



УДК 621.793.1:620.181:539.261:669.71

## ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ВАКУУМНЫХ КОНДЕНСАТОВ $Al_{63}Cu_{26}Fe_{11}$

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

С помощью метода in-situ рентгеновской дифрактометрии изучена термическая стабильность в процессе нагрева наноструктурированных вакуумных конденсатов, полученных способом электронно-лучевого вакуумного осаждения сплава  $Al_{63}Cu_{26}Fe_{11}$ , близкого по химическому составу к квазикристаллической фазе. Показано, что вакуумные конденсаты в наноструктурном состоянии являются гетерофазными и при их нагреве трансформируются в икосаэдрическую структуру через ряд структурных превращений. Определены температурные интервалы существования промежуточных фаз.

Using the method of in-situ X-ray diffraction, a thermal stability in the process of heating of nanostructured vacuum condensates, produced by the method of electron-beam vacuum deposition of alloy  $Al_{63}Cu_{26}Fe_{11}$ , close by the chemical composition to the quasi-crystal phase, was studied. It is shown that the vacuum condensates in a nanostructured state are heterophase and transformed during their heating into icosahedral structure by a number of structural transformations. Temperature intervals of existing of intermediate phases are determined.

**Ключевые слова:** электронно-лучевое осаждение; вакуумные конденсаты; квазикристаллы; термическая обработка; фазовые превращения

**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 [1–9].

В наших работах впервые показано, что способом электронно-лучевого осаждения можно формировать толстые вакуумные конденсаты с квазикристаллической структурой на основе сплава Al–Cu–Fe, состав которого близок к таковому равновесной квазикристаллической фазы, непосредственно в процессе их осаждения.

Кроме того, установлено, что температура подложки влияет на микроструктуру осажденных конденсатов: при значениях температуры подложки ниже 350 °С размер зерен уменьшается вплоть до наномасштабного уровня [3, 4].

Показано, что наноструктурные вакуумные конденсаты со СКС характеризуются повышенными прочностными свойствами, по сравнению с вакуумными конденсатами с крупными зёрнами. Высокая демпфирующая способность СКС позволяет использовать их в качестве покрытий для подавления резонансных колебаний в тонкостенных деталях, подвергающихся вибрационным нагрузкам [4–6].

Для оценки возможности применения указанных материалов в качестве покрытий для деталей, работающих в условиях повышенных температур, нами проведены исследования термической стабильности наноструктурированных вакуумных конденсатов, полученных в результате электронно-лучевого осаждения сплава с составом  $Al_{63}Cu_{26}Fe_{11}$ , близким к таковому икосаэдрической фазы (*i*-фазы), на подложки, находящиеся при температуре ниже 300 °С.

Методом in-situ рентгеновской дифрактометрии наноструктурированных вакуумных конденсатов в процессе их непрерывного нагрева в вакууме до значений температуры, близких к температуре плавления этого сплава, установлено, что такая структура вакуумных конденсатов является неустойчивой и переходит в стабильную икосаэдрическую фазу через ряд промежуточных фаз.

**Способы получения и исследования.** Отделяемые вакуумные конденсаты толщиной 50...60 мкм получали из одного источника способом электронно-лучевого осаждения (ЕВ-РВД) на стальную подложку, на которой поддерживалась температура 250...300 °С. Скорость осаждения составляла 2...3 мкм/мин. В качестве источника паровой фазы служил слиток  $Al_{63}Cu_{26}Fe_{11}$  диаметром 50 мм и длиной 200 мм, помещенный в медный водоохлаждаемый тигель. Состав слитка выбрали исходя из экспериментальных

© А. И. УСТИНОВ, С. А. ДЕМЧЕНКОВ, В. А. ТЕЛИЧКО, С. С. ПОЛИЩУК, 2010

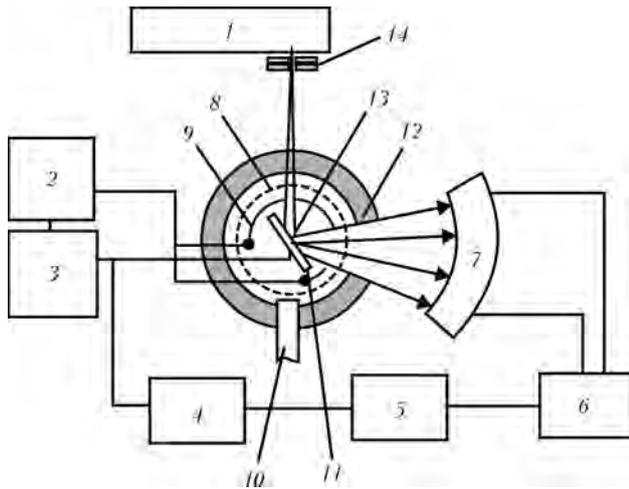


Рис. 1. Принципиальная схема высокотемпературного дифрактометра с использованием ЛПЧД для регистрации дифрагированного излучения: 1 – рентгеновская трубка; 2 – блок питания нагревателя; 3 – высокоточный регулятор температуры; 4 – компьютер; 5 – многоканальный анализатор; 6 – преобразователь сигналов; 7 – 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

результатов, согласно которым при осаждении паровой фазы сплава  $Al_{63}Cu_{26}Fe_{11}$  на подложку, находящуюся при температуре выше  $550\text{ }^{\circ}C$ , зафиксировано формирование однофазного квазикристаллического вакуумного конденсата.

Распределение химических элементов по толщине вакуумного конденсата определяли с помощью энергодисперсионного спектрометрического модуля Energy200, установленного на сканирующем электронном микроскопе CamScan-4.

Микроструктурные исследования проводили методами просвечивающей электронной микроскопии с помощью электронного микроскопа НТАСН-800.

Рентгендифракционные структурные исследования полученных вакуумных конденсатов непосредственно после осаждения и непрерывного нагрева осуществляли в стандартной геометрии  $\theta$ - $2\theta$  на дифрактометре ДРОН-4М в излучении  $CoK_{\alpha}$ .

Исследования фазовых превращений в  $Al-Cu-Fe$  вакуумных конденсатах проводили методом высокотемпературной in-situ рентгеновской дифрактометрии в излучении кобальтового анода в интервале температур  $20...810\text{ }^{\circ}C$  и со скоростью нагрева около  $10\text{ }^{\circ}C/мин$  с использованием приставки УВД-2000 в вакууме при остаточном давлении примерно  $1 \cdot 10^{-3}$  Па.

Регистрацию дифрактограмм выполняли с помощью изогнутого линейного позиционно-чувствительного детектора (ЛПЧД) проточного типа, работающего на газовой ксенон-метановой смеси (рис. 1)\*. Апертура ЛПЧД обеспечивала одновременную регистрацию дифрагированного излучения в угловом диапазоне  $40^{\circ}$ , радиус фокусировки камеры детектора составлял 200 мм, угловая разрешающая спо-

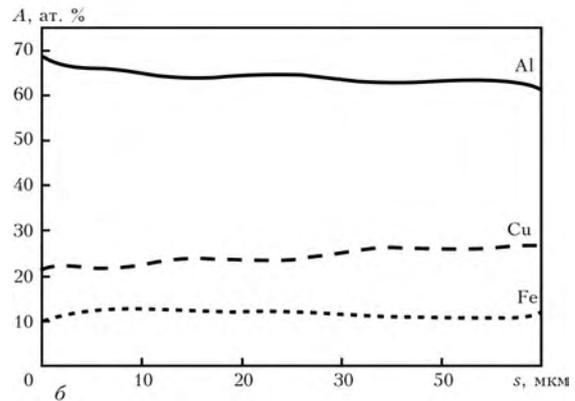
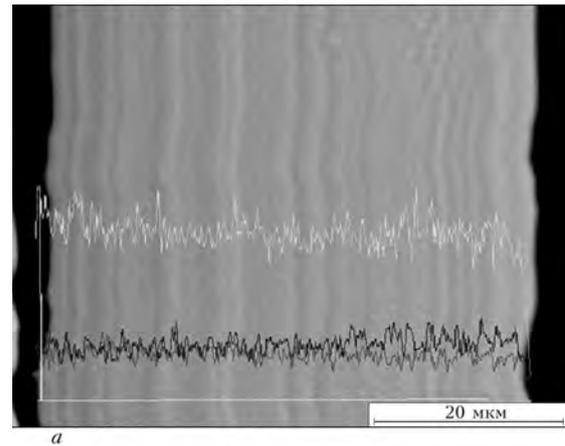


Рис. 2. Микроструктура (а) и изменение химического состава по поперечному сечению вакуумного конденсата на основе системы  $Al_{63}Cu_{26}Fe_{11}$ , осажденного при температуре подложки  $250...300\text{ }^{\circ}C$  (б); s – толщина конденсата; A – химический состав

собность –  $0,03^{\circ}$ . Для определения координаты зарегистрированного кванта в ЛПЧД использовали временную схему декодирования позиционной информации, учитывающую разницу времени движения заряда вдоль линии задержки от места сбора до сопротивления нагрузки линии.

Информация о координате регистрации и интенсивности дифрагированного излучения передавалась через многоканальный анализатор на вход компьютера, где фиксировалась одновременно с данными о температуре образца, поступающими на вход компьютера через АЦП непосредственно с термопары. Непрерывный нагрев образца обеспечивается с помощью высокоточного регулятора температуры, регулирующего мощность нагревателя в зависимости от уровня сигнала, снимаемого с термопары.

**Экспериментальные результаты и обсуждения.** На рис. 2 приведено типичное изображение поперечного сечения вакуумного конденсата, характеризующегося довольно плотной структурой (без видимых пор и включений) со слоистым контрастом. Чередование темных и светлых полос неравномерное и изменяется в пределах  $1...5\text{ мкм}$ . Из распределения химических элементов по толщине вакуумного кон-

\* Изогнутый ЛПЧД проточного типа разработан и изготовлен на НПП «Буревестник» Д. А. Гогановым.

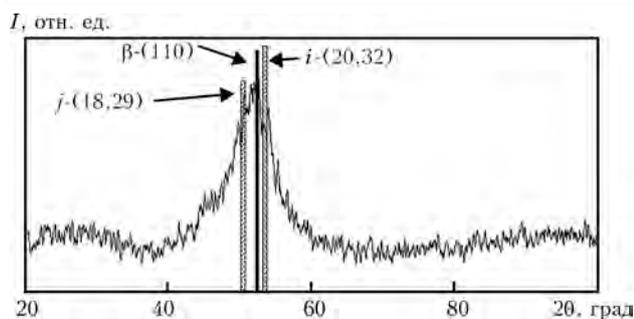


Рис. 3. Дифрактограмма (снята в излучении  $Co_K$ ) вакуумного конденсата, осажденного при температуре подложки 250... 300 °С, сразу после осаждения;  $I$  — интенсивность

денсата можно судить о том, что оно неоднородно — отклонение от химического состава слитка  $Al_{63}Cu_{26}Fe_{11}$  в среднем составляет  $\pm 2$  ат. %. При сопоставлении локального изменения химического состава и контраста микроструктурного изображения можно увидеть, что более темные прослойки слоистой структуры вакуумного конденсата коррелируют с повышением в них концентрации алюминия в отличие от более светлых прослоек. Вероятной причиной образования слоистой структуры вакуумных конденсатов могут быть флуктуации химического состава паровой фазы при испарении многокомпонентного слитка.

Результаты рентгенофазового анализа осажденных конденсатов приведены на рис. 3.

Дифрактограмма характеризуется одним широким пиком в районе 40... 60° с максимумом интенсивности в районе 52°. Такая дифракционная картина подобна обнаруженным в случае аморфных структур. Однако аморфноподобный дифракционный пик на дифрактограмме располагается в угловом интервале, соответствующем положению двух наиболее интенсивных дифракционных пиков, характерных для квазикристаллической структуры, и может быть обусловлен их перекрытием [4].

Такое перекрытие, вероятно, является следствием уширения дифракционных пиков в результате уменьшения размера кристаллитов, что способствует формированию одного широкого пика. Кроме того, снижение температуры подложки может сопровождаться не только уменьшением размера кристаллитов, но и появлением дифракционных пиков от наноразмерных включений  $\beta$ -фазы [4, 5], наиболее интенсивный пик которой располагается в том же угловом интервале.

Таким образом, экспериментально обнаруженная «рентгеноаморфная» структура вакуумных конденсатов может обуславливаться их наноструктурным состоянием, формируемым нанозернами различных фаз. Для проверки данного предположения были проведены электронно-микроскопические исследования такого наноструктурного состояния вакуумных конденсатов.

На рис. 4 представлена электронная микродифракция структуры вакуумных конденсатов  $Al_{63}Cu_{26}Fe_{11}$ . Наличие сплошных дифракционных колец и отсутствие диффузного гало свидетельству-

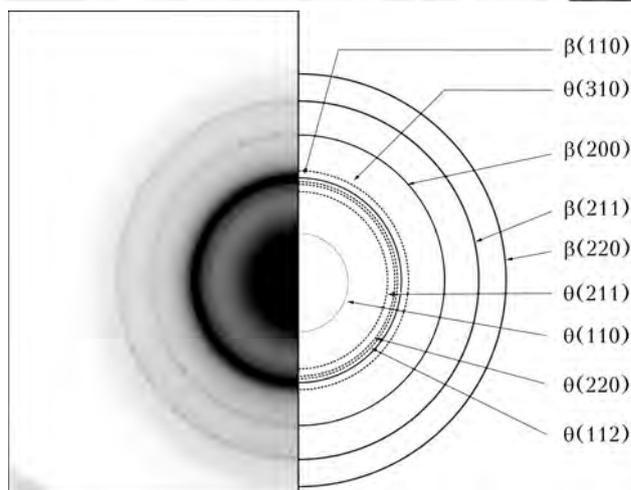


Рис. 4. Электронная микродифракция структуры вакуумных конденсатов  $Al_{63}Cu_{26}Fe_{11}$

ют о формировании наноразмерной кристаллической структуры. Анализ кольцевой электроннограммы показал, что фазовый состав вакуумных конденсатов определяется в основном двумя фазами — кубической  $\beta$ - $Al(Cu,Fe)$  и тетрагональной  $\theta$ - $Al_2Cu$ .

Формирование подобного фазового состава зафиксировали на первых этапах твердофазных реакций при отжигах механически активированной смеси порошков алюминия, меди и железа в соотношении  $Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$  в диапазоне температур примерно 20... 350 °С [10–13] и тонких пленок  $Al-Cu-Fe$ , полученных путем магнетронного осаждения сплава  $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$  при температуре 400 °С [14].

Таким образом, наличие на дифрактограммах одного широкого дифракционного пика обусловлено наноструктурированным состоянием вакуумных конденсатов и связано преимущественно с наноразмерными кристаллитами  $\beta$ -фазы, размер которых, согласно результатам анализа физической ширины дифракционного пика, составляет менее 10 нм.

На рис. 5 представлены характерные рентгеновские дифракционные картины для некоторых значений температуры в интервале углов  $2\theta = 45... 60^\circ$ , полученные при непрерывном нагреве наноструктурированного  $Al_{63}Cu_{26}Fe_{11}$  вакуумного конденсата, осажденного при температуре подложки 250... 300 °С. Данный угловой интервал был выбран как наиболее репрезентативный с наиболее интенсивными пиками от тех фаз, которые могут образоваться в результате фазовых превращений.

Из представленных дифрактограмм видно, что наноструктурное состояние (НСС) вакуумного конденсата (вплоть до 200 °С) не претерпевает существенных изменений — распределение интенсивности в исследуемом угловом интервале остается практически неизменным. При нагреве выше 200 °С на фоне одного аморфноподобного пика формируется более узкий дифракционный пик в положении, характерном для  $\beta$ -фазы. Дальнейшее повышение температуры образца сопровождается увеличением интенсивности этого дифракционного пика вплоть до 400 °С. При температурах около 450 °С вблизи

I, отн. ед.

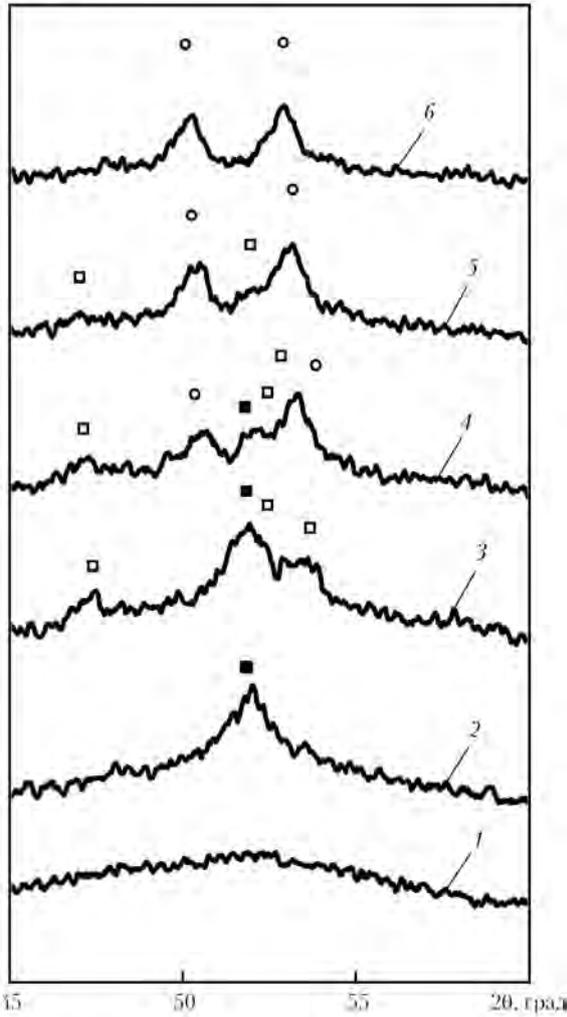


Рис. 5. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм, снятых в процессе непрерывного нагрева вакуумного конденсата  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{11}$ , осажденного при значениях температуры подложки 250...300 °С, нагретых до следующих температур, °С: 1 – 75; 2 – 215; 3 – 450; 4 – 580; 5 – 690; 6 – 800; ■ –  $\beta\text{-Al}(\text{Cu}, \text{Fe})$ ; □ –  $\omega\text{-Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ ; ○ –  $i\text{-(AlCuFe)}$

дифракционного пика  $\beta$ -фазы становится заметным формирование дополнительного дифракционного пика в положении, соответствующем  $\omega\text{-Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ -фазе. Дальнейшее повышение температуры приводит к уменьшению интенсивности дифракционного пика  $\beta$ -фазы с одновременным ростом объемной доли тетрагональной  $\omega$ -фазы.

При значениях температуры примерно 510...520 °С, наряду с уменьшением интенсивности дифракционного пика  $\beta$ -фазы, зафиксировано формирование дифракционных пиков, свойственных квазикристаллической  $i\text{-(AlCuFe)}$ -фазе.

Таким образом, в конденсате формируется гетерофазное состояние, содержащее  $\omega$ -,  $\beta$ - и  $i$ -фазы. Дальнейшее повышение температуры сопровождается процессом уменьшения объемной доли  $\beta$ -фазы и увеличением объемных долей  $i$ - и  $\omega$ -фаз. Этот процесс является доминирующим в интервале температур 520...580 °С. Дифракционный пик от  $\beta$ -фазы полностью исчезает.

I, отн. ед.

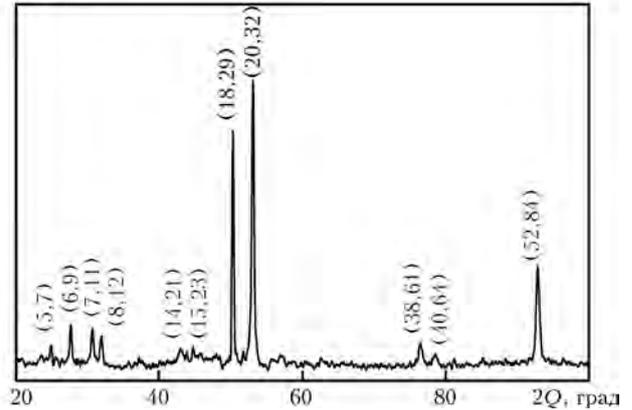


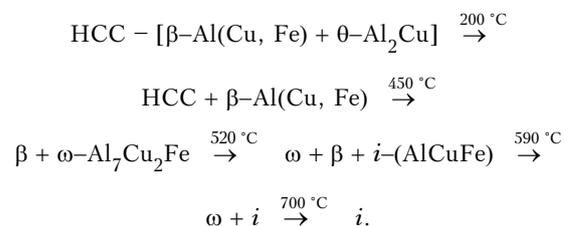
Рис. 6. Рентгеновская дифракционная картина (снята в излучении  $\text{CoK}_\alpha$ ) вакуумного конденсата  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{11}$  при комнатной температуре после непрерывного нагрева до 810 °С

При нагреве выше 590...600 °С в конденсате обнаруживается уменьшение объемной доли  $\omega$ -фазы с одновременным ростом объемной доли  $i$ -фазы вплоть до формирования в вакуумном конденсате однофазного состояния при температуре выше 710 °С.

При последующем повышении температуры включительно до 810 °С структура вакуумного конденсата остается неизменной. После охлаждения до комнатной температуры квазикристаллическая структура вакуумного конденсата сохраняется практически неизменной (рис. 6). Из представленного фрагмента дифрактограммы видно, что все дифракционные пики могут быть идентифицированы как пики, принадлежащие икосаэдрической квазикристаллической фазе [15].

Анализ физической ширины дифракционных пиков промежуточных и конечной фаз свидетельствует о том, что размер кристаллитов в отделяемом вакуумном конденсате в процессе нагрева несколько возрастает, однако остается меньше 200 нм.

Таким образом, при непрерывном нагреве наноструктурных вакуумных конденсатов на основе сплава  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{11}$ , химический состав которого близок к составу, свойственному икосаэдрической фазе, зафиксированы фазовые превращения, которые можно представить в виде такой цепочки:



На первом этапе структурных превращений при нагреве HCC доминирующим процессом является увеличение размера кристаллитов  $\beta$ -фазы. Этот процесс может развиваться под действием термодинамического стимула, направленного на уменьшение удельной поверхности границ нанокристаллитов. Низкой термической активации этого процесса способствует наличие в вакуумных конденсатах, по-



лученных при низкой температуре осаждения, большой концентрации неравновесных вакансий [16]. Вместе с тем нельзя исключать и влияние двухфазного состояния вакуумных конденсатов на структурные превращения при нагреве. Взаимодействие  $\beta$ -фазы с  $\theta$ -фазой может приводить к ее растворению и способствовать как процессу роста зерен  $\beta$ -фазы, так и зарождению новой  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe-фазы вследствие локального изменения химического состава  $\beta$ -фазы и смещения его в концентрационную область существования  $\omega$ -фазы.

Таким образом, можно предположить, что после завершения процесса укрупнения зерен  $\beta$ -фазы на начальном этапе нагрева вакуумных конденсатов они остаются химически неоднородными, что обуславливает превращение  $\beta$ -фазы в икосаэдрическую структуру через промежуточную  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe-фазу.

Подобная последовательность фазовых превращений обнаружена при неизотермическом отжиге механически активированной смеси порошков алюминия, меди и железа в соотношении соответственно 62,0–25,5–12,5 ат. % [10–13]. Однако при отжиге механически активированной смеси порошков формирование  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe-фазы зафиксировано при значениях температуры примерно 350...380 °С, в случае вакуумных конденсатов формирование  $\omega$ -фазы происходило при температуре около 450 °С, что может быть связано с разной скоростью нагрева образцов.

В то же время зарождение квазикристаллической  $i$ -фазы в вакуумных конденсатах обнаружено при значении температуры около 520 °С, что на 70...80 °С ниже, чем при отжиге механически активированной смеси порошков.

Формирование однофазного квазикристаллического состояния при отжиге механически активированной смеси порошков также происходило при более высокой температуре (примерно 750 против 700 °С в случае вакуумных конденсатов).

Предположительно, это может быть связано с наличием большого количества дефектов вакансионного типа, формирующихся в вакуумных конденсатах, полученных при низкой температуре и со значительной активизацией их движения выше определенной температуры (около 500 °С), что способствует формированию квазикристаллической фазы при более низких температурах.

## Выводы

1. Показано, что вакуумные конденсаты Al<sub>63</sub>Cu<sub>26</sub>Fe<sub>11</sub>, близкие по химическому составу к равновесной икосаэдрической фазе, полученные способом электронно-лучевого осаждения при температурах подложки ниже 300 °С, имеют гетерофазное состояние, сформированное наноразмерными частицами кубической  $\beta$ -Al(Cu,Fe) и тетрагональной  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu фаз.

2. Установлено, что наноструктурное состояние гетерофазных вакуумных конденсатов является термически неустойчивым и при последующем нагреве трансформируется в стабильную икосаэдрическую структуру через промежуточную тетрагональную  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe-фазу.

3. Определено, что температура формирования икосаэдрической фазы при непрерывном нагреве вакуумных конденсатов Al<sub>63</sub>Cu<sub>26</sub>Fe<sub>11</sub> ниже, чем при отжиге механически активированной смеси порошков алюминия, меди и железа в соотношении 4,95:2,04:1,00 (атомных долей) на 70...80 °С.

1. *Sordelet D. J., Dubois J. M.* Perspectives and potential applications // MRS Bulletin. — 1997. — № 22. — P. 34–36.
2. *Huttunen-Saarivirta E.* Microstructure, fabrication and properties of quasicrystalline Al–Cu–Fe alloys: a review // J. Alloys & Compounds. — 2004. — № 363. — P. 150–174.
3. *Устинов А. И., Мовчан Б. А., Полищук С. С.* Структура и механические свойства Al–Cu–Fe покрытий с наноразмерной квазикристаллической фазой // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. — 2004. — № 1. — С. 203–213.
4. *Structure and properties of quasicrystalline and approximant EBPVD coatings of Al-based systems / A. Ustinov, S. Polishchuk, V. Skorodzievskii, V. Telychko // Z. Kristallogr.* — 2009. — № 224. — P. 9–12.
5. *Effect of grain size on damping capacity of quasicrystalline Al–Cu–Fe materials / A. I. Ustinov, S. S. Polishchuk, V. S. Skorodzievskii, V. V. Bliznuk // Surface & Coating Technology.* — 2008. — № 202. — P. 5812–5816.
6. *Ustinov A. I., Movchan B. A., Polishchuk S. S.* Formation of nanoquasicrystalline Al–Cu–Fe coatings at electron beam physical vapor deposition // Scr. Mater. — 2004. — № 50. — P. 533–537.
7. *Dubois J. M.* New prospects from potential applications of quasicrystalline materials // Mater. Sci. Eng. A. — 2000. — № 4. — P. 294–296.
8. *Comparative study of microstructural and tribological properties of sintered, bulk icosahedral samples / P. Brunet, L. M. Zhang, D. J. Sordelet et al. // Ibid.* — 2000. — № 74. — P. 294–296.
9. *About the Al 3p density of states in Al–Cu–Fe compounds and its relation to the compound stability and apparent surface energy of quasicrystals / E. Belin-Ferre, J. M. Dubois, V. Fournee et al. // Ibid.* — 2000. — № 818. — P. 294–296.
10. *In-situ time-resolved X-ray diffraction investigation of the wOy transition in Al–Cu–Fe quasicrystal-forming alloys / E. Otterstein, R. Nicula, M. Stir et al. // Mater. Sci. Forum.* — 2007. — № 558/559. — P. 943–947.
11. *Quasicrystal phase formation in Al–Cu–Fe nanopowders during field-activated sintering (FAST) / R. Nicula, F. Turquier, M. Stir et al. // J. Alloys & Compounds.* — 2007. — № 434/435. — P. 319–323.
12. *Crystallochemical aspects of solid state reaction in mechanically alloyed Al–Cu–Fe quasicrystalline powders / A. I. Salimon, A. M. Korsunsky, E. V. Shelonkov et al. // Acta mater.* — 2001. — № 49. — P. 1821–1833.
13. *Formation and stability of single-phase Al–Cu–Fe quasicrystals under pressure / F. Turquier, V. D. Cojocar, M. Stir et al. // Rev. Adv. Mater. Sci.* — 2004. — № 8. — P. 147–151.
14. *Widjaja E. J., Marks L. D.* Microstructural evolution in Al–Cu–Fe quasicrystalline thin films // Thin Solid Films. — 2003. — № 441. — P. 63–71.
15. *Cahn J. W., Schechtman D., Gratias D.* Indexing of icosahedral quasiperiodic crystals // J. Mater. Res. — 1986. — № 1. — P. 13–26.
16. *Positron annihilation study of vacancy-type defects in stoichiometric and non-stoichiometric Al–Cu–Fe quasicrystalline alloys / V. S. Mikhalev, E. A. Tsapko, S. S. Polishchuk, A. I. Ustinov // J. of Alloys and Compounds.* — 2005. — № 386. — P. 192–196.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев

Поступила 29.07.2010