

УДК 669.018.95

А.Н. Жабин<sup>1</sup>, А.Н. Няфкин<sup>1</sup>, В.М. Серпова<sup>1</sup>, Е.И. Краснов<sup>1</sup>

**МЕТОДЫ ФИЗИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ  
ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ  
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-68-75

*Представлен обзор научно-технической литературы в области наиболее применяемых методов физического осаждения из газовой фазы для изготовления металлических композиционных материалов (МКМ), армированных волокнами карбида кремния. Кратко рассмотрены наиболее распространенные методы твердофазной технологии изготовления МКМ, а подробно – методы электронно-лучевого осаждения и магнетронного распыления матричного титанового сплава на волокна карбида кремния. Исследована морфологическая структура поверхности осажденного матричного сплава на волокнах, полученного разными методами.*

**Ключевые слова:** *металлический композиционный материал, магнетронное распыление, электронно-лучевое осаждение, волокна карбида кремния, композиционный материал, волокно, карбид кремния, физическое осаждение из газовой фазы.*

A.N. Zhabin<sup>1</sup>, A.N. Nyafkin<sup>1</sup>, V.M. Serpova<sup>1</sup>, E.I. Krasnov<sup>1</sup>

**METHODS OF PHYSICAL VAPOR DEPOSITION  
FOR THE MANUFACTURE  
OF METAL MATRIX COMPOSITES (review)**

*A review of the scientific and technical literature in the field of the most used methods of physical vapor deposition for the manufacture of metal matrix composites (MMCs) reinforced silicon carbide fibers is presented. The most widespread methods of solid-phase technology for the manufacture of MMCs are briefly considered, and methods of electron-beam deposition and magnetron sputtering of a matrix titanium alloy on silicon carbide fibers are discussed in detail. The morphological structure of the surface of the deposited matrix alloy on fibers, obtained by different methods, is investigated.*

**Keywords:** *metal matrix composite, magnetron sputtering, electron beam deposition, silicon carbide fibers, composite material, fiber, silicon carbide, physical vapor deposition.*

---

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

**Введение**

Развитие аэрокосмической промышленности связано с созданием новых конструкционных материалов, к эксплуатационным характеристикам которых выдвигаются повышенные требования [1–3].

Одними из перспективных конструкционных материалов, имеющих потенциал для удовлетворения таких требований, являются волокнистые металлические композиционные материалы (МКМ), в частности МКМ на основе титановых и интерметаллидных матриц, армированные высокопрочными керамическими волокнами

карбида кремния. Такие материалы обладают высокими удельной прочностью, жесткостью, сопротивлением к распространению трещин при статических и динамических нагрузках, а также стабильностью свойств при температурах до 800 °С. В настоящее время существуют разные технологии изготовления МКМ на основе титановых и интерметаллидных матриц, армированных высокопрочными керамическими волокнами карбида кремния.

Технология послойной укладки чередующихся слоев армирующего волокна и матрицы в виде фольги считается одним из наиболее удобных способов изготовления МКМ. Однако данный метод имеет некоторые ограничения, связанные с технологическими трудностями получения тонкой фольги. Кроме того, изготовление фольги из хрупких матричных материалов сопряжено с образованием микротрещин и ее неравномерностью по толщине.

Технология газоплазменного напыления, заключающаяся в напылении расплавленного материала матрицы на армирующую подложку, обеспечивает высокие скорости изготовления. Однако данный метод требует, чтобы матричный материал находился в форме порошка или проволоки, что в сочетании с высокими температурами осаждения приводит к повышенному загрязнению, возникающему из-за временного присутствия в материале органического связующего. Основными недостатками этой технологии являются растрескивание из-за большого различия температурных коэффициентов линейного расширения волокна и матричного сплава и усадочная пористость [4–7].

В последнее время для получения МКМ на основе титановых и интерметаллидных матриц, армированных высокопрочными керамическими волокнами карбида кремния, применяют технологии физического осаждения из газовой фазы, являющиеся промежуточной стадией технологического процесса изготовления монолитного МКМ. К наиболее распространенным методам такой технологии относят электронно-лучевое осаждение и магнетронное распыление, которые применяются для нанесения на волокна матричного сплава и являются более перспективными по ряду причин. Во-первых, возможно получать МКМ с различным объемным содержанием армирующих волокон и равномерным распределением их в объеме материала, поскольку толщина покрытия матрицы регулируется технологическими параметрами процесса физического осаждения из газовой фазы. Во-вторых, применение данных технологий устраняет необходимость получения матричного материала в виде фольги, порошков, проволоки и, следовательно, обеспечивает неотъемлемое преимущество при использовании труднообрабатываемых матричных сплавов. Кроме того, эту технологию легко адаптировать для получения межфазных покрытий между волокном и матрицей [8–12].

Таким образом, целью данной работы является анализ научно-технической литературы в области наиболее применяемых методов физического осаждения из газовой фазы для изготовления МКМ, армированных волокнами карбида кремния.

### **Преимущества и недостатки электронно-лучевого осаждения и магнетронного распыления**

Для нанесения на волокна матричного сплава применяют наиболее распространенные методы физического осаждения из газовой фазы – электронно-лучевое осаждение и магнетронное распыление.

В таблице приведены технологические особенности методов магнетронного распыления и электронно-лучевого осаждения матричного сплава на волокна карбида кремния [10].

**Технологические особенности методов магнетронного распыления  
и электронно-лучевого осаждения матричного сплава на волокна карбида кремния [10]**

Метод нанесения	Размеры катодов, мм	Толщина покрытия, мкм	Температура нанесения, °С	Время нанесения, мин	Содержание кислорода, ppm
Электронно-лучевое осаждение	50	30	740–790	6–8	1800
Магнетронное распыление	200×88	30	550–600	20–40	1300

Из данных таблицы видно, что при получении одной и той же толщины покрытия матричного сплава на волокнах карбида кремния метод электронно-лучевого осаждения, по сравнению с методом магнетронного распыления, характеризуется непродолжительным временем осаждения (от 5 до 10 мин), повышенной температурой нанесения матричного материала на волокна, что связано с разными принципами нанесения матричного материала.

Метод электронно-лучевого осаждения основан на принципе испарения материала мишени-анода за счет воздействия на него потока электронов, эмитируемого катодом электронно-лучевого испарителя. Поток электронов фокусируется на мишени при помощи магнита, электронный луч нагревает мишень до температуры плавления, а затем наблюдается испарение матричного сплава. В результате увеличиваются скорости осаждения.

При магнетронном распылении осаждение происходит за счет распыления поверхности катода-мишени в результате бомбардировки ионами рабочего газа, которые образуются в плазме аномального тлеющего разряда в скрещенных электрическом и магнитном полях, и формирования потоков атомов материала мишени в направлении поверхности волокна. Локализация электронов вблизи мишени предотвращает бомбардировку волокна, что снижает температуру процесса и радиационные дефекты в создаваемых структурах.

Электронно-лучевое осаждение позволяет реализовывать высокие скорости испарения тугоплавких металлов, получать высокую степень чистоты и однородности осаждаемого покрытия и увеличивать его толщину. Магнетронное распыление в свою очередь позволяет получать равномерное покрытие по толщине на большой площади с высокой скоростью распыления при низком напряжении и небольшом давлении рабочего газа.

Одной из важных отличительных особенностей рассматриваемых методов является то, что для проведения осаждения матричного материала на волокна карбида кремния методом электронно-лучевого осаждения требуются более высокие температуры испарения, по сравнению с температурами, используемыми при применении метода магнетронного распыления. И это следует учитывать, поскольку значения температуры процесса осаждения ограничены 800 °С, так как при температуре, превышающей данную, происходит реакция между матричным титановым сплавом и волокном карбида кремния [10], что приводит к деградации волокна и снижению его прочности.

Существенное влияние на морфологическую структуру поверхности осажденного слоя матричного материала на волокна карбида кремния и однородность по толщине оказывает метод физического осаждения из газовой фазы.

На рис. 1 представлена микроструктура осажденного матричного титанового сплава на волокна карбида кремния различными методами. При осаждении методом магнетронного распыления наблюдается мелкошероховатая поверхность (рис. 1, а), при этом могут присутствовать отдельные зерна в виде вкраплений (рис. 1, б). При осаждении электронно-лучевым методом наблюдается укрупнение зерна (рис. 1, в).

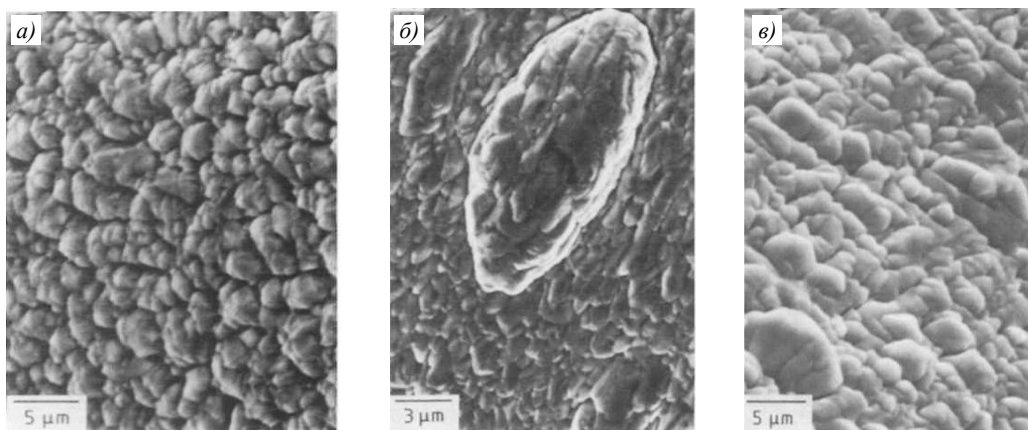


Рис. 1. Микроструктура осажденного матричного слоя на волокна карбида кремния, полученная методами магнетронного распыления (*а, б*) и электронно-лучевого осаждения (*в*) [10]

Отмечается, что при применении в технологическом процессе изготовления МКМ стадии физического осаждения из газовой фазы структура матрицы монолитного МКМ представляет собой мелкие глобулярные зерна. Причем при использовании метода электронно-лучевого осаждения наблюдаются более крупные зерна, по сравнению со структурой, полученной с помощью метода магнетронного распыления (рис. 2). Авторы работы [10] объясняют различие в размере зерна при применении двух способов осаждения различной структурой зерна титанового сплава, напыленного на волокно.

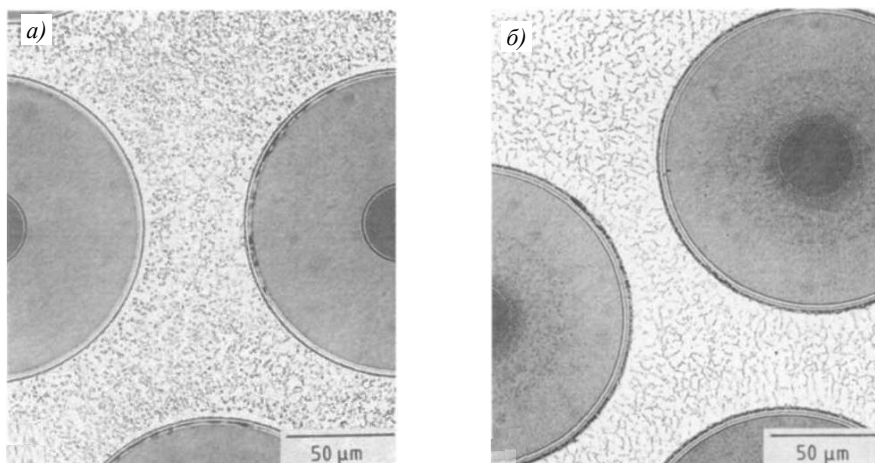


Рис. 2. Микроструктура монолитного металлического композиционного материала, полученная с применением методов магнетронного распыления (*а*) и электронно-лучевого осаждения (*б*) [10]

На рис. 3 представлена микроструктура волокна карбида кремния с осажденным матричным титановым сплавом, а также показано распределение химических элементов матричного титанового сплава в осажденном слое.

Химический состав матричного слоя соответствует химическому составу осажденного матричного титанового сплава. Реакции между волокном и матричным слоем не наблюдается. Толщина покрытия равномерна во всех направлениях. Микроструктура осажденного матричного слоя представляет собой столбчатые кристаллиты, размер которых определяется технологическими параметрами магнетронного распыления. Морфологическая структура осажденного матричного титанового слоя представляет собой области в виде холмоподобных образований, форма которых изменяется от крупных комочков к более мелким (рис. 4, *а*). Ширина столбчатых кристаллов составляет  $\sim(3-4)$  мкм, что характерно для плотного осажденного

матричного слоя (рис. 4, б-г) [9, 11]. Причем микроструктура матричного сплава в монолитном МКМ после процесса магнетронного распыления и последующего горячего изостатического прессования представляет собой аморфную фазу.

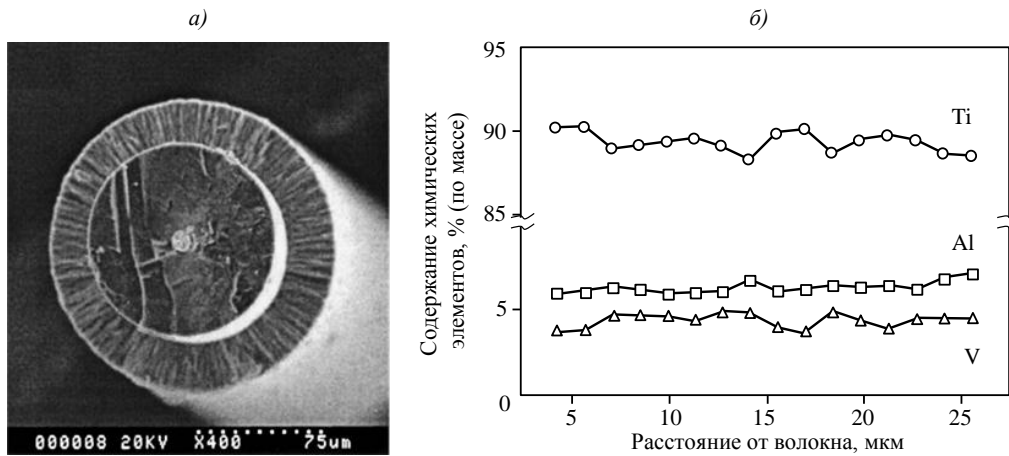


Рис. 3. Микроструктура волокна карбида кремния с осажденным матричным титановым сплавом (а) и распределение химических элементов в матричном слое (б) [9]

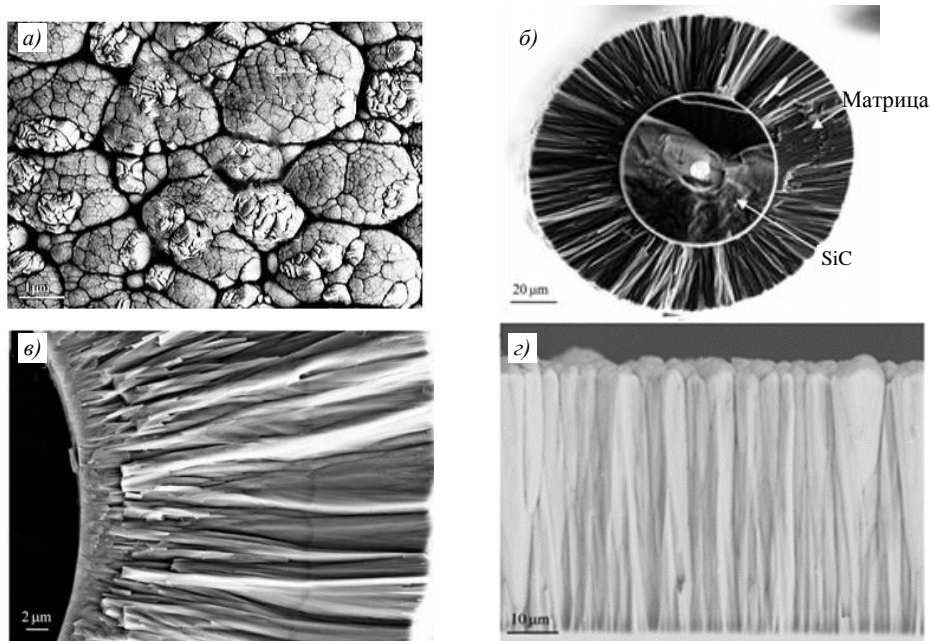


Рис. 4. Морфологическая структура конечной матрицы (а) на поверхности в радиальном (б, в) и осевом (г) направлениях [11]

В работе [10] сравнивают химический состав матричного слоя на волокнах карбида кремния, осажденного методами магнетронного распыления и электронно-лучевого осаждения. На рис. 5 представлена концентрация алюминия (Al) и ванадия (V) в матрице композиционного материала (КМ), полученной методом напыления и электронно-лучевым осаждением для титанового сплава состава Ti-6Al-4V.

Из рис. 5 видно, что при применении метода магнетронного распыления химический состав матричного титанового сплава соответствует химическому составу осажденного матричного титанового сплава и находится в его диапазоне. При использовании метода электронно-лучевого осаждения в матричном титановом сплаве наблюдается более низкая концентрация алюминия по сравнению с химическим составом катода, при этом концентрация ванадия практически такая же.

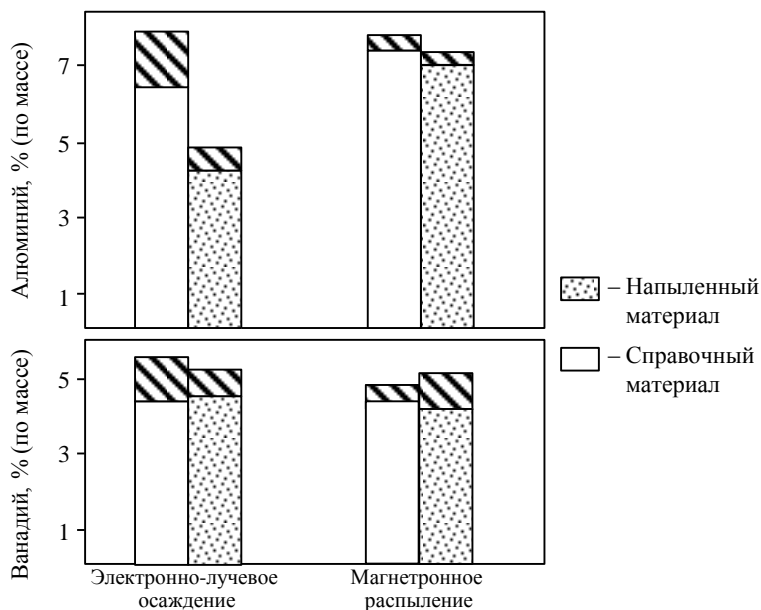


Рис. 5. Концентрация алюминия и ванадия в матрице монолитного композиционного материала, полученной методом магнетронного распыления и электронно-лучевого осаждения (заштрихованная область показывает стандартное отклонение результатов) [10]

В работе [11] проведено исследование зависимости скорости осаждения матричного титанового сплава состава Ti-6Al-4V на волокна карбида кремния от давления аргона (Ar) и мощности его распыления по методу магнетронного распыления. Скорость осаждения сначала увеличивается, а затем уменьшается с увеличением давления Ar и/или мощности его распыления (рис. 6). Во время осаждения при распылении более высокая мощность распыления означает, что большее количество химических элементов будет выбрасываться из мишени ионами  $Ar^+$  с более высокой энергией. Однако, если мощность слишком высока, скорость осаждения будет уменьшаться. При этом значительная часть электронов в виде элементов матричного сплава будет отскакивать от поверхности волокна из-за его высокой энергии. Чем выше давление аргона, тем больше элементов окажется вне цели, потому что больше ионов  $Ar^+$  бомбардирует цель, что увеличивает скорость осаждения [11].

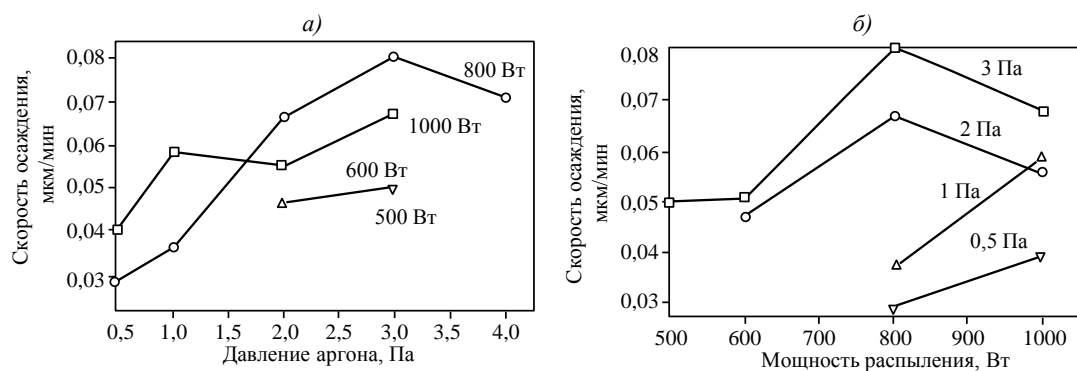


Рис. 6. Зависимости скорости осаждения от давления аргона (а) и мощности его распыления (б) [11]

В других работах [12, 13] проводили исследования при различных параметрах нанесения матричного сплава на волокна карбида кремния методом магнетронного распыления. Отмечается, что полученное волокно с нанесенным матричным сплавом

можно подвергать термообработке. Это позволяет получать КМ с повышенными механическими характеристиками.

Значительное преимущество метода электронно-лучевого осаждения заключается в возможности получения как монослоев, так и монолитного МКМ [14, 15].

Основные аспекты при формировании МКМ – обеспечение равномерного распределения армирующих волокон в матричном сплаве и возможность нанесения практически любого матричного сплава [16].

В технологиях физического осаждения из газовой фазы важными являются исследования морфологических характеристик покрытий матричного сплава, осажденных на волокна карбида кремния, где образуются столбчатые кристаллиты с мелкими равномерными зёрнами [17, 18].

Применение технологий физического осаждения из газовой фазы при получении МКМ не является экономически выгодным процессом из-за низких скоростей распыления матричного сплава на волокна. При электронно-лучевом осаждении наблюдают большие скорости осаждения, по сравнению с методом магнетронного распыления. При этом данный способ ограничен использованием низколегированных сплавов. Это связано с тем, что для распыления высоколегированных сплавов требуются катоды нескольких составов, что приводит к несоответствию химического состава осажденного слоя химическому составу матричного сплава. Следует отметить, что магнетронное распыление не ограничивает химический состав катодов.

Таким образом, метод магнетронного распыления обладает высокой скоростью распыления при невысоких значениях вакуума (0,1–1 Па) и давления рабочего газа, отсутствием перегрева катодов, малой степенью загрязнений материала и возможностью получать равномерные по толщине покрытия. Метод электронно-лучевого осаждения также обладает высокой скоростью осаждения, но имеет высокую степень чистоты и однородности осаждаемого покрытия при сверхвысоких значениях вакуума (до  $10^{-8}$  Па). Основным преимуществом данных методов является достижение равномерного распределения волокон без соприкосновения между собой в объеме КМ. Кроме того, объемная доля волокна в МКМ контролируется толщиной покрытия. Тем не менее осаждаемые покрытия с помощью магнетронного распыления обеспечивают дополнительную универсальность, т. е. подходят для нанесения *in-situ* межфазных покрытий на волокна перед осаждением матричных сплавов.

### Заключения

Обзор научно-технической литературы показал, что для изготовления волокнистых КМ применяют методы твердофазной технологии, а также методы физического осаждения из газовой фазы.

Для получения покрытия из матричного сплава на поверхности волокна карбида кремния используют методы либо электронно-лучевого осаждения, либо магнетронного распыления. Применение этих технологий позволяет получать мелкозернистую структуру матрицы, а также равномерное распределение волокон в КМ.

Показана морфологическая структура поверхностей наносимых покрытий с равномерным образованием столбчатых кристаллитов, размер которых связан с параметрами распыления.

При выборе способа нанесения покрытия необходимо учитывать его достоинства и недостатки, а также руководствоваться видом получаемого полуфабриката. Способ осаждения матричного сплава на волокна должен обеспечивать возможность контроля объемного содержания волокна в КМ, равномерного распределения волокон в объеме матричного сплава, а также соответствие химического состава осажденного слоя и матричного сплава.

## Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // *Металлы Евразии*. 2015. №1. С. 36–39.
3. Каблов Е.Н. Без новых материалов нет будущего // *Металлург*. 2013. №12. С. 4–8.
4. Гращенков Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 264–271. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
5. Антипов В.В. Перспективы развития алюминиевых, магниевых и титановых сплавов для изделий авиационно-космической техники // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 186–194. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-186-194.
6. Чубаров Д.А., Будиновский С.А., Смирнов А.А. Магнетронный способ нанесения керамических слоев теплозащитных покрытий // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. №4 (45). С. 23–30. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-4-23-30.
7. Серпова В.М., Косолапов Д.В., Жабин А.Н., Шавнев А.А. Методы формирования полуфабрикатов для изготовления волокнистых металлических композиционных материалов (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн*. 2017. №7 (55). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.07.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-7-8-8.
8. Subramanian P.R., Krishnamurthy S., Keller S.T., Mendiratta M.G. Processing of continuously reinforced Ti-alloy metal matrix composites (MMC) by magnetron sputtering // *Materials Science and Engineering*. A. 1998. Vol. 244. P. 1–10.
9. Ma Z., Yang Y., Du J. et al. The effect of magnetron sputter parameter on fiber coating character // *Materials Letters*. 2004. Vol. 58. P. 2118–2121.
10. Leucht R., Dudek H.J. Properties of SiC-fibre reinforced titanium alloys processed by fibre coating and hot isostatic pressing // *Materials Science and Engineering*. A. 1994. Vol. 188. P. 201–210.
11. Zhang W., Yang Y.Q., Zhao G.M. et al. Microstructure evolution of TiAl matrix in the process of magnetron sputtering and hot isostatic pressing for fabricating TiAl/SiC<sub>f</sub> composites // *Intermetallics*. 2013. Vol. 39. P. 5–10.
12. Xu K., Yumin W., Qing Y. et al. Enhanced effect of matrix growth texture on the longitudinal modulus of a titanium matrix composite prepared from magnetron sputtering // *Materials Letters*. 2019. Vol. 245. P. 37–40.
13. Rastogi R.S., Pourrezaei K. Deposition, characterization, thermo-chemical compatibility and failure analysis of multi-layer coated silicon-carbide fiber-reinforced metal-matrix composites // *Journal of Materials Processing Technology*. 1994. Vol. 43. P. 89–107.
14. Zhang R., Zhang Y., Liu Q. et al. Effect of a ductility layer on the tensile strength of TiAl-based multilayer composite sheets prepared by EB-PVD // *Materials Characterization*. 2014. Vol. 95. P. 157–163.
15. Movchan B.A., Lemkey F.D. Some approaches to producing microporous materials and coatings by EBPVD // *Surface and Coatings Technology*. 2003. Vol. 165. P. 90–100.
16. Wood M., Ward-Close M. Fibre-reinforced intermetallic compounds by physical vapour deposition // *Materials Science and Engineering*. A. 1995. Vol. 192–193. P. 590–596.
17. Chawla V., Jayaganthan R., Chawla A.K., Chandra R. Morphological study of magnetron sputtered Ti thin films on silicon substrate // *Materials Chemistry and Physics*. 2008. Vol. 111. P. 414–418.
18. Zhang H., Liu L., Pei Z. et al. An effective strategy towards construction of CVD SiC fiber-reinforced superalloy matrix composite // *Journal of Materials Science & Technology*. 2020. Vol. 49. P. 179–185.