

УДК 669.187.001.2

М.І.Гречанюк, Р.В.Мінакова, М.Є.Головкова, М.В.Мінаков, О.В.Хоменко, Г.Є.Копилова  
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України**ПОРІВНЯЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ФОРМУВАННЯ КОМПОЗИЦІЙ  
НА ОСНОВІ МІДІ ТА ЗАЛІЗА (МІДІ ТА НІКЕЛЮ), ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ  
ЕЛЕКТРОННО-ПРОМІНЕВОГО ВИПАРЮВАННЯ-КОНДЕНСАЦІЇ**

*Досліджені особливості структуроутворення конденсованих шаруватих матеріалів на основі міді і заліза (нікелю). Встановлено явище самоорганізації структури конденсату за умов крапельного масопереносу матеріалів ванн до підкладки. Технологічний шар на підкладці визначає структурні особливості агрегування конденсату. Шаруватість Cu-Fe і Cu-Ni конденсатів корелює із коливанням хімічного складу твердих розчинів на основі міді, заліза і нікелю від розбавлених до насичених.*

**Ключові слова:** випарювання-конденсація, масоперенос, підкладка, розділовий шар, агрегати, шаруватість.

Структура матеріалу є якісною характеристикою взаємного розташування та взаємозв'язку його визначених частин – структурних елементів. В будь-якому матеріалі можливо виділити різні структурні рівні, що утворюють деяку послідовність або ієрархію [1].

Парофазні конденсати характеризуються ламінарними регулярними або нерегулярними структурами з ієрархією шаруватості та взаємодією шарів в макро-, мікро- і субмікромасштабах. Нерегулярність структури може бути обумовлена технологічно і пов'язана, наприклад, зі зміненням товщин макрошарів за умов збереження закономірностей в розташуванні інших шарів (на мікро- і субмікрорівнях).

Електронно-променева технологія, електронний промінь, як керований технологічний інструмент, надають безмежні можливості в конструюванні шаруватих матеріалів у виготовленні як тонких (покривів до 5 мкм) для радіотехніки і обчислювальної техніки, так і товстих до 5 мм композиційних матеріалів (КМ) для виробів різного призначення.

У відповідності до галузі використання металічних і неметалічних матеріалів стадію конденсації (за умов технологічного процесу випарювання-конденсації в вакуумі) здійснюють або при відносно низьких температурах і отримують матеріали з великою щільністю недосконалостей кристалічної ґратки кожного з шарів або отримують шаруваті матеріали із структурою, близькою до рівноважної за температур вище ніж  $0,3 T_{пл}$  основного компоненту [2]. В даній роботі для отримання КМ в системах Cu-Fe та Cu-Ni використали другий шлях. Метою даної роботи було дослідження впливу особливостей взаємодії елементів із обмеженою і необмеженою розчинністю на формування шаруватої структури конденсатів на підкладці, підігрітій попередньо до температури 700 °С і деякі їх властивості.

Товстий конденсат отримують за умов осадження на підкладку підготовлену механічною обробкою до шорсткості не гірше ніж  $Ra=0,63$  з нанесеним на неї розділовим шаром. Згідно до [3] в якості розділового шару можуть використовуватися  $CaF_2$ ,  $ZrO_2$  і інші. Не зважаючи на встановлений технологічний регламент вплив розділового шару на формування конденсату залишається дотепер поза поля зору дослідників. Тому в даній роботі було насамперед розглянуто вплив на структуру і фазоутворення конденсату найчастіше вживаного  $CaF_2$  –розділового шару.

Для виконання підготовчих та основного комплексу технологічних операцій отримання конденсату Cu-Fe(Cu-Ni) було використано промислово електронно-променеву установку УЄ-189 розроблену в ІЕЗ НАНУ та удосконалену в НПП „ЕЛТЕХМАШ”.

Принципову схему цієї установки приведено в [4]. Вихідними матеріалами, як основні, для отримання Cu-Fe (Cu-Ni) конденсатів були використані марок: мідь М0-М3 (ГОСТ 859-78), залізо – армко; як легуючі, для підвищення швидкості випарювання міді – цирконій (ТУ 5-20-069-85), ітрій – ІТМ1, ІТМ2; для утворення розділового шару на підкладці зі Ст3 з шорсткістю поверхні  $Ra=0,63$  після фрезерування та шліфування наважку  $CaF_2$  розміщували на поверхні ванни-випарника із зливком заліза (нікелю) і випарювали її. Наважки елементів цирконію і ітрію розміщували в насвердлених отворах в зливках міді. Після формування розділового шару проводили процеси випарювання-конденсації. Для Cu-Fe і Cu-Ni конденсатів вихід на режим вважали закінченими за умов досягнення струму випарювання міді 1,4 А, заліза (нікелю) – 1,3 А;

прискорюючого напруження – 20 кВ. Час протікання процесу в обох випадках складав 40 хв; час охолодження до 400 °С – приблизно 15 хв.

Для дослідження структури, фазового складу і деяких властивостей використовували традиційні методи фізичного матеріалознавства і обладнання: оптичну мікроскопію (МБС, Neophot-2), електронну скануючу мікроскопію (Superprobe-733 Jeol), метод мікротвердості (ПМТ-3), рентгенофазовий аналіз (рентгенівський дифрактометр ДРОН-3М).

Дослідження проводили на зразках 10x10, 10x50 мм виготовлених з конденсату, відділеного від підкладки за допомогою розділового шару. Обрану послідовність досліджень починали з макро- і мікро- структурного досліджень зразків з обох сторін від ванни-випарника та від підкладки з розділовим шаром. Встановлено, що борозни регламентованої шорсткості підкладки із Ст3 успадковуються розділовим шаром і через нього конденсатом, змінюючись під впливом структурних перетворень. Ці перетворення відбуваються на завершальній стадії випаровування наважки CaF<sub>2</sub> із впливом взаємодії з парами металів. Таким чином контактуючим з конденсатом стає шар із складом і структурою (після охолодження), відповідаючими взаємодії в подвійних (чи більш складних системах) або чистий кальцій (його фторид). Відмінною особливістю структури цього шару є: зерниста структура із успадкованою шорсткістю і дефектністю меж (рис. 1, а); з ознаками кристалічності зерен (рис.1, б) або аморфізації їх матеріалу (рис. 2, а). В останньому випадку межі зерен розширюються з виникненням протяжних тріщин (рис. 2, а).

Через наведенні особливості беззаперечним є факт наявності в технологічному шарі зернистої структури, яка зберігає ознаки успадкованої шорсткості, набуває різних ознак кристалічної та аморфізованої структур. Межі зерен технологічного шару широкі, дефектні, вміщують елементи конденсату, а у створі тріщин вздовж меж дають змогу виявити особливості процесу утворення парофазного конденсату.

За умов отримання конденсату технологічний шар насамперед впливає на стадію зародження нової структури через закріплення на його поверхні частинок сферичної та сфероїдальної форми, утворення стовпців з них на поверхні від ванни-випарника (рис. 2, а, б). Консолідація стовпців сприяє утворенню агрегатів. З рис. 3, а витікає, що агрегати утворюють компактний матеріал, з ущільненням його меж такими ж але меншими за розмірами.

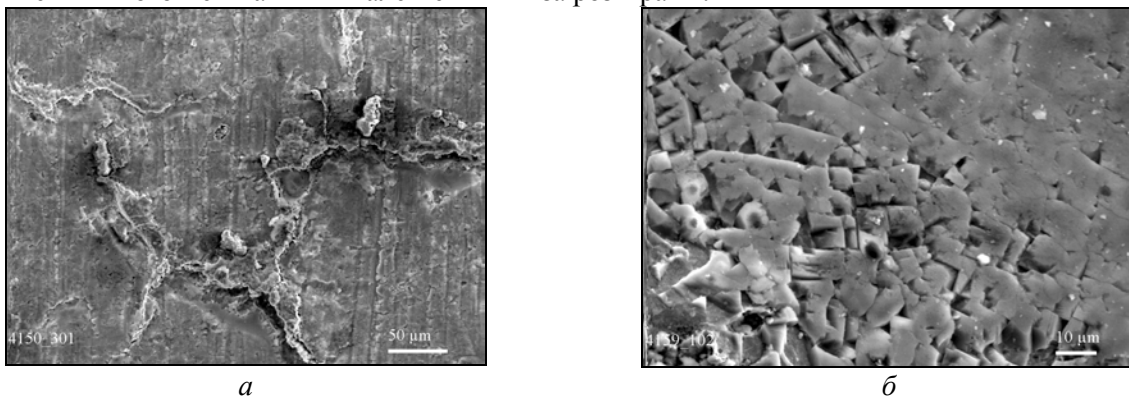


Рис. 1. Зерниста структура технологічного шару і морфологія поверхні зерен.

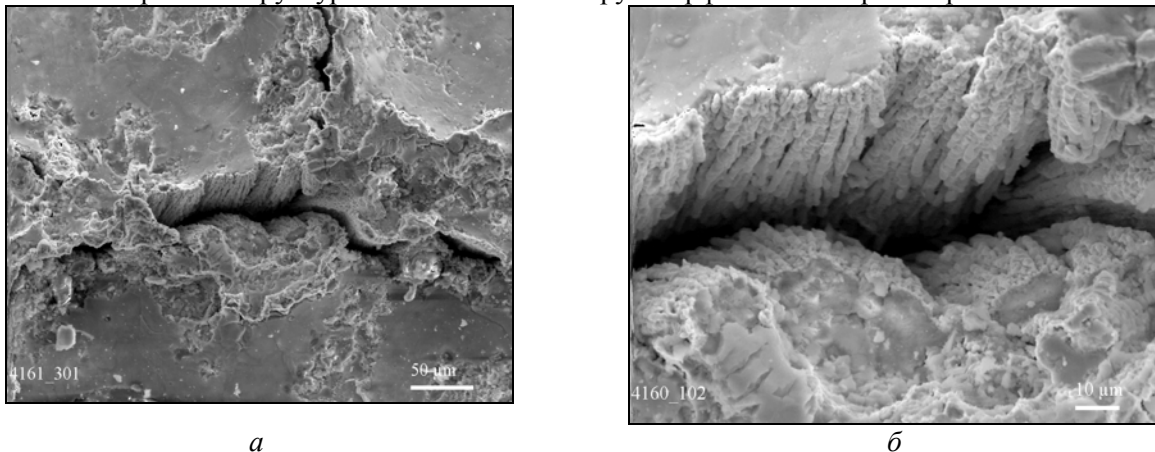


Рис. 2. Протяжні тріщини в технологічному шарі і особливості формування агрегованого конденсату на основі міді і заліза від ванни-випарника.

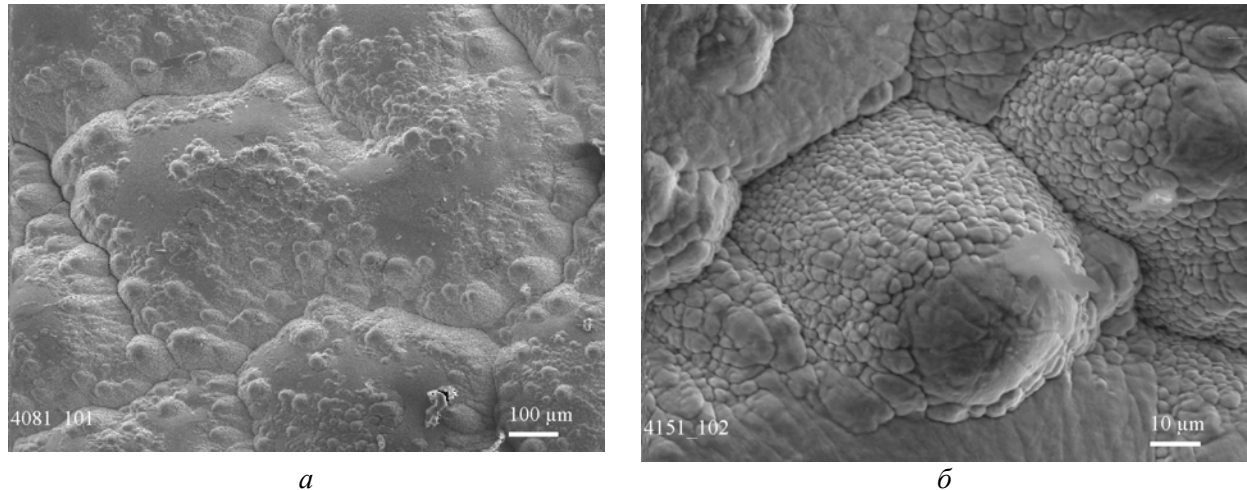


Рис. 3. Зерниста структура і агрегати в конденсованому матеріалі мідь-залізо.

Накопичений матеріал електронно-мікроскопічного спостереження дає підстави стверджувати, що кожний стовпчик зростає шляхом нормального приєднання до зародкових сферичних частинок, форма і розміри яких змінюються через процеси коалесценції, коагуляції та консолідації з утворенням агрегатів. Структура зовнішнього шару агрегатів свідчить про те, що конденсація відбувається в рідкій фазі після переходу парової фази в рідку: частинки в стовпцях від розділового шару мають переважно сферичну форму. Кількість частинок інших форм зростає із збільшенням розміру агрегату і відповідає діючому градієнту температур між сталевую підкладкою, що нагрівається до 700 °С і ванною-випарником.

Таке уявлення не суперечить експериментальним даним, отриманим Палатником М.С. та співробітниками [5]. Ними було показано, що перетворення нестійкої фази (пари) в рівноважну кристалічну відбувається за правилами ступенів, які припускають наявність при великих переохолодженнях переходу від механізму конденсації пари в кристал по механізму: пара → рідина → кристал і таким чином – дію двох механізмів конденсації: пара → кристал та пара → рідина (→ кристал). Через подвійні механізми конденсації, що обумовлює мікрогетерогенний характер конденсату, виникають аномалії в структурі і властивостях (особливо структурно чутливих властивостей) [6]. Такою аномалією, пов'язаною із впливом рідкої фази, на наш погляд є згадані вище стовпці, що складаються із сферичних і інших форм частинок (рис. 3, б). Як вже згадувалось напрямком таких стовпців, пов'язаний із паровим потоком, його керованістю електростатичними силами [7], а морфологія – з низкою фізико-хімічних факторів в тому числі з процесом коагуляції і коалесценції рідкоподібних частинок.

За допомогою кількісної металографії поверхні агрегатів визначали розмір частинок, що їх утворюють, та розподіл цих частинок за розмірами. Отримана залежність приведена на рис. 4. Така форма кривої узгоджується з уявленнями про механізм зростання частинок на різних стадіях випаровування і росту зародків кристалізації.

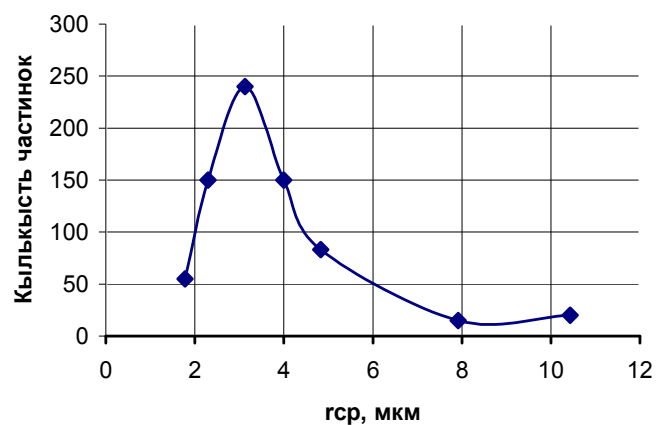
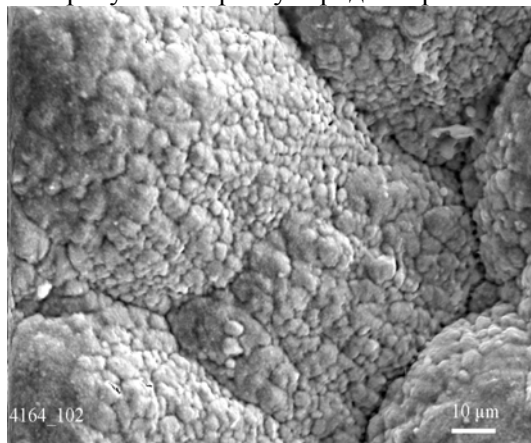


Рис. 4. Частинки на поверхні агрегатів в конденсаті (а); розподіл частинок за розмірами (б).

Загально прийнята точка зору [8] полягає в тому, що осадження атомів на підкладку відбувається в декілька стадій. Спочатку на поверхні підкладки утворюються зародки. Вони можуть виникати на дефектах підкладки. В подальшому зростання цих зародків відбувається шляхом приєднання окремих атомів внаслідок співударяння чи поверхневої дифузії.

В залежності від поверхневої щільності зародків острівна плівка може вступити в таку фазу, що виключити коалесценцію неможливо, бо вона протікає в тому ж діапазоні розмірів, що процес приєднання поодиноких атомів. Розподіл за розмірами є суперпозицією двох розподілів: відповідаючого приєднанню поодиноких атомів („хвіст” кривої розподілу – в області малих розмірів частинок) та відповідаючого за приєднання частинок через коалесценцію („хвіст” кривої розподілу – в області їх великих розмірів).

Форма кривої (рис. 4, б) свідчить про переважну роль коалесценції в зростанні частинок.

За даними електронної скануючої мікроскопії особливості зміни сферичних та сочевицеподібних форм частинок в стовпцях агрегатів також свідчить про переважну роль в самоорганізації процесу різноподібної коалесценції.

В роботі також контролювали пористість агрегатів. Для цього було використано методичку автоматичного розрахунку і визначення розмірів (з використанням кольорового закупорювання пор), розроблену в [9]. Середній вміст пор становить – 1,62 %.

Мікроструктура конденсованих КМ Cu–Fe вивчалась на перетинах, перпендикулярних більшій стороні зразків. На рис. 5 наведено послідовно структуру зразків зі змінним вмістом заліза. Зйомка в режимі “Сомро”, контраст рисунків за яким пов’язаний з атомним номером елементів, свідчать про те, що для зразка (а) (із вмістом заліза 4,46 % (мас.)) шаруватість виявляється ще слабко. В наступних зразках інтенсивність шарів їх кількість зростає. При вмісті заліза, що перевищує 70 % (мас.) стає переважною мікрошарувата структура. Для зразка (з) відстань між мікрошарами на основі заліза складає 0,5 – 3 мкм, а товщина цих шарів дорівнює 1 – 6 мкм (рис. 5).

Пояснення щодо особливості формування такої структури можуть бути пов’язані із впливом, наприклад, таких трьох факторів: різкою нерівноважністю умов процесу конденсації; можливим поліморфізмом складових; розпадом пересиченого твердого розчину в умовах близьких до рівноважних (через особливості монотектичної реакції при охолодженні). Це припущення не безпідставне. Зміна ґраток перехідних металів, а саме: об’ємноцентричної на гранецентричну або гексагональну із суттєвим підвищенням розчинності елементів в них на прикладі бінарної системи Cu–Cr вже відома [10].

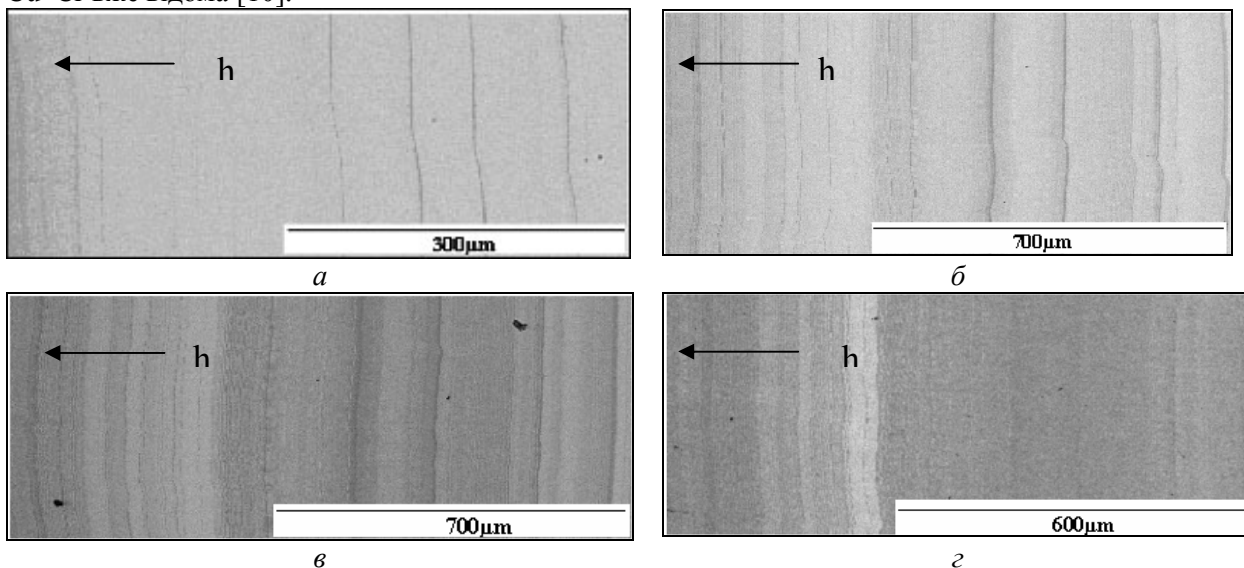


Рис. 5. Мікроструктура конденсованих композитів Cu–Fe із різним вмістом заліза в % (мас.): а – 4,46; б – 22,39; в – 44,85; з – 84,42 (режим “Сомро”).

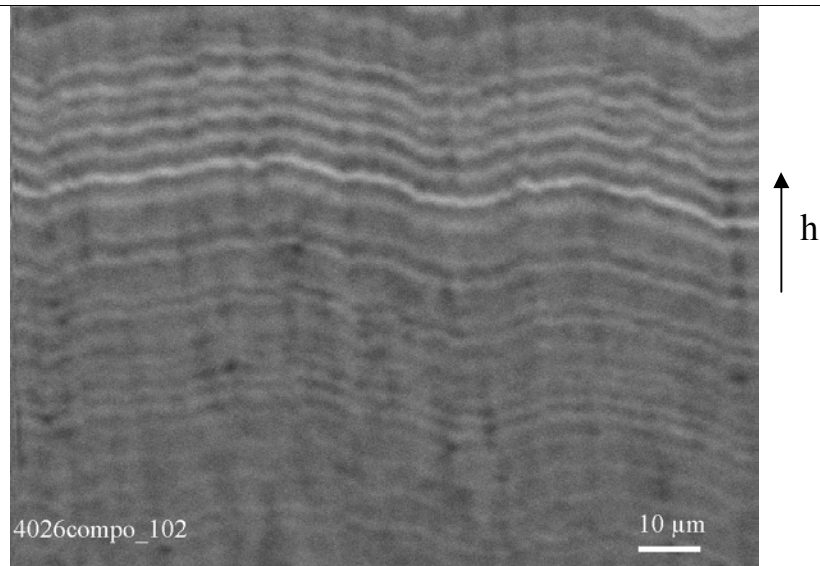


Рис. 6. Особливості мікросаруватої структури із вмістом залізі 84,42 % (мас.).

Неоднорідність розподілу елементів в залізо-мідному конденсаті встановлено за допомогою електронної скануючої мікроскопії підтверджено рентгенофазовий аналізом.

Особливості впливу хімічного складу на властивості конденсованих композиційних матеріалів Cu–Fe наведено в табл. 1.

Таблиця 1.

Хімічний склад і деякі властивості мідь-залізних конденсатів

Параметр контролю	Конденсований композиційний матеріал Cu–Fe		
Вміст Fe, % (мас.)	2,66	44,85	84,42
Товщина зразка, мм	0,65	1,44	1,0
Питомий електроопір, мкОм	3,02	6,61	13,13
Мікротвердість, ГПа	0,76	1,71	1,75

За умов електронномікроскопічного дослідження структури конденсату в системі мідь-нікель встановлено успадкування розділовим шаром а через нього конденсатом борозен на сталій пліті, які залишилися після обробки фрезуванням і шліфуванням до Ra=0,63. На поверхні розділового шару від ванни-випарника залишається шар технологічний, утворений через вплив електронного променя на CaF<sub>2</sub> і поверхні металевої ванни (Ni, Fe), на якій CaF<sub>2</sub> розташовується.

Відділення конденсату виявляє структурні особливості поверхні технологічного шару (від ванни-випарника) із тріщинуватою зернистою структурою з уламками CaF<sub>2</sub> на поверхні зерен або його дрібними частинками на межах зерен (рис. 7).

Зміннями хімічного складу і технологічних умов впливу парової фази можливо пояснити неоднорідність (наявність гомогенної і гетерогенної) структури зерен технологічного шару, утворення зерен з рихлою структурою або зернами із сферичним рельєфом (що утворюється частинками вміщуючи ми кальцій), що успадковується конденсатом (рис. 8, а, б).

Конденсат формується через перетворення його складових елементів у напрямку: пар → рідина → сферичні частинки → зародки на технологічному шарі → нормальне приєднання частинок до зародків, утворення стовпців, їх консолідація в формі агломератів (рис. 9).

З рис. 10 видно, що зерна ванни-випарника зберігають рельєф технологічного шару, а межі цих зерен „заростають” шляхом зародження і росту агрегатів різних розмірів через масоперенос металів, що випаровуються.

Конденсований Cu–Ni матеріал має шарувату структуру. Особливості розподілу елементів (в режимі „Сомпро”) і змінення товщини шарів в конденсатах, збагачених міддю або нікелем,

наведено на рис. 11. (Із збільшенням вмісту нікелю з атомним номером 28 сканіграма темнішає (а), із збільшенням вмісту міді атомний номер 29 – світлішає (б)).

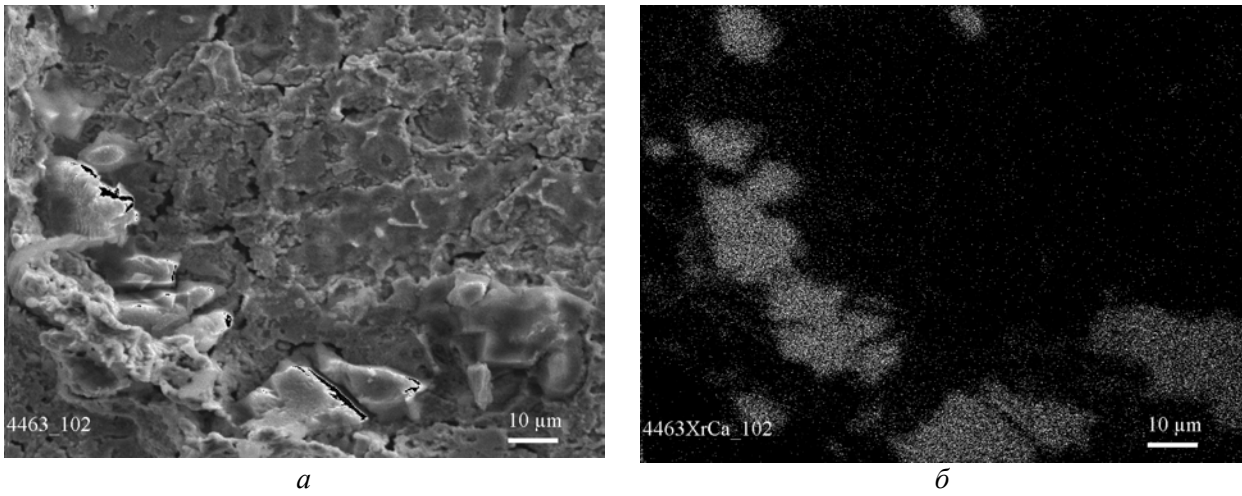


Рис. 7. Розподіл  $\text{CaF}_2$  на межах зерен (а, б) .

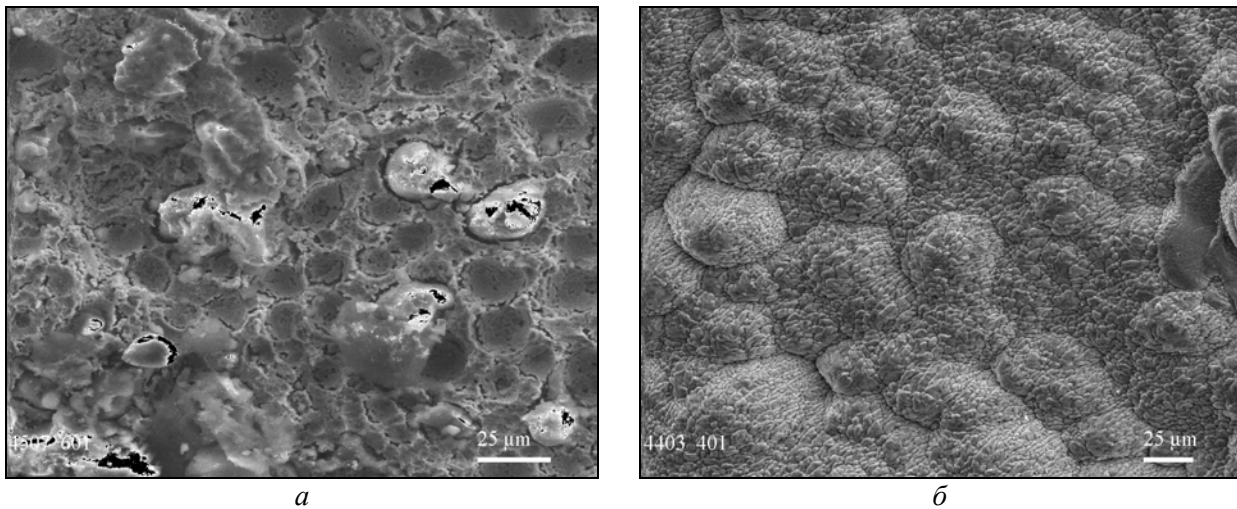


Рис. 8. Неоднорідність зернистої структури (а) і її успадкування конденсатом (б).

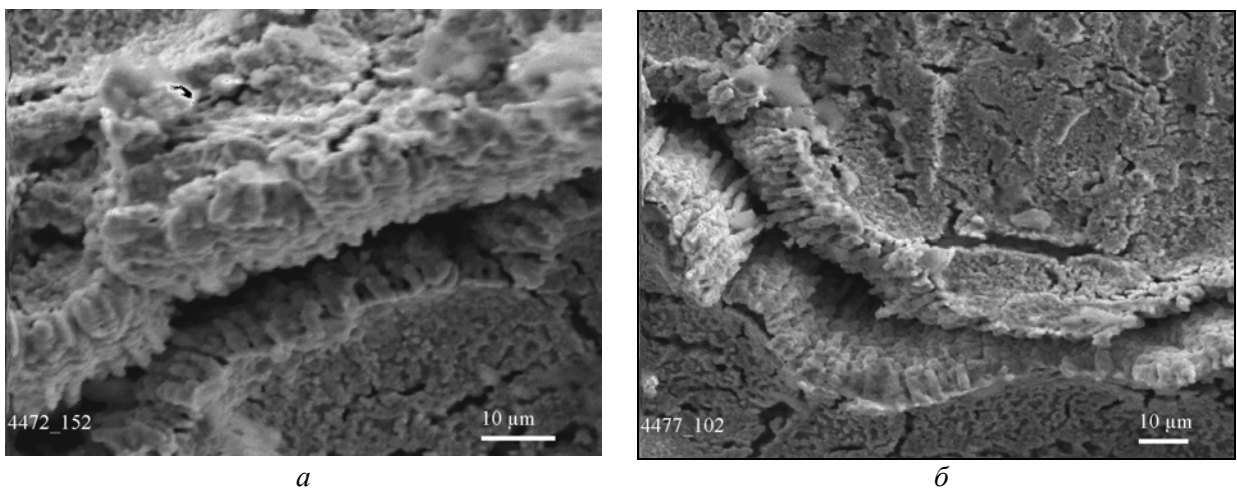


Рис. 9. Утворення стовпців на поверхні технологічного шару від ванни-випарника (а, б), що спостерігаються в тріщинах цього шару.

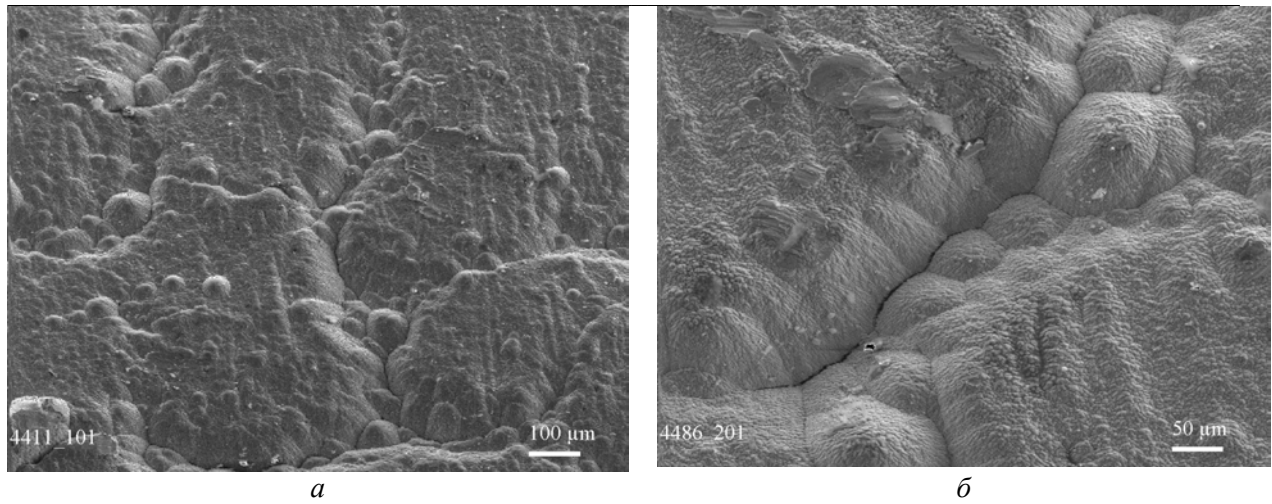


Рис. 10. Поверхня конденсату: зерна і їх межі, що ущільнюються зародженням і зростанням агрегатів.

Сканіграми свідчать про неоднорідність розподілу елементів на макро- і мікро- рівнях незалежно від основи конденсованого матеріалу, яку складають елементи із необмеженою взаємною розчинністю. Цей же факт виявлено також за допомогою рентгенофазового аналізу. Розмиття рентгеновських спектрів особливо помітне на великих кутах відбиття (рис. 12).

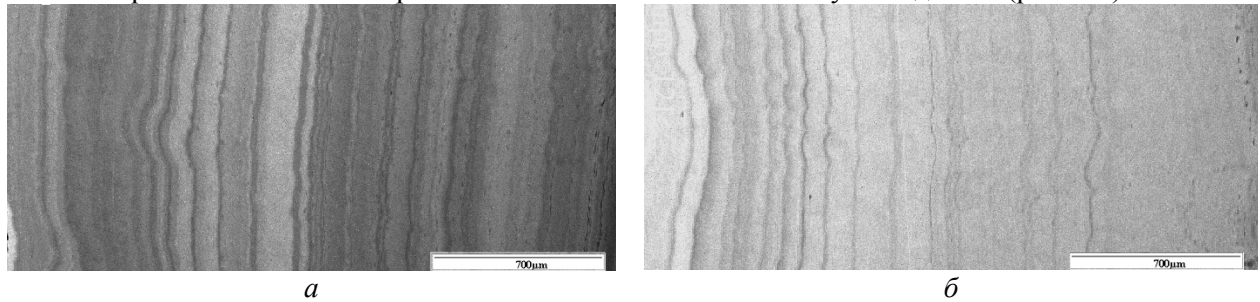


Рис. 11. Неоднорідність розподілу елементів в перетині парофазних конденсатів в системі Cu–Ni: а – 77%, б – 5% Ni.

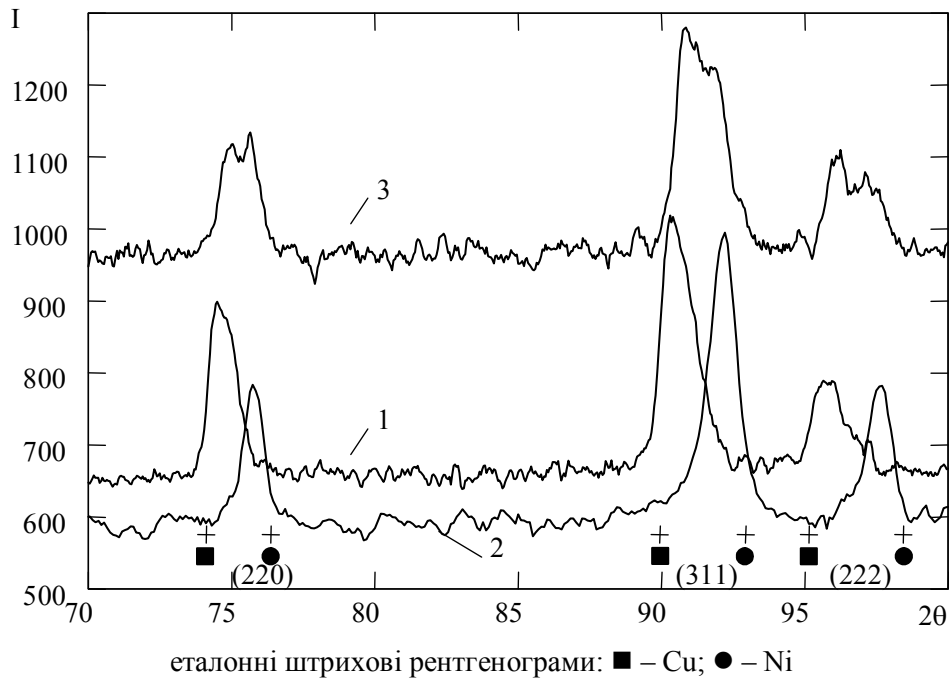


Рис. 12. Рентгенограми композитів Cu–Ni: 1 – на основі міді (99% Cu); 2 – на основі нікелю (73% Ni); 3 – проміжний за вмістом міді (36-71% Cu).

На рис. 12 представлені рентгенограми конденсованих композитів Cu–Ni. Система мідь–нікель в рівноважному твердому стані відноситься до систем з необмеженою розчинністю. І мідь і нікель мають ГЦК ґратки з параметрами 3.6150 Å и 3.5241 Å відповідно. На об'єднаній рентгенограмі лінії рентгенівської дифракції (220), (311), (222) представлено для міді – ■, для нікелю – ●. Для кожної із рентгенограм лінія міді знаходиться праворуч, а нікелю – ліворуч. Для конденсатів 1 і 2 лінії спектрів представлені одинарним максимумом. Це дало змогу розрахувати вміст міді – 99% і нікелю – 73% в другому конденсаті відповідно. В конденсаті 3 з подвійними максимумами вміст елементів неоднорідний і становить 36-71% Cu.

На рентгенограмах конденсатів 1, 2, 3 лінії розширені та викривлені.

Щодо причин такого факту. Вони можуть бути як технологічного так і фізичного характеру. До перших можливо віднести коливання силових параметрів і насиченості парових потоків нікелю і міді. До других – наступний відомий факт від'ємного відхилення сталої кристалічної ГЦК ґратки від адитивних значень. Добре визначений злам згідно до однієї з точок зору спостерігається при 40% (ат.) Ni, другої – при 70 % (ат.) [11].

Деякі властивості конденсатів в системі Cu–Ni в залежності від хімічного складу наведено в табл. 2.

Таблиця 2.  
Хімічний склад і деякі властивості мідь-залізних конденсатів

Параметр контролю	Конденсований композиційний матеріал Cu–Ni		
Вміст Ni, % (мас.)	0,99	53,5	73,4
Товщина зразка, мм	1,1	1,6	1,8
Питомий електроопір, мкОм	0,0626	0,156	0,282
Мікротвердість, ГПа	0,819	0,954	0,991

### Висновки.

1. Метод високошвидкісного випаровування-конденсації і відповідне обладнання (виробництва ІЕЗ НАНУ і „ЕЛТЕХМАШ”) забезпечує можливість виготовлення нових конденсатів на основі міді–заліза (нікелю) в широкому інтервалі концентрації компонентів в заданих технологічних умовах.

2. За умов крапельного масопереносу з ванн-випарників на підкладку спостерігається самоорганізація структури конденсату.

3. Встановлено, що реальною підкладкою при конденсації слугує не плита зі Ст3, з регламентованою шорсткістю Ra=0,63, та розділовий шар з CaF<sub>2</sub>, нанесений на сталеву плиту, і призначений для відділення від неї готового конденсату, а технологічний (контактний) шар що утворюється на розділовому на останньому етапі випаровування CaF<sub>2</sub> і його взаємодії з парами металів.

4. Досліджено етапи структуроутворення конденсату. Перший пов'язаний із приєднанням зародків – сферичних частинок парової фази до технологічного шару. Другий полягає в послідовному нормальному приєднанні сферичних частинок до зародкових. Третій пов'язаний з процесами коалесценції і коагуляції частинок сферичної і сочевицеподібної форми і створення стовпців частинок. Четвертий етап полягає в консолідації стовпців. Цей процес сприяє утворенню щільних агрегатів і структури конденсованих матеріалів з них.

5. Особливості формування структури конденсатів Cu–Fe та Cu–Ni через утворення стовпців, їх ущільнення, консолідацію агрегатів ідентичні.

6. Незалежно від природи більш тугоплавкого металу конденсовані матеріали Cu–Fe та Cu–Ni мають шарувату структуру, що спостерігається на макро- і мікрорівнях.



1. Скороход В. В. Иерархия структурных уровней и структурная инженерия неорганических материалов. Неорганическое материаловедение. Основы науки о материалах.– К.:Наук. думка. – Т. 1. – С. 339–358.
2. Устинов А. И., Фесюн У. В., Мельниченко Т. В. Влияние температуры подложки на микро- и субструктуру конденсатов меди, осажденных из паровой фазы // Современная электрометаллургия. – 2007. – № 4. – С. 19–26.
3. Гречанюк Н. И., Осокин В. А., Гречанюк И. Н. и др. Конденсированные из паровой фазы композиционные материалы на основе меди и молибдена для электрических контактов. Структура, свойства, технология. Современное состояние и перспективы применения технологии электронно-лучевого высокоскоростного испарения-конденсации для получения материалов электрических контактов. Сообщение 1 // Современная электрометаллургия, 2005. – № 2. – С. 28–35.
4. Гречанюк Н. И., Осокин В. А., Гречанюк И. Н. и др. Основы электронно-лучевой технологии получения материалов для электрических контактов. Их структура и свойства. Сообщение 2 // Современная электрометаллургия, 2006. – № 2. – С. 9–19.
5. Палатник Л. С., Гладких Н. Т. Об эффекте микрогетерогенной конденсации металлов в вакууме // Докл. АН СССР. – 1961. – Т. 140. – С. 567–570.
6. Палатник Л. С., Федоров Г. В. Внутрифазное правило ступеней при формировании структуры // Там же . – 1966. – Т. 166. – С. 1095 – 1099.
7. Морохов И. Д., Трусов Л. И., Чижик С. П. Ультрадисперсные металлические среды. – М.: Атомиздат, 1977. – С. 188–193.
8. Морохов И. Д., Трусов Л. И., Лаповок В. Н. Физические явления в ультрадисперсных средах. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 224 с.
9. Хоменко А. И., Хоменко Е. В. Программа автоматизации анализа микроструктуры // Порошковая металлургия – 2007. – № 1-2 – С. 112–127.
10. Payne A. P., Clemens V. M. Metastable copper-cromium alloy // J. Mater. Res., 1992. – 7 – No 6. – P. 1370–1376.
11. Тейлор А. Рентгеновская металлография. – М.: Металлургия. – 663 с.