板之间的距离为 420 mm, 沉积过程中基板温度保持在 650 ± 50 $^{\circ}\text{C}$, 真空度保持在 5×10^{-3} Pa, 沉积时间为 30 min, 沉积完成后在 650 $^{\circ}\text{C}$ 下保温 30 min。为了能顺利分离沉积的板材, 在正式沉积之前先沉积一层约 15 μm 厚的 CaF_2 。按图 1 所示, 沿宽度方向 67.5, 135, 202.5, 270 和 337.5 mm 处各取一样品, 分别命名为 s1, s2, s3, s4 和 s5。以荷兰 PNAlytical 公司 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪对样品进行物相分析, 实验中采用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA。以奥林巴斯金相显微镜 BX51 对材料的截面进行观察。在试样进行观察前, 对试样进行了如下处理: 以 400#、600#、800#、1000#、1200#、2000#砂纸打磨, 以金刚石研磨膏 W1 抛光 15~30 min, 在硝酸铁腐蚀液(硝酸铁:乙醇:水=19 g:100 mL:100 mL)中腐蚀 10 s。以荷兰 Philips-FEI 公司的 Tecnai G2 F30 S-Twin 对 Mo 颗粒形状大小进行表征。以显微硬度计

收稿日期: 2016-01-02

基金项目: 国家自然科学基金(51104131, 51201152); 黑龙江省基金(E201247); 浙江省开放基金(20110929)

作者简介: 李 晓, 男, 1981 年生, 博士, 浙江工业大学材料学院, 浙江 杭州 310014, 电话: 0571-88320479, E-mail: lixiaobruce@163.com

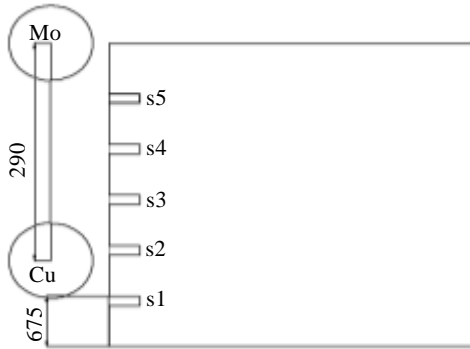


图 1 EB-PVD 沉积薄板及取样示意图

Fig.1 Preparation of sheet by EB-PVD and schematic diagram of sampling

HMV-1T 对样品进行硬度测试, 加载载荷为 25 g, 加载时间为 10 s, 每个试样测试 20 个点, 取其平均值。电阻率在 KT2511A 型直流低电阻测试仪上进行, 样品尺寸为 50 mm×5 mm, 每个样品测试 5 次, 取其平均值。

2 结果与讨论

表 1 给出了样品 s1, s2, s3, s4 和 s5 的成分及厚度分布。可以见到, 离靶材钼近样品 Mo 含量高, 靠近靶材铜的样品厚。理论上, 膜厚 t 可以表示为^[13]:

$$t = \frac{m \cos \phi \cos \theta}{\pi \mu r^2} \quad (1)$$

式中, ϕ 为面源法线与连接蒸发源和镀膜表面元的直线所构成的角度; θ 为镀膜表面法线与连接蒸发源和镀膜表面元的直线所构成的角度; μ 为密度; m 为蒸发源质量; r 为蒸发源与镀膜表面元间连线距离。离靶材近的样品, 对应的距离 r , 角度 θ 、 ϕ 小, 根据上式知, 沉积材料的厚度厚。所以, 靠近钼靶的材料样品钼含量高, 铜含量少。靠近铜靶的材料样品钼含量少, 铜含量高。另外, 实际沉积过程中, 铜蒸气压高, 蒸发速率大, 沉积材料的厚度主要由铜的沉积量决定。所以靠近铜靶材的样品, 材料厚度厚。

表 1 Cu-Mo 复合材料样品的 Mo 含量与厚度

Table 1 Mo volume and thickness of Cu-Mo composite samples

Sample	Mo content/vol%	Thickness/ μm
s1	2.5	177
s2	3.2	206
s3	4.2	210
s4	7.6	115
s5	10.8	63

图 2 给出了 Cu-Mo 复合材料样品的 XRD 图谱。从中可以见到, EB-PVD 制备的 Cu-Mo 材料除了 s5 样品出现 Mo (110) 衍射峰外, 其它样品未见到 Mo 衍射峰。以最小二乘法^[14]对材料中 Cu 基体的点阵常数进行了计算, 结果样品 s1, s2, s3, s4 和 s5 中 Cu 的点阵常数分别为 0.361 668, 0.361 493, 0.361 532, 0.361 549 和 0.361 539 nm。这说明样品中铜的晶格常数基本不变, 钼未固溶到铜基体中。这里, s1, s2, s3 和 s4 样品中未出现 Mo 衍射峰与材料中 Mo 颗粒小、含量少, 参与衍射的 X 射线量少有关。

图 3 给出了 Cu-Mo 复合材料样品的截面形貌图。可以看到, 材料由柱状晶组成。图 4 给出了 Cu-Mo 复合材料样品中 Mo 颗粒分布情况。可以见到, Mo 颗粒基本为圆形, 尺寸在 20 nm 以内。对柱状晶宽度、Mo 颗粒的大小进行分析统计, 结果列于表 2。可以知道, 柱状晶宽度随着 Mo 含量增加而减小, 由 2.5%Mo 的 37.4 μm 减小到 10.8%Mo 的 6.4 μm ; 而第二相 Mo 的颗粒大小由 2.5%Mo 样品的 2.4 nm 增加到 10.8%Mo 样品的 8.1 nm。电子束物理气相沉积板材时, 板材的生长机制一般遵守 Volmer-Weber 模型, 即生长过程包括形核、小岛生长、网状薄膜形成和连续薄膜形成过程。实际制备过程中, 大量的铜原子和少量的钼原子沉积到基板后, 部分原子吸附在基板上形成原子团, 当原子团长大到一定尺寸时形成稳定的晶核。由于铜钼互不固溶且具有良好的润湿性, 钼晶核成为铜的优先形核点, 铜晶粒形核率增加。而后, 由于蒸发过程中原子按一定的方向沉积到基板上且吸附原子运动有限, 铜晶核形成柱状晶^[15]。所以, 钼含量增加时材料的柱状晶宽度减小。另外, 当钼含量增加时, 钼晶核可以吸附更多的钼原子而长大。所以当钼含量增加时, 钼颗粒尺寸增加。

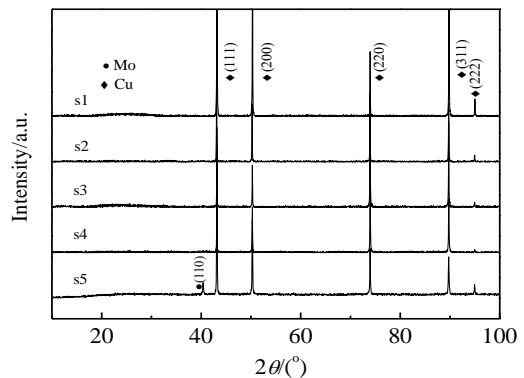


图 2 Cu-Mo 复合材料样品的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of Cu-Mo composite samples

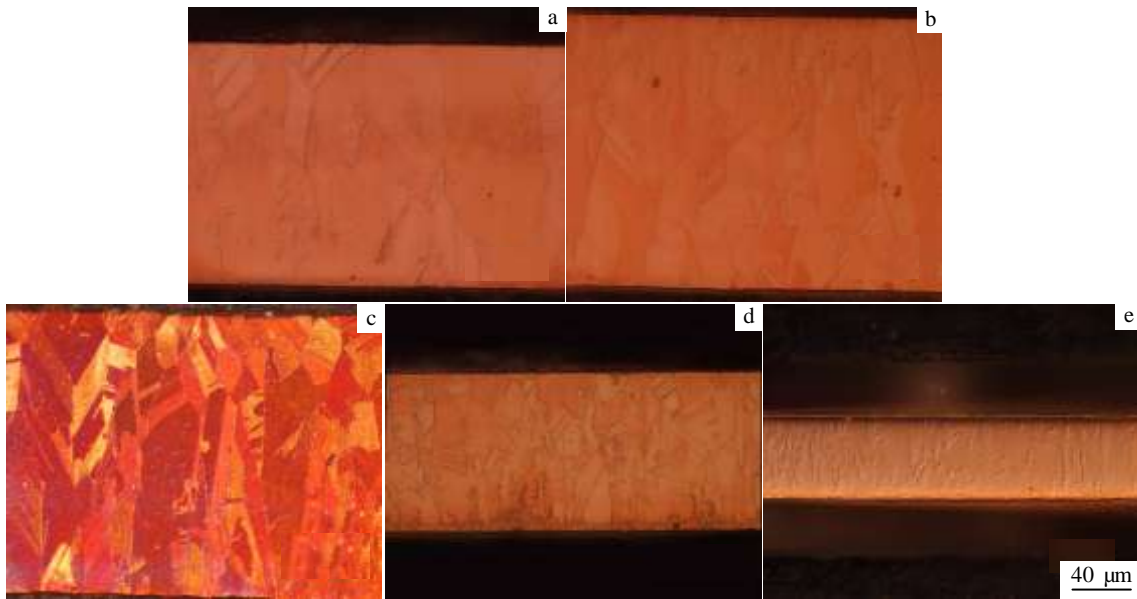


图 3 Cu-Mo 复合材料样品的截面图

Fig.3 Cross sectional micrographs of Cu-Mo composite samples: (a) s1, (b) s2, (c) s3, (d) s4, and (e) s5

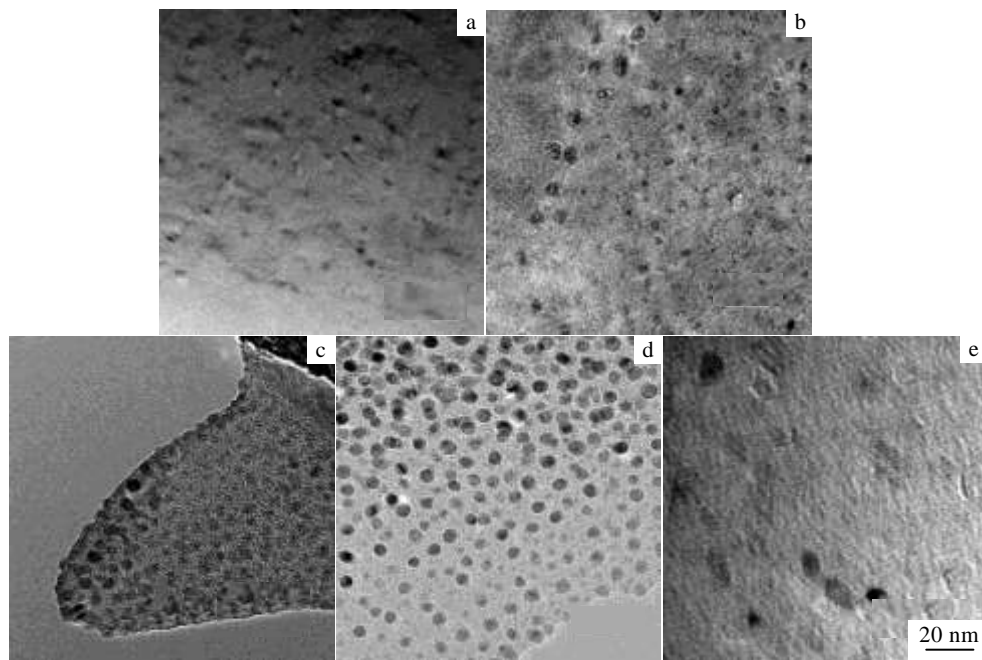


图 4 Cu-Mo 复合材料样品 TEM 照片

Fig 4 TEM micrographs of Cu-Mo composite samples: (a) s1, (b) s2, (c) s3, (d) s4, and (e) s5

表 2 Cu-Mo 复合材料样品柱状晶宽度与钼颗粒尺寸

Table 2 Columnar grain width and Mo particle size of Cu-Mo composite samples

Sample	Width of columnar grain/ μm	Mo particle size/nm
s1	37.4	2.4
s2	21.4	2.9
s3	16.7	4.4
s4	13.1	5.7
s5	6.4	8.1

图 5 给出了 Cu-Mo 复合材料样品硬度、电阻率和 Mo 含量的关系。可以看到，随着钼含量增加，材料的硬度逐渐升高，由 2.5%Mo 样品的 1110 MPa 增加到 10.8%Mo 样品的 1560 MPa；随着钼含量的增加，材料的电阻率也逐渐增加，由 2.5%Mo 样品的 $2.27 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 增加到 10.8%Mo 样品的 $3.39 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。理论上，材料的电阻率与固溶度、位错含量、晶粒大小和空位

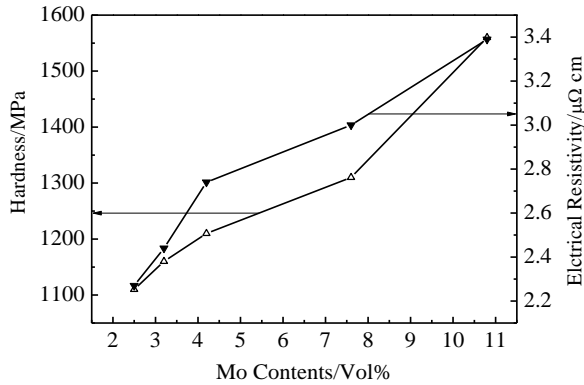


图5 Cu-Mo 材料样品的硬度、电阻率与 Mo 含量关系

Fig.5 Dependence of hardness and electrical resistivity of Cu-Mo samples on Mo content

浓度等有关。铜的再结晶温度为 475~505 K, 而实际制备过程中材料经过 923 K 真空退火 30 min, 因此位错对材料电阻率的影响可以忽略不计。由前面分析知, 钼原子未固溶到铜基体中, 所以固溶度对材料电阻率的影响也可以忽略不计。E. V. Zozulya^[16]研究表明铜晶粒尺寸的变化对电阻率影响不大, 小于 20 nm 的颗粒对电阻率有明显影响, 其原因是小于 20 nm 的颗粒与铜基体界面上会产生大量空位。因此, 这里电阻率增加可以认为是由于钼含量增加基体中空位浓度增加引起的。一般材料的强化机制有固溶强化、细晶强化和 Orowan 强化等。由前面的分析知, 钼未固溶于铜基体, 因此固溶强化可以不予考虑。所以假设材料的强度 σ 为:

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_{OR} + \sigma_{HP} \quad (2)$$

式中, σ_0 为材料的内摩擦应力, 取 EB-PVD 制备纯铜硬度的 1/3, 180 MPa; σ_{OR} 为 Orowan 强化产生的应力; σ_{HP} 为细晶强化产生的应力。根据 Orowan 强化机制, 由于位错弯曲或绕过产生的剪切应力 σ_{OR} 可以表示为:

$$\sigma_{OR} = \frac{Gb}{\lambda} \quad (3)$$

式中, $G=45.5$ GPa 是铜的剪切模量; $b=0.255$ nm 是位错的柏氏矢量, λ 为第二颗粒的平均距离。平均距离 λ 可以表示为^[9]:

$$\lambda = \frac{2d}{3f}(1-f) \quad (4)$$

式中, d 为第二相颗粒的直径; f 为第二相的体积含量。将表 2 中第二相颗粒直径 d 和含量 f 代入方程 (3)、(4), 经计算得样品 s1, s2, s3, s4 和 s5 中 Orowan 强化的贡献分别为 185, 198, 173, 250 和 260 MPa。再

根据式(2), 细晶强化的贡献分别为 5, 9, 50 和 80 MPa。如果材料的屈服强度按硬度的 1/3 计算^[17], 则 σ_{OR} 所占分大于 43%, σ_{HP} 所占分数小于 15%, 因此可以认为 Orowan 强化机制是材料的主要强化机制。这一点与 EB-PVD 制备的 FeCrAl-Y₂O₃ 薄板的主要强化机制为细晶强化和 Orowan 强化不同^[11], 其原因是 EB-PVD 制备的 FeCrAl 基体由纳米晶组成, 细晶强化也占重要作用。

3 结 论

1) EB-PVD 制备的 Cu-Mo 复合材料 (Mo 体积含量为 2.5%~10.8%) 由微米级柱状晶铜基体和尺寸小于 20 nm 的钼颗粒组成。

2) 随着钼含量增加, 基体柱状晶宽度明显减小, 钼颗粒尺寸明显增加。

3) EB-PVD 制备的 Cu-Mo 复合材料的主要强化机制为 Orowan 机制。

参考文献 References

- [1] Wang Qinzhou(王清周), Lu Dongmei(陆东梅), Cui Chunxiang(崔春翔) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(8): 1979
- [2] Li X, Song G P, Bu F Y *et al. Rare Metals*[J], 2014, 33(5): 568
- [3] Zhang X H, Lin C G, Cui S *et al. Rare Metals*[J], 2014, 33(2): 191
- [4] Zhuo H O, Tang J C, Ye N. *Materials Science & Engineering A*[J], 2013, 584: 1
- [5] Hussain Z, Othman R, Long B D *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 464(1): 185
- [6] Sabooni S, Mousavi T, Karimzadeh F. *International Journal of Modern Physics: Conference Series*[J], 2012, 05: 456
- [7] Botcharova E, Freudenberger J, Schultz L. *Journal of Materials Science*[J], 2004, 39: 5287
- [8] Song Guangping(宋广平), Sun Yue(孙跃), He Xiaodong(赫晓东) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(10): 1856
- [9] Movchan B A. *Surface Engineering*[J], 2006, 22(1): 35
- [10] Movchan B A, Demchishin A V, Badilenko G F. *Thin Solid Films*[J], 1977, 40: 237
- [11] Lin X, He X D, Sun Y *et al. Applied Surface Science*[J], 2013, 284: 679
- [12] He X D, Xin Y, Li M W *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 467(1-2): 347
- [13] Qian Miaogen(钱苗根). *Materials Surface Technology and Application Manual*(材料表面技术及其应用手册)[M].

- Beijing: China Machine Press, 1998: 706
- [14] Zhou Yu(周 玉). *Materials Analytical Methods*(材料分析方法)[M]. Beijing: China Machine Press, 2004: 70
- [15] Li Xuedan(李学丹), Wan Yingchao(万英超), Jiang Xiangqi(姜祥祺) *et al.* *Vacuum Deposition Technique*(真空沉积技术)[M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 1994: 107
- [16] Zozulya E V, Il'inski A I, Kolupaev. *The Physics of Metals and Metallography*[J], 2011, 111(2): 159
- [17] Srinivasan D, Corderman R, Subramanian P R. *Materials Science Engineering A*[J], 2006, 416: 211

Microstructure and Properties of Cu-Mo Composites by EB-PVD

Li Xiao¹, Song Guangping², Lou Baiyang¹, Wu Jiwen¹, Xu Bin¹

(1. Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

(2. Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Mo particle reinforced copper composites with 2.5vol%~10.8vol% Mo were prepared by electron beam physical vapor deposition (EB-PVD). The microstructure, hardness and electrical resistivity were investigated. The results show that the Cu matrix is composed of columnar microcrystalline and the average grain size of Mo is 2.4~8.1 nm; the columnar crystal width of copper matrix decreases, while hardness and electrical resistivity of the composites increase with the increase of the Mo content. The strengthening mechanism of the composites by EB-PVD is mainly the Orowan mechanism.

Key words: EB-PVD; strengthening mechanism; nano-dispersion; copper matrix composites

Corresponding author: Li Xiao, Ph. D., School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, P. R. China, Tel: 0086-571-88320479, E-mail: lixiaobruce@163.com