

## Формирование методом электронно-лучевого испарения-конденсации Cu—Fe и Cu—Ni композиционных материалов и их свойства

Н. И. Гречанюк, Р. В. Минакова, М. Е. Головкова,  
Н. В. Минаков, Д. Г. Вербило, Г. Е. Копылова

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев

*Исследованы особенности структурообразования конденсированных композитов в системах Cu—Fe и Cu—Ni. Обнаружено образование за разделительным технологическим слоем как подложки для формирования конденсата. Установлено, что при капельном переносе материалов ванн к подложке и кристаллизации наблюдается самоорганизация структуры конденсата в волокна, столбцы, агрегаты, морфологически обусловленная зеренной структурой технологического слоя. Показано, что слоистость конденсатов коррелирует с колебаниями химического состава твердых растворов на основе меди, железа, никеля. Установлено влияние примесей внедрения на свойства конденсатов в системе Cu—Fe. Показано, что отжиг Cu—Ni конденсатов не устраняет слоистости и неоднородности распределения элементов, определяющих их свойства.*

**Ключевые слова:** *испарение-конденсация, массоперенос, технологический слой, волокна, столбцы, агрегаты, толстый конденсат, слоистость.*

В любом материале можно выделить разные структурные уровни, которые образуют некоторую последовательность или иерархию [1]. Парофазные конденсаты в системах Cu—Mo, Cu—W, Cu—Cr в соответствии с предварительными исследованиями характеризуются слоистыми структурами с иерархией слоев и их взаимодействием в макро-, микро- и субмикромасштабах (рис. 1).

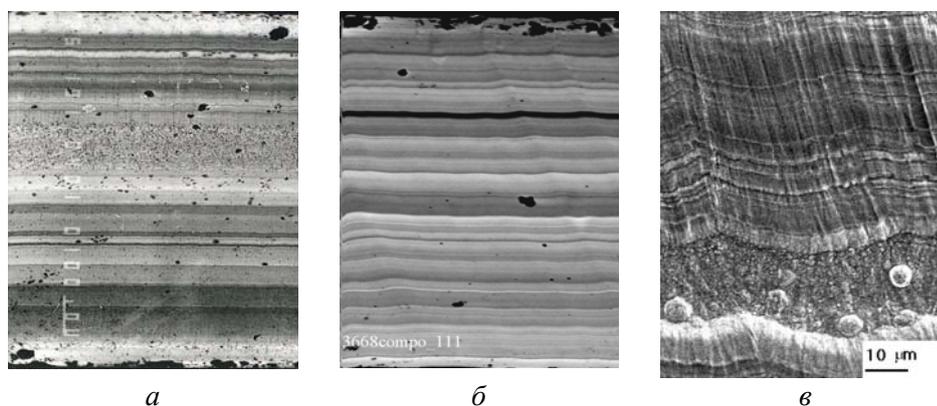


Рис. 1. Слоистые КМ Cu—Mo (а), Cu—W (б) и Cu—Cr (в), полученные методом электронно-лучевого испарения-конденсации: а, б —  $\times 1000$ , в —  $\times 600$ .

В соответствии с назначением материала стадию конденсации в вакууме осуществляют либо при температуре ниже  $0,3T_{пл}$  и получают материалы с относительно большой плотностью несовершенств кристаллической решетки каждого из элементов, либо при температуре выше  $0,3T_{пл}$  основного компонента и получают материалы со структурой, близкой к равновесной [2, 3]. В данной работе использовали второй путь.

Целью работы было исследование особенностей структурообразования, слоистости, фазового состава и некоторых свойств конденсатов в системах Cu—Fe и Cu—Ni (с ограниченной и неограниченной растворимостью элементов) в условиях испарения с осаждением на подложку, нагретую до  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Другие условия эксперимента: подложка из Ст3 с шероховатостью  $R_a = 0,63$ ; разделительный слой —  $\text{CaF}_2$ ; медь, железо, никель — гостированные; установка УЭ-189 ИЭС НАНУ, усовершенствованная “ЭЛТЕХМАШ”; режим процесса: ток испарения меди —  $1,4\text{ А}$ , железа (никеля) —  $1,3\text{ А}$ ; ускоряющее напряжение —  $20\text{ кВ}$ ; время протекания процесса —  $40\text{ мин}$  в обоих случаях; время охлаждения до  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  —  $15\text{ мин}$ .

Для исследования структуры, фазового состава, некоторых свойств использовали традиционные методы физического материаловедения. Поверхности образцов (от ванны-

испарителя и разделительного слоя), а также сечения размерами 10x10 и 10x50 мм изучали с помощью оптической и электронной сканирующей микроскопии.

В результате макро- и микроструктурных исследований установлено, что борозды, которые отвечают регламентированной шероховатости, наследуются как поверхностью образцов от подложки, так и поверхностью этих образцов от ванны-испарителя (рис. 2). Цвета побежалости на поверхности образцов обусловлены образованием комплексных оксидов в системе  $\text{Cu}-\text{Fe}_3\text{O}_4$  и других.

На поверхности конденсата от подложки наблюдается зеренная структура. Размер зерна изменяется в пределах 25—300 мкм. Структура поверхности конденсата от подложки может содержать следы шероховатости этой подложки, фазовых превращений и частицы кальция. Распределение кальция, как в теле зерен, так и вдоль их границ, неоднородно. Особенности дефектности границ, их связь со структурой конденсата свидетельствуют об образовании на подложке из Ст3 за разделительным технологического слоя, который непосредственно влияет на формирование конденсата. Образование трещин вдоль границ зерен позволило наблюдать зарождение и рост волокон (дендритов) конденсата (рис. 3).

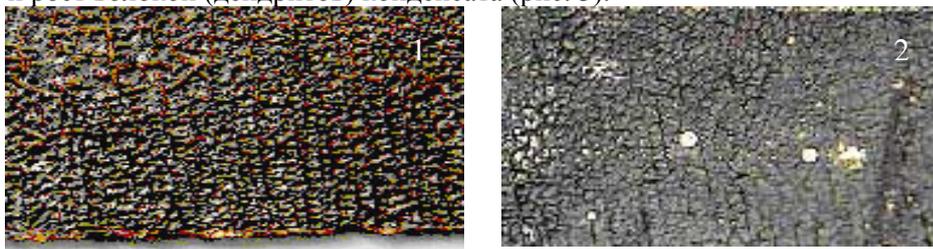


Рис. 2. Наследование конденсатом шероховатости подложки.

Анализ структуры трещин вдоль границ технологического слоя свидетельствует о том, что этот слой, прежде всего, определяет зарождение структуры конденсата. Это происходит путем закрепления на его поверхности от ванны-испарителя частиц сферической или сфероидальной форм, образования волокон из них путем присоединения к зародышевым следующим частиц.

Полученные результаты не противоречат экспериментальным данным, полученным Палатником М. С. и его сотрудниками [4, 5]. Ими было показано, что преобразование нестойкой фазы (пара) в равновесную кристаллическую происходит по правилам ступеней, которые допускают наличие при больших переохлаждениях перехода от механизма конденсации пара в кристалл к механизму пар → жидкая фаза → кристалл и, таким образом, — действие двух механизмов конденсации: пар → кристалл (1-й), пар → жидкая фаза → кристалл (2-й). Примеры проявления действующих механизмов кристаллизации приведены на рис. 4.

Морфология частиц конденсата обусловлена рядом физико-химических факторов, в том числе процессами роста волокон из жидкоподобных частиц, коалесценции и коагуляции их при образовании агрегатов.

С помощью количественной металлографии поверхности агрегатов определяли размер частиц, которые образуют волокна и агрегаты, и распределение этих частиц по размерам (рис. 5). Полученная зависимость свидетельствует о том, что присоединение частиц осуществляется путем коалесценции (“хвост” кривой распределения находится в области больших размеров частиц). Это следует из представлений Морохова И. Д. и коллег [6] о механизме роста частиц на разных стадиях испарения и зародышей кристаллизации. Нормальное присоединение сферических и сфероидальных частиц пара к волокну происходит, как можно предположить согласно анализу размерных эффектов по Нагаеву Э. Л. [6], в результате взаимной зарядки малых частиц путем перехода электронов с одних частиц на другие. Такой переход может быть вызван различием энергий Ферми у металлических частиц различных размеров (разброс по размерам практически неизбежен).

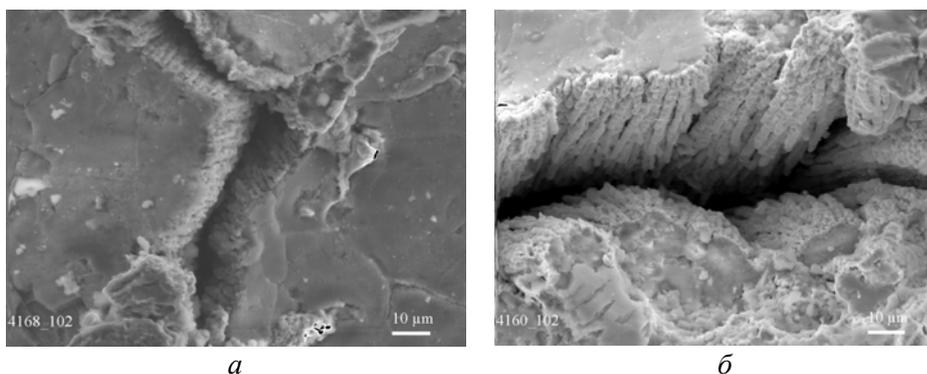


Рис. 3. Раскрытие трещин в технологическом слое (а) и особенности формирования на нем конденсата (б).

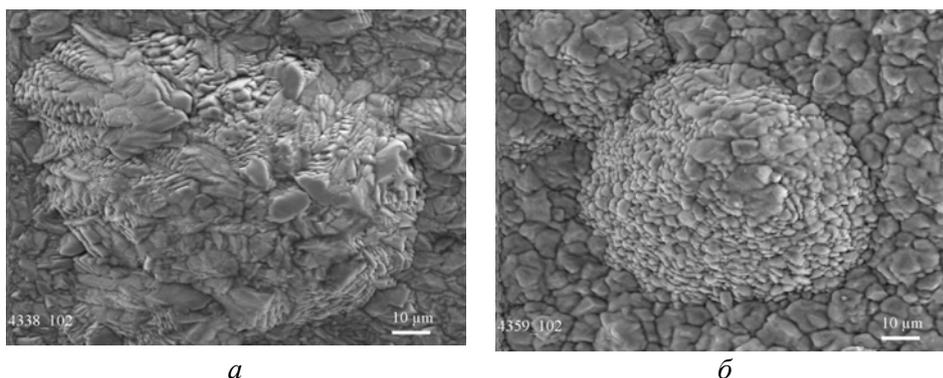


Рис. 4. Образование полигональных по 1-му (а) и сферидальных частиц по 2-му (б) механизмам при конденсации пара.

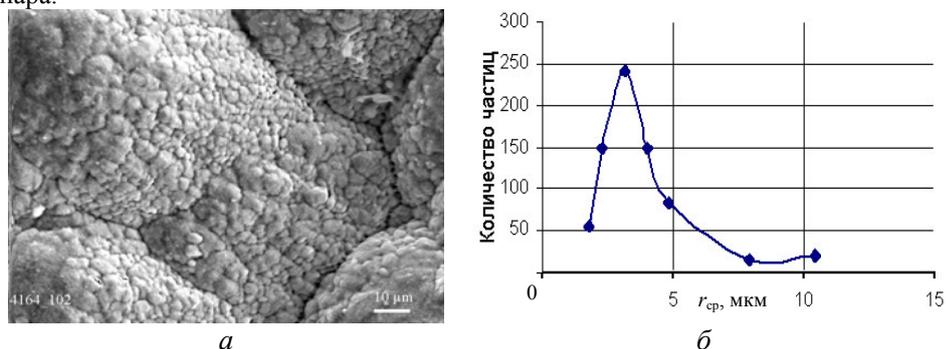


Рис. 5. Частицы на поверхности агрегатов в медь-железном конденсате (а) и распределение их по размерам (б).

Микроструктуру конденсатов Cu—Fe с переменным содержанием элементов изучали в сечениях образцов. Контраст рисунков, обусловленный атомным номером элементов, свидетельствует, что при содержании железа 4,46% (мас.) слоистость конденсата выявляется еще слабо. В следующих образцах интенсивность слоев и их количество увеличиваются. При содержании железа >70% (мас.) преобладающей становится микрослоистая структура. Для образца с 84,42% (мас.) Fe расстояние между микрослоями на основе железа составляет 0,5—3 мкм, а толщина этих слоев — 1—6 мкм (рис. 6). Для образцов № 16 и 25 КМ на основе меди и железа с содержанием железа в слоях от 18 до 37 и от 58 до 88% (мас.) соответственно были сняты рентгенограммы (рис. 7). Угловое положение основных линий элементов практически совпадает с таковым для теоретических рентгенограмм меди и железа. На больших углах линии железа расщепляются с образованием дублетов  $K_{\alpha 1}$ — $K_{\alpha 2}$ . Дополнительные линии на этих рентгенограммах соответствуют кальцию, входящему в состав разделительного и технологического слоев.

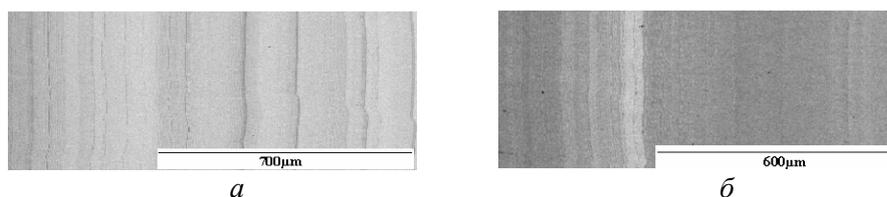


Рис. 6. Особенности слоистой структуры конденсатов в системе Cu—Fe при содержании железа 22,39 (а) и 84,42% (мас.) (б).

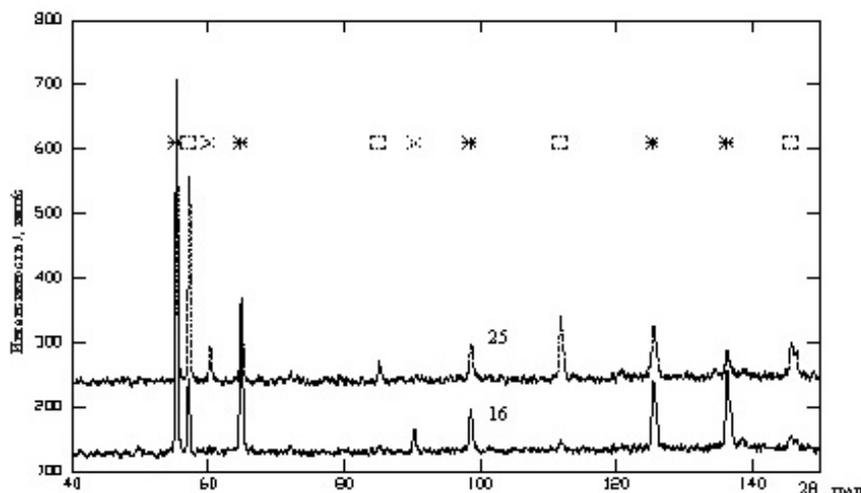


Рис. 7. Фазовый состав конденсатов на основе меди и железа с содержанием железа в образцах № 16 и 25 соответственно 39,16 и 84,42% (мас.) и примесью кальция: \* — ГЦК Cu; □ — ОЦК Fe; x — ГЦК Ca.

Интерференционная картина свидетельствует о том, что пересыщенные твердые растворы, которые в неравновесных условиях могут образовываться в паровой фазе при осаждении этой фазы на подложку, нагретую до 700 °С, распадаются на малолегированные твердые растворы или практически чистые элементы.

Свойства конденсированных композитов Cu—Fe в зависимости от общего химического состава приведены в табл. 1 и 2.

Механические испытания Cu—Fe конденсата на растяжение позволили установить охрупчивающее влияние железа практически во всем исследуемом интервале его содержания. Прочность в среднем интервале содержания Fe также падает. Данные сканирующей электронной микроскопии показали, что снижение механических свойств КМ Cu—Fe обусловлено интеркристаллитным разрушением вдоль границ столбцов, выросших как на подложках на зернах и субзернах технологического слоя и агрегатов (рис. 8, а, б). Исследование химического состава этих границ позволило предположить охрупчивающее влияние повышенного содержания в них углерода, обнаруженного с помощью Оже-спектроскопии.

**Т а б л и ц а 1. Химический состав и свойства конденсированных композитов Cu—Fe**

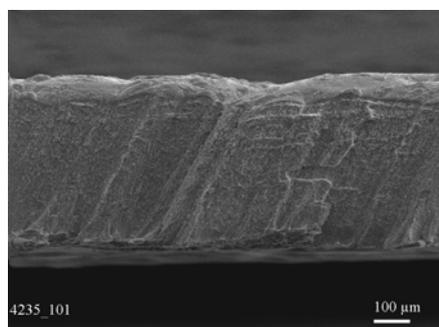
Номер образца	Химический состав, % (мас.)		Толщина, мм	Удельное электросопротивление, мкОм	Микротвердость, ГПа
	Cu	Fe			
1	97,34	2,66	0,5	3,02	0,76
5	95,54	4,46	0,75	5,02	1,11
9	90,81	9,19	1,14	—	1,23
13	77,61	22,39	1,37	5,60	1,62
17	55,15	44,85	1,44	6,61	1,71
21	30,67	69,33	1,3	9,65	1,52
25	15,58	84,42	1,0	13,13	1,45

Как и Cu—Fe, конденсат Cu—Ni формируется через изменение его состояния в направлении пар → жидкость → сфероидальные частицы → зародыши на технологическом слое → нормальное присоединение частиц к зародышам, образование столбцов, их консолидация в форме агрегатов (рис. 9). При исследовании конденсатов Cu—Ni с содержанием Ni 0,99—73% (мас.) также обнаружено образование технологического слоя, который через разделительный слой наследует шероховатость подложки. Состав и структура этого слоя изменяются с увеличением содержания Ni.

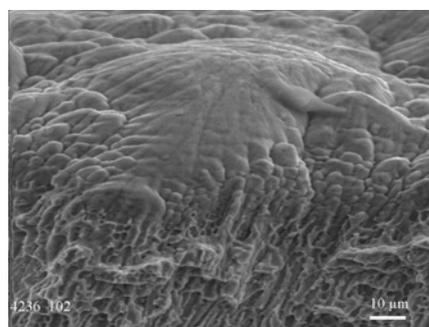
При небольшом содержании никеля зеренная структура технологического слоя однофазна (рис. 10, а). Кальций наблюдается на поверхности зерен, но преимущественно вдоль их границ. С увеличением содержания никеля состав и морфология зерен технологического слоя усложняются: часть зерен приобретает композиционную структуру, одна из фаз которой оказывается обогащенной кальцием (рис. 10, б). Такое изменение структуры технологического слоя, по-видимому, можно объяснить формированием в системе Ni—Ca низкоплавкой эвтектики. Морфология зеренной структуры технологического слоя наследуется конденсатом в системе Cu—Ni. Структура конденсата отражает особенности зерен технологического слоя (рис. 10, в, г).

**Т а б л и ц а 2. Механические свойства конденсированных композитов Cu—Fe**

Номер образца	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_{в}$ , МПа	$\delta_{равн}$ , %	$\delta_{общ}$ , %	$S_{разр}$ , МПа
1	189,9	253,6	7,972	10,400	437,5
2	132,6	141,3	0,986	4,382	166,7
15	—	150,7	0,000	0,000	150,7
17	—	207,4	0,000	0,000	207,4
21	345,4	390,9	1,172	2,579	513,2
25	335,2	368,6	2,610	5,159	433,2

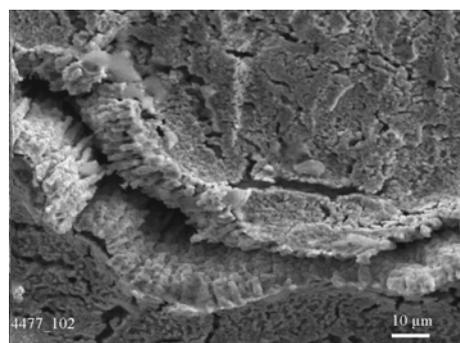


*а*

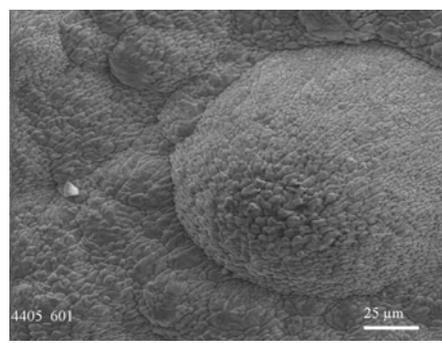


*б*

Рис. 8. Интеркристаллитное разрушение образца № 5 вдоль поверхности столбцов (*а*) и агрегатов (*б*).



*а*



*б*

Рис. 9. Образование конденсата на технологическом слое (*а*) и морфологические особенности его структуры (*б*).

Независимо от морфологических особенностей поверхности конденсата его структура в сечении слоистая. Особенности распределения элементов и изменения толщины слоев конденсата в зависимости от содержания никеля приведены на рис. 11 (при сканировании поверхности в режиме Compo с увеличением содержания меди с атомным номером 29 сканиграмма светлее (*a* — 5% Ni), с увеличением содержания никеля с атомным номером 28 сканиграмма темнее (*б* — 77% Ni). Приведенные рисунки свидетельствуют о неоднородности распределения элементов на макро- и микроуровнях в сечении конденсатов независимо от состава слоев в материале из элементов с неограниченной взаимной растворимостью. Этот же факт выявлен также с помощью рентгенофазового анализа.

На объединенной рентгенограмме представлены линии рентгеновской дифракции (220), (311), (222) меди (■) и никеля (●) (рис. 12). На каждой из рентгенограмм линия меди находится справа, а никеля — слева. Для конденсатов № 1 и 2 линии спектров представлены одинарными максимумами. Это дает возможность рассчитать содержание элементов в первом и во втором конденсатах на основе меди (99% (мас.)) и никеля (73% (мас.)) соответственно. В конденсате № 3 с двойными максимумами содержание элементов неоднородно и составляет 36—71% (мас.) Cu. На рентгенограммах конденсатов 1, 2, 3 линии расширены и искривлены.

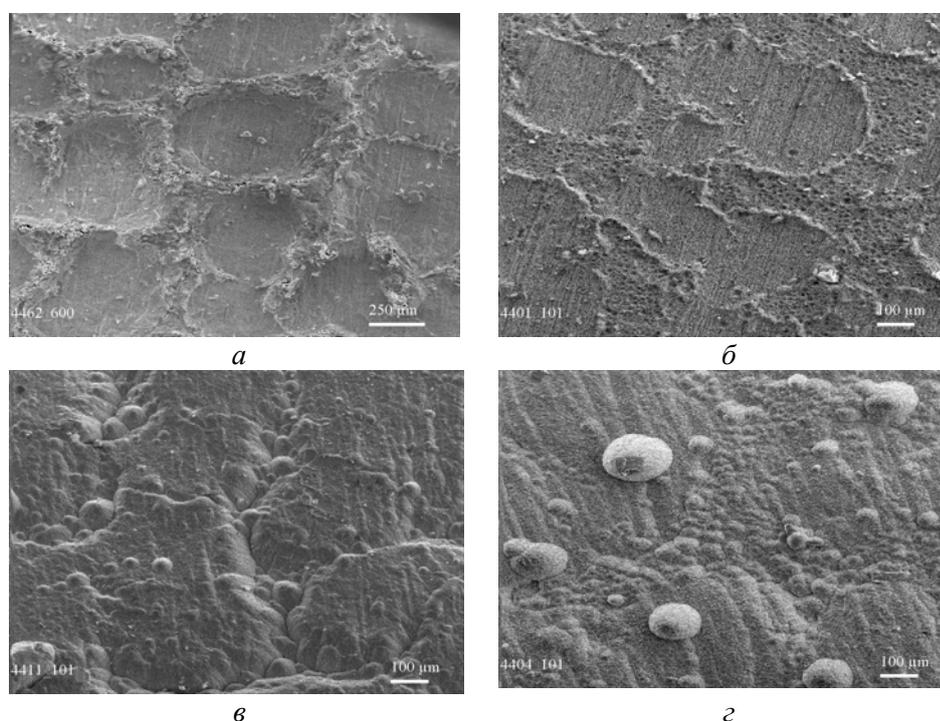


Рис. 10. Изменение структуры технологического слоя с увеличением содержания никеля (*a*, *б*) и соответствующее ему изменение структуры конденсата, формирующегося на зернах технологического слоя (*в*, *г*).

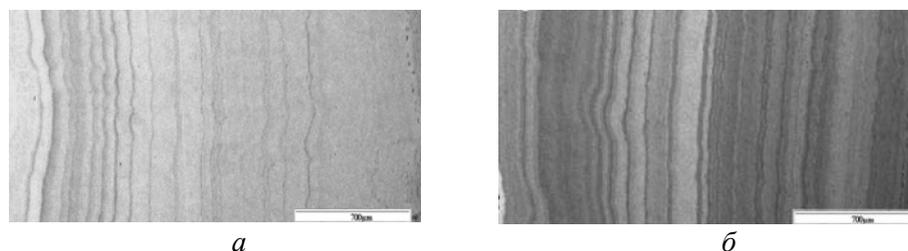


Рис. 11. Слоистая структура конденсата с содержанием никеля 5 (*a*) и 77% (мас.) (*б*).

Химический состав и некоторые свойства медь-никелевых конденсатов приведены в табл. 3 и 4. Проведены механические испытания на растяжение конденсированного КМ Cu—Ni, содержащего от 0,99 до 73% (мас.) никеля. Установлено, что  $\sigma_{02}$ ,  $\sigma_B$  заметно повышаются уже у слаболегированного никелем материала на основе меди. Пластичность мала у слаболегированной меди, несколько снижается в среднем интервале содержания меди и никеля и растет у КМ на основе никеля (табл. 4).

Проведен комплексный анализ образцов на основе меди и никеля, подвергнутых отжигу при температуре 950 °С, 2 ч. Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что такой отжиг при испытании на растяжение приводит к изменению характера разрушения: вязкое разрушение по границам столбцов и агрегатов изменяется на вязкое разрушение слоев конденсата (рис. 13).

По данным рентгенофазового анализа отожженного Cu—Ni конденсата установлено, что интерференционные линии остаются уширенными (рис. 14). Отклонение профиля линии от Гауссова распределения для рентгенограммы конденсата на основе Ni, которое выражается в замедленном нарастании интенсивности профиля со стороны меди, свидетельствует об уменьшении концентрации меди и наличии твердых растворов Cu—Ni. В пробах конденсата на основе Cu наблюдается “замедление” спада профиля рентгеновской линии со стороны Ni, что указывает на снижение его концентрации и неоднородность состава слоев.

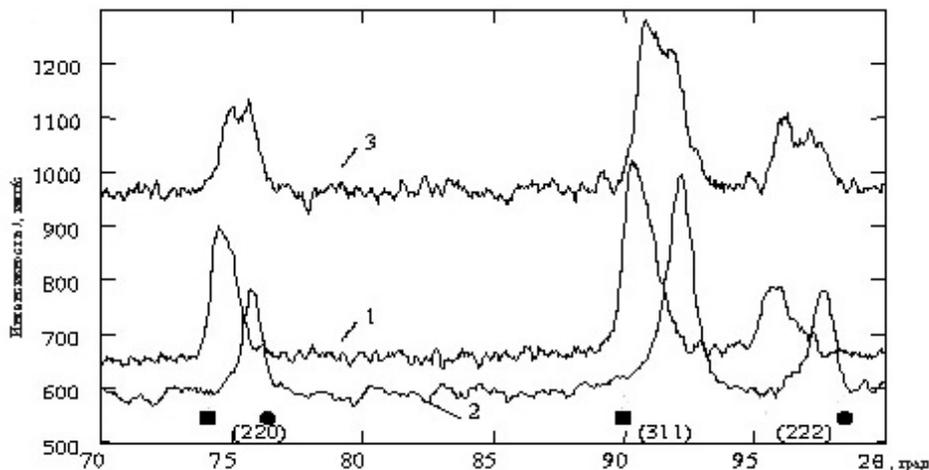


Рис. 12. Рентгенограммы композитов Cu—Ni: 1 — на основе меди (99% Cu); 2 — на основе никеля (73% Ni); 3 — с содержанием меди 36—71%.

**Т а б л и ц а 3. Химический состав и некоторые свойства медь-никелевых конденсатов**

Содержание никеля, % (мас.)	Толщина образца, мм	Удельное электросопротивление, мкОм	Микротвердость, ГПа
0,99	1,1	0,0626	0,819
53,5	1,6	0,156	0,954
73,4	1,8	0,282	0,991

**Т а б л и ц а 4. Механические свойства медь-никелевых конденсатов**

Конденсат	$\sigma_{02}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta_{равн}$ , %	$\delta_{общ}$ , %	$S_{разр}$ , МПа
Cu(Ni)	161,6	206,1	3,31	3,31	212,87
Cu—Ni	199,25	235,9	2,065	2,065	240,4
Ni(Cu)	192,8	326,0	10,47	10,47	359,6

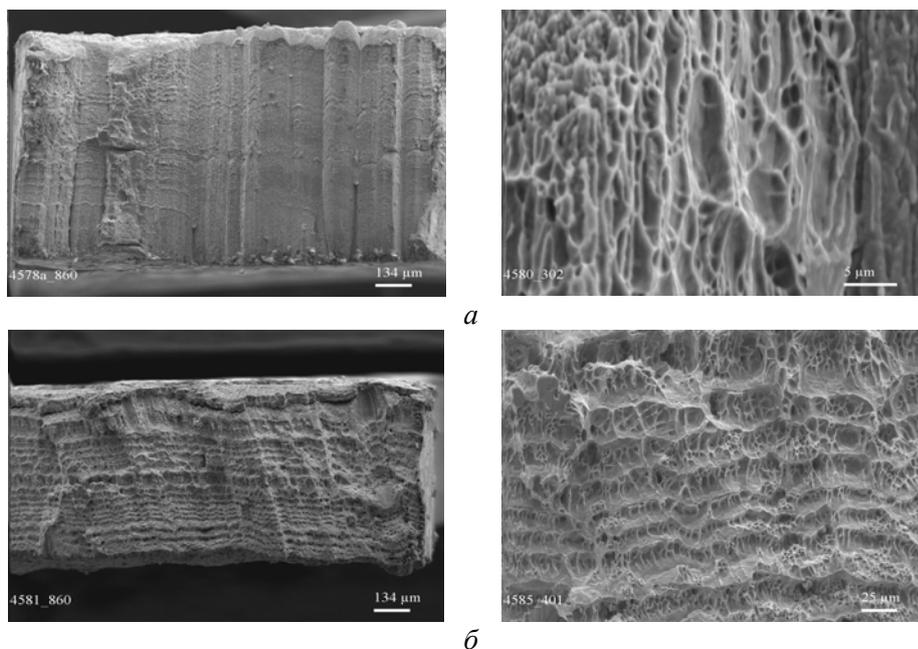


Рис. 13. Особенности разрушения исходного (а) и отожженного (б) конденсатов на основе меди и никеля.

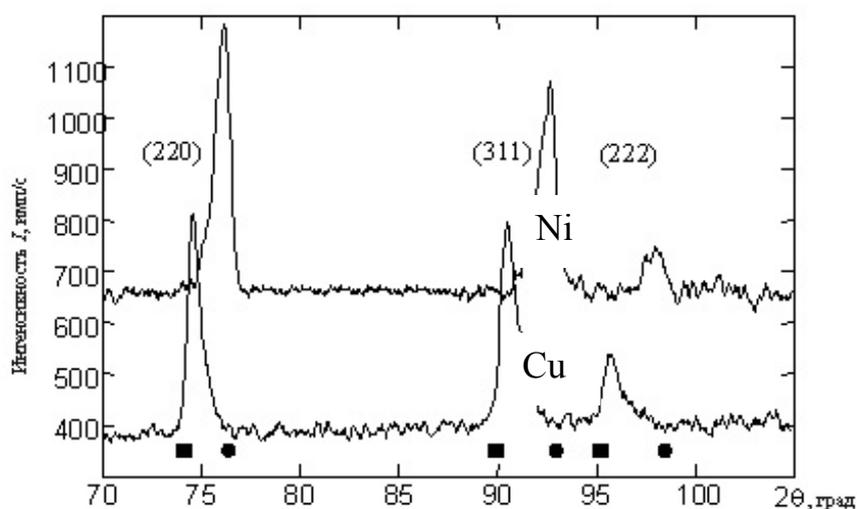


Рис. 14. Рентгенограммы отожженных образцов на основе меди (■) и никеля (●).

### Выводы

Метод электронно-лучевого высокоскоростного испарения-конденсации, выбранные технологические условия и реализующее их оборудование позволили получить конденсированные материалы в системах Cu—Fe с содержанием 2,7—84,4% (мас.) Fe и Cu—Ni с содержанием Ni 0,9—75% (мас.).

Установлено, что формированию этих конденсатов предшествует образование технологического слоя, как продукта взаимодействия разделительного слоя из  $\text{CaF}_2$  (предварительно нанесенного на подложку) и металлической паровой фазы.

Конденсированный КМ наследует структуру технологического слоя. Структура конденсата формируется на его зернах.

Установлено, что процессу конденсации присущи особенности самоорганизации структуры на стадиях образования частиц, волокон (дендритов), столбцов, агрегатов.

Технологические условия определяют формирование слоистости конденсатов Cu—Fe, Cu—Ni на макро-, микро- и субмикроуровнях с переменным содержанием элементов в слоях. Отжиг в выбранных условиях не устраняет слоистость и не способствует выравниванию состава слоев.

Такие особенности формирования конденсата обуславливают свойства, в том числе механические, и структуру изломов при разрушении по границам слоев, столбцов, волокон (дендритов) и т. д. Наличие примесей на границах столбцов приводит к срыву пластичности: в системе Cu—Fe, например, в широком интервале содержания Fe в конденсате от 5 до 17% (мас.).

1. *Скорород В. В.* Иерархия структурных уровней и структурная инженерия неорганических материалов // Неорганическое материаловедение. Основы науки о материалах. — К.: Наук. думка, 2008. — Т. 1. — С. 339—357.
2. *Мовчан Б. А., Малащенко И. С.* Жаростойкие покрытия, осажденные в вакууме. — К.: Наук. думка, 1983. — 230 с.
3. *Singh J., Wolfe D. E.* Review nano and macro-structured component fabrication by electron beam-physical vapor deposition (EB-PVD) // J. of Mater. Science. — 2005. — **40**. — P. 1—26
4. *Палатник Л. С., Гладких Н. Г.* Об эффекте микрогетерогенной конденсации металлов в вакууме // Докл. АН СССР. — 1961. — **140**. — С. 567—570.
5. *Палатник Л. С., Федоров Г. В.* Внутрифазное правило ступеней при формировании структуры // Там же. — 1966. — **166**. — С. 1095—1098.
6. *Морохов И. Д., Трусов Л. И., Чижик С. П.* Ультрадисперсные металлические среды. — М.: Атомиздат, 1977. — 264 с.
7. *Нагаев Э. Л.* Малые металлические частицы // Успехи физ. наук. — 1992. — **162**. — № 9.