

О.М. Заславський¹, С.С. Кустовський¹, О.В. Капітан²

Вплив температури осадження на формування структури вакуумних конденсатів хрому

¹Національний авіаційний університет, м.Київ, пр-т Комарова, 1, тел. 8-044-406-74-73,
e-mail akust@bigmir.net

²Запорізький національний технічний університет, 69000, вул. Жуковського, 64, м. Запоріжжя,
8-0612-7698392, cap@zntu.edu.ua

Вакуумні конденсати хрому завтовшки 0,2-0,4 мм були одержані методом електронно-променевого випаровування на полікристалічних молібденових підкладках, які нагрівалися в інтервалі температур 500-1200 °С. Фазовий склад конденсатів, морфологія поверхні і мікроструктура були досліджені методами дифракції рентгенівських променів і електронів, растрової та трансмісійної електронної мікроскопії. Була встановлена залежність структури конденсатів від температури осадження. Високі температури осадження (більш ніж 1000 °С) сприяють протіканню в товщі конденсатів і на їх поверхні вторинних рекристалізаційних процесів, які і визначають кінцеву структуру конденсатів.

Ключові слова: вакуумні конденсати, електронно-променево випаровування, хром, структура.

Стаття постуила до редакції 15.09.2008; прийнята до друку 15.03.2009.

Вступ

Високі температура плавлення і хімічна стійкість роблять хром традиційним матеріалом для створення захисних покриттів. При нанесенні жаростійких хімічно інертних покриттів він традиційно використовується як у вигляді індивідуального компоненту так і як складова частина багатокомпонентних систем.

Властивості таких покриттів визначаються структурними особливостями хрому. Зазвичай хром у всьому температурному інтервалі існуванні твердої фази кристалізується в так званій α -формі, яка має кубічну об'ємноцентровану ґратку з параметром $a = 0,2885$ нм [1]. Водночас, існують непоодинокі відомості про можливість кристалізації хрому в певних температурних межах в δ -формі, яка має структуру типу А-15 з параметром кубічної кристалічної ґратки 0,4588 нм [2,3].

При нанесенні покриттів з газової фази найголовнішим фактором, що визначає розміри і габітус кристалітів є температура осадження, яка практично збігається з температурою підкладки, на якій здійснюється конденсація. Змінюючи в широких межах температуру конденсації, можна отримувати покриття з різним структурними особливостями і, як наслідок цього, різним експлуатаційними властивостями.

I. Мета дослідження

Метою даної роботи було дослідження впливу температури осадження на формування структури вакуумних конденсатів хрому, одержаних методом електронно-променевого випаровування в вакуумі.

II. Методика експерименту

Зразки для дослідження отримували шляхом випаровування хрому марки ЕРХ-1 ГОСТ 5905-51 з мідного водоохолоджуваного тиглю в вакуумі з залишковим тиском $1,3 \times 10^{-3}$ Па за допомогою електронної гармати потужністю 100 кВт на дослідно-промисловій установці УЕ-366 М. Конденсація парової фази здійснювалася на молібденовій підкладці, що була розташована на відстані 300 мм від тиглю. Вздовж підкладки створювався градієнт температури 500-1200 °С. Температура контролювалася ввареними у підкладку Pt-Pt(Rh) термопарами. Швидкість конденсації становила 80 нм/с, товщина зразків складала 0,2-0,4 мм.

Структуру конденсатів досліджували методами рентгенографії і електронографії, а також трансмісійної і растрової електронної мікроскопії.

III. Результати дослідження та їх обговорення

В результаті проведеного дослідження було встановлено, що при всіх температурах осадження в вакуумних конденсатах хром кристалізується в кубичній об'ємноцентрованій ґратці. Розрахований параметр кристалічної ґратки при температурах 500-700°C трошки менший за рівноважне значення і становить $a = 0,2884$ нм, а при більш високих температурах – збільшується, досягаючи рівноважного значення $a = 0,2885$ нм.

В конденсатах, отриманих при температурах 500-700 °С, спостерігається слабка аксиальна кристалографічна текстура $\langle 310 \rangle$, в межах 800-1000 °С – сильно виражена $\langle 100 \rangle$, а при температурах, вищих за 1100 °С, переважна орієнтація кристалітів в напрямку нормальному до підкладки зникає.

При температурах осадження 500-800 °С на поверхні конденсатів утворюються характерні форми росту, які мають прямокутне огранювання (рис. 1а). Таке ж саме огранювання спостерігається за цієї

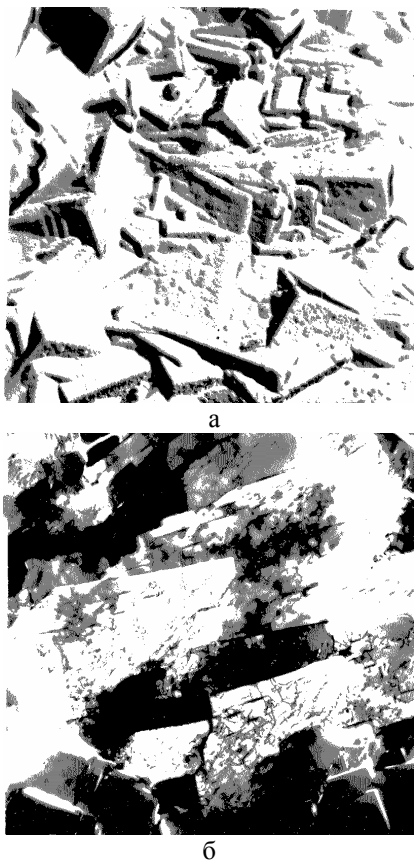


Рис. 1. Мікроструктура конденсатів хрому, одержаних при температурі осадження 500 °С, $\times 16000$. а) морфологія поверхні, б) мікроструктура в об'ємі.

температури осадження у зерен по всій товщині конденсату (рис. 1б).

При температурах осадження 1100-1200 °С розміри кристалітів в конденсатах суттєво збільшуються. Прямокутне огранювання на поверхні конденсатів зникає, поверхня стає більш гладенькою

(рис. 2а). Форма кристалітів в об'ємі конденсатів також змінюється, вони стають більш округлими, кількість дислокацій суттєво зменшується (рис.2б).

При температурах осадження 800-900 °С на

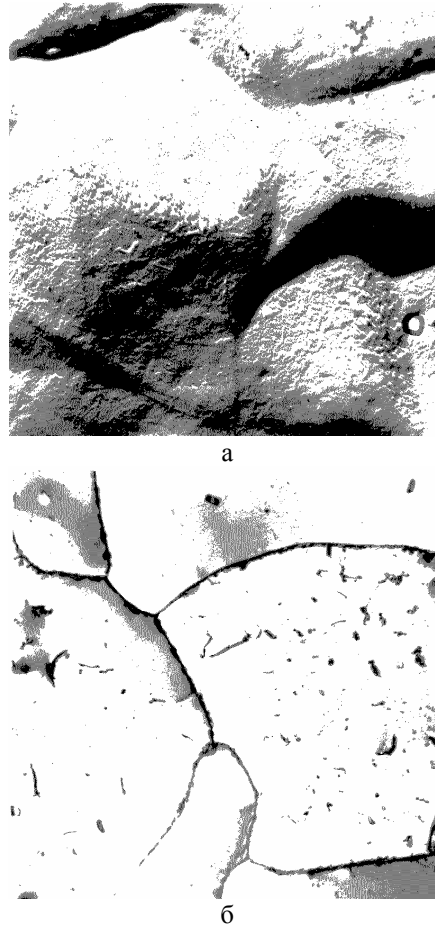
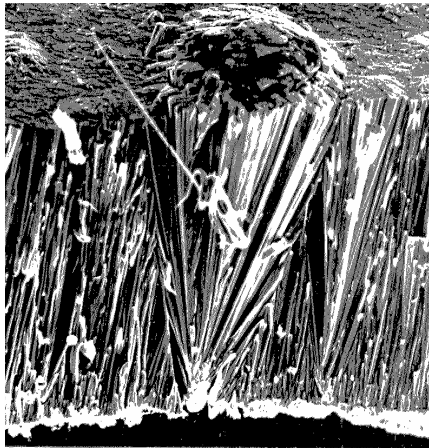


Рис. 2. Мікроструктура конденсатів хрому, одержаних при температурі осадження 1100 °С, $\times 16000$. а) морфологія поверхні, б) мікроструктура в об'ємі.

поверхні конденсатів домінує кристалічне огранювання, яке є характерним для низькотемпературної області. Такий же тип мікроструктури зберігається в приповерхневих шарах конденсатів і спостерігається у фольгах, які були отримані з верхніх частин конденсатів. Однак у нижніх шарах конденсатів, що знаходяться впритул до підкладки, починаються рекристалізаційні процеси, наслідком яких стає збільшення розмірів кристалітів, зміна їх габітусу і зменшення кількості дислокаційних дефектів. У конденсатах, отриманих при температурах 1000 °С, рекристалізаційна структура, аналогічна наведеній на рис. 2б, спостерігається по всій товщині конденсату, в той час як морфологія поверхня має такий самий вигляд, що і при температурах 500-800 °С (рис.1а).

Дослідження структури конденсатів хрому в вертикальній площині показало (рис. 3), що кристаліти мають стовбчасту форму в усьому інтервалі температур осадження.

У конденсатах, отриманих при температурі осадження 500 °С (рис.3а), спостерігаються конічні



а



Рис. 3. Структура конденсатів хрому в вертикальному перетині $\times 300$ а) температура конденсації $500\text{ }^{\circ}\text{C}$; б) температура конденсації $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

утворення, які складаються з численних стовбчастих кристалітів слабо з'єднаних між собою. При високих температурах осадження кінчні утворення значно збільшуються у розмірах і практично зливаються в однорідний масив, проте конденсати зберігають внутрішню стовбчасту структуру (рис. 3б).

Розглянемо процеси структуроутворення в вакуумних конденсатах хрому з позицій існування в конденсатах структурних зон, межі яких визначаються температурою плавлення речовини [4,5]. Температура плавлення хрому становить $1880\text{ }^{\circ}\text{C}$. В інтервалі температур осадження $500\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ форми росту, які утворюються на поверхні конденсату, зберігаються у всьому його об'ємі. Кристаліти мають характерне прямокутне огранювання, містять багато дислокацій і інших дефектів упаковки. Період кристалічної ґратки має значення менше рівноважного, що свідчить, скоріш за все, про наявність в конденсатах стискуючих напружень. Можна вважати, що ми спостерігаємо первинну структуру конденсату, яка утворилась безпосередньо в процесі конденсації.

При більш високих температурах осадження формування кінцевої структури конденсату визначається не лише первинними процесами

конденсації, а, значно більшою мірою, вторинними рекристалізаційними процесами. Вже сформований конденсат відчуває значний термічний вплив з боку більш масивної нагрітої підкладки. Тривалість цього впливу залежить від швидкості нанесення конденсатів і часу подальшого охолодження системи конденсат-підкладка-нагрівач до кімнатної температури. Цілком зрозуміло, що в першу чергу цей вплив відчувають шари конденсату, які безпосередньо контактують з підкладкою. Тому в перехідній зоні $900\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ спостерігаються поступові зміни мікроструктури конденсатів, які проявляються в укрупненні кристалітів, зникненні їх прямокутного огранювання, значному зменшенні кількості дислокацій і інших дефектів, в той час як морфологія поверхні, яка сформувалась безпосередньо в процесі конденсації парового потоку, лишається незмінною. Параметр кристалічної ґратки збільшується, набуваючи рівноважного значення, що свідчить, в межах прийнятого припущення, про зникнення стискуючих напружень при термічному впливі на конденсат з боку підкладки, аналогічний традиційному відпалюванню.

При температурах конденсації $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ і вище термічний вплив з боку підкладки досягає поверхні конденсату, змінюючи її морфологію. Форми росту на поверхні втрачають характерне прямокутне огранювання, стають більш згладженими.

На виникнення текстури конденсатів впливають як геометрія процесу напилення так і температура підкладки. Напрямок падіння парового потоку в процесі напилення конденсатів був перпендикулярним до підкладки в зоні її нагріву до температури $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. При цій температурі в конденсатах спостерігається текстура з віссю $\langle 100 \rangle$. При більш низьких температурах напрям падіння парового потоку відхилявся від нормалі, що призводило до виникнення текстури $\langle 310 \rangle$. В зоні нагріву підкладки до температур, вищих за $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, паровий потік також був відхилений від нормалі до підкладки, але під впливом вторинних рекристалізаційних процесів переважна орієнтація кристалітів в кінцевій структурі конденсатів, отриманих при температурах осадження $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ і вище, не спостерігається.

У відповідності до уявлень авторів [4], незначна шерехатість поверхні підкладки призводить до того, що кристаліти, які зародилися на ній, починають рости під деякими кутами до поверхні. Як наслідок цього в структурі конденсату виникають кінчні утворення, які складаються з численної кількості стовбчастих кристалітів. До початку впливу на кінцеву структуру конденсатів вторинних рекристалізаційних процесів, підвищення температури осадження активує лише поверхневу дифузію, що призводить до незначного зростання розмірів кристалітів на поверхні конденсату, але не змінює його внутрішньої будови і ширини стовбчастих кристалітів в вертикальному перетині. Термічний вплив з боку масивної нагрітої підкладки різко збільшує розміри і однорідність кристалітів, розвиваючи межі кінчних утворень в усьому об'ємі

конденсату.

Висновки

Таким чином в результаті проведеного дослідження встановлено, що основним фактором, який визначає кінцеву структуру конденсатів, є температура осадження. Формування конденсатів в залежності від температури осадження відбувається в один або два етапи. При низьких температурах осадження 500-800 °С другий етап формування кінцевої структури конденсатів відсутній, підвищення температури підкладки сприяє лише прискоренню дифузійної рухливості атомів, результатом чого є незначне збільшення розмірів кристалітів при збереженні їх прямокутного огранювання і високого ступеня дефектності. В перетині конденсатів спостерігаються конічні утворення, які складаються з стовбчастих кристалітів. В інтервалі температур осадження 800-1100 °С в конденсатах починаються вторинні

рекристалізаційні процеси, наслідком яких є різке збільшення розмірів кристалітів, втрата ними прямокутного огранювання і покращення структурної досконалості. Розпочинаються ці процеси з нижніх шарів конденсату, які контактують з підкладкою, а при температурі 1100 °С досягають поверхні, істотно змінюючи її морфологію. При температурі осадження 1200 °С, яка складає 2/3 температури плавлення хрому (температура Таммана), в конденсатах відбувається об'ємна дифузія, яка визначає однорідну мікроструктуру конденсату по всій його товщині.

О.М. Заславський – доктор хімічних наук, професор кафедри хімії і хімічної технології;

О.В. Капітан – кандидат хімічних наук, завідувач кафедри хімії і екології;

С.С. Кустовський – бакалавр кафедри хімії і хімічної технології.

- [1] А. Салли, Э. Брэндэ. *Хром*. Металлургия. М. 462 с. (1971).
- [2] А.Т. Григорьев, Е.М. Соколовская, Н.А. Недумов. Полиморфные превращения хрома и диаграмма состояния Cr-Ni в области, богатой хромом // *Журнал неорганической химии*, **6**(5), сс. 1248-1251 (1961).
- [3] И.И. Корнилов. *Железные сплавы*. Изд.АН СССР. М. Т.3. 432 с. (1956).
- [4] Б.А. Мовчан, А.В. Демчишин. Исследование структуры и свойств толстых вакуумных конденсатов никеля, титана, вольфрама, окиси алюминия и двуокиси циркония // *Физика металлов и металловедение*, **28**(4), сс. 653-660 (1969).

О.М. Zaslavskyy¹, S.S. Kustovskyy¹, O.V. Kapitan²

The Influence of Deposition's Temperature on the Formation of Structure of Vacuum Condensates of Chrome

¹National aviation university, Kyiv, Komarova ave., 1, tel. 8-044-406-74-73, email akust@bigmir.net

²National technical university of Zaporizhzhia, 69000, Zhukovskogo st., 64, Zaporizhzhia, tel. 8-0612-7698392, e-mail cap@zntu.edu.ua

Vacuum condensates of chrome with thickness 0,2-0,4 mm were obtained by the method of electron-beam evaporation on polycrystalline molybdenum substrats that have been heated under the temperature range 500-1200 °С. The phase composition of condensates, the morphology of their surface and microstructure were determined by the method of X-Ray and electron diffraction, scanning and transmission electron microscopy. The dependence among the structure of condensates and the temperature of deposition was fixed. High temperatures of deposition (more than 1000 °С) helps the streaming in the condensates and on the surface of secondary recrystallization processes that define the final structure of condensates.

Key words: vacuum condensates, electron-beam evaporation, chromium, structure.