

Summary

Interrelationship between mechanical parameters of process and recurrence rate of spark discharges providing thickness evenness and continuousness of coatings has been determined. Influence of composition and structure of electrode materials, mechanical and energy parameters of ESA process on wear resistant of coating under dry friction has been determined.

А.И. Костржицкий, Е.В. Ляпина

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ МЕДЬ–ОЛОВО И ИХ АНАЛОГАХ

*Одесская национальная академия пищевых технологий,
ул. Канатная, 112, г. Одесса, 65039, Украина*

Известно [1 – 3], что структура и фазовый состав конденсированных систем, в частности защитных покрытий на стали, в значительной степени определяют их функциональные свойства: коррозионную стойкость, износостойчивость, электропроводность и т. п. В случае многокомпонентных систем [3 – 5] установлена взаимосвязь между составом конденсатов и их электрохимическими характеристиками в некоторых агрессивных средах. Для конденсированных структур экспериментально установлены существенные различия в микроструктуре массивных и конденсированных систем, например, в сплавах на основе железа [3, 6 – 8]. Эти различия с учетом закономерностей роста конденсатов [6, 8] позволяют объяснить многие специфические свойства защитных покрытий: пористость, электрохимическое поведение и пр. [3, 7].

В настоящей работе изучены закономерности формирования структуры и фазового состава в сплавах Cu-Sn, Cu-Sn-Ni и Cu-Sn-Al, коррозионно-электрохимические свойства которых [4, 5] позволили их рекомендовать к использованию в некоторых устройствах электронной техники. В исследованиях использованы как массивные сплавы, так и конденсированные системы. Образцы массивных сплавов получены путем плавления компонентов в тигеле вакуумных камер в атмосфере аргона при давлении порядка 1,33 Па. Конденсированные структуры получены испарением готовых сплавов в вакууме 10^{-2} – 10^{-4} Па с последующей конденсацией на подогреваемые диэлектрические подложки.

Рентгенографический анализ структуры и фазового состава выполнен на дифрактометре ДРОН-1 с использованием медного излучения $\text{Cu } K_{\alpha}$ и никелевого фильтра. Идентификация фаз и расчет межплоскостных расстояний проведены по справочникам рентгеноструктурного анализа. Фазовый состав конденсатов изучен на рентгеновском микроанализаторе MS-46 методом локального рентгеноспектрального анализа. Микроструктура и рельеф поверхности конденсированных систем изучены с помощью растрового электронного микроскопа KWIKSCAN-100 при увеличении до 5000.

В ходе экспериментов установлено, что фазовый состав массивных сплавов (исходных навесок) и конденсированных систем в принципе идентичен. Малолегированные сплавы Cu-Sn в массивном состоянии являются однофазными в пределах чувствительности использованного метода. Структура свеженанесенных пленок малолегированных сплавов однородная и мелкозернистая. Границы зерен не выделяются. При содержании Sn порядка 10% (по массе) фиксируется твердый раствор олова в меди. В конденсатах, полученных полным испарением навески данного состава, обнаружены соединения Cu_2O , а также следы оксидов Cu_2O и CuO (см. таблицу). Формирование последних мы связываем со спецификой процесса осаждения в атмосфере остаточных газов, взаимодействием испаренных веществ (в частности меди) с кислородом остаточных газов и носит случайный характер. Формирование оксидов в пленках фиксируется не во всех опытах. Такое своеобразное “легирование” конденсата Cu-Sn оказывает влияние на стабильность конденсированных структур при длительном хранении и умеренном отжиге. Гетерофазность конденсированных структур и особенно высокая

дисперсность оксида Cu_2O тормозят рекристаллизационные и диффузионные процессы в конденсатах. Это является положительным фактором, так как препятствует концентрационному перераспределению компонентов по толщине пленки.

Повышение содержания Sn в исходной навеске порядка 20 – 30% сопровождается изменениями в фазовом составе конденсатов. Так, преобладающей фазой в этом диапазоне составов является соединение CuSn ; появляются следы Cu_6Sn при содержании олова порядка 30 – 32%. Эти соединения сохраняются вплоть до составов 39 – 41% Sn, после чего фиксируются различия в образовании фаз в массивных и конденсированных системах. При содержании олова порядка 50 – 60% в обеих системах обнаружены соединения Cu_6Sn_5 и следы свободного олова. Кроме того, в массивных сплавах присутствует соединение Cu_3Sn . Этот интерметаллид характерен для ϵ -фазы (38,37% Sn по массе). Его образование в высокооловянных сплавах можно объяснить температурным режимом охлаждения навески, что приводит, по-видимому, к “замораживанию” соединения Cu_3Sn , температура отвердевания которого составляет 949,15 К (676°C).

Фазовый состав массивных сплавов и пленок системы медь–олово и их аналогов

Система	Содержание олова в сплаве (% по массе)						
	10	20	30	40	50	60	70
Cu-Sn (массивный сплав)	Тв. p-p Sn в Cu	CuSn	CuSn Cu ₆ Sn	Cu ₆ Sn	Cu ₃ Sn Cu ₆ Sn ₅	Cu ₃ Sn Cu ₆ Sn сл. β -Sn	Cu ₆ Sn ₅ сл. β -Sn
Cu-Sn (конденсат)	Тв. p-p Sn в Cu	CuSn Cu ₂ O	CuSn Cu ₃ Sn Cu ₂ O	CuSn	Cu ₆ Sn Cu ₆ Sn ₅	Cu ₆ Sn ₅ сл. β -Sn	Cu ₆ Sn ₅ сл. β -Sn
Cu-Sn-Ni (массивный сплав)	CuSn	CuSn Cu ₃ Sn	CuSn Cu ₃ Sn	CuSn	CuSn	Cu ₆ Sn ₅	Cu ₆ Sn ₅
Cu-Sn-Ni (конденсат)	CuSn Cu ₂ O	CuSn Cu ₂ O	CuSn Cu ₃ Sn	CuSn	CuSn NiO	Cu ₆ Sn ₅ NiO	Cu ₆ Sn ₅ NiO
Cu-Sn-Al (конденсат)	CuSn	CuSn	CuSn Cu ₃ Sn	CuSn	CuSn	Cu ₆ Sn ₅ CuSn	Cu ₆ Sn ₅ сл. β -Sn

Наличие высокотемпературных фаз, например Cu_3Sn , в конденсатах, содержащих 20–50% Sn, можно объяснить спецификой формирования пленок резким переходом от перегретого состояния (паровая фаза) в переохлажденное (конденсат) [1]. Формирующееся в процессе плавления и испарения высокотемпературное соединение при попадании на относительно холодную подложку не успевает пройти все фазовые переходы (состояния), характерные для обычного режима кристаллизации расплава. В результате в конденсате фиксируется присутствие “замороженного” высокотемпературного соединения, причем концентрация его в конденсате существенно выше, чем в расплаве.

Для пассивных и конденсированных систем, содержащих 62–87% Sn, характерно присутствие соединения Cu_6Sn_5 и чистого олова. Охлаждение массивного сплава от температуры плавления (порядка 1373 К) до 823 – 873 К происходило за 10 – 15 с. При достижении 688 К (температура начала кристаллизации η -фазы соединения Cu_6Sn_5) скорость охлаждения снижается, что приводит к нормальному формированию соединений Cu_6Sn_5 . Наличие следов чистого олова в сплавах обусловлено, во-первых, неоднородным составом расплава в момент начала кристаллизации из-за недостаточно эффективного перемешивания в жидком состоянии, во-вторых – относительно высокой скоростью охлаждения слитка при температурах ниже 688 К. Это приводит к кристаллизации чистого олова, не успевшего образовать структуры с медью. Преобладание соединений Cu_6Sn_5 в конденсированных системах, полученных испарением в вакууме высокооловянных сплавов, объясняется невысокими температурами конденсации и описанной выше спецификой формирования конденсированных структур.

Введение легирующих добавок Ni и Al (до 3% по массе) в исходную навеску не вносит существенных изменений в закономерности формирования фазового состава конденсатов. Отличительной особенностью формирования фаз в трехкомпонентных системах является то, что η -фаза соединения Cu_6Sn_5 идентифицируется в пленках, содержащих более 65% Sn. Легирующие элементы, в частности никель, испаряются и конденсируются на подложке на заключительных этапах испарения навески. Это приводит к тому, что приповерхностная зона пленки обогащена легирующим компонентом, в то время как основные составляющие системы (Cu и Ni) распределены по толщине равномерно. В высо-

кооловянных конденсатах, легированных никелем, обнаружен оксид NiO, наличие которого на поверхности подтверждается эллипсометрическими исследованиями [9], а также изучением контактной разности потенциалов. Именно наличие оксида NiO в приповерхностных слоях конденсатов Cu-Sn-Ni обуславливают повышенную коррозионную стойкость данной системы в атмосфере [3], а также в некоторых жидких агрессивных средах [4, 5].

Результаты электрофизических исследований (измерение проводимости пленок, их контактного сопротивления в паре с металлами и сплавами [3] конденсатов Cu-Sn-Al) свидетельствуют об образовании в пленках соединений типа Cu-Al и Sn-Al, однако использованная аппаратура и методика фазового анализа не позволили обнаружить их наличие, вероятно, из-за малого количества.

Для пленок, нанесенных на подложки при комнатной температуре, характерна мелкокристаллическая структура и наличие внутренних напряжений. Причина возникновения последних детально обсуждается в [2]. Последующий отжиг при 363 – 523 К оказывает влияние на тонкую структуру, при этом фазовый состав пленок не меняется. Уже при температурах 363 – 383 К в свеженанесенных пленках начинаются рекристаллизационные процессы, приводящие к укрупнению зерна. Дифракционные исследования показали, что умеренный отжиг снимает внутренние напряжения, пленка становится более равновесной, а ее электропараметры – более стабильными. Легирующие добавки снижают интенсивность рекристаллизации, повышая стойкость пленок к температурным воздействиям.

Увеличение температуры конденсации до 623 К обуславливает формирование крупнозернистых пленок, размер зерна составляет 180 – 240 нм. Отмечено повышение устойчивости конденсатов к различным видам термообработки (например, по режимам, описанным в [9]). Фазовый состав пленок Cu-Sn и их аналогов, осажденных на нагретые подложки, практически не меняется при последующем отжиге, за исключением случаев, когда температура отжига превышает температуру осаждения пленок.

Исследования закономерностей формирования фазового состава и структуры пленок, получаемых испарением сплавов системы Cu-Sn и их аналогов, позволяют объяснить обнаруженные ранее [4, 5] концентрационные зависимости параметров процесса электрохимической коррозии. Так, область повышенной коррозионной стойкости конденсатов Cu-Sn в нейтральных средах [4] можно связать с преобладанием в пленках соединений Cu_3Sn и $CuSn$ (см. таблицу). В то же время именно наличие этих соединений обуславливает возникновение в пленках сильных внутренних напряжений, ухудшающих их механические свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ройх И.Л., Колтунова Л.Н.* Защитные вакуумные покрытия в стали. М., 1971.
2. *Ройх И.Л., Колтунова Л.Н., Федосов С.Н.* Нанесение защитных покрытий в вакууме. М., 1976.
3. *Костржицкий А.И., Лебединский О.В.* Многокомпонентные вакуумные покрытия. М., 1987.
4. *Ляпина Е.В., Костржицкий А.И.* Влияние состава сплавов меди на коррозионную стойкость конденсированных систем. Наукові праці ОНАХТ. Одеса. 2003. № 25. С. 206–212.
5. *Костржицкий А.И., Ляпина Е.В., Соколов А.Д.* Коррозионно-электрохимическое поведение конденсированных сплавов на основе меди вблизи стационарных потенциалов. Наукові праці ОНАХТ. Одеса. 2003. № 26. С. 261–269.
6. *Костржицкий А.И., Гусарева О.Ф.* Закономерности формирования структуры железохромистых покрытий при ионном осаждении // Известия АН СССР. Металлы. 1987. № 1. С. 169–172.
7. *Костржицкий А.И., Лебединский О.В., Ройх И.Л.* Электрохимическое поведение покрытий, полученных методом ионного осаждения в вакууме // Защита металлов. 1979. № 3. С. 343–345.
8. *Соколов А.Д., Костржицкий А.И.* Структура и защитные свойства ионно-плазменных покрытий из сплавов хрома на стали // Физика и технология тонких пленок / Матер. IX Междунар. конф. Т. 2. Ивано-Франковск. 2003. С. 228–229.
9. *Костржицкий А.И., Ляпина Е.В.* Исследование поверхностных пленок на медно-оловянных конденсатах в различных условиях эксплуатации // Электронная обработка материалов. 2003. № 5. С. 22–26.

Поступила 12.02.04

Summary

The results of examinations of legitimacies of forming of structure in condensed systems Cu-Sn and their analogs are given. The features of forming of intermetallic compounds in massive and in condensed systems are considered. The intermetallic compound Cu-Sn, formated on the average range of concentrations Sn (about 38–45% Sn on mass) has the highest corrosion-electrochemical performances.