



УДК 621.793.1:620.22

## ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ $Al_2O_3-Co$ СПОСОБОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ИСПАРЕНИЯ В ВАКУУМЕ

Я. А. Стельмах<sup>1</sup>, Л. А. Крушинская<sup>1</sup>, Е. И. Оранская<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины.

03680, Киев-150, ул. Боженко, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

<sup>2</sup>Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко НАН Украины.

03164, Киев-17, ул. Генерала Наумова. E-mail: el\_oranska@mail.ru

Приведены результаты исследований структуры и микротвердости толстых (20...60 мкм) керамико-металлических конденсатов  $Al_2O_3-Co$  с различной концентрацией металлической добавки (2,5-90 мас.%), полученных способом электронно-лучевого осаждения. Выполненные исследования подтверждают возможность формирования стабильных наноконкомпозитов  $Al_2O_3-Co$  в интервале температур конденсации 300...950 °С. Обобщены закономерности формирования наноконкомпозитов  $Al_2O_3-Co$ . Установлено, что размер наночастиц кобальта в керамической матрице в зависимости от температуры конденсации  $T_n$  можно варьировать от <4 ( $T_n < 350$  °С) до 20 ( $T_n \sim 900$  °С) нм. Микротвердость  $HV$  композитов, полученных при  $T_n < 350$  °С, слабо зависит от содержания металлической фазы и не превышает 5...6 ГПа. В интервале температур подложки (350 <  $T_n$  < 820) °С микротвердость композитов  $HV$  равна примерно 10,5 (17 % Co); 7,5 (60 % Co); 7,0 (75 % Co) и 5,0 ГПа (90 % Co). Композиты, полученные в интервале (820 <  $T_n$  < 950) °С отличаются развитой межкристаллитной пористостью, их микротвердость составляет примерно 2 ГПа. Фазовый состав наноконкомпозитов  $Al_2O_3-Co$  контролируется температурой подложки  $T_n$  и концентрацией кобальта. Библиогр. 8, ил. 5.

**Ключевые слова:** электронно-лучевое осаждение; керамико-металлические материалы; наноконкомпозиты; оксид алюминия; кобальт; наноструктура; микротвердость

Значительный интерес к созданию керметов с особо малыми (<100 нм) металлическими включениями отмечен с начала 1990-х гг., когда стало известно о благоприятном влиянии внедрения наноразмерных частиц в керамические матрицы для получения наноконкомпозитов с высокой прочностью [1]. Развитие данного направления представляет интерес в связи с наличием потенциала повышения прочности и вязкости разрушения материалов одновременно в результате сочетания эффекта наноконкомпозитов и пластичности второй металлической фазы. Среди возможных керамических матриц интерес представляет оксид алюминия, отличающийся широким спектром эксплуатационных характеристик, включая конструкционные качества, электрофизические свойства, химическую инертность, высокие значения твердости и термостойкости. Однако хрупкость  $Al_2O_3$  ограничивает сферу его практического применения. В работе [2] подтверждается, что введение металлической фазы в матрицу оксида алюминия обеспечивает широкий температурный интервал формирования нанокермета и дополнительное повышение микротвердости конечной композиции.

Большое значение в качестве металлического компонента для наноконкомпозитов на основе оксида

алюминия имеет кобальт. Отсутствие растворимости кобальта в  $Al_2O_3$  и его относительная жаростойкость способствуют получению гетерогенных композиций (керметов) в широком интервале условий формирования. Согласно исследованиям, приведенным в работе [3], введение в матрицу  $Al_2O_3$  добавок кобальта размером 30 нм повышает значение вязкости разрушения от 3,7 до 6,7 МПа·м<sup>1/2</sup>. Высокое значение магнитного момента кобальта дополняет конструкционные характеристики наноконкомпозитов на его основе функциональными (магнитными) свойствами [4].

Основными способами получения наноконпозиционных керметов в настоящее время являются компактирование дисперсных (от 10 до 250 нм) порошков с последующим спеканием [3], а также золь-гель метод [1]. Для получения износостойких наноконпозиционных покрытий применяют газоплазменное напыление [5]. Однако потенциал физического осаждения парового потока в вакууме на подложки (готовые изделия) произвольных форм, позволяющие технологически контролировать состав, размер и степень консолидации структурных составляющих нанокерметов, практически не изучен. Поэтому в данной работе исследовали структуру, микротвердость и температурные условия формиро-



вания нанокондитов  $Al_2O_3-Co$  с различной концентрацией металлической составляющей.

**Условия эксперимента, способы и объекты.** Нанокондитионные вакуумные кондитаты системы  $Al_2O_3-Co$  для исследований синтезировали по классической двухтигельной схеме электронно-лучевого испарения в вакууме [6]. При этом одним электронным пучком испаряли штапик  $Al_2O_3$ , спрессованный из порошка оксид алюминия чистотой 99,75 %, другим — испаряли слитки кобальта чистотой не менее 99,9 %, полученные путем электронно-лучевого перепада в вакууме. Концентрацию кобальта варьировали в интервале 2,5...90,0 мас. %. Осаждение смешанных паровых потоков кобальта и оксид алюминия производили на подложки с заданным вдоль оси градиентом температуры [2, 6]. Такая методика позволяет в одном эксперименте получить информацию о структуре и свойствах кондитированных материалов в заданном непрерывном интервале температур осаждения. Градиент температуры 200...1000 °C вдоль подложки создавали путем закрепления одного ее края в медном водоохлаждаемом держателе и нагреванием электронным лучом противоположного края. Измерение градиента температуры проводили пятью хромель-алюмелевыми термомпарами с погрешностью  $\pm 10$  °C.

Скорость кондитации в экспериментах составляла в среднем 2...3 мкм/мин, давление остаточных газов в рабочей камере во время процесса испарения —  $(1...2) \cdot 10^{-2}$  Па, толщина полученных кондитатов — 20...60 мкм.

Электронно-микроскопические исследования (СЭМ) морфологии поверхности кондитатов проводили на растровом сканирующем электронном микроскопе SamScan 4D в режиме вторичных электронов.

Для определения элементного состава полученных кондитатов использовали рентгеноспектральный микроанализатор (приставка EDX к микроскопу Sam Scan 4D), программы обработки результатов — INCA-2000. Погрешность измерений составляла  $\pm 0,3$  %.

Микротвердость  $HV$  кондитатов по Виккерсу измеряли с помощью специальной приставки Micro Duomat 4000E к оптическому микроскопу Polyvar Met в режиме автоматического нагружения при нагрузке на индентор 0,1...0,2 Н.

Дифрактограммы образцов регистрировали на дифрактометре ДРОН-УМ1 в излучении  $CoK_{\alpha}$  линии анода с графитовым монохроматором в отраженном пучке при геометрии съемки по Брэггу-Брентано в угловом интервале 10...117° с шагом 0,1°. Расшифровка дифрактограмм была выполнена по каталогу JCPDS.

Исследовали тонкую структуру кондитатов оксид алюминия методом трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) на приборе Н-800 (Hitachi) при энергии ускоренных электронов 150...200 кэВ. Для исследований брали тонкие участки, полученные отслоением от массивного кондитата.

**Результаты и их обсуждение.** Выполненные методом СЭМ исследования поверхности и сечения полученных кондитатов системы  $Al_2O_3-Co$  позволили установить, что морфология и размерность

структурных составляющих композитов зависит как от температуры подложки  $T_{\text{п}}$ , так и от количества введенной металлической добавки кобальта. На рис. 1 представлены фотографии поверхности композитов  $Al_2O_3-75$  мас. % Со и  $Al_2O_3-90$  мас. % Со, полученных в интервале значений температуры 350...920 °C. Структуры поверхности  $Al_2O_3-60$  мас. % Со и  $Al_2O_3-75$  мас. % Со подобны.

Все композиты с добавкой 2,5...90,0 мас. % кобальта при  $T_{\text{п}} < 350$  °C характеризуются довольно плотной, аморфизированной структурой.

С повышением  $T_{\text{п}}$  до 800 °C на поверхности кондитатов  $Al_2O_3-(17...75$  мас. %) Со проявляется лишь слабый рельеф (рис. 1, I, а, б). Однако уже при температуре 820 °C четко различимы структурные составляющие размером 2...5 мкм (рис. 1, I, в). При дальнейшем повышении температуры до 900 °C развивается пористость, существенно изменяющая микроструктуру и микротвердость кондитата (рис. 1, I, г).

В композитах с высоким значением концентрации кобальта (90 мас. %) при  $T_{\text{п}} = 400$  °C формируются хорошо выраженные равноосные кристаллиты и образуется межкристаллитная пористость (рис. 1, II, а). Дальнейшее повышение температуры до 800 °C (рис. 1, II, а-в) сопровождается непрерывным укрупнением как диаметра кристаллитов от 1 до 8...10 мкм, так и увеличением размера пор между ними (0,2...1,5 мкм). Изменение микроструктуры при  $T_{\text{п}} 820$  °C обусловлено диспергированием кристаллитов (рис. 1, II, г).

Изменение микроструктуры в рассмотренных композитах при 800...900 °C связано, по всей видимости, с фазовым переходом  $\gamma-Al_2O_3 \rightarrow \alpha-Al_2O_3$  в этом температурном интервале [7].

В процессе исследования микротвердости полученных композитов в зависимости от температуры подложки обнаружена четкая корреляция с микроструктурой (рис. 2). При использовании малых добавок (2,5 мас. %) кобальта температурный интервал формирования твердого композита по сравнению с кондитатами чистого оксид алюминия расширяется незначительно. Композиты с 17 мас. % кобальта имеют максимальную твердость на уровне 10 ГПа.

Поскольку практический интерес с точки зрения магнитных свойств представляют композиты с повышенным содержанием кобальта, изучали композиты с массовой долей кобальта 60, 75, 90 %. Как и в случае применения других металлических добавок [2], кобальт существенно расширяет температурный интервал образования твердых кондитатов. Однако пористость, развивающаяся в композитах с высокой концентрацией металлической составляющей при температурах свыше 800...850 °C, накладывает ограничение на температурные условия получения твердых композитов. С помощью представленных на рис. 2 зависимостей установлен температурный интервал стабильной микротвердости для сравнения композитов с различной концентрацией кобальта. Он ограничен, с одной стороны, 600 °C (для композита с 17 мас. % кобальта), а с другой, — 650 °C (для композита с 90 мас. % кобальта). Данные, представленные на рис. 3, позво-

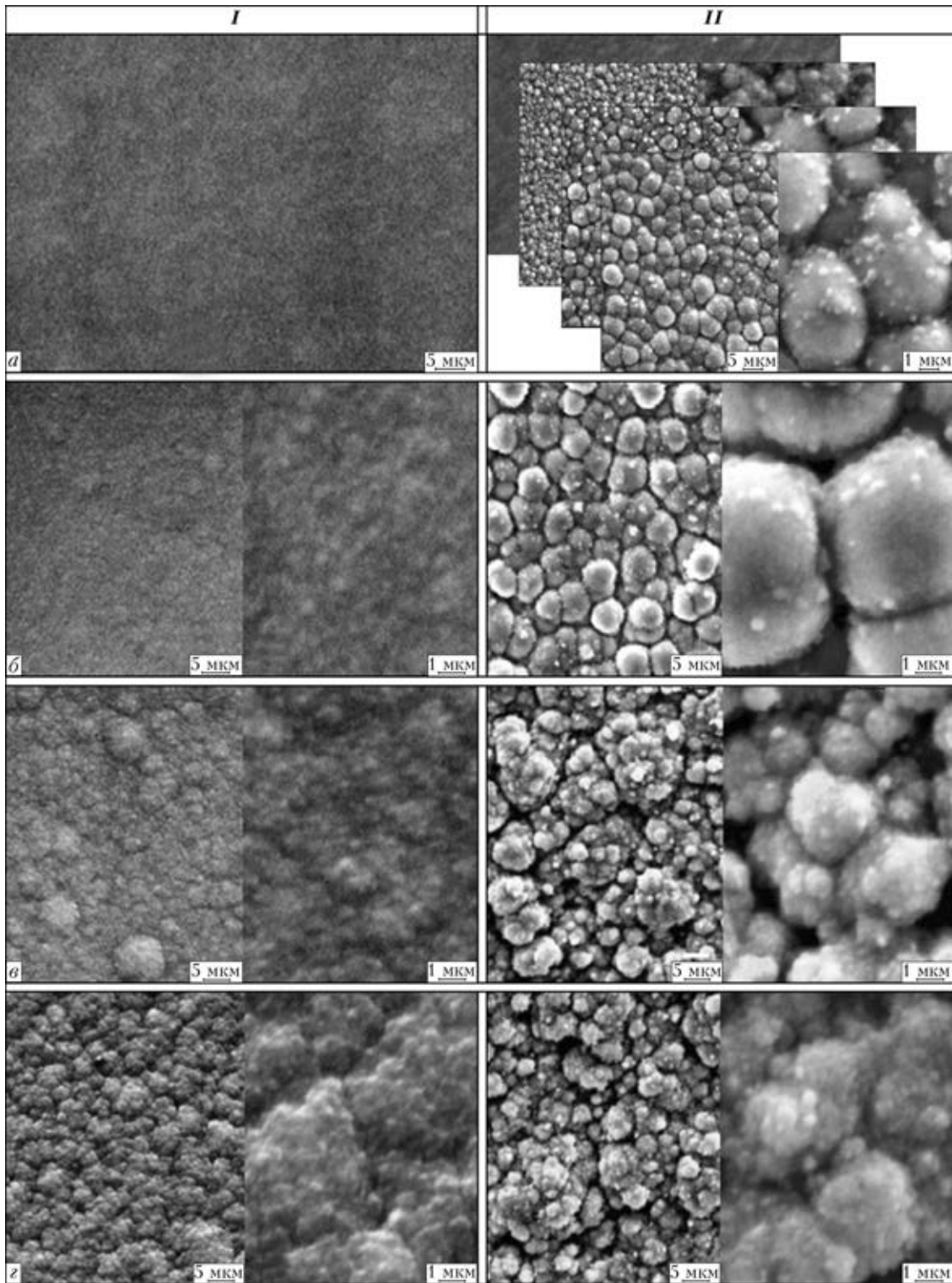


Рис. 1. Структура поверхности нанокompозитов  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co}$  в зависимости от температуры подложки  $T_{\text{п}}$ , °C: а – 350...750; б – 770; в – 820; г – 920; I –  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}75$  мас. % Co; II –  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}90$  мас. % Co

ляют сделать вывод о том, что в области высоких концентраций кобальта уровень микротвердости нанокompозитов определяется количеством добавки и снижается с ее увеличением: 10,0...10,5 ГПа для 17 %; 7,0...7,5 ГПа для 60 %; 6,5...7,0 ГПа для 75 %; 4,5...5,5 ГПа для 90 % кобальта.

В работе [7] показано, что толстые вакуумные конденсаты оксида алюминия, полученные способом электронно-лучевого испарения, характеризу-

ются присутствием наноразмерного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а добавки металлов образуют в конденсатах наночастицы [2]. Выполненные с помощью ПЭМ исследования тонкой структуры показали, что конденсаты композита  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}7,5$  мас. % Co, полученные при  $T_{\text{п}}$  80 °C, имеют двухфазную структуру. Наночастицы кобальта размером 2...4 нм распределены в керамической матрице  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 4, а, б). Микродифракция имеет размытое гало, характерное для структур с

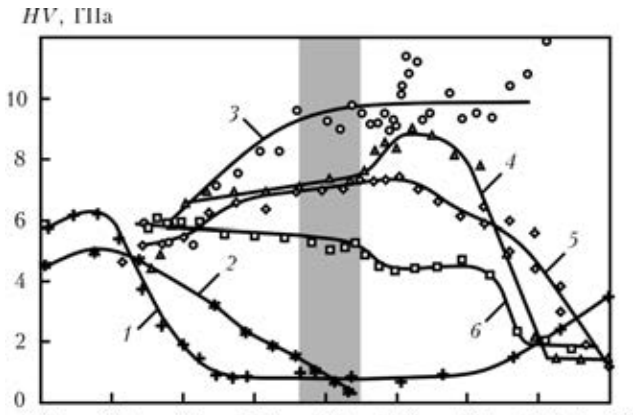


Рис. 2. Микротвердость конденсатов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -2,5 % Co (2),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -17 % Co (3),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -60 % Co (4),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -75 % Co (5),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -90 % Co (6) в зависимости от температуры подложки  $T_{\text{п}}$

размерностью менее 4 нм (рис. 4, а). С ростом температуры до 400 °C размер наночастиц кобальта увеличивается (рис. 4, в) и согласно выполненным измерениям составляет 7...13 нм. Форма наночастиц кобальта сложная, отличная от сферической. Электронограммы свидетельствуют о кристаллической структуре наночастиц кобальта с кубическим типом решетки ( $\beta$ -Co).

Сохранение эксплуатационных и функциональных свойств нанокомпозитов определяется стабильностью наночастиц. Однако наночастицы металлов характеризуются высокой поверхностной активностью, проявляющейся в склонности к окислению.

Для определения фазового состава полученных композитов, среднего размера и оценки окисленности наночастиц кобальта выполнены рентгеноструктурные исследования образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -60 мас. % Co и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -90 мас. % Co в интервале температур 300...860 °C. Результаты исследований представлены на рис. 5.

В композите  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -60 мас.% кобальта, полученном при  $T_{\text{п}}$  370 °C, кобальт рентгеноаморфен (размер наночастиц менее 4 нм). При повышении температуры до 460 °C появляются пики  $\beta$ -Co, что соответствует данным работы [8], средний размер наночастиц кобальта в этом композите составляет 5 нм.

С повышением температуры формирования композита пики  $\beta$ -Co становятся уже и выше, что соответствует повышению кристалличности кобальта. Согласно проведенным оценкам, увеличивается и

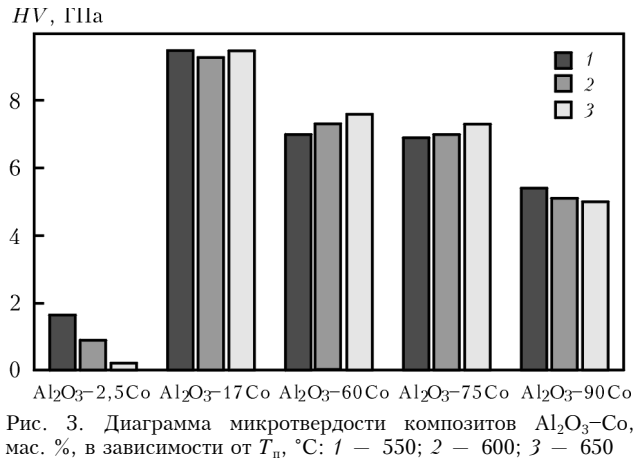


Рис. 3. Диаграмма микротвердости композитов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Co, мас. %, в зависимости от  $T_{\text{п}}$ , °C: 1 – 550; 2 – 600; 3 – 650

средний размер наночастиц кобальта: для  $T_{\text{п}}$  630 °C он составляет 7, а при 830 °C – 20 нм.

В композитах с высокой массовой долей кобальта (90 %) уже при  $T_{\text{п}}$  300 °C присутствуют  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы кобальта, что подтверждается соответствующими дифракционными пиками (рис 5, б). С повышением значения  $T_{\text{п}}$   $\alpha$ -Co переходит в более стабильную  $\beta$ -модификацию. Из соотношения интенсивностей дифракционных пиков определено количественное соотношение  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз кобальта: при температуре  $T_{\text{п}}$  300 °C массовая доля  $\alpha$ -Co составила 27 %, при 460 °C – 15 %, 630 °C – 7 %, в случае 830 °C зарегистрированы лишь следы присутствия  $\alpha$ -Co.

Средний размер наночастиц в композитах с 90 мас. % кобальта при  $T_{\text{п}} < 800$  °C несколько выше, чем в композитах  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -60 мас. % кобальта и составляет 9...10 нм для  $T_{\text{п}}$  300...460 °C и 15 нм для 630 °C. Вместе с тем при  $T_{\text{п}}$  830...860 °C средний размер наночастиц для композитов с 60 и 90 мас. % кобальта одинаков и составляет 20 нм.

Пики оксидов кобальта вплоть до 830...860 °C не были обнаружены, что позволяет сделать вывод о металлической природе наночастиц кобальта в полученных нанокомпозитах.

В работе [4] обнаружено, что ферромагнитные нанокомпозиты (ФНМК)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Co, полученные способом электронно-лучевого осаждения, являются высокочувствительными магнитными материалами, характеризующимися переходом из суперпарамагнитного в ферромагнитное состояние, а также порогом перколяции электрических свойств в интервале концентраций кобальта 70...85 мас. %. Задавая температуру подложки и концентрацию ме-

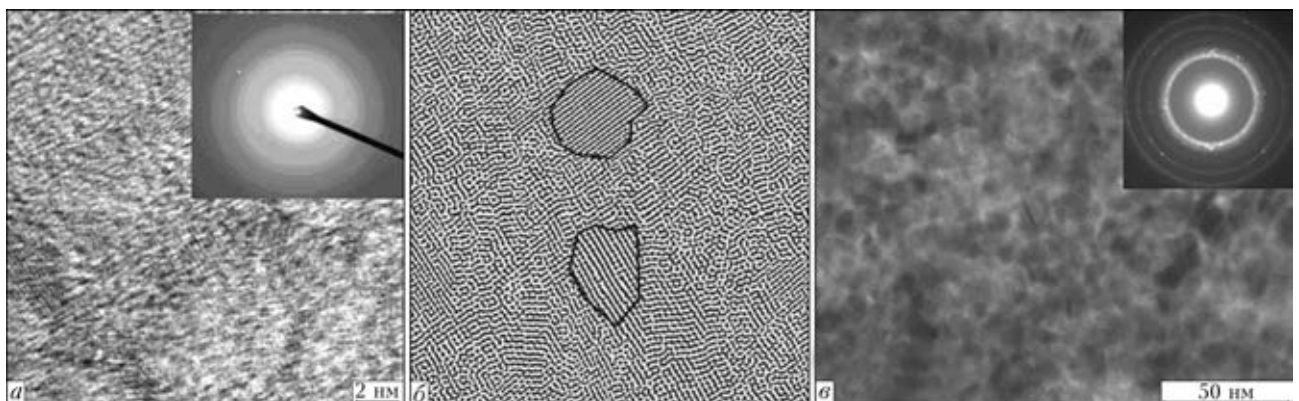


Рис. 4. Структура нанокомпозитов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -17 мас. % Co (а) с Фурье-образом (б) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -75 мас. % Co (в)

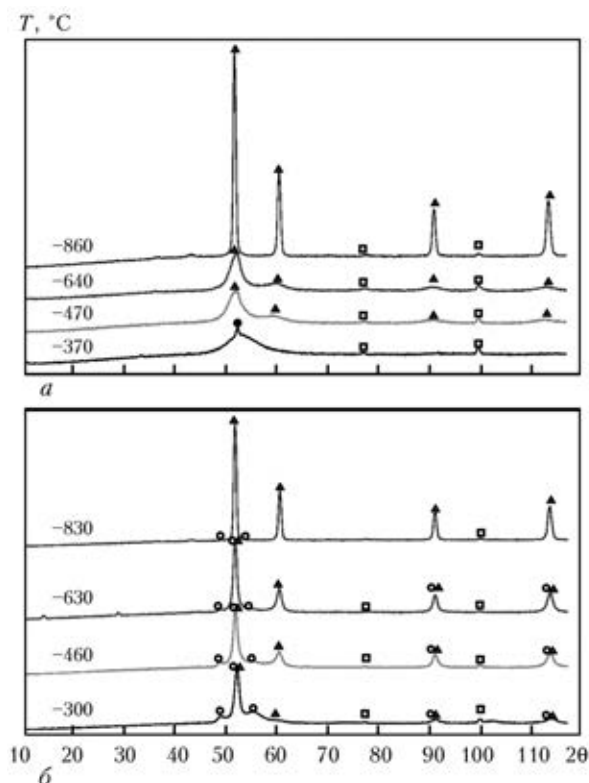


Рис. 5. Дифрактограммы нанокompозитов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -60 мас. % Co (а) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -90 мас. % Co (б), сформированных при различных значениях  $T_n$ ;  $\Delta$  –  $\beta$ -кобальт,  $\circ$  –  $\alpha$ -Co,  $\bullet$  – аморфный кобальт,  $\square$  –  $\alpha$ -железо (подложка)

таллической фазы, можно управлять как структурными, так и магнитными характеристиками нанокompозитов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Co, варьируя размерность наночастиц кобальта в керамической матрице от нескольких до десятков нанометров, и придавать композитам свойства пара- или ферромагнетика.

### Выводы

1. Размер наночастиц кобальта в нанокompозитах, полученных при  $T_n < 350$  °C, составляет менее 4 нм, а твердость таких композитов не превышает 5...6 ГПа.
2. Размер наночастиц кобальта в композитах, полученных в интервале температур подложки

$350$  °C  $< T_n < 820$  °C, варьируется в интервале от 5 до 15 нм. Структура нанокompозитов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Co контролируется технологически – температурой подложки. В зависимости от концентрации она является плотной, содержащей фазу  $\beta$ -Co для 17...60 мас. % кобальта; пористой, содержащей фазы  $\alpha$ - и  $\beta$ -Co в композитах для 90 мас. % кобальта. В пористых нанокompозитах по мере роста  $T_n$  содержание  $\alpha$ -Co меняется от 20 до 0 мас. %, размер столбчатых кристаллитов увеличивается от 1 до 10 мкм, а размер пор увеличивается от 0,2 до 1,5 мкм. Микротвердость  $HV$  нанокompозитов составляет примерно 10,5 (17 % Co); 7,5 (60 % Co); 7 (75 % Co) и 5 (90 % Co) ГПа.

3. Средний размер наночастиц  $\beta$ -Co в композитах, полученных в интервале  $820$  °C  $< T_n < 950$  °C, равен примерно 20 нм. Такие композиты характеризуются развитой межкристаллитной пористостью и микротвердостью примерно 2 ГПа.

1. Niihara K. New design concept of structural ceramics – ceramic nanocomposites // J. Ceram. Soc. Jpn. – 1991. – 99. – P. 945–952.
2. Стельмах Я. А. Механические свойства наноструктурных керметов на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученных электронно-лучевым осаждением в вакууме // Современ. электротехнология. – 2012. – № 2. – С. 25–30.
3. Tai W. P., Watanabe T. Preparation and mechanical properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reinforced by submicrometer Co particles // J. of Materials Science. – 1998. – 33, is. 24. – P. 5795–5801.
4. Magnetic and electrical properties of ferromagnetic nanocomposites based on Co nanoparticles in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrix // M. V. Radchenko, G. V. Lashkarev, M. E. Bugaiova et al. // Phys. Stat. Sol. (b) – 248. – 2011. – P. 1619–1622.
5. Chow G.M., Ovid'ko I. A., Tsakalarios T. Nanostructured Films and Coatings. // Kluwer Academic Publishers (Netherlands). – 2000. – P. 131–148.
6. Яковчук К. Ю., Стельмах Я. А. Лабораторная электронно-лучевая установка для осаждения из паровой фазы неорганических материалов с аморфной, нано- и микроразмерной структурой // Материалы конференции НАНСИС-2004 (Киев, 12–14 окт. 2004). – Киев, 2004. – С. 387.
7. Крушинская Л. А., Стельмах Я. А. Структура и некоторые свойства толстых конденсатов оксида алюминия, полученных электронно-лучевым испарением и осаждением паровой фазы в вакууме. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии: Сб. научн. тр. – Київ: Академперіодика, 2010. – 8, № 4. – С. 1003–1014.
8. Кушняц И. Л. Химическая энциклопедия: В 5 т. – М.: Советская энциклопедия, 1990. – Т. 2. – С. 414–671.

The paper presents the results of investigation of structure and microhardness of thick (20...60  $\mu\text{m}$ )  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Co ceramics-metal condensates with different concentration of metal additive (2.5...90 wt.%) produced by electron beam deposition. Performed investigations confirm the possibility of forming stable  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Co nanocomposites in the range of condensation temperatures of 300...950 °C. Regularities of forming  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Co nanocomposites are generalized. It is established that the size of cobalt nanoparticles in the ceramic matrix can be varied from  $<4$  ( $T_s < 350$  °C) to 20 ( $T_s \sim 900$  °C) nm, depending on condensation temperature  $T_s$ . Microhardness  $HV$  of composites produced at  $T_s < 350$  °C is weakly dependent on the content of metal phase and does not exceed 5...6 GPa. In the range of substrate temperatures ( $350 < T_s < 820$  °C composite microhardness  $HV$  is equal to approximately 10.5 (17 % Co); 7.5 (60 % Co); 7.0 (75 % Co) and 5.0 GPa (90 % Co). Composites produced in the range of ( $820 < T_s < 950$ ) °C feature ramified intercrystalline porosity, their microhardness being approximately 2 GPa. Phase composition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Co nanocomposites is controlled by substrate temperature  $T_s$  and cobalt concentration. 8 Ref., 5 Figures.

**Keywords:** electron beam deposition; ceramics-metal materials; nanocomposites; aluminium oxide; cobalt; nanostructure; microhardness

Поступила 21.03.2014