



ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗ СО СЛОЖНЫМ КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ СТРОЕНИЕМ В СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Al-Co ПРИ ИХ ОСАЖДЕНИИ ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ

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

Изучена возможность формирования в процессе конденсации паровой фазы сложных кристаллических структур в сплавах системы Al-Co. Показано, что при осаждении паровой фазы таких сплавов формируются двухфазные состояния на основе декагональной квазикристаллической фазы Al-Co и ее аппроксимантных фаз со сложной кристаллической структурой. Снижение температуры подложки сопровождается уменьшением размера зерен в покрытиях до наномасштабного уровня.

Feasibility of formation of complex crystalline structures in alloys of Al-Co systems in the process of condensation of vapor phase was studied. It is shown that during deposition of vapor phase of these alloys the two-phase states on the base of a decagonal quasi-crystalline phase Al-Co and its approximate phases with a complex crystalline structure are formed. The reduction in substrate temperature is accompanied by decrease in size of grains in coatings to a nanoscale level.

Ключевые слова: электронно-лучевая технология; Al-Co; квазикристаллические сплавы; наноструктура

Введение. В последние годы большой интерес вызывают исследования металлических сплавов со сложным кристаллическим строением. Характерной их особенностью являются большие элементарные ячейки, содержащие от нескольких сотен до нескольких тысяч атомов [1, 2]. Внутри этих элементарных ячеек, как правило, можно выделить кластерную субструктуру, состоящую из икосаэдров Маккея, кластеров Бергмана и т. п., что позволяет рассматривать такие структуры в качестве близких или аппроксимантных к квазикристаллическим [3]. В настоящее время известно более тысячи систем, содержащих фазы со сложной кристаллической структурой [1].

Многие из материалов со сложным кристаллическим строением, подобно квазикристаллам, характеризуются уникальным сочетанием механических и электрохимических свойств: относительно низким коэффициентом трения (по алмазу 0,07... 0,10, по стали 0,19... 0,22), высокими значениями твердости (7... 10 ГПа) и модуля упругости (120... 200 ГПа), повышенными параметрами антиадгезионных свойств, хорошим сопротивлением коррозии.

Ввиду высокой хрупкости сплавов со сложной кристаллической структурой одной из наиболее перспективных сфер применения этих материалов

является создание на их основе покрытий функционального назначения [4]: термобарьерных, антифрикционных, антипригарных, износостойких, коррозионно-стойких и т. п. [5–8].

В бинарной системе Al-Co обнаружена метастабильная декагональная квазикристаллическая d -Al-Co фаза с составом, промежуточным между составами, соответствующими соединениям Al_3Co и Al_5Co_2 [9]. Практически однофазное состояние (декагональная d -фаза) может быть достигнуто путем быстрого охлаждения из расплава сплава $Al_{73}Co_{27}$ [10]. Полученные таким же образом сплавы $Al_{71,4}Co_{28,6}$ содержат квазикристаллическую d -фазу и гексагональную h - Al_5Co_2 фазу, а сплавы $Al_{75,1}Co_{24,9}$ — d -фазу и моноклинную m - $Al_{13}Co_4$ -фазу [9]. Следует отметить, что быстрое охлаждение необходимо, чтобы избежать превращения d -фаз в кристаллические. Кроме того, в системе Al-Co существуют также кристаллические аппроксиманты декагональной фазы [2] (моноклинная m - Al_3Co , гексагональная h - Al_5Co_2 , моноклинная m - $Al_{13}Co_4$, орторомбическая o - $Al_{13}Co_4$ и т. д.) и другие кристаллические фазы со сложной (моноклинной m - Al_9Co_2) или относительно простой (кубической AlCo) структурами. Большинство аппроксимантных фаз данной системы имеют химический состав, близкий к такому же декагональной фазы, причем эти фазы сохраняют стабильность вплоть до высоких температур.

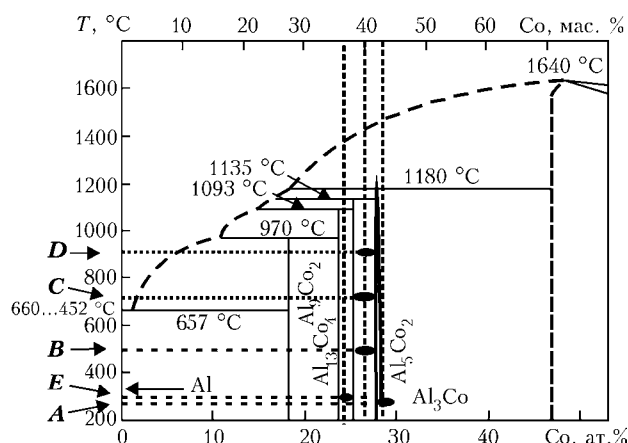


Рис. 1. Фрагмент фазовой диаграммы системы Al–Co с обозначением составов и соответствующих температур осаждения для полученных покрытий *A*, *B*, *C*, *D* и *E*

Фазы в системе Al–Co со сложным кристаллическим строением получали металлургическим путем [11], при помощи быстрого охлаждения расплава [12] либо в результате твердофазных реакций в микрослойных пленках [13].

На примере системы Al–Cu–Fe, в которой квазикристаллическая фаза существует как равновесная, показано, что покрытия со сложной кристаллической структурой (квазикристаллические) можно формировать непосредственно из паровой фазы [14–17]. Причем квазикристаллические структуры в процессе конденсации пара формировались не только в области стехиометрического состава, но и при существенном (несколько атомных процентов) отклонении от него. С учетом результатов работ [11–13] можно предположить, что существуют условия, при которых возможно образование сложных кристаллических структур из паровой фазы и в системах, подобных Al–Co, где такие фазы являются метастабильными.

Цель настоящей работы заключается в исследовании условий, необходимых для формирования фаз со сложной кристаллической структурой в системе Al–Co при высокоскоростном осаждении из паровой фазы. Для исследования выбрали составы, в которых ранее фиксировали формирование сложных кристаллических фаз при быстром охлаждении из расплава [10]: $Al_{71,5}Co_{28,5}$, $Al_{73}Co_{27}$, и $Al_{75,3}Co_{24,7}$ — образцы соответственно *A*, *B* и *E* (рис. 1).

С целью исследования влияния температуры подложки на фазообразование в покрытиях проведены процессы конденсации пара с составом, близким к таковому $Al_{73}Co_{27}$, при трех различных температурах подложки — образцы *B*, *C* и *D* (рис. 1). Изучали зависимость микротвердости полученных покрытий Al–Co от их фазового состава.

Методика эксперимента. Покрытия Al–Co наносили по схеме одностигельного испарения [16] с постоянной скоростью подпитки жидкой ванны сплавом заданного состава. Испарение слитков (диаметром 50 мм) производили из медных водоохлаждаемых тиглей в вакуумной камере с помощью элек-

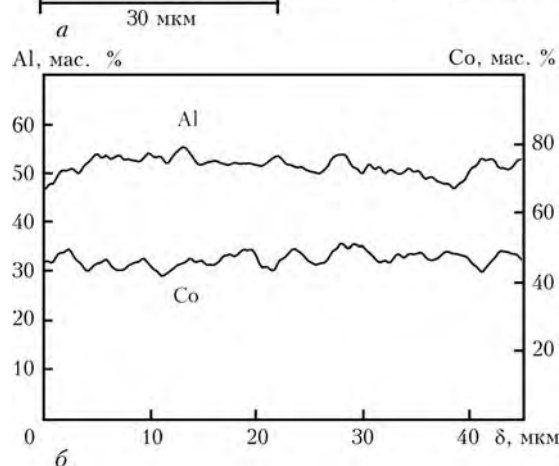


Рис. 2. Микроструктура поперечного сечения покрытия Al–Co, полученного способом электронно-лучевого осаждения; δ — толщина покрытия

тронно-лучевой пушки. Состав покрытия в условиях установившегося режима испарения близок к составу исходного слитка. Покрытия осаждали на титановые подложки со скоростью 100 нм/с. Температуру подложек варьировали от 270 до 880 °C для различных процессов. Изменение режимов испарения позволяло контролируемо варьировать состав покрытий. Покрытия *A*, *B* и *E* отжигали в вакуумной печи при остаточном давлении $1 \cdot 10^{-3}$ Па и температуре 700 °C в течение 1 ч, а *C* и *D* — при температуре 800 °C в течение 30 мин.

Химический состав определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на установке X' Unique II. Распределение химических элементов по толщине покрытия устанавливали с помощью микроанализатора Energy-200, расположенного на сканирующем электронном микроскопе CamScan4. Структурные исследования проводили с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-4 в $Cu-K\alpha$ излучении, а также электронного микроскопа JEM-2000FXII. Микротвердость покрытий измеряли с помощью микротвердомера ПМТ-3 при нагрузках на индентор 0,196 Н (20 г).

Результаты и обсуждение. Типичная микроструктура поперечного сечения покрытий Al–Co, полученных способом электронно-лучевого осаждения в вакууме, представлена на рис. 2. Покрытия характеризуются довольно однородной микроструктурой



Образец	Фазовый состав покрытия			$T_S, ^\circ\text{C}$	Твердость покрытия после осаждения, ГПа
	Равновесный	После осаждения	После отжига		
A ($\text{Al}_{71,5}\text{Co}_{28,5}$)	$\text{Al}_5\text{Co}_2 + \text{AlCo}$	$d\text{-Al-Co} + c\text{-AlCo}$	$h\text{-Al}_5\text{Co}_2 + c\text{-AlCo}$	270	11,0
B ($\text{Al}_{73,2}\text{Co}_{26,8}$)	$\text{Al}_5\text{Co}_2 + \text{Al}_3\text{Co}$	$h\text{-Al}_5\text{Co}_2 + c\text{-AlCo}$	$h\text{-Al}_5\text{Co}_2 + c\text{-AlCo}$	500	10,4
C ($\text{Al}_{73,3}\text{Co}_{26,7}$)	$\text{Al}_5\text{Co}_2 + \text{Al}_3\text{Co}$	$m\text{-Al}_3\text{Co}$	$h\text{-Al}_5\text{Co}_2 + c\text{-AlCo}$	700	9,3
D ($\text{Al}_{72,9}\text{Co}_{27,1}$)	$\text{Al}_5\text{Co}_2 + \text{Al}_3\text{Co}$	$m\text{-Al}_3\text{Co} + o\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$	$h\text{-Al}_5\text{Co}_2 + m\text{-Al}_3\text{Co}$	880	
E ($\text{Al}_{75,3}\text{Co}_{24,7}$)	$\text{Al}_3\text{Co} + \text{Al}_{13}\text{Co}_4$	$m\text{-Al}_9\text{Co}_2 + c\text{-AlCo}$	$m\text{-Al}_3\text{Co} + o\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$	300	7,7

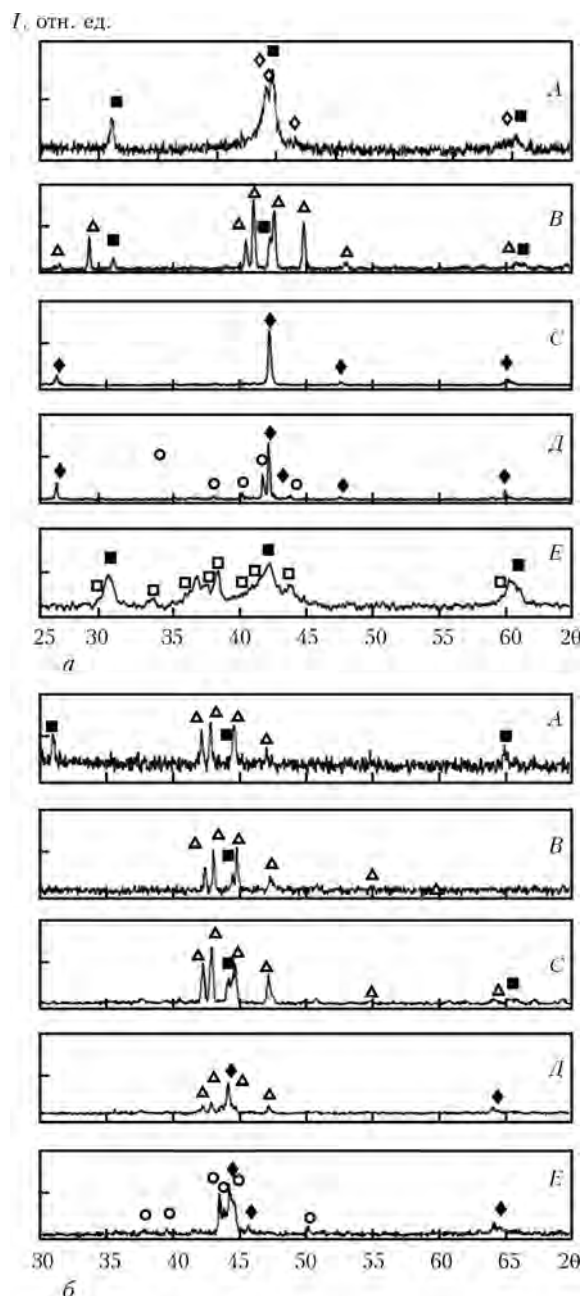


Рис. 3. Рентгенограммы покрытий A, B, C, D и E, осажденных соответственно при температурах подложки 270, 500, 700, 880 и 300 °C в исходном состоянии (a) и после отжига (б); излучение Cu-K α ; I — интенсивность излучения: ■ — кубическая AlCo; \blacklozenge — декагональная d-Al-Co; \blacktriangle — гексагональная h-Al $_5$ Co $_2$; \blacklozenge — моноклинная m-Al $_3$ Co; \circ — орторомбическая o-Al $_{13}$ Co $_4$; \square — моноклинная m-Al $_9$ Co $_2$ фаза

с равномерным распределением химических элементов по толщине. Химические составы покрытий приведены в таблице.

На рис. 3, a представлены рентгеновские дифракционные картины, снятые от поверхности осажденных покрытий. Анализ полученных рентгенограмм свидетельствует о том, что покрытие A после осаждения содержит две фазы — кубическую c-AlCo ($Pm\bar{3}m$, $a = 0,2862$ нм) и декагональную квазикристаллическую d-Al-Co ($a_R = 0,398$ нм, $c = 0,815$ нм).

Существование декагональной фазы в покрытии A подтверждается данными электронной микроскопии (рис. 4). Так, электронограмма от покрытия A (рис. 4, б) содержит рефлексы декагональной и кубической фаз. Наличие декагональной фазы в покрытии подтверждается также микродифракционной картиной от зерна этой фазы, содержащей ось десятого порядка (рис. 4, з). Помимо декагональной фазы, в покрытии A зафиксирована кубическая структура c-AlCo, микродифракционная картина от зерна которой представлена на рис. 4, д. Анализ темнопольных изображений (рис. 4, в) позволил определить, что средний размер зерен в покрытии Al-Co, осажденном при температуре 270 °C, составляет 40 нм.

При увеличении концентрации алюминия от 71,5 до 75,3 ат. % в покрытиях, осажденных при температурах подложки 270... 500 °C, обнаружено изменение фазового состава покрытия от c-AlCo + d-Al-Co (покрытие A) до c-AlCo + h-Al $_5$ Co $_2$ ($P6_3mmc$, $a = 0,7671$ нм, $c = 0,7608$ нм, покрытие B) и затем до c-AlCo + m-Al $_9$ Co $_2$ ($P2_1/a$, $a = 0,8557$ нм, $b = 0,6290$ нм, $c = 0,6213$ нм, $\beta = 94,76^\circ$, покрытие E). Покрытия A, B содержат неравновесные при данном составе фазы (соответственно d-Al-Co и c-AlCo), покрытие E — фазы m-Al $_9$ Co $_2$, c-AlCo. Следует особо отметить, что гексагональная h-Al $_5$ Co $_2$ структура является аппроксимантом декагональной квазикристаллической структуры [2] (таблица). На рис. 3, a, B, D представлены рентгенограммы покрытий с составом, близким к таковому Al $_{73}$ Co $_{27}$ покрытий, осажденных при трех различных температурах подложки: 500 (B), 700 (C) и 880 °C (D). Фазовый состав покрытий изменяется при повышении температуры осаждения от двухфазного состояния h-Al $_5$ Co $_2$ + c-AlCo для образца B (осажденного при температуре подложки $T_S = 500$ °C) до моноклинной m-Al $_3$ Co фазы

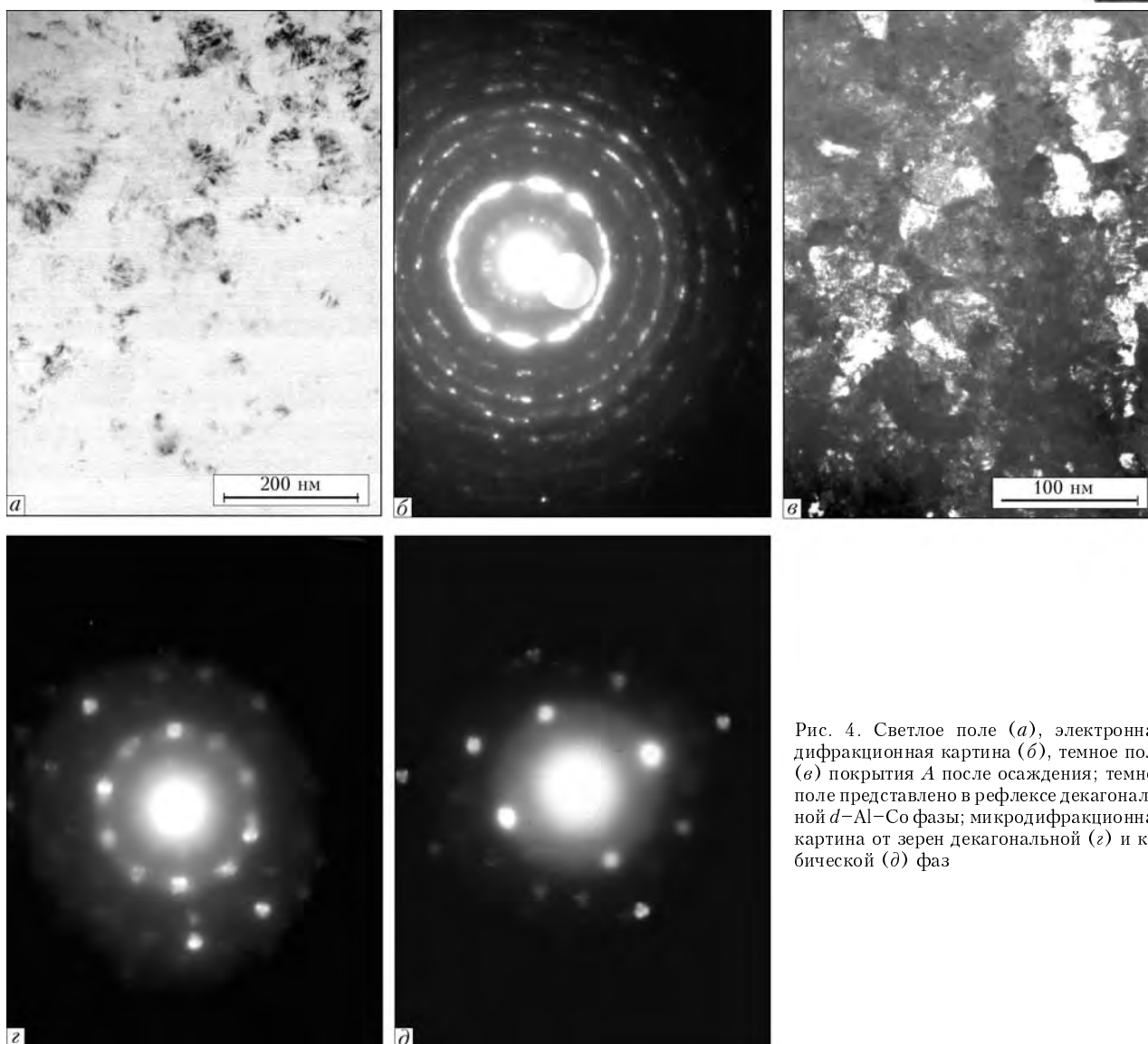


Рис. 4. Светлое поле (а), электронная дифракционная картина (б), темное поле (в) покрытия А после осаждения; темное поле представлено в рефлексе декагональной d -Al-Co фазы; микродифракционная картина от зерен декагональной (z) и кубической (d) фаз

($P2/m$, $a = 0,9874$ нм, $b = 0,8159$ нм, $c = 3,2226$ нм, $\beta = 108^\circ$) для образца С ($T_S = 700$ °С). Следует подчеркнуть, что моноклинная m -Al₃Co фаза является аппроксимантом высокого порядка декагональной структуры ($\langle 6,5 \rangle$ — аппроксимант в обозначении работы [2]). Дифракционная картина от этой структуры при относительно малом размере областей когерентного рассеяния в покрытиях близка к таковой от декагональной квазикристаллической структуры, что позволяет предположить наличие декагональной фазы в покрытии вместо или помимо моноклинной m -Al₃Co фазы.

Дальнейшее повышение температуры осаждения приводит к формированию двухфазного состояния m -Al₃Co + o -Al₁₃Co₄ ($Pm\bar{n}2_1$, $a = 0,8158$ нм, $b = 1,2342$ нм, $c = 1,4452$ нм, $\langle 3,4 \rangle$ — аппроксимант декагональной квазикристаллической фазы [2]) для покрытия D.

На рис. 3, б представлены рентгенограммы покрытий А, В и Е после отжига при температуре 700 °С в течение 1 ч и С, D при температуре 800 °С в течение 30 мин. Видно, что фазовый состав всех

покрытий (кроме В) отличается от состава этих покрытий после осаждения. Так, двухфазное состояние покрытия А (кубическая AlCo + декагональная квазикристаллическая d -Al-Co фазы) в результате отжига трансформировалось в двухфазное состояние, содержащее кубическую AlCo и гексагональную h -Al₅Co₂ фазы. Аналогичным образом двухфазное состояние m -Al₉Co₂ + c -AlCo в покрытии Е превратилось в m -Al₃Co + o -Al₁₃Co₄. Необходимо отметить, что фазовый состав данных покрытий после отжига соответствует равновесной фазовой диаграмме (рис. 1). Фазовый состав покрытия В остался неизменным после отжига (рис. 3, В), поскольку преобладающая в данном покрытии после осаждения гексагональная h -Al₅Co₂ фаза имела состав, близкий к равновесному (рис. 1). Фазовый состав покрытий С и D изменился после отжига. В обоих случаях зафиксирован распад моноклинной фазы m -Al₃Co и формирование гетерофазных состояний, содержащих гексагональную структуру h -Al₅Co₂.

В таблице приведены химические и фазовые составы покрытий после осаждения и отжига. Указана



также измеренная твердость покрытий после осаждения. Показано, что наибольшей твердостью отличаются двухфазные покрытия, содержащие кубическую и квазикристаллическую d -AlCo или аппроксимантную h -Al₅Co₂ фазы.

Выводы

1. При совместном электронно-лучевом осаждении паровых фаз алюминия и кобальта в соотношении Al – 24,7... 28,5 ат. % Co установлено, что структура конденсатов имеет двухфазный состав, содержащий декагональную квазикристаллическую фазу (которая отсутствует на равновесной диаграмме) системы Al–Co и/или аппроксимантные фазы со сложными кристаллическими структурами.

2. Температура осаждения оказывает существенное влияние на структуру фаз и размер зерен — с понижением температуры размеры зерен уменьшаются до наномасштабного уровня.

3. Установлено, что при отжиге конденсатов фазы, не соответствующие равновесной диаграмме состояний, распадаются с образованием равновесных фаз при данном соотношении элементов.

4. Показано, что аппроксимантная фаза Al₃Co может быть получена в результате отжига покрытий с составом Al_{175,3}Co_{24,7}.

1. Urban K., Feuerbacher M. Structurally complex phases // J. Non-Cryst. Solids. — 2004. — № 334–335. — P. 143–150.
2. Steurer W. Approximants — the key to the structure of quasicrystals // Mat. res. soc. symp. proc. — 2001. — Vol. 643. — K3.2.1–K3.2.12.
3. Goldman A. I., Kelton K. F. Quasicrystals and crystalline approximants // Rev. mod. phys. — 1993. — 65, № 1. — P. 213–230.
4. Sordélet D. J., Dubois J.-M. Quasicrystals: Perspectives and potential applications // MRS Bulletin. — 1997. — November. — P. 34–36.
5. Application of quasicrystalline materials as thermal barriers in aeronautics and future perspectives of the use for these materials / A. Sanchez, F. J. Garcia, J. M. Algaba et al. // Mat. res. soc. symp. proc. — 1999. — Vol. 553. — P. 447–458.

6. Surface energy of complex-and-simple-metallic compounds as derived from friction test in vacuum / J.-M. Dubois, M. C. de Weerd, J. Brenner J. et al. // Phil. Mag. — 2006. — Vol. 86. — P. 797–805.
7. M. Sales, A. Merstallinger, P. Brunet, et al. // Cold welding and fretting tests on quasicrystals and related compounds / Ibid. — 2006. — Vol. 86. — P. 965–970.
8. Investigations of quaternary Al-based quasicrystal thin films for corrosion protection / V. N. Balbyshev, D. J. King, A. N. Khramov et al. // Thin solid films. — 2004. — Vol. 447–448. — P. 558–563.
9. Grushko B., Holland-Moritz D., Bickmann K. Decagonal quasicrystals in Al&unknown; Co and ternary alloys containing Cu and Ni // J. alloys compounds. — 1996. — Vol. 236. — P. 234.
10. Comparative study of the Al–Co–Pd and Al–Co–Ni alloy systems / M. Yurechko, B. Grushko, T. Ya. Velikanova, K. A. Urban // Ibid. — 2004. — Vol. 367. — P. 20–24.
11. The constitution of aluminium-cobalt alloys between Al₅Co₂ and Al₉Co₂ / B. Grushko, R. Wittenberg, K. Bickmann, C. Freiburg // Ibid. — 1996. — Vol. 233. — P. 279–287.
12. Undercooling and solidification behaviour of a metastable quasicrystalline phase and crystalline phases in Al–Co // J. Schroers, D. Holland-Moritz, B. Grushko et al. // Mater. sci. eng. — 1997. — A226–228. — P. 990–994.
13. Formation of a decagonal quasicrystalline film by reactive diffusion in Al/Co multilayers / E. Emeric, C. Bergman, G. Glugnet et al. // Phil. mag. lett. — 1998. — Vol. 78. — P. 77–85.
14. Movchan B. A. EB-PVD technology in the gas turbine industry: present and future // JOM. — 1996. — 48, № 11. — P. 40–45.
15. Устинов А. И., Мовчан Б. А., Полищук С. С. Получение квазикристаллических покрытий из сплава Al–Cu–Fe электронно-лучевым осаждением в вакууме // Металлофизика и новейшие технологии. — 2002. — Т. 24. — С. 365–371.
16. Ustinov A. I., Movchan B. A., Polishchuk S. S. Formation of nanoquasicrystalline Al–Cu–Fe coatings at electron beam vapor deposition // Scripta Materialia. — 2004. — Vol. 50. — P. 533–538.
17. Positron annihilation study of vacancy-type defects in stoichiometric and non-stoichiometric Al–Cu–Fe quasicrystalline alloys / V. S. Mikhalenkov, E. A. Tsapko, S. S. Polishchuk, A. I. Ustinov // J. of alloys and compounds. — 2005. — Vol. 386. — P. 192–196.

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

Ин-т металлофизики им. Г. В. Курдюмова

НАН Украины, Киев

Поступила 17.06.2008