

Про деякі особливості структури і властивостей товстих парофазних конденсатів на основі міді і заліза

Р. В. Мінакова, М. І. Гречанюк, В. Г. Затовський,
М. Є. Головкова, Г. Є. Копилова, О. П. Василега, Д. Г. Вербило

Досліджено особливості формування структури і деяких властивостей композиційного матеріалу на основі міді і заліза за умов використання методу високошвидкісного випаровування-конденсації. Встановлено суттєвий вплив на особливості утвореної шаруватої структури морфології розділового шару. Її успадкування змінює міцність меж, характер руйнування і властивості композита.

Ключові слова: підкладка, розділовий шар, конденсат, композит, спадковість структури, властивості.

Вступ

З кожним роком все більша увага приділяється композиційним матеріалам (КМ), що складаються з компонентів із контрастними фізико-механічними властивостями, морфологіями і розподілом, забезпеченими технологією.

В даній роботі досліджують КМ на основі міді і заліза з шаруватою структурою. Ці КМ виготовляють різними методами, поданими в цілому ряді узагальнюючих оглядів та монографій [1—6]. Шаруваті матеріали мають низку переваг щодо можливостей керування фізико-механічними властивостями. Наприклад, в цих матеріалах розмір зерна може бути рівним або навіть меншим за товщину шарів, що чергуються. В таких матеріалах границя міцності може досягати нижньої границі теоретичної міцності шару [7]. Такі матеріали в технічній літературі називають мікрошаруватими [8].

Практично необмежені можливості в конструюванні мікрошаруватих матеріалів відкриває електронно-променева технологія [8]. Електронний промінь, що має найбільший коефіцієнт поглинання енергії, значний діапазон потужності і концентрації енергії [9], використовується як ефективний технологічний інструмент при виготовленні тонких (до 5 мкм) покриттів із КМ для радіотехніки, мікроелектроніки та обчислювальної техніки, а також КМ товщиною більше за 5 мкм, що застосовуються як захисні, зносостійкі та ерозійностійкі покриття та для виробів різного призначення. Перспективи використання конденсатів великої товщини примушує вирішувати технологічні завдання (наприклад, завдання підвищення швидкості випаровування). Матеріалознавчі завдання структурної інженерії задаються вимогами до функціональних властивостей виробів, в яких використання конденсованих матеріалів доцільно.

Композиційні матеріали на основі міді і заліза відомі як матеріали електротехнічного призначення. Найбільш уживаним методом їх виготовлення є порошкова металургія. Перевагою методу електронно-променевого

випаровування-конденсації вважається отримання матеріалу в результаті здійснення сукупності операцій в одному технологічному циклі.

Метою даної роботи є вивчення деяких властивостей і особливостей структуроутворення, що їх визначають, при формуванні конденсованого КМ на основі міді та заліза.

Для виготовлення цих КМ використовували обладнання і технологічні схеми, розроблені і удосконалені в НВП „ЕЛТЕХМАШ” (м. Вінниця).

Основні технологічні умови виготовлення конденсату і методи його дослідження

Виготовлення конденсату на основі міді та заліза вимагало дотримання таких технологічних умов:

використання зливків міді М0-М3 (ГОСТ 859-78), легованої цирконієм (ТУ 5-20-069-85), ітрієм ИТМ 1 або ИТМ 2 (ТУ-48-208-72) для збільшення швидкості випаровування міді, та зливків армкозаліза;

виготовлення підкладки із сталі Ст.3 з шорсткістю $R_a = 0,63$ (ГОСТ 2769-73) з нанесеним на неї в вакуумі $1 \cdot 10^{-2}$ Па розділового шару із кальцію фтористого марки Ч (ГОСТ 7167-77);

дотримання наступних умов випаровування-конденсації щодо струму випаровування ванн: $I_{Cu} — 2,5 \rightarrow 3,1$ А; $I_{Fe} — 0,8 \rightarrow 1,2$ А та прискорюючої напруги — 20 кВ зі зміною швидкості охолодження від 700 до 150 °С/ч при завершенні випаровування.

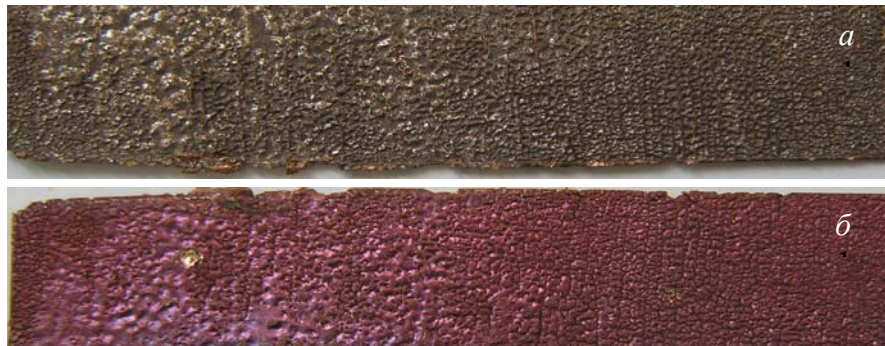
З конденсату, відділеного від підкладки, виготовляли зразки розмірами 10x10 і 10x80 мм для дослідження методами: вимірювання товщини та електроопору зразків вздовж плити конденсату, оптичної макро- і мікроскопії, скануючої електронної мікроскопії, мікрорентгеноспектрального аналізу, механічних випробувань на розтягування.

Особливості зміни контрольованих параметрів і структури конденсату

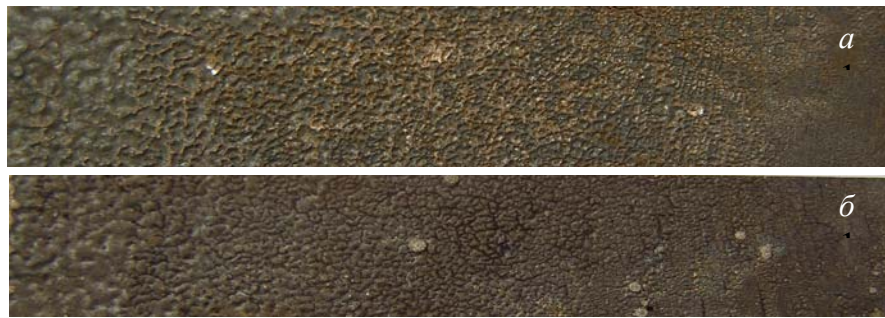
Змінення товщини та питомого опору зразків вздовж плити конденсату наведено у таблиці. Для пояснення такого змінення властивостей в залежності від хімічного складу конденсованого КМ проведено макро- і мікρο-структурні дослідження поверхонь і об'єму зразків, а саме поверхонь зразків від розділового шару та від ванни-випарника, а також розрізів та зламів цих зразків з використанням перелічених методів дослідження структури та складу. На рис. 1 із збільшенням у два рази наведено макроструктуру

Хімічний склад, товщина, електроопір та мікротвердість конденсату на основі міді та заліза

Номер зразка	Хімічний склад, % (мас.)		Товщина, мм	Питомий електроопір, мкОм	Мікротвердість, ГПа
	Си	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



Зразок № 5



Зразок № 17

Рис. 1. Макроструктура поверхні зразків від підкладки з розділовим шаром (а) та від ванни-випарника (б).

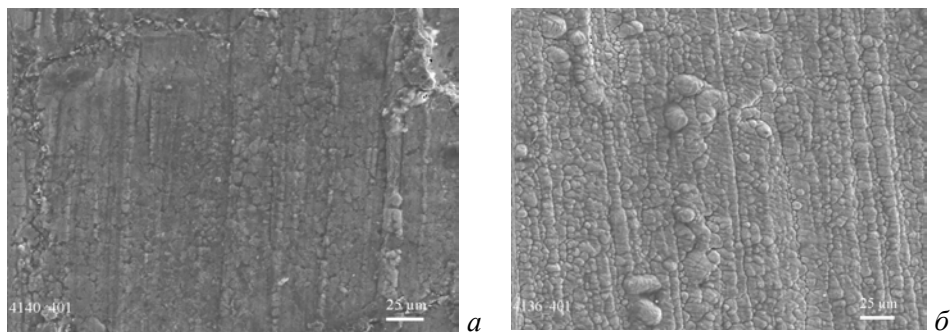


Рис. 2. Вплив рядковості на мікроструктуру поверхні зразка № 1 від розділового шару (а) та від ванни-випарника (б).

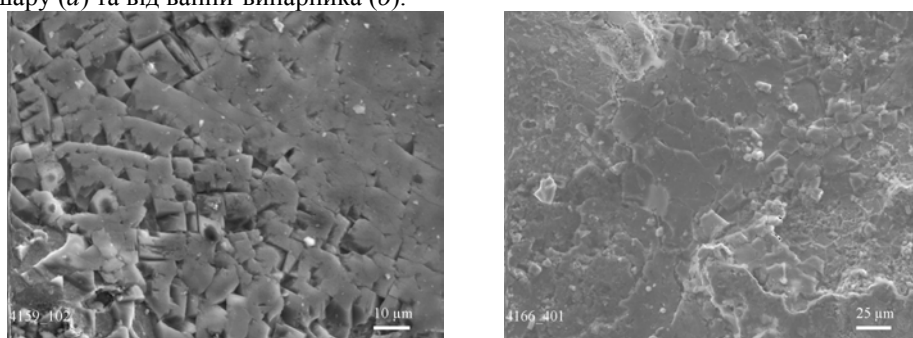


Рис. 3. Мікроструктура поверхні зразка № 15 від розділового шару.

поверхні зразків із різним вмістом міді та заліза (у відповідності до таблиці). Наведений рис. 1 свідчить про те, що виготовлення підкладки для форму-

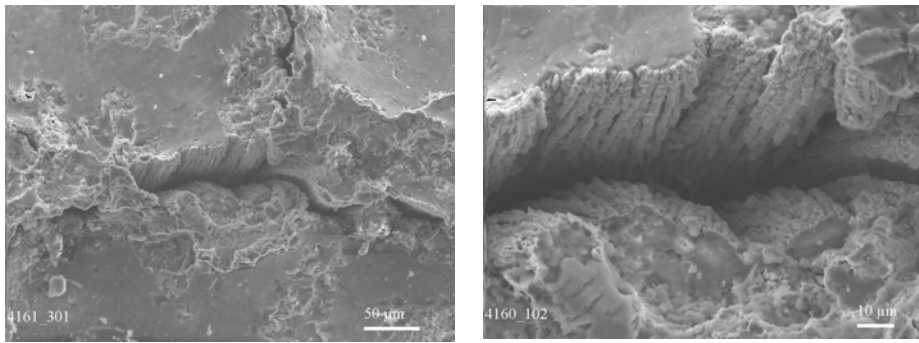


Рис. 4. Межи в структурі конденсату від розділового шару та їх руйнування.

вання конденсату навіть з регламентованою шорсткістю не виключає утворення неконтрольованих борозен. Борозни на підкладці сприяють виникненню рядковості розділового шару. Вона успадковується поверхнею зразків від підкладки (рис. 1, *a*) і далі — поверхнею від ванни-випарника (рис. 1, *б*). Розділовий шар за умов кристалізації, що передують процесу конденсації, набуває також “зеренної” структури. За наявності рядків межі зерен співпадають з рядковими (рис. 2). В іншому випадку зерна формуються вільно з ознаками кристалічної структури і без них (рис. 3). Але за умов кристалізації розплаву зростає ймовірність крихкого руйнування матеріалу конденсату. В тріщинах цих меж спостерігаються особливості утворення структури конденсату (рис. 4). Елементами цієї структури є волокна (що мають тенденцію до перетворення в дендрити). Такі волокна складаються з частинок різної форми: сферичних, сфероїдальних та інших, об’єднаних через співударяння, коалесценцію, поверхневу дифузію. Вони в подальшому, ущільнюючись, змінюються за формою, утворюють агрегати, що куполоподібно підіймаються над поверхнею розділового шару. За допомогою кількісної металографії поверхні агрегатів вивчали дисперсність частинок, що їх утворюють, та розподіл цих частинок за розміром. Отримана залежність наведена на рис. 5, *б*. Така форма кривої узгоджується з уявленнями про механізм зростання частинок на різних стадіях випаровування і росту зародків кристалізації [10]. Загальноприйнята точка зору 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 ці зародки зростають в результаті приєднання окремих атомів внаслідок співударяння чи поверхневої дифузії.

В залежності від поверхневої щільності зародків острівцева плівка може вступити в таку фазу, що виключити коалесценцію неможливо, бо вона протікає в тому ж діапазоні розмірів, що і процес приєднання поодиноких атомів. Розподіл за розмірами є суперпозицією двох розподілів: відповідаючого за приєднання 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. 5, *б*) свідчить про переважну роль коалесценції в зростанні частинок. Особливість форми частинок агрегату дозволяє припустити, що процес рідкоподібної коалесценції має місце при зіткненні

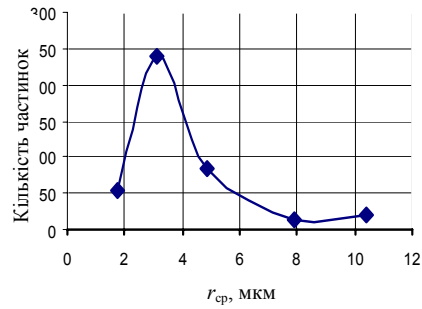
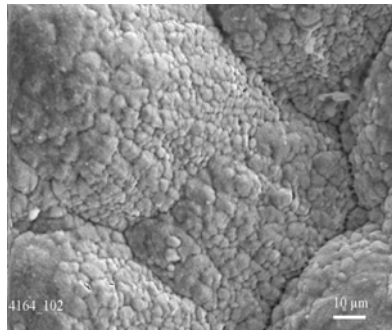


Рис. 5. Частинки на поверхні агрегатів в конденсаті (зразок № 15) (а) та розподіл частинок за розмірами (б).

двох або навіть декількох частинок у просторі над ванною-випарником і на підкладці та сприяє самоорганізації волокон і агрегатів. Ці агрегати, ущільнюючись, утворюють КМ із шаруватою структурою, яка спостерігається в перетині зразків (рис. 6). Характерним для досліджуваної композиції є стабільність спектра основних ліній заліза у всьому його концентраційному інтервалі КМ. Із збільшенням вмісту заліза інтенсивність “фонового” спектра зростає. “Фоновий” спектр включає і лінії міді. Тільки для зразка № 25 притаманний більш рівномірний розподіл інтенсивності спектра заліза в перетині зразка, що дозволяє ці особливості вважати як внесок в формування структури мікрошаруватості. Її ознаки спостерігаються при вмісті заліза близько 10% (зразок № 9). В перетині зразка № 25 відстань між мікросшарами на основі заліза складає 0,5—3 мкм, а товщина цих шарів при збільшенні 1000 дорівнює 1—6 мкм. Зразки з найменшим вмістом другої складової (заліза в міді та міді в залізі) в умовах цього експерименту виявляються найтоншими (таблиця). Особливості зміни питомого опору КМ на основі міді і заліза в залежності від хімічного складу узгоджуються із властивостями складових елементів ($\rho_{\text{Cu}} = 1,68 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}$; $\rho_{\text{Fe}} = 9,7 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}$) і не виявляють структурно-чутливих змін. Особливості формування такої шаруватої структури (рис. 6) можуть бути пояснені впливом, наприклад, таких трьох факторів: різкою нерівно-

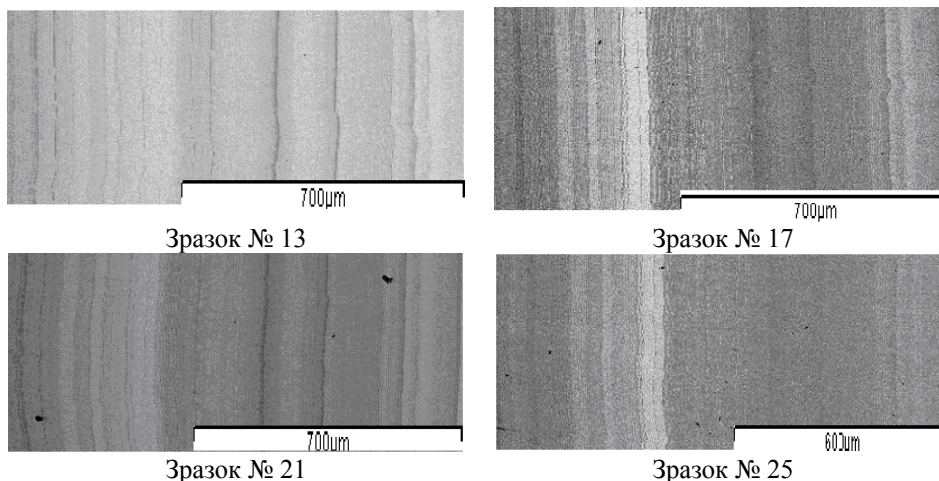


Рис. 6. Шарувата структура парофазного конденсованого КМ на основі міді та заліза, виявлена при аналізі в режимі Contro.

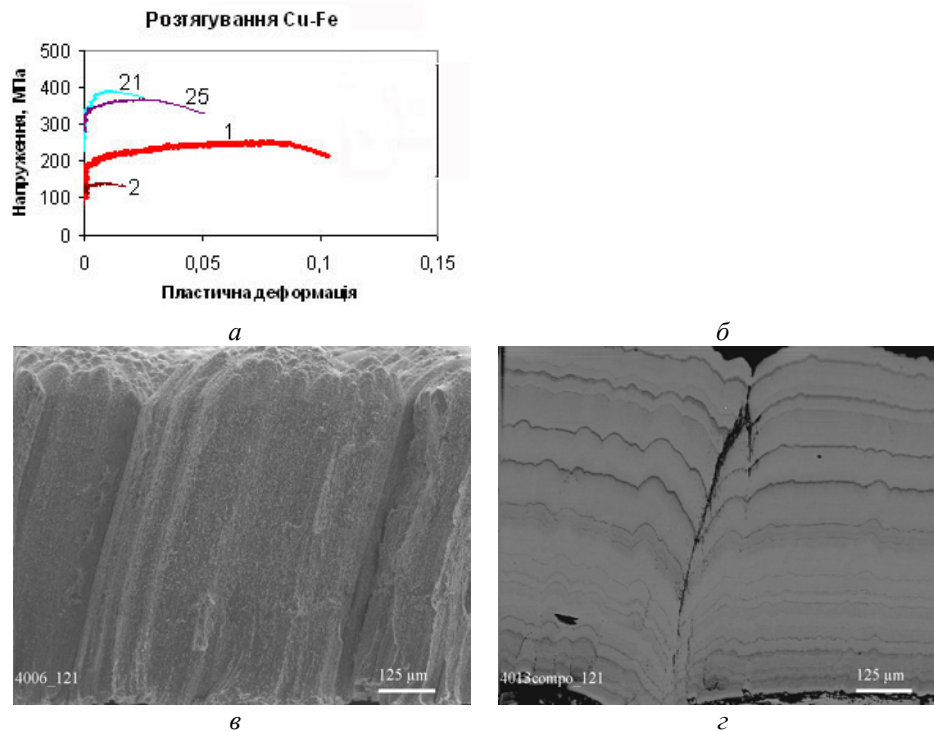


Рис. 7. Вплив складу і структури конденсованих КМ на властивості за умов випробування на розтягування (*а*) і характер руйнування конденсатів (*б—г*): особливості проявлення в'язкості руйнування в зразку № 1 з найменшим вмістом заліза (2,66% (мас.)) (*б*); крихке руйнування конденсату Cu—Fe (зразок № 9) під впливом спадкових меж і дефектів структури: злам (*в*); шліф (*г*).

важністю умов процесу конденсації; можливим поліморфізмом складових у присутності домішок; зі зростанням розчинності — розпадом пересиченого твердого розчину в умовах, близьких до рівноважних (через особливості монотектичної реакції при охолодженні). Це припущення не є безпідставне. Зміни кристалічних ґраток із суттєвим підвищенням розчинності елементів в бінарній системі Cu—Cr вже відомі [11].

За умов випробування механічних властивостей при розтягуванні напружений стан виявляє особливості впливу складових, структури конденсату та дефектів цієї структури (рис. 7). При досягненні значних міцності та пластичності для зразків № 1 і 25 (рис. 7, *а*) спостерігається в'язке руйнування в результаті утворення і злиття пор (рис. 7, *б*). Низький рівень механічних властивостей КМ і навіть відсутність пластичності у інших зразків з партії, крім наведених № 1, 2, 21, 25, є наслідком впливу крихкого руйнування по межах стовпців (рис. 7, *в*). Вони утворюються, як вже згадувалось, за умов існування спадкових меж, а також дефектів, обумовлених викривленням структури при неоднорідності розподілу матеріалу розділового шару (рис. 7, *г*).

Про вплив дефектів структури на механічні властивості при розтягуванні свідчить змінення співвідношення σ_s / HM , яке для пластичних матеріалів складає 1 : 3 [12], а у випадку конденсованих матеріалів досягає 1 : (3,55—4,75).

Висновки

Виготовлено методом високошвидкісного випаровування-конденсації першу партію конденсованого КМ із вмістом заліза від 2,66 до 84,42% (мас.).

Встановлено спадковість рядків і меж, що виникають в конденсаті під впливом шорсткості підкладки, матеріалу розділового шару.

Виявлено явище самоорганізації при формуванні волокон (дендритів), а також агрегатів під час крапельного масопереносу матеріалу ванн на підкладку.

Вивчено особливості впливу складу КМ Cu—Fe на шарувату структуру і визначено вміст заліза, за яким в цьому конденсаті виникає мікروشаруватість, що сприяє підвищенню властивостей. Досліджено особливості механічних властивостей в залежності від вмісту заліза. Показано, що механічні характеристики при випробуванні на розтягування є найбільш структурно-чутливими до спадкових дефектів і іншої неоднорідності.

1. *Barna P. B.* Diagnostics and applications of thin films // L. Ectertova and T. Ruzicka (Charles University, Prague, Czechoslovakia, 1991). — 295 p.
2. *Singh J., Wolfe D. E.* Review nano and marco-structured component fabrication by electron beam-physical vapor deposition (EB-PVD) // *J. Mater. Sci.* — 2005. — **40**. — P. 1—26.
3. *Неупругие свойства композиционных материалов* / Под ред. К. Гераковича. — М.: Мир, 1978. — 295 с.
4. *Райт Е. С., Левит А. П.* Слоистые металлические композиционные материалы // *Композиционные материалы с металлической матрицей.* — М.: Машиностроение. — 1978. — **4**. — С. 48—105.
5. *Применение композиционных материалов в технике* // *Композиционные материалы.* В 8-ми т. / Под ред. Л. Браутмана, Р. Крока. — М.: Машиностроение, 1978. — **3**. — 508 с.
6. *Гречанюк Н. И., Дидикин Г. Г., Мовчан Б. А.* Исследование твердости, прочности и пластичности микрослойных конденсатов хром—медь // *Проблемы специальной электрометаллургии.* — 1983. — **18**. — С. 57—59.
7. *Пинес Б. Я., Нгуэнь Суан-Тянь.* Деформация и прочность тонких пленок // *Физика металлов и металловедение.* — 1965. — **19**. — С. 899—907.
8. *Малашенко И. С., Мовчан Б. А.* Жаростойкие покрытия, осаждаемые в вакууме. — К.: Наук. думка, 1983. — 230 с.
9. *Зуев И. В.* Обработка материалов концентрированными потоками энергии. — М.: изд-во МЭИ, 1998. — 162 с.
10. *Морохов И. Д., Трусов Л. И., Лаповок В. Н.* Физические явления в ультрадисперсных средах. — М.: Энергоатомиздат, 1987. — 224 с.
11. *Rayne A. P., Clemens B. M.* Metastable copper-cromium alloy // *J. Mater. Res.* — 1992. — **7**, No. 6. — P. 1370—1376.
12. *Подрезов Ю. Н., Вербило Д. Г., Бродниковский Н. П. и др.* Методы анализа и исследования материала // *Неорганическое материаловедение. Основы науки о материалах.* — К.: Наук. думка, 2008. — Т. 1. — С. 925—956.

О некоторых особенностях структуры и свойств толстых парофазных конденсатов на основе меди и железа

Р. В. Минакова, Н. И. Гречанюк, В. Г. Затовский, М. Е. Головкова,
Г. Е. Копылова, О. П. Василега, Д. Г. Вербилло

Исследованы особенности формирования структуры и некоторых свойств композиционного материала на основе меди и железа, полученного методом высокоскоростного испарения-конденсации. Установлено существенное влияние морфологии разделительного слоя на особенности формируемой слоистой структуры. Ее наследование изменяет прочность границ, характер разрушения и свойства композита.

Ключевые слова: подложка, разделительный слой, конденсат, композит, наследование структуры, свойства.

About of some features of structure and properties of vaporephase condensate on copper and iron base

R. V. Minakova, M. I. Grechanyuk, V. G. Zatovskiy, M. E. Golovkova,
G. E. Kopylova, O. P. Vasilega, D. G. Verbilo

The features of structure and some properties formation of composite materials on copper and iron base receiving by method of highvelocitu evaporation—condensation were studied. The substantial influence of dividing layer morphology on the features of forming layered structure of composite materials it was established. The transmittance to the structure of dividing layer hereditary traits vary in magnitude the strength of boundaries, character of failure and properties of composite materials.

Keywords: substrate, dividing layer, condensate, composite, heredity, properties.