



УДК 669.187.526.001.5

## ОБРАЗОВАНИЕ КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ПРИ ОТЖИГЕ МИКРОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ (Ti, Cr)–Si

Б. А. Мовчан, А. И. Устинов, С. С. Полищук, Т. В. Мельниченко

Изучены структурные изменения в микрослойных покрытиях (Ti, Cr)–Si в процессе изотермических отжигов при температурах 800, 1000 и 1100 °С. Микрослойную структуру получали путем электронно-лучевого испарения двух слитков (Ti–Cr и Si) и конденсации в вакууме несмешивающихся паровых потоков. Показано, что при диффузионном взаимодействии между слоями микрослойная структура покрытия разрушается и образуется структура на основе икосаэдрической (или аппроксимантной к ней) фазы.

Structural changes in microlayer coatings Ti, Cr and Si in the process of isothermal annealing at temperatures 900, 1000 and 1100 °C are studied. Microlayer structure was produced by electron-beam evaporation from two ingots (Ti–Cr and Si) and condensation in vacuum of non-mixing vapour flows. It is shown that in diffusion interaction between the layers the microlayer structure is destroyed and the structure on the base of icosahedral (or approximated to it) phase is formed.

**Ключевые слова:** электронно-лучевое испарение и осаждение; микрослойные покрытия; система Ti–Cr–Si; квазикристаллическая структура

Сплавы с квазикристаллической (или близкой к ней по локальной укладке атомов аппроксимантной) структурой представляют интерес с точки зрения создания на их основе материалов с уникальным сочетанием свойств, таких как низкие теплопроводность и электрическая проводимость, высокие твердость и износостойкость, низкий коэффициент трения, высокое сопротивление коррозии и окислению и др. [1]. Использование материалов со сложной кристаллической структурой (СКС) в качестве покрытий может значительно расширить функциональные возможности изделий из традиционных материалов. Во многих работах изучаются способы получения пленок и покрытий с СКС на основе различных металлических систем [2, 3].

Так, для формирования СКС на основе алюминиевых систем широкое распространение получило использование плазменных методов нанесения покрытий [3]. В нашей работе [4] показано, что такие покрытия могут быть сформированы за один технологический цикл непосредственно из паровой фазы при электронно-лучевом испарении и конденсации в вакууме слитка оптимального состава. Было установлено, что образующаяся при этом микроструктура покрытий характеризуется высокой степенью совершенства, что способствует повышению их эксплуатационных свойств (например, микротвердость покрытий возрастает от 7,5 до 9,5 ГПа

при переходе от плазменного к электронно-лучевому методу формирования покрытий).

Другой способ формирования СКС может быть основан на отжиге нано- или микрослойных конденсатов, полученных с помощью технологии физического осаждения пара и состоящих из отдельных компонентов сплава в заданном соотношении. Впервые возможность образования метастабильной квазикристаллической фазы в результате протекания твердофазных реакций в процессе отжига микрослойных конденсатов Al–Mn, Al–Mn–Si была показана в работе [5]. Таким же образом были получены СКС и в других системах, например, метастабильные квазикристаллические фазы в Al–Cr [6] и Al–Co [7], а также равновесная икосаэдрическая фаза в системе Al–Cu–Fe [8]. Подобная технология ранее успешно применялась и для получения интерметаллидов в системе Ti–Al [9, 10].

Практическое использование покрытий с СКС на алюминиевой основе ограничено их относительно низкой температурой плавления (1100 °С). Более перспективными с этой точки зрения являются сплавы на основе титана Ti–TM–Si (TM=V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni), в которых был обнаружен один из наиболее обширных классов квазикристаллических структур. Икосаэдрическая фаза в большинстве этих сплавов является метастабильной и для ее формирования, как правило, используют быстрое охлаждение из расплава. Исследование квазикристаллической фазы в системе  $Ti_{68-x}Cr_{32}Si_x$  ( $6 < x < 18$ ) [11] с помощью дифференциальной калориметрии показали, что в процессе нагрева она

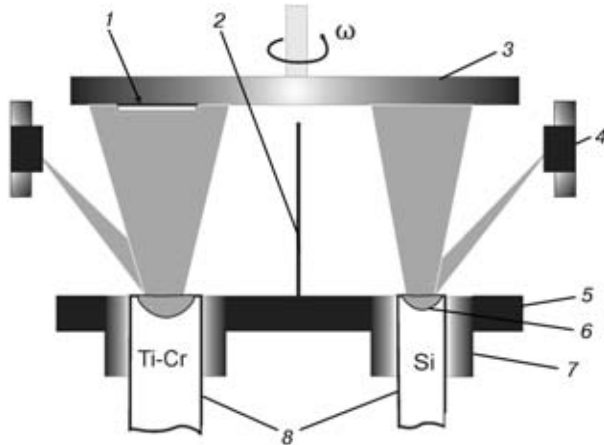


Рис. 1. Схема осаждения микрослойного покрытия (Ti, Cr)–Si: 1 – подложка; 2 – разделительный экран; 3 – вращающийся держатель подложек; 4 – электронно-лучевая пушка; 5 – водоохлаждаемая плита; 6 – ванна; 7 – водоохлаждаемый тигель; 8 – слитки Ti–Cr и Si

не претерпевает резкого перехода в кристаллическую фазу. Это позволяет предположить, что икосаэдрическая фаза в указанной системе может быть стабильной [11]. Кроме того, в системе  $Ti_{75-x}Cr_{25}Si_x$  ( $10 < x < 20$ ) была обнаружена СКС, представляющая собой 1/1 рациональный аппроксимант (ОЦК-решетка,  $a = 1,314$  нм), локальная укладка атомов в котором близка к укладке атомов в икосаэдрической структуре [12].

В настоящей работе изучена возможность формирования покрытий с СКС на основе системы Ti–Cr–Si в процессе отжига микрослойных конденсатов, полученных электронно-лучевым осаждением в вакууме и состоящих из чередующихся тонких слоев Ti–Cr и Si.

**Метод изготовления образцов.** Микрослойные покрытия (с толщиной одного слоя до 0,1 мкм) получали путем испарения из двух водоохлаждаемых тиглей слитков Ti–Cr (диаметром 70 мм) и Si (диаметром 50 мм) в вакууме и последующей конденсации пара на вращающуюся подложку. Слитки сплава Ti–Cr изготавливали индукционной плавкой титана (чистотой 99,9 %) и хрома (чистотой 99,99 %).

Схема осаждения микрослойного конденсата представлена на рис. 1. Разделительный экран, установленный между тиглями, позволяет избежать смешивания паровых потоков от двух источников. Путем вращения подложки вокруг вертикальной оси можно обеспечить формирование структуры покрытия с чередующимися слоями Ti–Cr и Si. Скорость испарения слитков выбиралась таким образом, чтобы содержание Ti–Cr и Si в покрытии соответствовало стехиометрическому составу  $Ti_{60}Cr_{25}Si_{15}$ , в котором ранее наблюдали формирование СКС. Толщину микрослоев варьировали путем изменения скорости вращения подложки. Полученные таким

образом образцы подвергали отжигу в вакуумных печах при давлении в камере  $10^{-6}$  Па в течение заданного времени. Структуру покрытий исследовали при помощи сканирующего микроскопа Cam-Scan, оснащенного энергодисперсионной системой локального анализа Energy 200. Фазовый состав определяли с помощью рентгеновской дифрактометрии поверхности покрытий на дифрактометре общего назначения ДРОН-4 в фильтрованном излучении железного анода.

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 2 представлены типичные микроструктуры поперечного сечения микрослойного покрытия (Ti, Cr)–Si в исходном состоянии и после отжигов при температурах 800, 1000 и 1100 °С. Видно, что в исходном состоянии микроструктура покрытия состоит из чередующихся слоев (светлых и темных) Ti–Cr и Si. На дифрактограммах, снятых от таких покрытий, наблюдаются две системы линий, соответствующих фазам  $\alpha$ -Ti и  $\epsilon$ -"TiCr<sub>2</sub>" (рис. 3, а). На этом основании можно предположить, что в процессе осаждения парового потока, формируемого слитком Ti–Cr, образуются микрослои, состоящие из двух фаз: интерметаллида  $\epsilon$ -"TiCr<sub>2</sub>" и твердого раствора на основе Ti. Отсутствие дифракционных линий от кремния может быть обусловлено высокой дисперсностью его зеренной структуры.

Анализ микроструктуры покрытия после отжига при температуре 800 °С (рис. 2, б) свидетельствует о значительном диффузионном перемешивании компонентов, формирующих микрослойную структуру. Образовавшаяся структура характеризуется

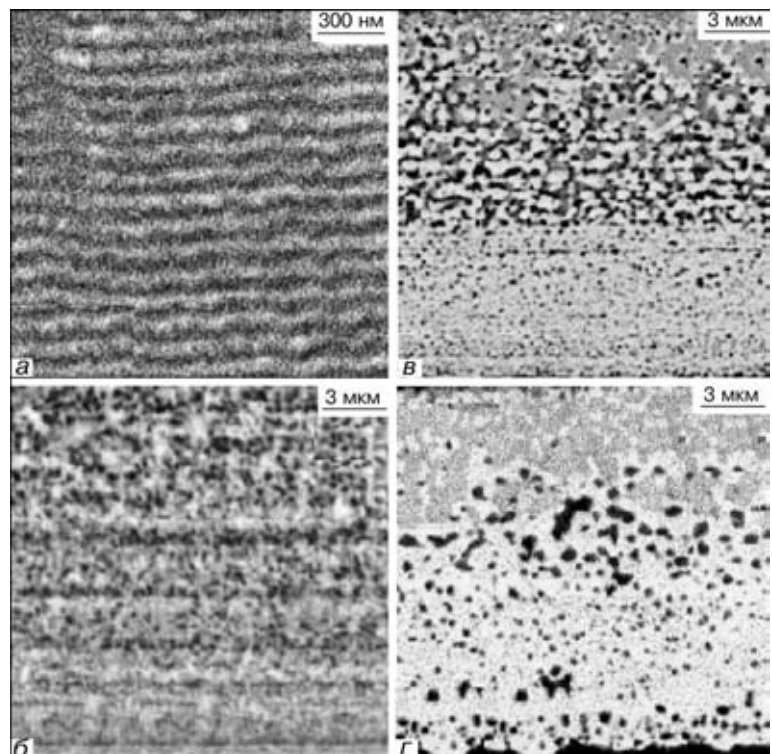


Рис. 2. Микроструктура поперечного сечения покрытия Ti–Cr–Si: а – после осаждения; б, в, г – после отжигов при температурах 800 °С, 16 ч; 1000 °С, 2 ч и 1100 °С, 2 ч соответственно

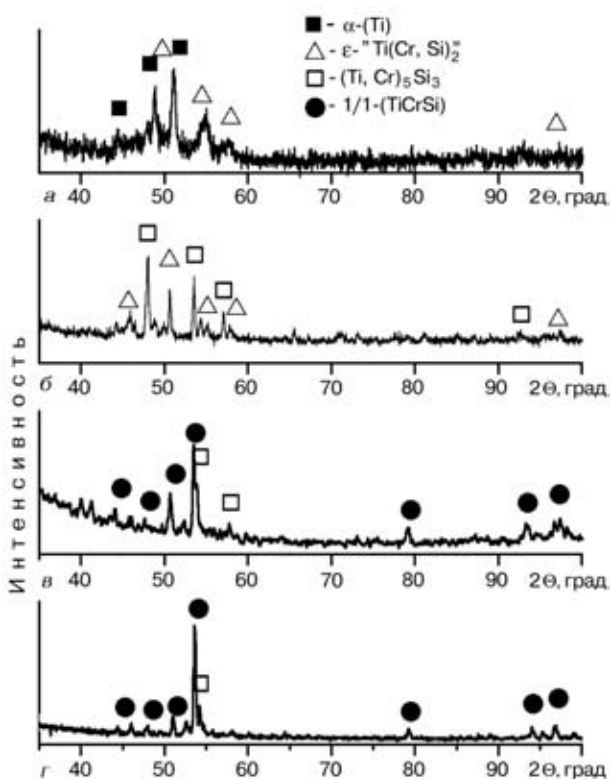


Рис. 3. Рентгенограммы, снятые от поверхности покрытия Ti-Cr-Si: а – после осаждения; б, в, г – после отжига при температурах 800 °С, 16 ч; 1000 °С, 2 ч и 1100 °С, 2 ч соответственно (излучение Co-K $\alpha$ )

наличием двух компонент: темная фаза на основе титана и светлая фаза на основе  $\epsilon$ -TiCr $_2$  (таблица). На дифракционной картине (рис. 3, б) наблюдается появление пиков, соответствующих твердому раствору  $\epsilon$ -Ti(Cr, Si) $_2$ : Ti $_{39.42}$ Cr $_{60-x}$ Si $_x$ ,  $x = 9..10$ . Остальные пики могут быть идентифицированы как брэгговские рефлексии от твердого раствора (Ti, Cr) $_5$ Si $_3$ : Ti $_{62-x}$ Cr $_x$ Si $_{38}$  ( $0 < x < 44$ ) на основе Ti $_5$ Si $_3$ . Структура такого раствора имеет гексагональную сингонию с параметрами решетки:  $a = 0,519$  нм,  $c = 0,489$  нм, что соответствует  $x = 20..25$  [13]. Пики не вошедшего в твердые растворы титана практически не видны:

Дальнейший отжиг при температуре 1000 °С (рис. 2, в) приводит к укрупнению зерен фаз. При этом появляется новая фаза (серого цвета), состав которой близкий к оптимальному составу аппроксимантной фазы Ti $_{75-x}$ Cr $_{25}$ Si $_x$  ( $10 < x < 20$ ). Составы темной и светлой фаз изменяются незначительно. Рентгеновская дифракционная картина покры-

**Характеристика микроструктур покрытий, формирующихся в процессе отжига**

Температура отжига, °С	Составы фаз		
	(Ti)+(Ti,Cr) $_5$ Si $_3$ (темная)	$\epsilon$ -Ti(Cr, Si) $_2$ (светлая)	Аппроксимант (серая)
800	Ti $_{77.5}$ Cr $_{15.5}$ Si $_{7.0}$	Ti $_{49.3}$ Cr $_{42.4}$ Si $_{8.3}$	—
1000	Ti $_{76.7}$ Cr $_{8.3}$ Si $_{15}$	Ti $_{41.3}$ Cr $_{49.8}$ Si $_{8.8}$	Ti $_{63.7}$ Cr $_{27}$ Si $_{9.3}$
1100	Ti $_{64.8}$ Cr $_{13.9}$ Si $_{21.3}$	Ti $_{37.7}$ Cr $_{53.5}$ Si $_{8.8}$	Ti $_{61.9}$ Cr $_{27.6}$ Si $_{10.5}$

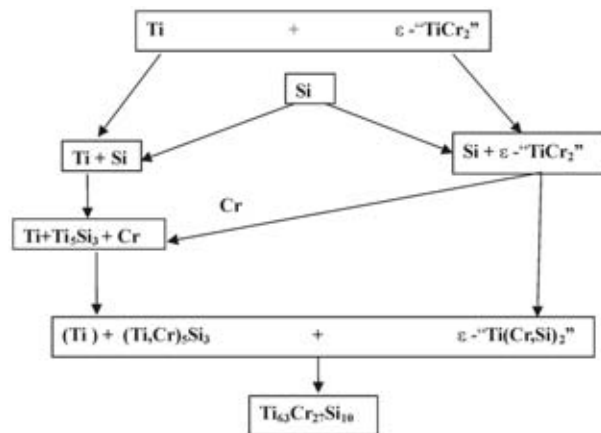


Рис. 4. Схема протекания твердофазных реакций в процессе отжига микрослойных покрытий

тий после отжига при 1000 °С (рис. 3, в) свидетельствует о формировании сложной структуры, близкой к структуре аппроксиманта, описанной в работе [12]. Видны также несколько пиков, которые могут быть идентифицированы как пики (Ti, Cr) $_5$ Si $_3$ . Наблюдаемое преобладание пиков от фазы, подобной аппроксимантной структуре, объясняется тем, что данная фаза расположена преимущественно вблизи поверхности образца.

Отжиг при температуре 1100 °С (рис. 2, г) приводит к дальнейшему увеличению объемной доли фазы серого цвета, причем состав этой фазы практически не изменяется. Составы темной и светлой фаз изменяются незначительно. Рентгенограмма такого покрытия (рис. 3, г) имеет пики практически на тех же углах, как и после отжига при 1000 °С. При этом изменяется соотношение интенсивностей пиков. Полученные результаты позволяют предположить, что в процессе отжига происходят твердофазные реакции, которые можно представить в виде схемы, показанной на рис. 4.

Отжиг микрослойного покрытия активизирует диффузионную подвижность атомов, что приводит к появлению равновесных и метастабильных фаз. Так, на первом этапе термообработки при 800 °С возможно формирование силицида Ti $_5$ Si $_3$ , твердого раствора на основе титана, а также твердого раствора кремния в интерметаллиде  $\epsilon$ -TiCr $_2$  ( $\epsilon$ -Ti(Cr, Si) $_2$ ). В соответствии с фазовой диаграммой состояния [13] при внедрении кремния в соединение  $\epsilon$ -TiCr $_2$  для сохранения его устойчивости часть хрома должна выйти из его состава. Освободившийся хром может пойти на образование силицида хрома Cr $_5$ Si $_3$ , однако отсутствие на дифракционной картине линий этой фазы позволяет предположить, что наиболее вероятным является проникновение атомов свободного хрома в силицид титана Ti $_5$ Si $_3$ . Это приводит к образованию твердого раствора (Ti, Cr) $_5$ Si $_3$  с предполагаемым составом Ti $_{42.37}$ Cr $_{20.25}$ Si $_{38}$ . Следует отметить, что увеличение температуры отжига вызывает частичный распад силицида. Его объемная доля уменьшается настолько, что дифракционные пики, соответствующие этой фазе, исчезают. Отжиг при 1000 °С приводит к фазовой перекристаллизации с образованием по-



вой фазы с аппроксимантной кристаллической структурой, подобной той, которую наблюдали при отжиге сплава  $Ti_{60}Cr_{25}Si_{15}$  [12]. На фотографиях микроструктур эта структурная составляющая имеет серый цвет; ее состав  $Ti_{63}Cr_{27}Si_{10}$ . При повышении температуры отжига до  $1100^\circ C$  объемная доля данной фазы увеличивается. При этом составы оставшихся фаз изменяются незначительно.

Таким образом, данные исследований позволяют заключить, что квазикристаллическая (аппроксимантная) структура может быть получена путем отжига при температурах выше  $800^\circ C$  покрытий с микрослойной структурой, состоящей из чередующихся тонких слоев  $Ti-Cr$  и  $Si$ . Фаза с квазикристаллической структурой формируется в результате протекания твердофазных реакций, которые сопровождаются формированием промежуточных метастабильных фаз на основе интерметаллида  $\epsilon-TiCr_2$  и силицида  $Ti_5Si_3$ .

1. Dubois J.-M. New prospects from potential applications of quasicrystalline materials // Materials Science and Engineering. — 2000. — 294–296. — P. 4–9.
2. Kreider K. G., Biancanniello F. S., Kaufman M. F. Sputter deposition of icosahedral Al-Mn and Al-Mn-Si // Scripta Metallurgica. — 1987. — 21, N 5. — P. 657–662.
3. Besser M. F., Eisenhammer T. Deposition and applications of quasicrystalline coatings // MRS Bulletin. — 1997. — November. — P. 59–63.
4. Устинов А. И., Мовчан Б. А., Полищук С. С. Получение квазикристаллических покрытий из сплава  $Al-Cu-Fe$

электронно-лучевым осаждением в вакууме // Металлофизика и новейшие технологии. — 2002. — 24, № 3. — С. 365–374.

5. Follstaedt D. M., Knapp J. A. Icosahedral phase formation by solid-state interdiffusion // Physical Review Letters. — 1986. — 56, N 17. — P. 1827–1830.
6. Levi I., Shechtman D. Formation of icosahedral phase by solid-state diffusion of alternating thin layers // Journal of Materials Science. — 1992. — 27. — P. 5553–5557.
7. Selective growth of decagonal Al-Co thin films by reactive diffusion: kinetic and thermodynamic aspects // E. Emeric, C. Bergman, G. Clugnet, P. Gas // Materials Research Society Symposium Proceeding. — 1999. — 553. — P. 19–24.
8. Real time study of the quasicrystal formation in annealed Al-Cu-Fe metallic multilayers // T. Grenet, T. Girout, C. Loubet et al. // Materials Science and Engineering. — 2000. — 294–296. — P. 838–841.
9. Мовчан Б. А. Неорганические материалы, осаждаемые из паровой фазы в вакууме // Сучасне матеріалознавство XXI сторіччя. — Київ: Наук. думка, 1998. — С. 318–332.
10. Movchan B. A. EB-PVD technology in the gas turbine industry: Present and future // JOM. — 1996. — November. — P. 40–45.
11. Zhang X., Kelton K. F. Icosahedral phase formation in  $Ti_{68}Cr_{30}Si_2$  alloys // Philosophical Magazine Letters. — 1990. — 62, N 4. — P. 265–271.
12. Structural determination of a  $1/1$  rational approximant to the icosahedral phase in  $Ti-Cr-Si$  alloy // J. L. Libbert, K. F. Kelton, A. I. Goldman, W. B. Yelon // Physical Review B. — 1994. — 49, N 17. — P. 11675–11681.
13. Система титан-хром-кремний // Л. А. Лысенко, В. Я. Маркив, О. В. Цыбух, Е. И. Гладышевский // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. — 1971. — 7, № 1. — С. 175–177.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев  
Ин-т металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, Киев  
Поступила 30.12.2002

Министерство образования и науки Украины  
Национальная академия наук Украины  
Академия инженерных наук Украины  
Запорожский национальный технический университет

## X Международная научно-техническая конференция “Неметаллические включения и газы в литейных сплавах”

(посвящена 70-летию основания кафедры  
“Машины и технология литейного производства”)  
12 – 16 мая 2003 года  
Украина, г. Запорожье, ЗНТУ

### Тематика конференции

- Разработка новых методов исследований и контроля неметаллических включений и газов в сплавах
- Морфология неметаллических включений в процессе производства, термической обработки и эксплуатации отливок
- Модифицирование и легирование литейных сплавов
- Повышение степени чистоты литейных сплавов
- Вакуумная металлургия, специальные методы металлургии для получения особо чистых высококачественных сталей и сплавов

### Адрес оргкомитета

Украина, 69063, г. Запорожье, ул. Жуковского, 64  
Запорожский национальный технический университет, кафедра МиТЛП  
Тел.: (0612) 69-84-42  
E-mail: yana\_vas@zstu.edu.ua