

# ДИСПЕРСНЫЕ И СЛОИСТЫЕ ОБЪЕМНЫЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕДИ И МОЛИБДЕНА. СТРУКТУРА, СВОЙСТВА, ТЕХНОЛОГИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ. Сообщение 1. Структура и фазовый состав

Н. И. Гречанюк<sup>1</sup>, В. Г. Гречанюк<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,  
03142, г. Киев, ул. Кржижановского, 3. E-mail: [dir@ipms.kiev.ua](mailto:dir@ipms.kiev.ua)

<sup>2</sup>Киевский национальный университет строительства и архитектуры,  
03037, г. Киев, Воздухофлотский просп., 31. E-mail: [knuba@knuba.edu.ua](mailto:knuba@knuba.edu.ua)

Рассмотрены фазовый состав и особенности формирования структуры трех типов (дисперсно-упрочненных, микрослойных с толщиной чередующихся слоев меди и молибдена от 1 до 10 мкм и объемных нанокристаллических с толщиной чередующихся слоев меньше 0,5 мкм) конденсированных из паровой фазы композиционных материалов на основе меди и молибдена толщиной от 0,8 до 5,0 мм, полученных при температурах подложки 700 и 900 °С. Библиогр. 26, табл. 2, ил. 15.

*Ключевые слова:* высокоскоростное испарение–конденсация; медь; молибден; вакуум; композиционные, дисперсно-упрочненные и слоистые материалы

**Введение.** Высокоскоростное электронно-лучевое испарение металлов и неметаллов в вакууме (скорости осаждения атомарного или молекулярного паровых потоков на подложку могут достигать 150 мкм/мин) относительно новое направление в материаловедении.

Начало практического применения процессов высокоскоростного испарения–конденсации материалов относится к 70-м годам прошлого столетия и их развитие постоянно прогрессирует [1].

В настоящее время указанные процессы широко используют для нанесения защитных покрытий на изделия различного технического назначения [2–5]. Новые материалы, получаемые конденсацией паровых потоков на подогретую до определенной температуры подложку в зависимости от структуры, могут быть отнесены к дисперсно-упрочненным, слоистым или пористым материалам. Достижения по созданию таких материалов, их структура, свойства и области их применения обобщены в работе [6].

Процессы испарения–конденсации широко применяют для получения нанокристаллических тонких пленок. Тонкие пленки относятся к наноразмерным, нанофазным, наноструктурированным материалам, если их топологические размеры хотя бы в одном направлении лежат в нанометровом диапазоне (например, ограничиваемом толщиной) [7–9].

К современным практически применяемым тонким металлическим пленкам относят [9]:

материалы с многослойной структурой, в которых химический состав меняется скачкообразно на границе слоев;

квазимонослойные структуры, в которых каждый из компонентов распределен очень неоднородно по толщине, при этом четкая граница между квазислоями отсутствует;

композиции с фазовой или концентрационной неоднородностью по объему, в том числе в пределах одного зерна;

островковые, гранулированные пленки и т. п.

Конденсация из паровой фазы позволяет получать более широкий спектр состояний, чем предсказуемый равновесными фазовыми диаграммами состояния для исходных массивных систем.

В тонких металлических пленках сложного состава могут отсутствовать фазы, ожидаемые по диаграмме фазового равновесия, и присутствовать такие, которые не предсказываются равновесной диаграммой состояния для данного исходного материала или даже для фактических составов конденсированных слоев, например, образование пересыщенных твердых растворов, что экспериментально подтверждено в тонких пленках Al–Cu [9] и Cu–W [10].

Если тонкие пленки и тонкопленочные композиции на их основе нашли самое широкое применение в современной технике [9], то формирова-

ние толстых (10...100 мкм и более) наноструктур с большим количеством слоев, другими словами, массивных макроскопически однородных тел, которые имеют внутреннюю наноструктуру, методами испарения–конденсации при высоких температурах подложки (300 °С и более) до последнего времени наталкивалось на ряд, казалось бы, непреодолимых трудностей. Эти трудности обусловлены распадом структуры нанослоев, ростом зерна при высоких температурах конденсации и, как результат, превращением наноструктурных композиций в типичные поликристаллические материалы.

Как известно [2], приемлемый комплекс физико-механических свойств в массивных конденсированных системах можно получить при условии, что температура подложки, на которую осуществляется конденсация, равняется или превышает 0,3 К от температуры наиболее легкоплавкого компонента. Многокомпонентность, многослойность, градиентность, легирование, дисперсионное и дисперсное упрочнение — такой сегодня арсенал способов направленного формирования массивных термодинамически неравновесных, но кинетически устойчивых при высоких температурах, массивных наноструктурных материалов.

Целью настоящей работы является установление химических, фазовых и технологических факторов, обеспечивающих получение массивных объемных нанокристаллических материалов выше 300...400 °С.

**Методика проведения экспериментов.** При выборе объекта исследований исходили из оценки термодинамической и кинетической совместимости компонентов, составляющих композиционные материалы (КМ). Согласно данным работы [11] термодинамическая совместимость матрицы и упрочняющих (армирующих) элементов определяется возможностью находиться в состоянии термодинамического равновесия неограниченное время при температурах получения и эксплуатации.

Кинетическая совместимость — способность компонентов КМ находиться в состоянии метастабильного равновесия, контролируемого такими факторами, как адсорбция, скорость диффузии, скорость химической реакции и т. п. Наряду с химической важно обеспечить и механическую совместимость компонентов КМ, т. е. соответствие упругих постоянных, КТЛР, КМ, показателей пластичности, позволяющих достичь прочной связи, необходимой для эффективной передачи напряжений через поверхность раздела.

Термодинамическую и кинетическую совместимость имеют ограниченное количество КМ (например Cu–Mo, Cu–W).

Т а б л и ц а 1. Материалы для получения ККМ

Материал	Марка	ГОСТ, ТУ
Медь	Mo, MI	ГОСТ 859–78
Молибден	МЧВП	ТУ 48-19-247–87
Цирконий	–	ТУ 95.46-82; ТУ 95.166–83
Иттрий	Ит М-1	ТУ 48-4-208–72
Фторид кальция	Ч	ГОСТ 7167–77

В процессе анализа учитывались также особенности высокоскоростного испарения–конденсации: технологичность исходных компонентов (меди, молибдена, вольфрама), состав оксидных пленок в подобных порошковых композициях, возможные области применения конденсированных композиционных материалов (ККМ).

Комплексный анализ литературных данных [12, 13], а также проведенных ранее исследований толстых вакуумных конденсатов металлических и неметаллических материалов [14], позволили выбрать в качестве композиции для изучения ККМ систему медь–молибден.

Исходные материалы для получения конденсатов приведены в табл. 1.

В качестве исходных (испаряемых) заготовок использовали слитки меди диаметром 98,5, молибдена — 68,5 мм и длиной до 450 мм после вакуумно-дугового переплава. Их частота по основному компоненту составляла не ниже 99,5...99,7 мас. %.

ККМ получали по трем технологическим схемам:

на стационарной подложке размерами 700×400×15 мм (вариант 1, рис. 1);

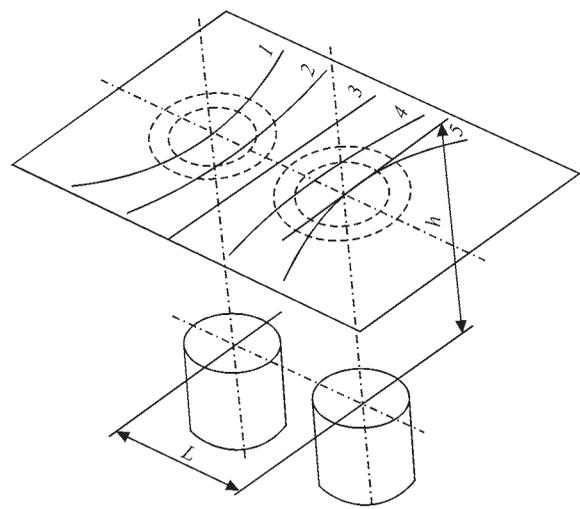


Рис. 1. Схема получения ККМ с переменной по длине подложки концентрацией меди и молибдена путем испарения–конденсации исходных компонентов из двух независимых источников: 1, 2, 3, 4, 5 — линии постоянных концентраций в двухкомпонентной системе Cu–Mo по ширине подложки

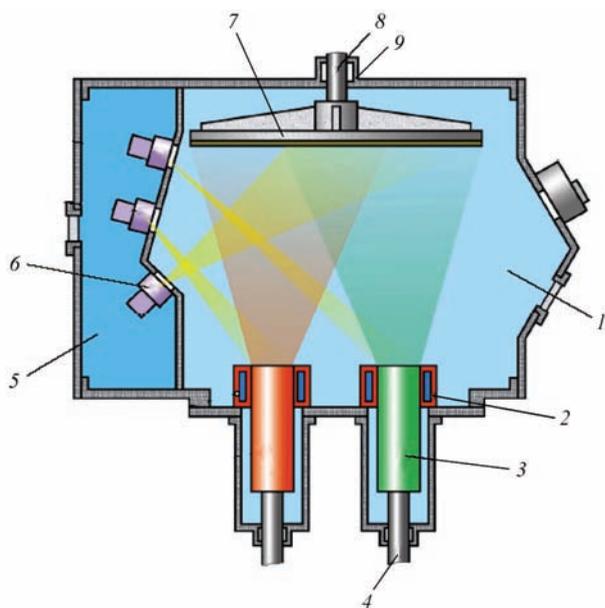


Рис. 2. Схема получения ККМ на вращающейся подложке путем осаждения меди и молибдена из двух независимых источников без разделения паровых потоков: 1 — рабочая камера; 2 — медный водоохлаждаемый тигль; 3 — исходные (испаряемые) материалы; 4 — механизм подачи слитков в зону испарения; 5 — камера пушек; 6 — электронно-лучевые нагреватели; 7 — подложка; 8 — шток для крепления подложки; 9 — привод вращения подложки

на вращающейся со скоростью 36 об/мин подложке диаметром 800 мм и толщиной 25...30 мм (вариант 2, рис. 2) [15];

по описанной в работе [16] (вариант 3, рис. 3).

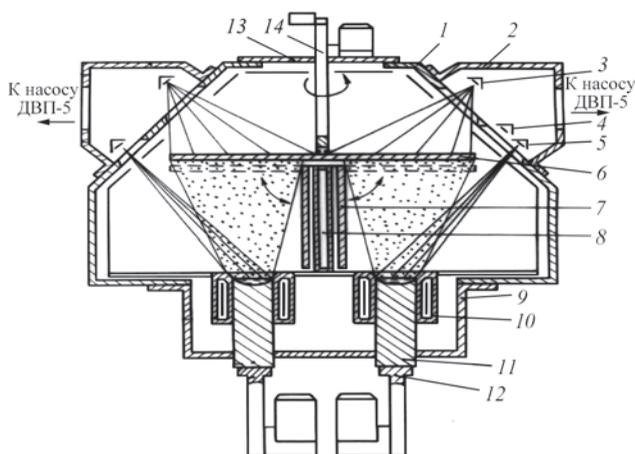


Рис. 3. Схема получения ККМ на вращающейся подложке путем испарения меди и молибдена из двух независимых источников с разделением паровых потоков: 1 — рабочая камера; 2 — камера электронно-лучевых нагревателей; 3 — электронно-лучевые нагреватели для подогрева подложки; 4, 5 — электронно-лучевые нагреватели для испарения исходных материалов; 6 — подложка; 7 — медный водоохлаждаемый экран для разделения паровых потоков меди и молибдена; 8 — охлаждающая жидкость (вода); 9 — камера механизмов подачи слитков в зону испарения; 10 — водоохлаждаемый медный тигль; 11 — испаряемый слиток; 12 — механизм подачи слитка в зону испарения; 13 — крышка крепления механизма вращения подложки; 14 — механизм вращения подложки

Диаметр подложки 500 мм, толщина 25...30 мм, скорость вращения 1...10 об/мин.

Подложки изготавливали из Ст3. Поверхность подложек, на которые проводилась конденсация парового потока, обрабатывали до получения шероховатости не ниже  $R_a = 0,63$  по ГОСТ 2759-73.

Получение композитов по первому варианту проводили при температурах подложки  $700 \pm 30$  и  $900 \pm 30$  °С. Концентрацию тугоплавкого компонента при 700 °С варьировали от 0,1 до 6,0 мас. %, при 900 °С — от 0,4 до 46,7 мас. %. Указанные концентрационные диапазоны обусловлены особенностями процесса испарения-конденсации на данном типе электронно-лучевого оборудования при выбранных температурах подложки.

Перед формированием конденсатов на подложку, предварительно нагретую до  $700 \pm 30$  °С, осаждали разделительный слой из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, или фторида кальция ( $\text{CaF}_2$ ). Более целесообразным является использование  $\text{CaF}_2$ , учитывая его низкую стоимость и возможность снятия пленки с подложки или конденсата путем растворения в горячей воде.

Испарение меди проводили через ванну-посредник [17]. Указанный технологический прием позволил примерно в 2...3 раза увеличить скорость испарения меди и уменьшить в паровом потоке количество микрокапельной фазы. При этом скорость осаждения меди на стационарной подложке (вариант 1) изменяли от 8 до 60 и молибдена от 3 до 10 мкм/мин, на вращающейся подложке (вариант 2, 3) — от 3 до 20 и от 1 до 3,5 мкм/мин соответственно. Суммарное содержание циркония и иттрия в конденсированных материалах Cu-Mo не превышало 0,1 мас. %. ККМ для исследований представляли собой листовые заготовки прямоугольного  $700 \times 400$  мм и цилиндрического 500 и 800 мм типов толщиной от 0,8 до 5,0 мм. Определение химического и фазового состава, исследование физико-механических и коррозионных характеристик ККМ проводили по методикам, описанным в работе [15].

Рентгенофазовый анализ показал, что у всех типов исследуемых композиций, кроме основных компонентов меди и молибдена, присутствует незначительное (до 3 мас. % от общего содержания упрочняющей фазы) количество дисперсных включений  $\text{CuO}$  и  $\text{MoO}_3$ . Этот факт свидетельствует о том, что при рабочем вакууме  $3 \cdot 10^{-2} \dots 5 \cdot 10^{-3}$  Па происходит частичное окисление основных компонентов композитов остаточными газами, присутствующими в рабочем пространстве, где осуществляется процесс испарения-конденсации.

*Градиентные ККМ.* Основной особенностью испарения технических чистых металлов и многокомпонентных сплавов из одного источника является фракционирование, обусловленное различием скоростей испарения примесей в металлах и компонентов, образующих сплав. Формирующийся на подложке конденсат имеет неоднородный состав, так как начальные слои обогащены легколетучим компонентом, а в последующих слоях преобладает вещество с малой упругостью пара. По мере поступления металла (сплава) в зону испарения количество примесей (компонентов) в жидкой ванне постоянно меняется. Поэтому неоднородность (полосчатость) структуры по толщине конденсата имеет различный характер (цвет, толщина зон и т. п.). На образование неоднородности также влияют и технологические параметры осаждения (температура подложки, скорость осаждения, глубина и динамика изменения вакуума, наклона парового потока и др.). Подробный теоретический анализ испарения бинарных сплавов из одного источника проведен в работе [18].

При осаждении градиентных по своему составу ККМ путем раздельного испарения компонентов с одновременной конденсацией их паров на подложке процессы формирования структурной неоднородности существенно усугубляются. Особо следует отметить изменение температуры на поверхности жидких ванн испаряемых компонентов. Даже при колебании температуры в пределах 10...20 °С скорость испарения может изменяться вдвое, что крайне неблагоприятно сказывается на воспроизводимости состава конденсата [15]. В процессе осаждения подобных градиентных материалов на подложке могут быть одновременно реализованы оба известных механизма конденсации — пар–жидкость–кристалл (ПЖК) и пар–кристалл (ПК). При определенной для данного конденсируемого вещества критической температуре близкой к  $2/3 T_{пл}$  один механизм конденсации может сменяться другим [15, 19]. В этом случае аморфные и стеклообразные состояния возникают вследствие переохлаждения жидких фаз, когда конденсация происходит по ПК механизму. Метастабильные модификации, сильно пересыщенные твердые растворы (не только по отношению к нормальной растворимости при комнатной температуре, но и к максимальной в твердой фазе согласно диаграмме состояния) образуются по механизму ПЖК из резко переохлажденных жидких растворов. Такой механизм легко реализуется в случаях бинарных или многокомпонентных систем, когда в твердом состоянии наблюдается ограниченная растворимость. Композиты Cu–Mo являются яр-

ким примером таких систем [20]. Вследствие высоких скоростей осаждения и колебаний температуры на поверхности жидкой ванны, приводящих к изменению скоростей, температура подложки повышается за счет конденсации пара (фазовых превращений) и теплоизлучения от испарителя (испарителей). Энергия поглощается в тонком поверхностном слое.

Это дало основание считать, что в течение короткого времени температура поверхности повышается до такой степени, что превышает усредненную температуру (°С) конденсации на несколько сот градусов [21].

Экспериментальное подтверждение данного явления было установлено авторами при формировании ККМ со скоростями осаждения меди 40...60 мкм/мин. На поверхности конденсата толщиной 0,8...1,0 мм образовывалась пленка жидкой меди, температура плавления которой, как известно [20], составляет 1083 °С.

Учитывая вышеизложенное, можно ожидать, что степень структурных, субструктурных концентрационных фазовых неравновесностей может быть настолько высокой, что процессы превращений развиваются уже при конденсации вещества и его естественном старении.

Детальное исследование структуры и физико-механических свойств ККМ Cu–Mo с содержанием тугоплавкой фазы до 6 мас. %, осажденных при температуре подложки 700...900 °С, приведено в работе [15]. Макроструктурным исследованиям подвергали поверхность и сечения образцов параллельно и перпендикулярно паровому потоку (до и после травления), а также изломы. Для всей поверхности характерно наличие закристаллизованных микрокапель выброшенного из ванн металла и бугорков (рис. 4). Количество последних от партии к партии изменялось и достигало

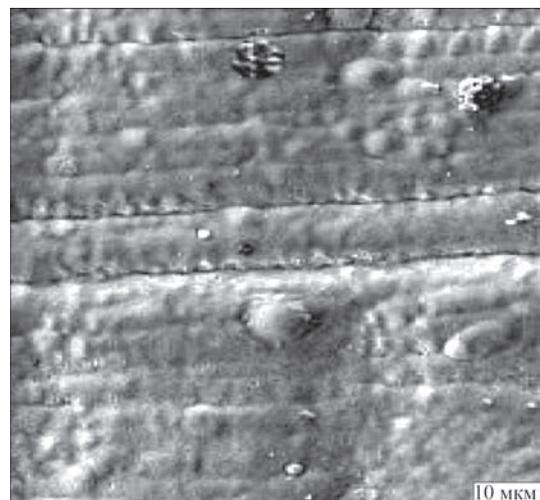


Рис. 4. Характерная морфология поверхности ККМ

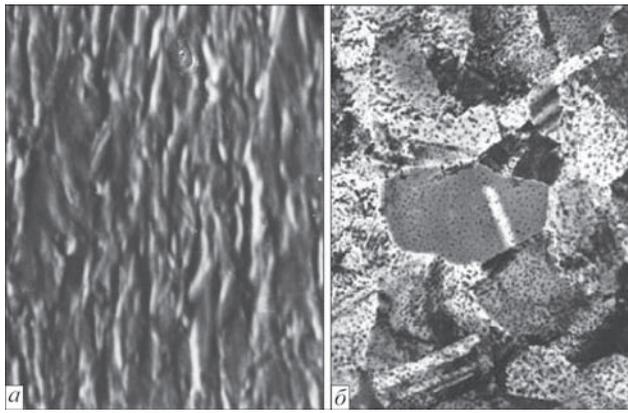


Рис. 5. Микроструктура конденсированных дисперсно-упрочненных материалов Cu–1,2 % Mo: а —  $\times 600$ ; б —  $\times 6500$

$1 \cdot 10^{-2}$  см<sup>2</sup> при максимальных скоростях осаждения. Образование бугорков связано с выбросом и переносом на подложку капель жидкой и твердой фаз на разных стадиях процесса испарения–конденсации.

Для композиций Cu–Mo с содержанием тугоплавкой фазы до 3 мас. % присуща типичная для дисперсно-упрочненных материалов структура со слабо выраженной слоистостью [15]. Конденсаты имеют характерную столбчатую структуру (рис. 5, а). Кристаллиты вытянуты в направлении парового потока практически перпендикулярно поверхности конденсации. Размер зерна уменьшается по мере увеличения концентрации упрочняющей фазы. Наиболее интенсивное измельчение зерна матрицы происходит при малых концентрациях (до 1 мас. %), второй фазы (рис. б).

Измельчение зерна интенсивнее происходит при низких температурах осаждения. Так, в конденсатах, полученных при температурах подложки  $500 \pm 30$ ,  $700 \pm 30$  и  $900 \pm 30$  °С при содержании упрочняющей фазы примерно 2 мас. % средний размер зерна и дисперсных частиц равны 1,45,

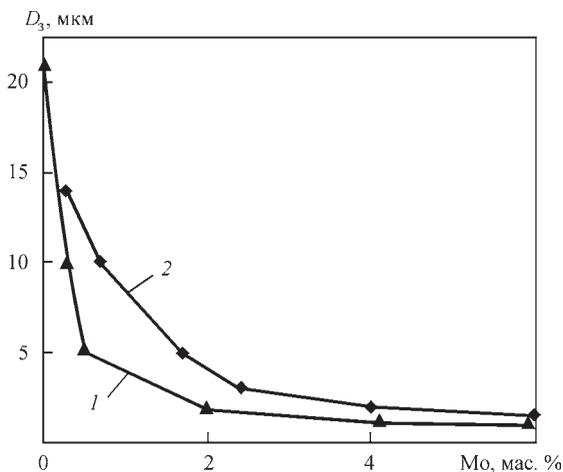


Рис. 6. Зависимость среднего размера зерна  $D_3$  от содержания второй фазы в дисперсно-упрочненных материалах Cu–Mo: 1 —  $T_n = 700 \pm 30$ ; 2 —  $T_n = 900 \pm 30$  °С

2,0, 4,0 мкм и 12, 27 и 53 нм соответственно [15, 22]. Частицы упрочняющей фазы имеют форму близкую к сферической (рис. 5, б). В подобных конденсатах за результатами рентгенофазового анализа структура материала представлена двумя основными решетками — ГЦК на основе меди и ОЦК на основе молибдена. При этом наблюдается тенденция к сильному размыванию линий молибдена и их смещение в сторону больших углов, характерная для материалов с наночастицами.

В конденсатах с содержанием молибдена от 3 до 5...6 мас. % характер структуры меняется. Частицы молибдена в таких конденсатах увеличиваются, образуя цепочки и конгломераты, ориентированные параллельно плоскости материала. Расстояние между цепочками уменьшается с ростом концентрации тугоплавкой фазы. Конденсированные композиционные материалы Cu–Mo с содержанием тугоплавкой фазы от 5 до 12...15 мас. % отличаются комбинированной слоистостью, где сплошные слои чередуются с прерывистыми (рис. 7).

Микрорентгеноспектральный анализ показал, что состав ККМ характеризуется микронеоднородностью распределения компонентов по толщине. Для представленного на рис. 8 композита усредненный химический состав молибдена по толщине конденсата составляет 7,62 мас. %, тогда как в отдельных его слоях концентрация колеблется от 2,83 до 11 мас. %.

Это обусловлено влиянием ряда технологических факторов: колебанием температуры на поверхности жидкой ванны; наличием оксидных пленок; изменением химического состава ванны;

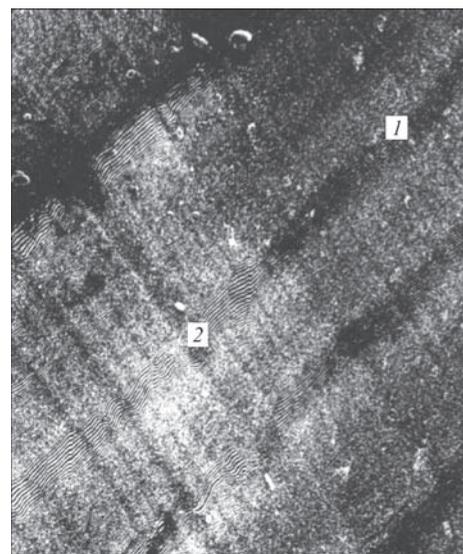


Рис. 7. Микроструктура ( $\times 6000$ ) ККМ с содержанием Mo от 6 до 12...15 мас. %: 1 — область материала со сплошной слоистостью (темные поле); 2 — область материала с прерывистой слоистостью (светлое поле)

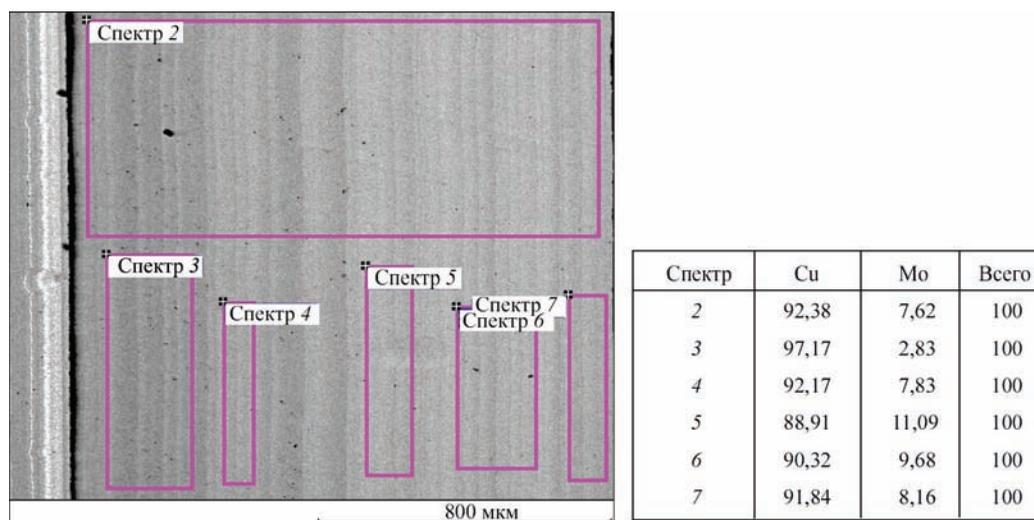


Рис. 8. Распределение компонентов в конденсате Cu–7,62 % Мо

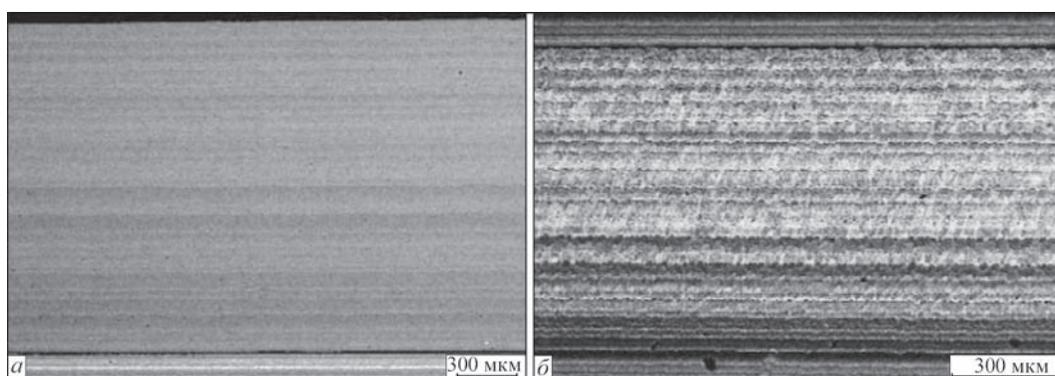


Рис. 9. Микроструктура композиционных материалов с различным содержанием компонентов: а — Cu–7,62 % Мо; б — Cu–46,7 % Мо

изменением динамики вакуума и др). Сплошность слоев, их контрастность, неоднородности расположения в объеме материала и распределения упрочненной фазы в отдельно взятых слоях усиливается с ростом содержания молибдена (рис. 9).

Качественно подобные изменения структуры характерны для ККМ градиентного типа Cu–Cr, Cu–W [15, 23, 24].

Следует отметить, что ориентированное распределение упрочняющей фазы характерно не только для металлических систем с минимальной растворимостью компонентов, но и для металло-керамических композиций, где подобная растворимость вообще отсутствует.

На рис. 10 приведена микроструктура конденсированных материалов NiCrAlTi–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных при температуре подложки 1000 ± 30 °С, из которой видно характерное линейное структурирование керамической (светлое поле) и металлической (темное поле) фаз в объеме конденсата. При температурах осаждения ниже 1000 °С подобного структурирования не наблюдается.

Колебания температуры на поверхности жидкой ванны, приводящие к изменению скоростей

испарения компонентов, реализуемые вследствие этого явления различные механизмы конденсации ПК и ПЖК, образование в процессе осаждения пересыщенных твердых растворов с различной концентрацией меди и молибдена обуславливают неоднородность структуры (рис. 7) и химического состава (рис. 8) по толщине конденсата. Вследствие этого в отдельных шарах ККМ в зависимо-

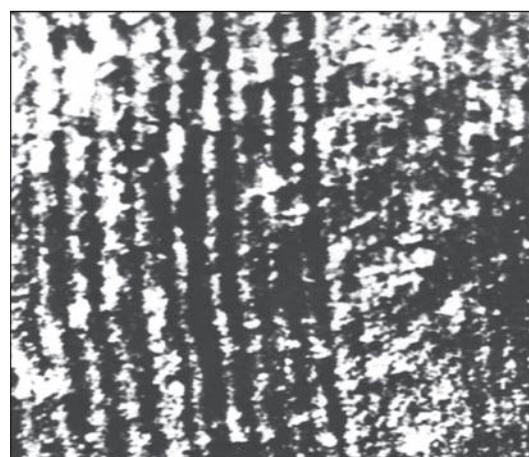


Рис. 10. Микроструктура (×900) ККМ (Ni–20,1 %, Cr–2,2 %, Al–2,8 %, Ti–22,5 %)–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

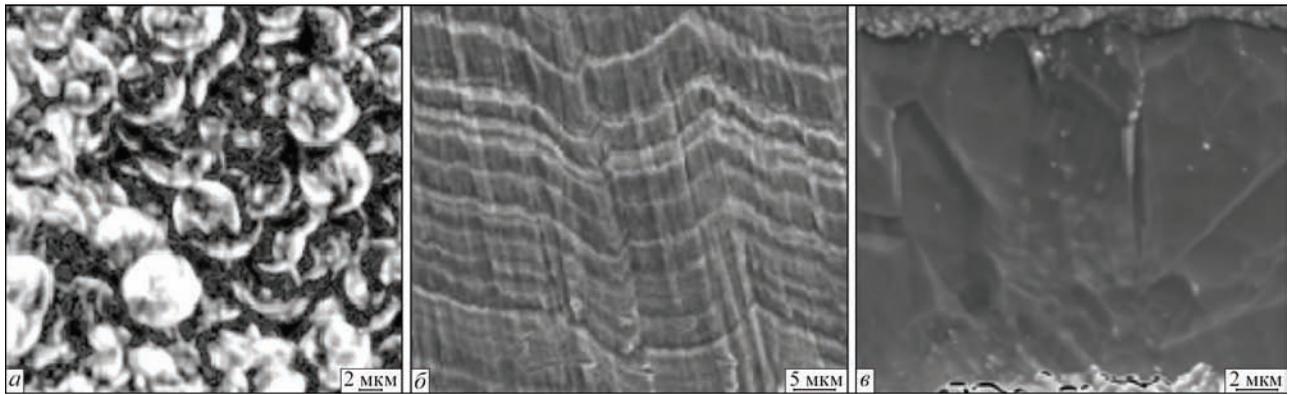


Рис. 11. Микроструктура отдельных слоев в ККМ Cu–Mo: а — куполообразная; б — полигональная; в — столбчатая

сти от соотношения легкоплавкой и тугоплавкой составляющих, температуры подложки формируется различный тип структуры: куполообразная, полигональная, столбчатая (рис. 11).

*Микрослойные ККМ, полученные последовательным наложением слоев меди и молибдена.* ККМ осаждали при температуре подложки  $700 \pm 30$  °С. Общая толщина композитов 0,8...1,2 мм. Максимальное содержание упрочняющей фазы ограничивалось образованием трещин и хрупкостью композитов.

В работах [15, 23] показаны существенные зависимости структуры и физико-механических свойств микрослойных ККМ Fe–Cr и Cr–Cu от толщины чередующихся слоев. В микрослойных конденсированных материалах данного типа соответствующим выбором материалов чередующихся слоев и их толщин получены: высокая стабильность структуры, регулируемые в широких пределах значения прочности и пластичности, низкие скорости высокотемпературной ползучести по сравнению со скоростью ползучести материалов отдельных слоев. При этом отмечена возможность достижения высокого уровня прочностных характеристик при определенной толщине единичного слоя от 1,0 до 1,5 мкм. В области меньших толщин слоев последние являются нестабильными и распадаются. При толщине слоев 10...15 мкм указанные материалы по значениям

прочности близки к свойствам матричных материалов. На этом основании исследовали несколько серий композиций (табл. 2), в которых толщина составляющих композит слоев варьировалась в следующих пределах, мкм: несущий высокомодульный слой Mo — от 1,0 до 4,0; матричный слой Cu — от 1,3 до 10.

Металлографическими исследованиями установлено, что во всех микрослойных конденсатах несущие слои молибдена имеют столбчатую структуру. Высота столбчатых кристаллитов молибдена соизмерима с толщиной слоя. Матричные слои меди состоят из практически равноосных зерен с большим количеством двойников. Определенные различия в кристаллическом строении микрослоев меди и молибдена обусловлены особенностями конденсации для несущих (Mo) и матричных (Cu) слоев. Температура осаждения  $700 \pm 30$  °С соответствует первой структурной зоне для молибдена и третьей — для меди [2].

*Объемные нанокристаллические ККМ.* Выше показано существенную зависимость структуры ККМ от концентрации упрочняющей фазы, температуры осаждения и других технологических параметров. Введение второй фазы в определенных концентрационных диапазонах позволяет получать поликристаллические или слоистые (микрослойные) материалы на основе меди и молибдена с размером зерна около 1 мкм. Дальнейшее диспергирование структуры при температурах подложки 700...900 °С не представляется возможным из-за неоднородности градиентных ККМ и распада микрослоев толщиной менее 1 мкм.

Получение объемных нанокристаллических материалов на основе меди и молибдена при повышенных температурах конденсации с приемлемым комплексом физико-химических и механических свойств представляется возможным при выполнении определенных условий стабилизации наноструктуры [15, 25, 26]. К ним относятся:

обеспечение однородности химического состава компонентов в объеме конденсата;

Т а б л и ц а 2. Исследуемые варианты образцов ККМ				
Вариант ККМ	Содержание Mo, мас. %	Толщина слоев, мкм		Количество слоев, шт.
		Mo	Cu	
1	16	1,7	10,0	108
2	16	1,3	7,0	102
3	19	1,0...1,3	5,0	288
4	22	2,0	7,0	252
5	33	2,5	5,0	192
6	38	3,0	5,0	274
7	40	4,0	6,0	116
8	42	1,0...1,3	1,3	390

упрочнение наночастицами нанозерен матрицы с целью повышения их термодинамической стабильности;

создание нанобарьерных слоев на межфазных границах, замедляющих процессы коалесценции нанозерен.

Нежелательный в ККМ градиент концентрации устраняется путем применения движущихся подложек. Метод вращающихся подложек с раздельным испарением компонентов для получения бинарных и многокомпонентных сплавов заданного состава характеризуется высоким коэффициентом использования паров, а также, в значительной степени, устраняет столбчатую структуру, которая иногда приводит к растрескиванию и увеличению пористости. Столбчатая структура не образуется, так как угол падения паров на подложку непрерывно изменяется. Путем изменения геометрического расположения тиглей, скоростей вращения подложки и испарения компонентов можно создавать различные типы структур.

Из известных типов композиционных материалов, получаемых методом испарения–конденсации, дисперсно-упрочненных, микропористых и микрослойных [6], наиболее перспективными для создания наноструктурных систем являются микрослойные композиции. Формирование внутренней наноструктуры в слоях из меди и молибдена при температурах конденсации 700 °С можно ожидать, если толщины слоев будут меньше 0,5...0,6 мкм и они не будут подвержены распаду. Основными технологическими факторами, влияющими на образование слоистой структуры, являются скорости вращения подложки и осаждения компонентов, а на стабильность структуры влияют толщина чередующихся слоев и температура конденсации. При получении подобных КМ важное значение также имеет геометрическое расположение тиглей и подложки относительно тиглей. В технической литературе достаточно подробно описано распределение атомов (молекул) при испарении с точечного источника (конусоидальный закон распределения) [12]. Ожидаемое распределение справедливо, когда давление пара незначительно и процесс испарения не затруднен, например, оксидными пленками, которые могут образовываться на поверхности испаряемой ванны. В реальных условиях получения ККМ наблюдаются значительные отклонения от указанного закона. В работах [25, 26] определены основные граничные условия, при которых возможно образование слоистой структуры с толщиной единичного слоя меньше 0,5 мкм при одновременном

испарении–конденсации меди и молибдена на вращающуюся подложку.

Схема распределения паровых потоков меди и молибдена на подложке представлена на рис. 12, из которой видно, что при определенном геометрическом расположении тиглей, принятых при расчетах за точечные источники испарения, и подложки, которая вращается, существуют области распределения практически чистых испаряемых меди и молибдена.

Плотность распределения конденсируемых атомов меди и молибдена уменьшается с увеличением диаметра подложки. В результате в определенной зоне подложки происходит смешивание паровых потоков с образованием переходного слоя между компонентами, формирующими конденсат. Вращение подложки обеспечивает переход от компонента А (меди) к компоненту Б (молибдену) и наоборот. Согласно рис. 12 можно сделать выводы, что на подложке существуют зоны с минимальной плотностью распределения паровых потоков меди и молибдена. В этих зонах наиболее вероятно образование оксидов и карбидов вследствие взаимодействия испаряемых материалов с парами масла вакуумных насосов (углеродом) и остаточной атмосферой рабочей камеры (кислородом, азотом). Комплексный химический и рентгенофазовый анализ градиентных КМ Cu–Mo толщиной 20...30 мкм, полученных на стационарной подложке диаметром 800 мм показал, что в конденсатах со стороны испарения меди присутствует молибден (0,07...0,09 мас. %), а со стороны

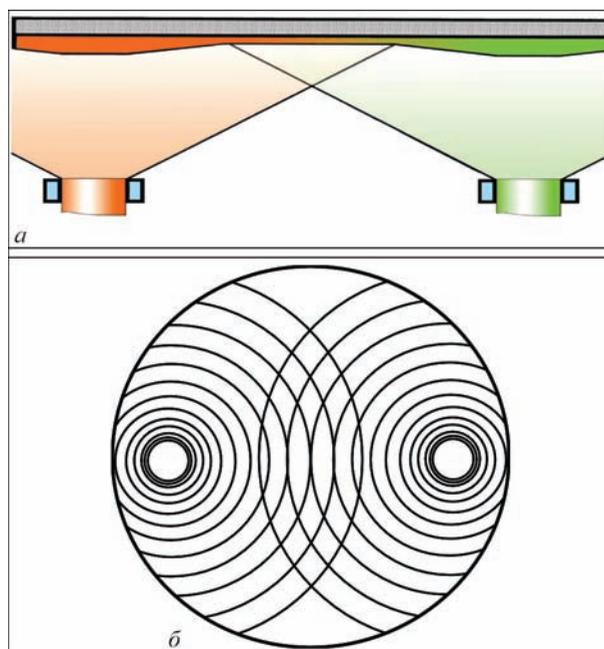


Рис. 12. Схема распределения парового потока при испарении меди и молибдена из двух независимых источников: а — вид спереди; б — вид снизу

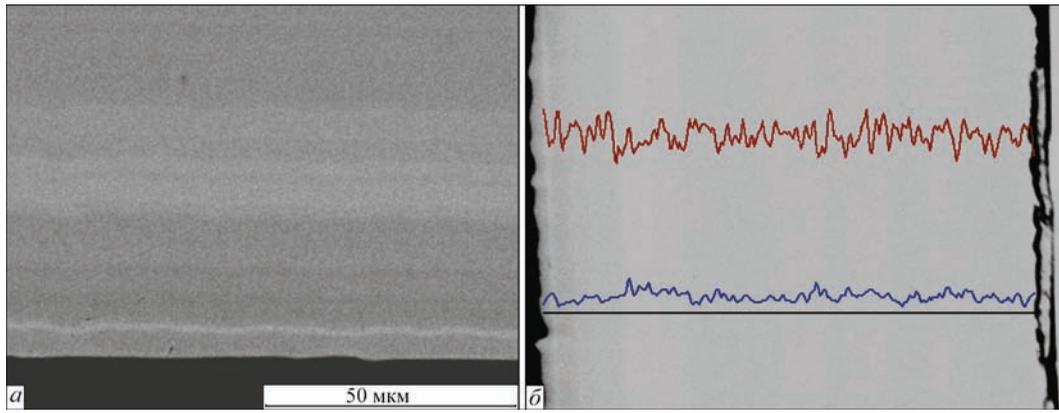


Рис. 13. Слоистая структура КМ (Cu–0,1 % Zr, Y)–8...12 % Mo (а), распределение меди и молибдена в КМ (б)

испарения молибдена — медь (0,28...0,45 мас. %). В пленках также обнаружены Zr и Y, общее содержание которых не превышало 0,07 мас. %, и оксиды меди (CuO) и молибдена (MoO<sub>3</sub>). Их концентрация составила около 3 мас. %. Из этого следует, что чередующиеся слои на основе меди состоят из малолегированного сплава на основе меди Cu–Zr–Y, упрочненного дисперсными частицами Mo, MoO<sub>3</sub>, CuO, а слои на основе молибдена содержат дисперсные частицы Cu, CuO и MoO<sub>3</sub>. Упрочнение дисперсными частицами способствует измельчению структуры и повышению термической стабильности слоев, а плавный переход от компонента А к компоненту В нивелирует распад слоев при повышенных температурах конденсации и уменьшает уровень напряжений, обусловленных различными КТЛР меди и молибдена.

По результатам рентгенофазового анализа структура конденсата представлена двумя основными кристаллическими решетками: ГЦК на основе меди и ОЦК на основе молибдена. При этом наблюдается сильное размывание линий молибдена и менее выраженное — линий меди и их смещение в сторону больших углов. Обычно это характеризует материалы с наноразмерными частицами и зернами.

Вращение подложки способствует существенному уменьшению слоистости и разброса рас-

пределения компонентов по толщине КМ, характерное для градиентных композитов. На рис. 13 приведено типичное распределение меди и молибдена в КМ Cu–(8...12 %) Mo.

Для конденсированных композиционных материалов с содержанием Mo более 5 мас. % на микро- и субмикронном уровнях характерна слоистая структура (рис. 14). Образование слоистой структуры на микроуровне (рис. 14, а) обусловлено особенностями испарения технически чистых компонентов исследуемых КМ, в которых присутствуют примеси. В жидкой (испаряемой) ванне происходит накопление примесей, поэтому на различных этапах технологического процесса наблюдается испарение малолегированных сплавов на основе меди и молибдена с различной концентрацией примесей.

На процесс образования слоистости также существенным образом влияют колебания скорости испарения исходных компонентов, связанные с изменениями температуры на поверхности жидких ванн и наличием оксидных пленок и др. При травлении шлифов проявляется характерное декорирование структуры композитов, связанное с влиянием вышеперечисленных факторов.

Формирование структуры на субмикронном уровне (рис. 14, б, в) осуществляется комплексным влиянием вращения подложки, обеспечивающим

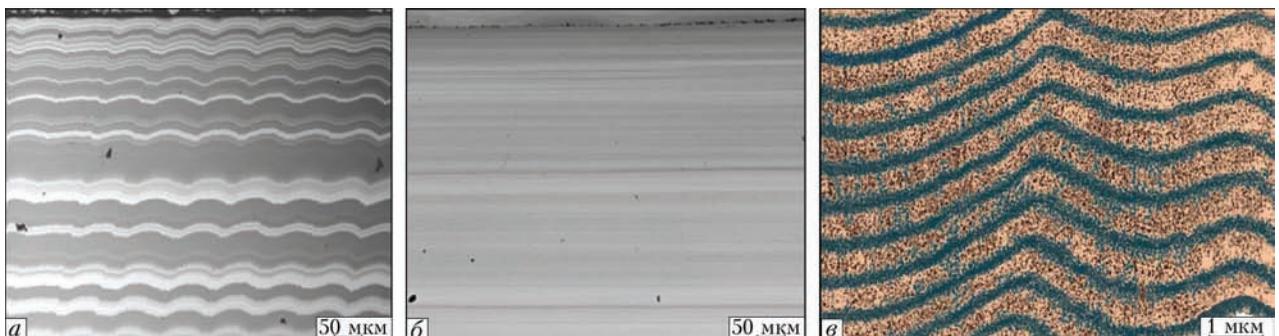


Рис. 14. Слоистая структура конденсатов на микро- (а) и субмикронном (б, в) уровнях

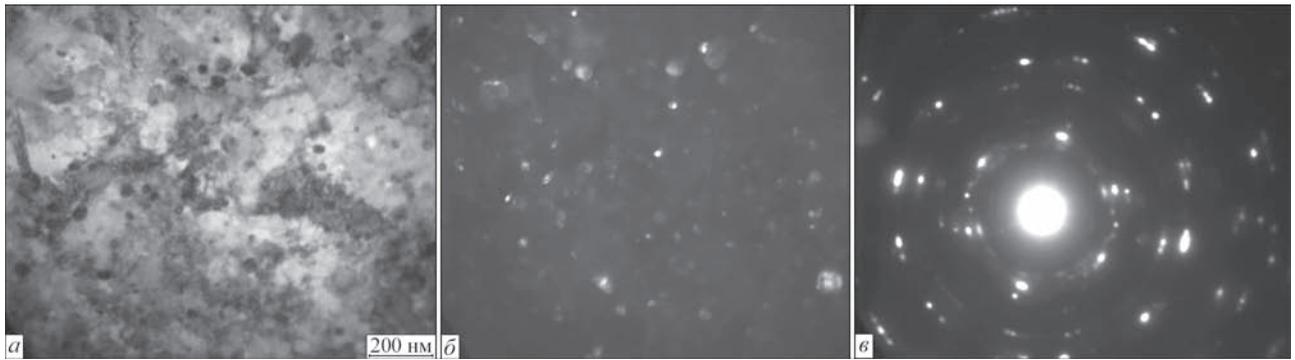


Рис. 15. Электронно-микроскопическое изображение структуры в светлом (а) и темном (б) поле и микроэлектронограмма (в) КМ (Cu–0,1 % Zr, Y)–8...12 % Mo

образование слоев толщиной меньше 0,5 мкм, и распадом пересыщенных твердых растворов на основе меди и молибдена. Электронно-микроскопические исследования на просвет слоистых КМ Cu–(8...12) % Mo показали, что средний размер зерна меди колеблется от 58 до 96, а молибдена — от 46 до 62 нм. В объеме зерен равномерно распределены дисперсные частицы упрочняющих фаз. Их размер колеблется от 10 до 18 нм и зависит от природы упрочняющих фаз (оксиды, металлы). Типичное электронно-микроскопическое изображение структуры приведено на рис. 15, а, б. Микроэлектронограмма композита (рис. 15, в) имеет характерную кольцеобразную форму, присущую нанокристаллическим структурам.

### Выводы

1. Впервые экспериментально подтверждено, что слоистые КМ на основе малолегированных сплавов системы медь–молибден толщиной до 6 мм, полученные на вращающейся подложке, нагретой до температуры  $700 \pm 30$  °С, относятся к объемным нанокристаллическим материалам, в которых размер зерна не превышает 96 нм, а размер дисперсных включений упрочняющей фазы 18 нм.

2. Формирование структуры КМ на основе меди и молибдена главным образом зависит от технологических условий их получения: химического состава испаряемых слитков, скорости их осаждения, условий осаждения (стационарная или вращающаяся подложка), температуры подложки, глубины вакуума, геометрического расположения тиглей с испаряемыми материалами относительно подложки и других параметров.

3. Типичные ДУ на основе Cu и Mo, конденсированные из паровой фазы при температурах подложки 700...900 °С, можно получить в относительно узком концентрационном диапазоне упрочняющей фазы (Mo) 0,1...3,0 мас. %.

4. При содержании молибдена 3...5 мас. % происходит изменение формы упрочняющей фазы с

округлой в игольчатую с ориентированным ее расположением в материале в виде прерывистых цепочек, перпендикулярных падению парового потока.

5. В области концентрации второй фазы более 5 мас. % для КМ характерна слоистая структура из сплошных слоев меди и молибдена. Стабильность сплошности слоев зависит от условий осаждения КМ. Слоистая структура может быть получена и в других типах КМ (Cu–W, Cu–Cr, NiCrAlTi–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) при определенном химическом составе композитов и технологических условиях их осаждения.

### Список литературы

- Bunshah R. F. (1984) Vacuum evaporation — history, recent developments and applications. *Zeitschrift fur Metallkunde*, 75, 11, 840–846.
- Мовчан Б. А., Малашенко И.С. (1983) *Жаростойкие покрытия, осаждаемые в вакууме*. Киев, Наукова думка.
- Косторжицкий А. И., Лебединский О. В. (1987) *Многокомпонентные вакуумные покрытия*. Москва, Машиностроение.
- Мовчан Б. А., Яковчук К. Ю. (2004) Электронно-лучевые установки для испарения и осаждения неорганических материалов и покрытий. *Современная электрометаллургия*, 2, 10–15.
- Гречанюк Н. И., Кучеренко П. П., Мельник А. Г. и др. (2016) Новое электронно-лучевое оборудование и технологии получения современных материалов методами плавки и испарения в вакууме, разработанные в НПЛ «Элтехмаш». *Автоматическая сварка*, 5–6, 53–60.
- Гречанюк Н. И. (2010) Возможности электронно-лучевой технологии получения композиционных материалов. Сб. тр. ИПМ им. И. Н. Францевича НАНУ. *Электрические контакты и электроды. Серия «Композиционные, слоистые и градиентные материалы и покрытия»*, Киев, сс. 44–53.
- Gleiter H. (2000) Nanostructured Materials: Basic Concepts and Microstructure. *Acta Metallurgica*, 48, 1–29.
- Скорород В. В., Уварова I. В., Рагуля А. В. (2001) *Фізико-хімічна кінетика в наноструктурних системах*. Київ, Академперіодика.
- Сидоренко С. И. (2008) *Предельные состояния в тонких металлических пленках. Неорганическое материаловедение. Основы науки в материалах*. Киев, Наукова думка, Т. 1, сс. 459–481.
- Zhov Ling-Ping, Wang-Ming-Pu, Peng Kun et al. (2012) Structure characteristic and evolution of Cu–W films prepared

- by dual-target magnetron sputtering deposition. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, **22**, 2700–2706.
11. Карпинос Д. М. (ред.) (1985) *Композиционные материалы*. Киев, Наукова думка.
  12. Майсел Л., Гленг З. М. (1977) *Технология тонких пленок*. Москва, Советское Радио.
  13. Гнесин Г. Г. (ред.) (1981) *Спеченные материалы для электротехники и электроники*. Москва, Металлургия.
  14. Демчишин А. В. (1981) *Структура и свойства толстых вакуумных конденсатов металлических и неметаллических материалов и научные основы их получения: автореф. дис. ... докт. техн. наук*. Киев, 35.
  15. Гречанюк В. Г. (2013) *Фізико-хімічні основи формування конденсованих з парової фази композиційних матеріалів на основі міді: автореф. дис. ... докт. хім. наук*. Київ, 40.
  16. Щербицкий В. В., Гречанюк Н. И., Кучеренко П. П. (1982) Электронно-лучевая установка для получения многослойных материалов. *Проблемы специальной электротехнологии*, **16**, 51–53.
  17. Мовчан Б. А., Осокин В. А., Пушечникова Л. В., Гречанюк Н. И. (1991) Электронно-лучевое испарение меди через ванну-посредник. *Там же*, **3**, 58–61.
  18. Zinsmeister G. (1964) The direct evaporation of alloys. *Vakuum-Technik*, **8**, 233–240.
  19. Гречанюк Н. И., Оноприенко Е. В., Гречанюк В. Г. (2012) К вопросу о структурных зонах в вакуумных конденсатах. *Сб. тр. ИПМ им. И. Н. Францевича НАНУ «Электрические контакты и электроды»*. Серия «Композиционные слоистые и градиентные материалы и покрытия», Киев, сс. 179–183.
  20. Лякишев Н. П. (1997) *Диаграммы состояния двойных металлических систем*. Москва, Машиностроение. Т. 2, сс. 275–276.
  21. Белоус М. В., Уимен К. М. (1970) Тепловые эффекты при конденсации тонких пленок из паров. *Тр. I конф. «Нитевидные кристаллы и неферромагнетные пленки»*. Ч. II, Воронеж, сс. 101–107.
  22. Осокин В. А. (1990) *Структура, свойства и электронно-лучевая технология получения композиционных материалов на основе меди: автореф. дис. ... канд. техн. наук*. Киев, ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины, 250.
  23. Гречанюк Н. И., Дидикин Г. Г., Мовчан Б. А. (1983) Исследование твердости, прочности и пластичности микрослойных материалов хром/медь. *Проблемы специальной электротехнологии*, **18**, 57–59.
  24. Бухановский В. В., Гречанюк Н. И., Рудницкий Н. П. и др. (2009) Влияние состава и технологических факторов на структуру, механические свойства и характер разрушения композиционного материала системы медь–хром. *Металловедение и термическая обработка металлов*, **8**, 26–31.
  25. Гречанюк М. И. (2005) *Способ отримання мікрошаруватих термостабільних матеріалів*. Україна, Пат. 74155.
  26. Гречанюк Н. И. (2006) *Способ получения микрослойных термостабильных материалов*. РФ, Пат. 2271404.
  5. Grechanyuk, N.I., Kucherenko, P.P., Melnik, A.G. et al. (2016) New electron beam equipment and technologies for producing of advanced materials using vacuum melting and evaporation methods developed at SPE «Eltekhmash». *The Paton Welding J.*, **5–6**, 48–55.
  6. Grechanyuk, N.I. (2010) Possibilities of electron beam technology for producing of composite materials. In: *Electric contacts and electrodes. Series: Composite laminated and gradient materials and coatings*: Transact. Kiev, IPS, 44–53 [in Russian].
  7. Gleiter, H. (2000) Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure. *Acta Metallurgica*, **48**, 1–29.
  8. Skorokhod, V.V., Uvarova, I.V., Ragulya, A.V. (2001) *Physical-chemical kinetics in nanostructural systems*. Kyiv, Akadempriodika [in Ukrainian].
  9. Sidorenko, S.I. (2008) *Limit states in thin metallic films. Inorganic materials science. Scientific fundamentals in materials*. Kiev, Naukova Dumka, Vol. 1, 459–481 [in Russian].
  10. Zhov Ling-Ping, Wang-Ming-Pu, Peng Kun et al. (2012) Structure characteristic and evolution of Cu–W films prepared by dual-target magnetron sputtering deposition. *Transact. of Nonferrous Met. Soc. China*, **22**, 2700–2706.
  11. (1985) *Composite materials*. Ed. by D.M. Karpinos. Kiev, Naukova Dumka [in Russian].
  12. Maisel, L., Gleng, Z.M. (1977) *Technology of thin films*. Moscow, Sovetskoe Radio [in Russian].
  13. (1981) *Sintered materials for electrical engineering and electronics*. Ed. by G.G. Gnesin. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
  14. Demchishin, A.V. (1981) *Structure and properties of thick vacuum condensates of metallic and nonmetallic materials and scientific basics of their producing*: Syn. of Thesis for Dr. of Techn. Sci. Degree. Kiev [in Russian].
  15. Grechanyuk, V.G. (2013) *Physico-chemical principles of formation of copper based composite materials condensed from vapor phase*: Syn. of Thesis for Dr. of Chem. Sci. Degree. Kiev [in Russian].
  16. Shcherbitsky, V.V., Grechanyuk, N.I., Kucherenko, P.P. (1982) Electron beam installation for producing of multilayer materials. *Problemy Spets. Elektrometallurgii*, **16**, 51–53 [in Russian].
  17. Movchan, B.A., Osokin, V.A., Pushechnikova, L. V., Grechanyuk, N.I. (1991) Electron beam evaporation of copper through intermediate pool. *Ibid.*, **3**, 58–61 [in Russian].
  18. Zinsmeister, G. (1964) The direct evaporation of alloys. *Vakuum-Technik*, **8**, 233–240.
  19. Grechanyuk, N.I., Onoprienko, E.V., Grechanyuk, V.G. (2012) To problem of structural zones in vacuum condensates. In: *Electric contacts and electrodes. Series: Composite laminated and gradient materials and coatings*: Transact. Kiev, IPS, 179–183 [in Russian].
  20. Lyakishev, N.P. (1997) *State diagrams of binary metallic system*. Moscow, Mashinostroenie, Vol. **2**, 275–276 [in Russian].
  21. Belous, M.V., Uimen, K.M. (1970) Thermal effects in condensation of thin films from vapors. In: *Proc. of 1<sup>st</sup> Conf. on Filamentary Crystals and Nonferromagnesium Films*. Pt 2, Voronezh, 101–107 [in Russian].
  22. Osokin, V.A. (1990) *Structure, properties and electron beam technology for producing of copper-based composite materials*: Syn. of Thesis for Cand. of Techn. Sci. Degree. Kiev, PWI [in Russian].
  23. Grechanyuk, N.I., Didikin, G.G., Movchan, B.A. (1983) Examination of hardness, strength and ductility of Cr–Cu microlayer materials. *Problemy Spets. Elektrometallurgii*, **18**, 57–59 [in Russian].

## References

1. Bunshah, R.F. (1984) Vacuum evaporation — history, recent developments and applications. *Zeitschrift fuer Metallkunde*, **75**, **11**, 840–846.
2. Movchan, B.A., Malashenko, I.S. (1983) *Vacuum deposited heat-resistant coatings*. Kiev, Naukova Dumka [in Russian].
3. Kostorzhitsky, A.I., Lebedinsky, O.V. (1987) Multicomponent vacuum coatings. Moscow, Mashinostroenie [in Russian].
4. Movchan, B.A., Yakovchuk, K.Yu. (2004) Electron beam installations for evaporation and deposition of inorganic materials and coatings. *Advances in Elektrometallurgy*, **2**, 9–14.

24. Bukhanovsky, V.V., Grechanyuk, N.I., Rudnitsky, N.P. et al. (2009) Influence of composition and technological factors on structure, mechanical properties and nature of fracture of Cu–Cr system composite materials. *Metalovedenie i Termich. Obrab. Metallov*, **8**, 26–31 [in Russian].
25. Grechanyuk, M.I. (2005) *Method for producing of microlayer thermostable materials*. Pat. 74155 Ukraine.
26. Grechanyuk, N.I. (2006) *Method for producing of microlayer thermostable materials*. Pat. 2271404 RF.

## ДИСПЕРСНІ І ШАРУВАТІ ОБ'ЄМНІ НАНОКРИСТАЛІЧНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ МІДІ ТА МОЛІБДЕНУ. СТРУКТУРА, ВЛАСТИВОСТІ, ТЕХНОЛОГІЯ, ЗАСТОСУВАННЯ.

### Повідомлення 1. Структура і фазовий склад

М. І. Гречанюк<sup>1</sup>, В. Г. Гречанюк<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України.

03142, м. Київ, вул. Кржижанівського, 3. E-mail: dir@ipms.kiev.ua

<sup>2</sup>Київський національний університет будівництва і архітектури.

03037, м. Київ, Повітрянофлотський просп., 31. E-mail: knuba@knuba.edu.ua

Розглянуто фазовий склад і особливості формування структури трьох типів (дисперсно-зміцнених, мікрошаруватих з товщиною перемінних шарів, міді і молібдену від 1 до 10 мкм і об'ємних нанокристалічних з товщиною перемінних шарів менше 0,5 мкм) конденсованих з парової фази композиційних матеріалів на основі міді та молібдену товщиною від 0,8 до 5,0 мм, отриманих при температурах підкладки 700 і 900 °С. Бібліогр. 26, табл. 2, іл. 15.

**Ключові слова:** високошвидкісне випаровування–конденсація; мідь; молібден; вакуум; композиційні, дисперсно-зміцнені і шаруваті матеріали

## DISPERSED AND LAMINAR VOLUMETRIC NANOCRYSTALLINE MATERIALS BASED ON COPPER AND MOLYBDENUM STRUCTURE, PROPERTIES, TECHNOLOGY, APPLICATION.

### Information 1. Structure and phase composition

N.I. Grechanyuk<sup>1</sup>, V.G. Grechanyuk<sup>2</sup>

<sup>1</sup>I.N. Frantsevich Institute of Problems of Materials Science of the NAS of Ukraine.

3 Krzhizhanovskogo Str., 03142, Kyiv, Ukraine. E-mail: dir@ipms.kiev.ua

<sup>2</sup>Kyiv National University of Construction and Architecture.

31 Vozdukhoflotsky Ave., 03037, Kyiv, Ukraine. E-mail: knuba@knuba.edu.ua

Considered are the phase composition and peculiarities of formation of structure of three types (dispersion-hardened one, microlayer one with a thickness of alternating layers of copper and molybdenum from 1 up to 10 μm and volumetric nanocrystalline one with thickness of alternating layers of less than 0.5 μm), condensed from the vapor phase of composite materials on the base of copper and molybdenum from 0.8 up to 5.0 mm thickness, produced at substrate temperatures of 700 and 900 °C. Ref. 26, Tab. 2, Fig. 15.

**Key words:** high-speed evaporation–condensation; copper; molybdenum; vacuum; composite, dispersion-hardened and laminar materials

Поступила 25.10.2017



**XVI Всеукраїнська науково-практична конференція  
«СПЕЦІАЛЬНА МЕТАЛУРГІЯ: ВЧОРА, СЬОГОДНІ, ЗАВТРА»**

Київ, НТУУ «КПІ імені Ігоря Сікорського», 17 квітня 2018 р.

<http://smytt-metal.kpi.ua/SMYTTXVI>  
Тел.: (093) 478-19-61, (066) 249-11-42