Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології
Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies
2012, т. 10, № 2, сс. 369–378

© 2012 ІМФ (Інститут металофізики
ім. Г. В. Курдюмова НАН України)
Надруковано в Україні.
Фотокопіювання дозволено
тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 61.05.cp, 61.44.Br, 64.70.Nd, 68.60.Dv, 81.07.Bc, 81.15.Jj, 81.40.Wx

Фазовые превращения при нагреве наноструктурированных вакуумных конденсатов $Al_{63}Cu_{26}Fe_{11}$

А. И. Устинов, С. А. Демченков, В. А. Теличко, С. С. Полищук*

Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины,
ул. Боженко, 11,
03680, ГСП, Киев-150, Украина
**Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,*
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев-142, Украина

Методом *in-situ* рентгеновской дифрактометрии изучены фазовые превращения при нагреве наноструктурированных (НС) вакуумных конденсатов, полученных методом электронно-лучевого вакуумного осаждения сплава $Al_{63}Cu_{26}Fe_{11}$, близкого по химическому составу к квазикристаллической фазе. При их нагреве наноструктурное состояние вакуумных конденсатов трансформируется в икосаэдрическую фазу через ряд промежуточных фаз. Показано, что термическая нестабильность НС-вакуумных конденсатов вызвана их гетерофазным состоянием, обусловленным концентрационными неоднородностями наноразмерного масштаба. Обсуждаются возможные причины возникновения наномасштабных концентрационных неоднородностей в процессе электронно-лучевого вакуумного осаждения многокомпонентного сплава на подложки, находящиеся при температурах ниже $300°C \cong 0{,}5T_п$ (где $T_п = 872°C$ — температура плавления сплава).

Методою *in-situ* Рентґенової дифрактометрії досліджено фазові перетворення при нагріванні наноструктурованих (НС) вакуумних конденсатів, одержаних методою електронно-променевого осадження стопу $Al_{63}Cu_{26}Fe_{11}$, близького за хемічним складом до квазикристалічної фази. При їх нагріванні наноструктурний стан вакуумних конденсатів трансформується в ікосаедричну фазу через низку проміжних фаз. Показано, що термічну нестабільність НС-вакуумних конденсатів спричинено їх гетерофазним станом, обумовленим концентраційними неоднорідностями нанорозмірного масштабу. Обговорюються можливі причини виникнення наномасштабних концентраційних неоднорідностей в процесі електронно-променевого вакуумного осадження багатокомпонентного стопу на підложжя, що знаходяться за температури нижче $300°C \cong 0{,}5T_т$ (де $T_т = 872°C$ — температура топлення стопу).

Nanostructured vacuum $Al_{63}Cu_{26}Fe_{11}$ condensates are prepared by electron-beam physical vapour deposition (EB-PVD). Phase transformations forming in the nanostructured vacuum $Al_{63}Cu_{26}Fe_{11}$ condensates during heating are studied by means of *in-situ* high-temperature x-ray diffractometry. The nanostructured state of the vacuum condensates is found to transform to the icosahedral phase through intermediate crystalline phases during heating. As shown, the thermal instability of the nanostructured vacuum condensates is caused by its nanoscale composition heterogeneity. Possible reasons of the appearance of such nanoscale composition heterogeneity during electron-beam vacuum deposition of the multicomponent alloy onto substrate at temperature below $300°C \cong 0.5T_m$ are discussed (here, $T_m = 872°C$ is the melting point of the alloy).

Ключевые слова: электронно-лучевое осаждение, вакуумные конденсаты, квазикристаллы, термическая обработка, фазовые превращения.

(Получено 1 декабря 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Сплавы со сложной кристаллической структурой (СКС), к которым относятся квазикристаллы и аппроксиманты, благодаря уникальному сочетанию свойств рассматриваются как перспективные материалы для создания на их основе покрытий функционального назначения [1–8]. Показано, что непосредственно в процессе электронно-лучевого осаждения можно формировать толстые покрытия с квазикристаллической структурой на основе сплава Al–Cu–Fe, состав которого близок к составу равновесной икосаэдрической фазы [3].

Принимая во внимание то, что механические свойства материалов зависят от размера зерен, путем вариации условий осаждения были получены вакуумные конденсаты со СКС с различными размерами зерна (от субмикронного до наноразмерного масштаба) [4]. Оказалось, что при уменьшении величины зерен до наноразмерного масштаба уровень прочности вакуумных конденсатов повышался. При этом возрастала также их демпфирующая способность. В сочетании с другими свойствами, характерными для материалов со СКС, это позволяет рассматривать такие наноструктурированные вакуумные конденсаты, как перспективные материалы для создания на их основе защитных покрытий, способных повысить эрозионную стойкость и подавить резонансные колебания в тонкостенных деталях, подвергающихся вибрационным нагружениям [4–6].

Вместе с тем, в процессе эксплуатации такие наноструктурированные материалы могут подвергаться нагреву до высоких температур в связи с чем, вопрос о стабильности их свойств становится актуальным. Принимая во внимание то, что свойства таких мате-

риалов в значительной степени определяются характеристиками их структуры, в работе изучена устойчивость НС состояния сплавов со СКС, полученных путем осаждения паровой фазы сплава с составом $Al_{63}Cu_{26}Fe_{11}$ на подложку, находящихся при температуре ниже 300°С. При выборе состава сплава принималась во внимание возможность формирования икосаэдрической структуры в результате его электронно-лучевого испарения с последующим осаждением пара на подложках, находящихся при температуре выше 550°С.

2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ

Отделяемые вакуумные конденсаты толщиной 50–60 мкм получали методом электронно-лучевого испарения (EB-PVD) из одного источника с последующим осаждением пара на стальную подложку, на которой поддерживалась температура в интервале 250-300°С. Скорость осаждения составляла 2–3 мкм/мин. В качестве испаряемого материала служил слиток $Al_{63}Cu_{26}Fe_{11}$ диаметром 50 мм и длиной 200 мм, помещенный в медный водоохлаждаемый тигель. Для получения конденсатов использовалась схема однотигельного испарения с постоянной скоростью подпитки жидкой ванны указанным сплавом. Состав конденсата в условиях установившегося режима испарения приближался к составу исходного слитка.

Рентгенодифракционные структурные исследования полученных вакуумных конденсатов непосредственно после осаждения и после непрерывного нагрева выполнялись в стандартной геометрии ϑ–2ϑ на дифрактометре ДРОН-4М в излучении CoK_α.

Исследования фазовых превращений в вакуумных конденсатах выполнялись методом высокотемпературной *in-situ* рентгеновской дифрактометрии в излучении кобальтового анода с помощью приставки УВД-2000 при их непрерывном нагреве в вакууме при остаточном давлении ~ 10^{-3} Па со скоростью около 10°С/мин в интервале температур 20–810°С. Регистрация дифрактограмм осуществлялась с помощью изогнутого линейного позиционно-чувствительного детектора (ЛПЧД) проточного типа, работающего на газовой ксенон-метановой смеси (рис. 1)[1]. Апертура ЛПЧД обеспечивала одновременную регистрацию дифрагированного излучения в угловом диапазоне 40°, радиус фокусировки камеры детектора составлял 200 мм, угловая разрешающая способность — 0,03°.

Микроструктурные исследования выполняли методами просвечивающей электронной микроскопии с помощью электронного микроскопа HITACHI-800. Для анализа микроскопических изображений использовали программное обеспечение Image-Pro.

---

[1] Изогнутый линейный позиционно-чувствительный детектор проточного типа был разработан и изготовлен на НПП «Буревестник» Д. А. Гогановым.

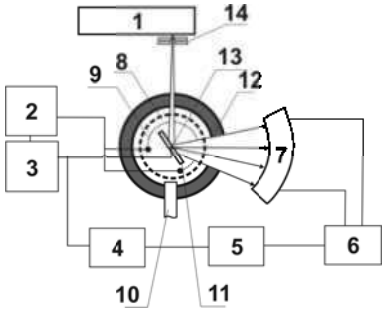

Рис. 1. Принципиальная схема высокотемпературного дифрактометра УРВТ с использованием линейного позиционно-чувствительного детектора для регистрации дифрагированного излучения. *1* — рентгеновская трубка; *2* — блок питания нагревателя; *3* — высокоточный регулятор температуры; *4* — компьютер; *5* — многоканальный анализатор; *6* — преобразователь сигналов; *7* — линейный позиционно-чувствительный детектор (ЛПЧД); *8* — радиатор для обеспечения равномерности нагрева образца; *9* — нагреватель; *10* — выход на диффузионный насос; *11* — образец; *12* — камера; *13* — термопара; *14* — вертикальная и горизонтальная щели.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Дифракционная картина вакуумных конденсатов сплава $Al_{63}Cu_{26}Fe_{11}$ в исходном состояния характеризуется одним широким пиком в угловом интервале $2\theta = 40–60$ градусов (рис. 2). Такая дифракционная картина обычно наблюдается в случае аморфных или

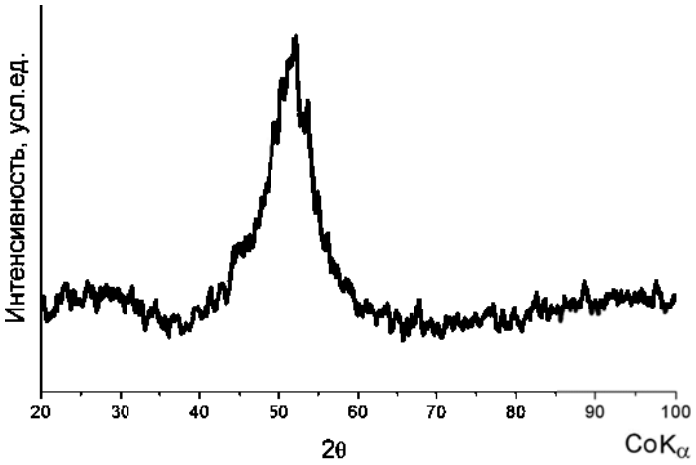

Рис. 2. Дифрактограмма вакуумного конденсата, осажденного при температуре подложки 250–300°С в исходном состоянии.

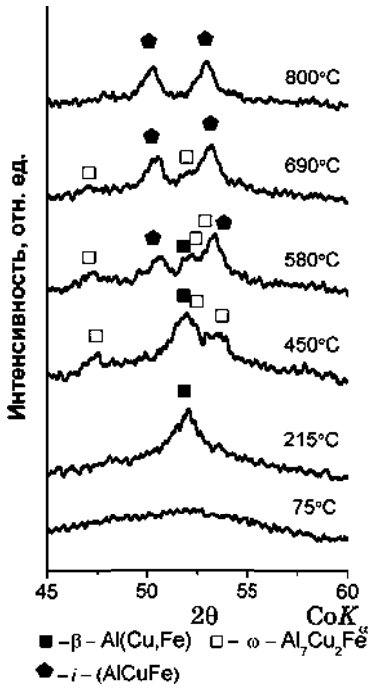

Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы, снятые в процессе непрерывного нагрева вакуумного конденсата $Al_{63}Cu_{26}Fe_{11}$, осажденного при температуре подложки 250–300°C.

наноразмерных структур.

Результаты дифракционных *in-situ* исследований структуры вакуумных конденсатов $Al_{63}Cu_{26}Fe_{11}$ в процессе их нагрева при некоторых характерных температурах представлены на рис. 3 в интервале углов $2\theta = 45–60°$. Из представленных дифрактограмм видно, что исходное состояние вакуумного конденсата вплоть до 200°C не претерпевает существенных изменений — распределение интенсивности в исследуемом угловом интервале остается практически неизменным. При нагреве выше 200°C на фоне одного широкого пика формируется более узкий дифракционный пик в положении, характерном для β-фазы.

Дальнейшее повышение температуры образца вплоть до 400°C сопровождается увеличением интенсивности этого дифракционного пика. При температуре около 450° вблизи дифракционного пика β-фазы становятся заметными дополнительные дифракционные пики, в положении, соответствующем ω-Al_7Cu_2Fe-фазе. Повышение температуры приводит к уменьшению интенсивности дифракционного пика β-фазы, с одновременным ростом объемной доли тетрагональной ω-фазы, о чем свидетельствует увеличение интенсивности

соответствующих пиков.

При температурах 510–520°С, наряду с уменьшением интенсивности дифракционного пика β-фазы, появляются дифракционные пики, принадлежащие квазикристаллической *i*-(AlCuFe)-фазе. В результате в конденсате формируется гетерофазное состояние из ω-, β- и *i*-фаз. Дальнейшее повышение температуры сопровождается уменьшением объемной доли β-фазы и увеличением объемных долей *i*- и ω-фаз. Этот процесс продолжается в интервале температур 520–580°С. В результате дифракционный пик от β-фазы полностью исчезает. При нагреве вакуумного конденсата выше 590–600°С наблюдается уменьшение объемной доли ω-фазы с одновременным ростом объемной доли *i*-фазы вплоть до формирования однофазного квазикристаллического состояния при температуре выше 710°С. С последующим повышением температуры до 810°С включительно, дифракционная картина от вакуумного конденсата не изменяется. После охлаждения до комнатной температуры квазикристаллическая структура вакуумного конденсата сохраняется практически неизменной (рис. 4). Из представленного фрагмента дифрактограммы видно, что все дифракционные пики могут быть проиденитифицированы как пики, принадлежащие икосаэдрической квазикристаллической фазе [9].

Для выяснения причин структурных изменений, наблюдаемых в

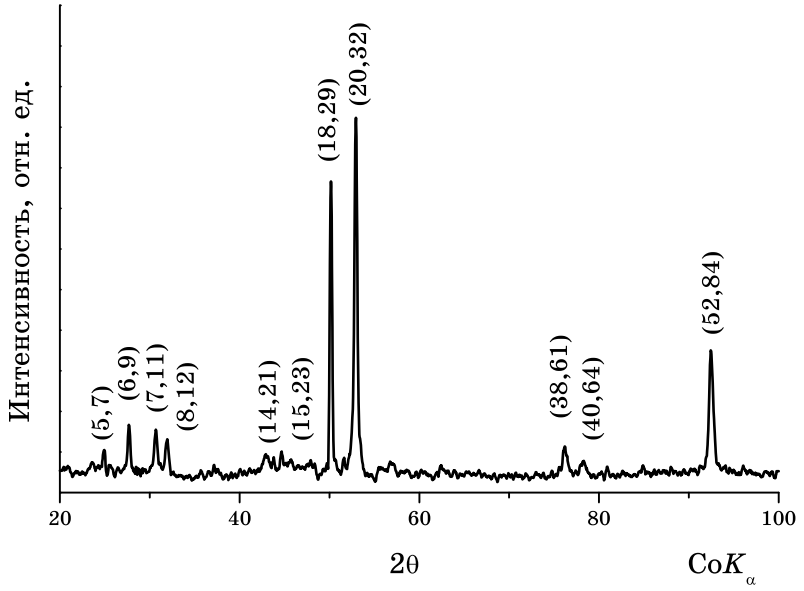

Рис. 4. Рентгеновская дифракционная картина вакуумного конденсата $Al_{63}Cu_{26}Fe_{11}$, полученная при комнатной температуре после его непрерывного нагрева до 810°С.

вакуумных конденсатах, сформированных при низких температурах подложки, были выполнены электронно-микроскопические исследования их поперечного сечения на просвет. Из электронно-микроскопических изображений микроструктуры характерных участков видно (рис. 5, *а*), что вакуумный конденсат в исходном состоянии имеет «нанослойную» структуру (с толщиной слоев порядка 30–50 нм), в которой формируются наноразмерные частицы преимущественно сферической формы.

На рисунке 5, *б* представлена электронная микродифракция от этих участков. Наличие сплошных дифракционных колец и отсутствие диффузного гало свидетельствуют о формировании в исходном вакуумном конденсате наноразмерной кристаллической структуры. Анализ кольцевой электронограммы показал, что фазовый состав вакуумных конденсатов определяется, в основном, двумя

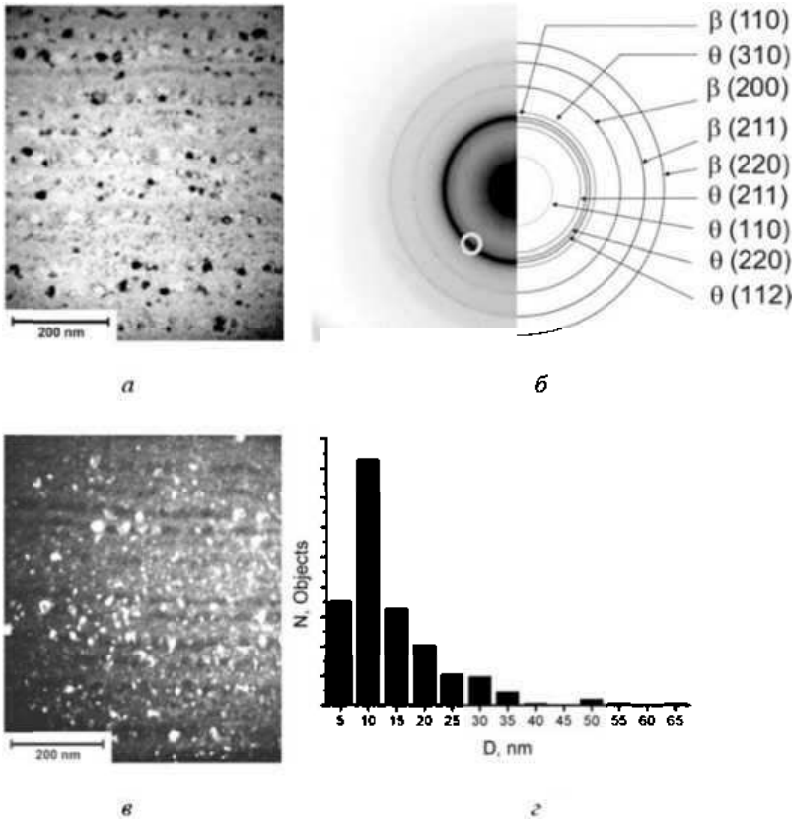

Рис. 5. Светлое поле (*а*), электронная микродифракция (*б*), темное поле, снятое в наиболее интенсивном рефлексе (*в*) и распределение зерен по размеру (*г*), снятые с Al–Cu–Fe вакуумного конденсата, осажденного при температуре подложки 250–300°C.

кристаллическими фазами — кубической β-Al(Cu, Fe)-фазой и тетрагональной θ-Al_2Cu-фазой.

Путем обработки темнопольных изображений (рис. 4, *в*), снятых в наиболее интенсивном рефлексе β-Al(Cu, Fe)-фазы, было получено распределение ее зерен по размеру. Оказалось, что их размеры преимущественно находятся в диапазоне от 5 до 15 нм (рис. 4, *г*). На этом основании можно предположить, что крупные зерна принадлежат θ-Al_2Cu-фазе. На это указывает также и то, что, как видно из анализа светлопольных изображений микроструктуры, крупные зерна преимущественно расположены в более «прозрачных» нанослоях конденсата. Поскольку на светлопольный контраст существенное влияние оказывают флуктуация химического состава, то из его анализа можно предположить, что светлые нанослои имеют более высокое содержание алюминия, что и способствует формированию в них частиц θ-Al_2Cu-фазы.

Учитывая, что согласно равновесной фазовой диаграмме системы Al–Cu–Fe, кубическая β-Al(Cu, Fe) и тетрагональная θ-Al_2Cu фазы не могут сосуществовать в равновесных условиях при данном соотношении компонентов, т.е. данный фазовый состав является метастабильным, при нагреве он будет трансформироваться в равновесную квазикристаллическую фазу. Таким образом, из выполненного анализа электронно-микроскопических данных следует, что причиной структурной нестабильности вакуумных конденсатов сплава $Al_{63}Cu_{26}Fe_{11}$, осажденного при низкой температуре, является его наномасштабная неоднородность химического состава, которая приводит к формированию наноструктурированных гетерофазных состояний.

Природа формирования такой «нанослойной» структуры в процессе вакуумного осаждения сплава, в состав которого входят компоненты несмешиваемые в твердом состоянии (Fe и Cu) с отличающимися давлениями насыщенных паров, была проанализирована в работе [10]. Как полагает автор [10], это может быть обусловлено следующими причинами (или их совокупностью): I) колебанием температуры на поверхности ванны в процессе испарения слитка; II) возникновением автоколебательного процесса испарения-конденсации несмешиваемых компонентов. Так, из-за отличия давлений насыщенных паров компонентов, колебания температуры на поверхности слитка приводят к изменению соотношения компонентов в паровом потоке, что может способствовать возникновению первичных флуктуаций концентрации на поверхности вакуумного конденсата и являться доминирующим процессом формирования их нанослойной структуры.

Кроме того, присутствие в составе осаждаемого пара компонентов, несмешиваемых в твердой фазе, может вызывать селективное отражение от подложки атомов одного из компонентов, если на по-

верхности конденсации концентрация другого компонента повышена. Частичное «возвращение» в расплавленную ванну атомов первого компонента может привести к повышению концентрации этих атомов в паровом потоке вследствие чего, концентрация этого компонента на поверхности подложки станет доминирующей. Это вызовет селективное отражение от подложки атомов второго компонента и т.д. Возникающий таким образом автоколебательный процесс может также привести к формированию «нанослойной» структуры конденсата [10]. Эти процессы, по-видимому, реализуются и в случае осаждения вакуумных конденсатов при более высоких температурах, однако при низкой температуре подложки из-за малой диффузионной подвижности атомов, возникшие в процессе осаждения химические неоднородности, сохраняются на протяжении всего процесса.

В пользу определяющей роли химической неоднородности вакуумных конденсатов в их термической нестабильности также свидетельствует подобие последовательностей фазовых превращений в НС вакуумных конденсатах при их нагреве:

$$\text{НС}(\beta\text{-Al(Cu, Fe)} + \theta\text{-Al}_2\text{Cu}) \xrightarrow{200^\circ\text{C}} \text{НС} + \beta \xrightarrow{450^\circ\text{C}} \beta + \omega\text{-Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$$
$$\xrightarrow{520^\circ\text{C}} \omega + \beta + i\text{-(AlCuFe)} \xrightarrow{590^\circ\text{C}} \omega + i \xrightarrow{700^\circ\text{C}} i$$

и последовательности, которая наблюдалась при отжиге композитов, полученных на основе порошков Al, Cu и Fe, и тонких многослойных пленок Al/Cu/Fe с соотношением компонентов $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ [11–14].

4. ВЫВОДЫ

Вакуумные конденсаты $Al_{63}Cu_{26}Fe_{11}$ близкого по химическому составу к равновесной икосаэдрической фазе, полученные электронно-лучевым осаждением при температурах подложки ниже 300°C, имеют гетерофазное состояние, сформированное наноразмерными частицами кубической β-Al(Cu, Fe) и тетрагональной θ-Al_2Cu фаз, появление которых обусловлено наноразмерными флуктуациями химического состава.

Наноструктурное состояние гетерофазных вакуумных конденсатов термически неустойчиво и при последующем нагреве трансформируется в стабильную икосаэдрическую структуру через промежуточную тетрагональную ω-Al_7Cu_2Fe-фазу.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. D. J. Sordelet and J. M. Dubois, *MRS Bulletin*, **22**, No. 11: 34 (1997).

2. E. Huttunen-Saarivirta, *J. Alloys&Compounds*, **363**: 150 (2004).
3. А. И. Устинов, Б. А. Мовчан, С. С. Полищук, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **2**, № 1: 203 (2004).
4. A. Ustinov, S. Polishchuk, V. Skorodzievskii, and V. Telychko, *Z. Kristallogr.*, **224**: 9 (2009).
5. A. I. Ustinov, S. S. Polishchuk, V. S. Skorodzievskii, and V. V. Bliznuk, *Surface & Coating Technology*, **202**: 5812 (2008).
6. A. I. Ustinov, B. A. Movchan, and S. S. Polishchuk, *Scr. Mater.*, **50**: 533 (2004).
7. J. M. Dubois, *Mater. Sci. Eng. A*, **294–296**: 4 (2000).
8. P. Brunet, L. M. Zhang et al., *Mater. Sci. Eng. A*, **294–296**: 74 (2000).
9. J. W. Cahn, D. Schechtman, and D. Gratias, *J. Mater. Res.*, **1**: 13 (1986).
10. В. Д. Курочкін, *Доповіді НАН України*, № 12: 93 (2004).
11. E. Otterstein, R. Nicula, and M. Stir, *Mater. Sci. Forum*, **558–559**: 943 (2007).
12. R. Nicula, F. Turquier, and M. Stir, *J. Alloys&Compounds*, **434–435**: 319 (2007).
13. F. Turquier, V. D. Cojocaru et al., *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **8**: 147 (2004).
14. E. J. Widjaja, L. D. Marks et al., *Thin Solid Films*, **441**: 63 (2003).