

11,13

## Синтез квазикристаллических порошков и покрытий методом вакуумного плазменно-дугового испарения

© А.В. Ушаков<sup>1,2</sup>, И.В. Карпов<sup>1,2,¶</sup>, Л.Ю. Федоров<sup>1,2</sup>, А.А. Шайхадинов<sup>2</sup>, В.Г. Дёмин<sup>2</sup>,  
А.И. Демченко<sup>2</sup>, Е.А. Гончарова<sup>2</sup>, Г.М. Зеер<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Федеральный исследовательский центр „Красноярский научный центр СО РАН“, Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

¶ E-mail: sfu-unesco@mail.ru

Поступила в Редакцию 6 мая 2019 г.

В окончательной редакции 6 мая 2019 г.

Принята к публикации 24 июля 2019 г.

Квазикристаллические покрытия системы Al–Cu–Fe получены распылением катода при помощи импульсного сильноточного дугового разряда низкого давления с последующим осаждением на горячей (600°C) и охлаждаемой подложке (25°C). Изучены морфология поверхности, химический и фазовый состав продуктов испарения в виде порошка и получаемых покрытий. Порошки и покрытия также подвергались отжигу и изучалось изменение фазового состава. Установлено, что в процессе испарения происходит существенное изменение химического состава в виде потери Al с поверхности частиц и покрытия, что приводит к уменьшению содержания  $\psi$ -фазы. Однако последующий отжиг и распыление на горячую подложку приводят к увеличению  $\psi$ -фазы, а также плотности и твердости покрытий.

**Ключевые слова:** квазикристаллические покрытия, плазменное напыление, плазменно-дуговое осаждение, фазовый состав.

DOI: 10.21883/FTT.2019.12.48604.475

### 1. Введение

В последние годы появился новый класс соединений — квазикристаллические сплавы. Эти соединения характеризуются необычной квазипериодической структурой, а главное уникальным сочетанием физико-механических свойств [1]. После неожиданного открытия в 1984 г. [2] появилось большое количество публикаций, посвященных изучению необычных кристаллических свойств [3] и фазового состава [4] этих соединений, особенно системы Al–Cu–Fe. Твердость и хрупкость этой системы сочетаются с высокой износостойкостью и низким коэффициентом трения [5]. Система Al–Cu–Fe сохраняет свои уникальные свойства вплоть до температуры плавления [6]. Одной из проблем синтеза данной системы является сохранение монофазной структуры при затвердевании из расплава [7]. Авторы [8] определили, что оптимальным является состав Al<sub>63</sub>Cu<sub>25</sub>Fe<sub>12</sub>, имеющий наибольшее количество  $\psi$ -фазы. Для дальнейшего изучения в нашей работе была использована именно эта система. В работе [9] показано, что при плазменном распылении на фазовый состав, твердость и плотность получаемых покрытий наибольшее влияние оказывают свойства исходных порошков, мощность плазмотрона, температура подложки. Основной целью данной работы являлось увеличение выхода квазикристаллической  $\psi$ -фазы.

В данной работе мы представляем метод получения квазикристаллических покрытий [10–13]. В данном ме-

тоде совмещены производительность плазменного напыления (plasma-spray PS) и эффективность вакуумного плазменно-дугового осаждения (physical vapor deposition PVD). Новый метод позволяет получать порошки широкого дисперсионного состава от 2 nm до 50  $\mu$ m и покрытия практически любого химического состава и толщиной от 100 nm до 100  $\mu$ m, производительностью до 20,  $\mu$ m/min. Суть предлагаемого метода заключается в распылении компактного токопроводящего катода в виде капель при помощи дугового разряда низкого давления и последующего осаждения в виде низкопористого покрытия с уникальной структурой. Характерное давление в вакуумной камере составляет 100 Pa.

Целью данной работы является изучение влияния условий распыления (мощности плазмогенератора, температуры подложки) на свойства получаемых квазикристаллических порошков и покрытий системы Al–Cu–Fe.

### 2. Методики эксперимента

Экспериментальная установка и зависимость свойств порошка от условий распыления подробно обсуждаются в [14–19]. Параметры распыления и осаждения приведены в табл. 1. Дуговой испаритель имел следующие характеристики: подводимая мощность к импульсному дуговому испарителю варьировалась от 20 до 50 kW, стабилизация дугового разряда на поверхности катода осуществлялась при помощи электростатического экра-

**Таблица 1.** Параметры распыления при синтезе порошков и покрытий

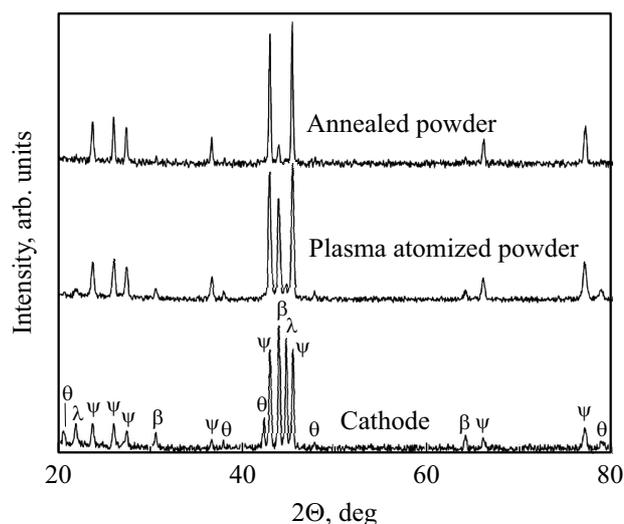
| Параметры                                   | Данные                  |
|---|-------------------------|
| Остаточное давление в вакуумной камере (Pa) | $10^{-3}$               |
| Ток дугового разряда в импульсе (A)         | 2300                    |
| Длительность импульса ( $\mu$ s)            | 250                     |
| Напряжение (V)                              | 120                     |
| Мощность (kW)                               | 20–50                   |
| Катод                                       | $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ |
| Скорость испарения (g/min)                  | 10                      |
| Рабочий вакуум (Pa)                         | 100                     |
| Буферный газ                                | Ar                      |

на. В качестве распыляемого катода был использован специально выплавленный прутки, диаметром 80 mm, номинального химического состава  $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ . 5 kg слиток был отлит в графитовом тигле специальной формы индукционной плавкой в среде Ar из исходных материалов высокой чистоты: алюминий (99.999), медь (99.99), железо (99.99). В камеру, после предварительной откачки до остаточного давления 1 mPa, напускался газ Ar. Синтез производился при давлении газа Ar 100 Pa. Порошки, при указанных давлениях, нарабатывались в течение 10 min и собирались со стенок вакуумной камер. Подложки для нанесения покрытий были установлены на расстоянии 50 mm от катода. Для изучения влияния температуры на свойства покрытий использовались водоохлаждаемая стальная и нагреваемая медная подложки. Для измерения температуры подложки использовалась термопара K-типа, подключенная в отверстие внизу подложки.

Исследование фазового состава полученных образцов проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Advance D8 в  $CuK\alpha$  монохроматизированном излучении. Сканирование проводилось при комнатной температуре в интервале углов  $30-120^\circ$  по  $2\theta$  шагом  $0.04^\circ$ . Морфологический анализ проводили при помощи растровой микроскопии (JEOL JSM-6490 LV). Анализ элементного состава проводился при помощи рентгеновского энергодисперсионного спектрометра ARL Quant'X. Полученные покрытия измельчались в шаровой мельнице и изучались совместно с плазмораспыленными порошками. Для изучения влияния температуры на изменение фазового состава применялся дифференциально термический анализ. Термографические исследования были проведены на приборе синхронного термического анализа ТГ-ДТА/ДСК STA 449 Jupiter. Образцы нагревали со скоростью 12 deg/min.

### 3. Результаты и обсуждение

Сравнительные характеристики химического состава распыляемого материала, полученных и отожженных

**Рис. 1.** Дифрактограммы катода, полученные при плазменном распылении и отожженных порошков.

при  $700^\circ C$  порошков приведены в табл. 2. Как видно из полученных данных химический состав порошков отличается незначительно. Также незначительно и содержание кислорода, сорбированного, предположительно, на поверхности частиц. Дифрактограммы полученных и отожженных порошков приведены на рис. 1.

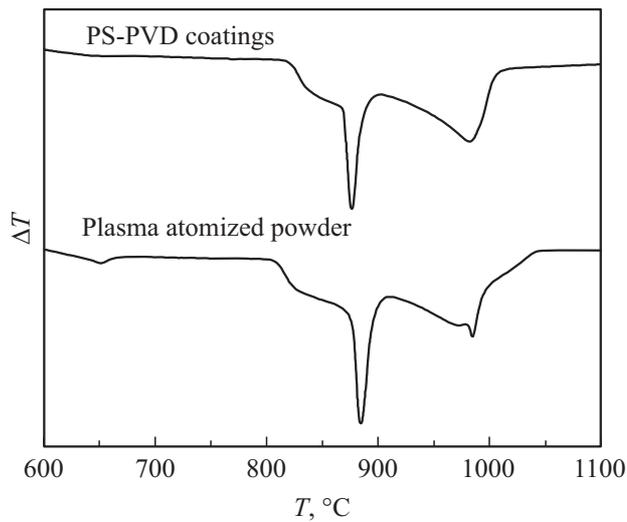
Как видно из рисунка, основными фазами полученных порошков являются квазикристаллическая ( $\psi$ ) и кубическая ( $\beta$ ) фазы. Порошки также содержат моноклинную  $\lambda$ -фазу, однако определение ее затруднено из-за большого количества плоскостей, низкой симметрии и незначительного содержания. Длительный отжиг в течение 12 h приводит к существенному повышению квазикристаллической фазы, хотя кубическая фаза остается.

Процессы фазовых изменений при отжиге были исследованы при помощи ДТА спектров. На рис. 2 представлен анализ эндотермических переходов в полученных образцах

Характерный эндотермический пик при  $880^\circ C$  означает разложение  $\psi$ -фазы на  $\beta + \lambda$ -фазу [9]. Небольшой пик при  $650^\circ C$  показывает дополнительную эндотер-

**Таблица 2.** Химический состав и содержание  $\psi$ -фазы в полученных порошках и покрытиях

| Образец                                  | Al, at.% | Cu, at.% | Fe, at.% | O, at.% | $\psi$ , at.% |
|--|----------|----------|----------|---------|---------------|
| Катод                                    | 42.3     | 40.0     | 17.7     | 0.08    | 55            |
| Порошок                                  | 41.7     | 40.5     | 16.3     | 0.45    | 69            |
| Отожженный порошок                       | 40.9     | 39.9     | 16.3     | 0.73    | 95            |
| Покрытие (охлаждаемая стальная подложка) | 40.9     | 40.5     | 16.3     | 0.657   | 50            |
| Покрытие (горячая медная подложка)       | 40.9     | 39.7     | 16.9     | 0.145   | 71            |



**Рис. 2.** Спектры ДТА, полученные при нагревании плазмораспыленных порошков и осажденного на охлаждаемую стальную подложку покрытия.

мическую реакцию фазовых превращений химических соединений типа  $Al_2Cu$ , которые часто присутствуют в сплавах  $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ , полученных при не больших скоростях кристаллизации. Морфология порошков и структура поверхности представлена на рис. 3. Как видно из микрофотографий порошок имеет широкое дисперсионное распределение. На поверхности частиц высажен конденсат из более мелких частиц. Структура самих частиц дендритная с характерным распределением дендритных структур на поверхности, повторяющих кристаллическую структуру частиц зародышей.

Результаты энергодисперсионного анализа покрытий с медной и стальной подложек представлены в табл. 2. Как видно из представленных результатов в обоих видах покрытий существенные потери Al, но на горячих Cu подложках они несколько выше. Содержание кислорода в покрытиях также отличается. На охлаждаемых сталь-

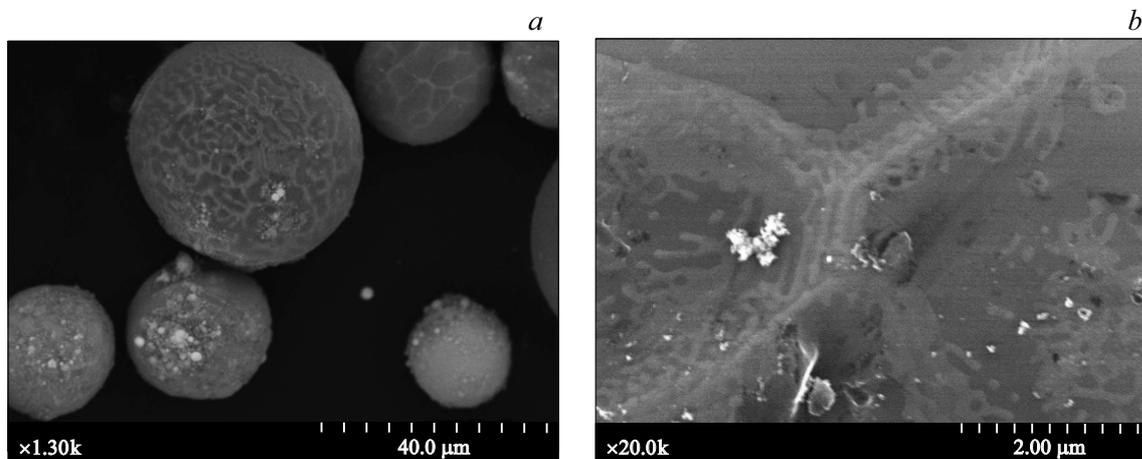
**Таблица 3.** Твердость получаемых покрытий

| Покрытие                         | Твердость $HV_{0.03}$ |
|----------------------------------|-----------------------|
| На стальной охлаждаемой подложке | $981 \pm 134$         |
| На Cu горячей подложке           | $1039 \pm 257$        |

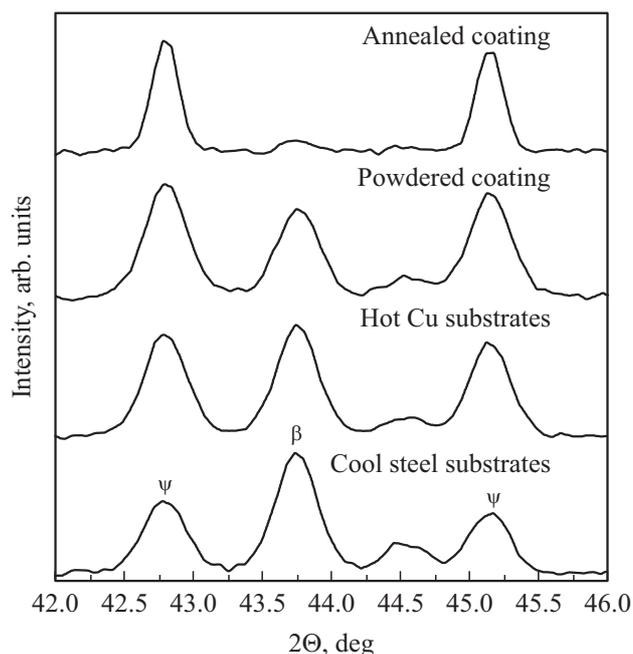
ных подложках кислорода больше, чем на горячих Cu. На рис. 4 представлены дифрактограммы осажденных на горячей Cu и охлаждаемой стальной подложках.

На рисунке отчетливо отслеживается связь между фазовым составом покрытия и температурой подложки. Повышенная температура способствует формированию  $\psi$ -фазы. Полученные покрытия неоднородны по толщине, структуре и, следовательно, по фазовому составу из-за широкого дисперсионного распределения напыляемых частиц. Неоднородности по толщине достигают  $20 \mu m$ . На рис. 4 представлена дифрактограмма измельченного покрытия, снятого с горячей Cu подложки. Как видно из рисунка в измельченном покрытии присутствует больше  $\psi$ -фазы, что связано, скорее всего, с неравномерными тепловыми полями в напыляемом покрытии и перегревом поверхности покрытия. Такой эффект отсутствует у покрытия нанесенного на стальную охлаждаемую подложку. Покрытия, снятые со стальной охлаждаемой подложки подвергались отжигу при  $700^\circ C$  в течение 12 h. На дифрактограмме полученного покрытия присутствует только  $\psi$ -фаза (рис. 4). Необходимо отметить, что такое фазовое превращение происходит несмотря на потерю Al. На рис. 2 представлены результаты ДТА покрытий на стальной охлаждаемой подложке. Как видно из рисунка спектры практически совпадают с ДТА плазмораспыленных порошков.

Покрытия на горячей Cu подложке существенно плотнее, чем на охлаждаемой стальной подложке, отсутствует межгранулярное растрескивание, лучше сцепление покрытия с подложкой. В табл. 3 представлены результаты измерения твердости полученных покрытий.



**Рис. 3.** SEM-микрофотографии частиц плазмораспыленных порошков.



**Рис. 4.** Дифрактограммы осажденных покрытий: на горячей Cu, охлаждаемой стальной подложках, снятого и измельченного с горячей Cu подложки, снятого и отожженного с охлаждаемой стальной подложки.

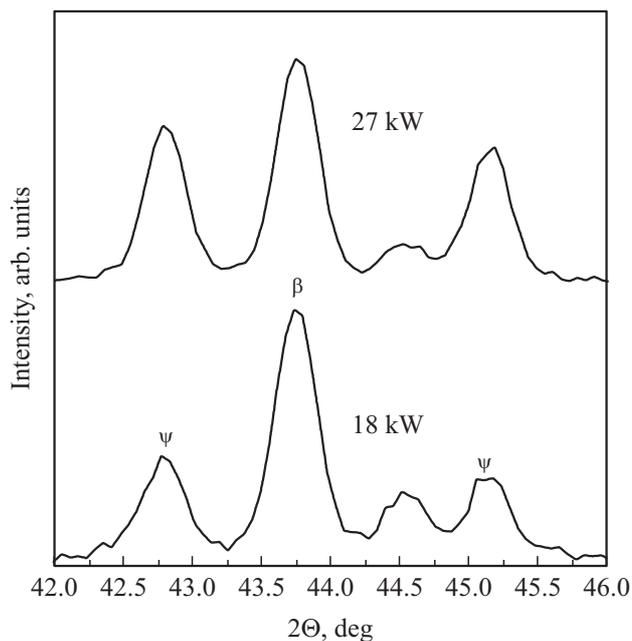
Как следует из полученных результатов, структура и фазовый состав получаемых покрытий существенным образом влияет на твердость. Увеличение  $\psi$ -фазы и плотности покрытия приводит к увеличению твердости. Снижение твердости из-за присутствия  $\beta$ -фазы в Al–Cu–Fe системах обсуждается в [20].

Полученные результаты показывают, что предложенный метод является очень перспективным для получения целого ряда химических соединений, в том числе и квазикристаллических. Недостатком предложенного метода является существенное изменение химического состава исходного материала, связанное с разной скоростью термического испарения исходных компонентов, в частности Al. Термическое испарение происходит благодаря взаимодействию плазмы дугового разряда с катодом, распыляемыми частицами и покрытием. Причем плазма оказывает различное воздействие на частицы и покрытие из-за разной теплопроводности. Кроме того, температура подложки также изменяет теплопроводность покрытия. Таким образом, можно влиять на химический состав получаемых покрытий, изменяя химический состав катода. Необходимо также учитывать растворенный кислород в виде оксидов и сорбентов на поверхности покрытий, представленный в табл. 2. Необходимо также выяснить, каким образом Al испаряется с поверхности частиц и покрытия. На первый взгляд представляется, что потери Al происходят из-за разной скорости испарения входящих в сплав  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  элементов. Однако как взаимодействует дуговая плазма с интерметаллидами

в вакууме в настоящее время неизвестно. Математическое и экспериментальное обоснование механизмов испарения элементов в тройных системах квазикристаллических сплавов выходит за рамки данной статьи. Тем не менее, остается экспериментальный факт, что скорость испарения Al выше, чем остальных элементов. Более того, скорость испарения зависит от подведенной мощности к дуговому испарителю. Были проведены исследования покрытий при изменении мощности дугового испарителя от 18 до 27 kW. Можно предположить, что увеличение мощности приводит к увеличению температуры и кинетической энергии распыленных частиц. Это ведет к ускорению испарения Al и уменьшению скорости затвердевания частиц в покрытии. Данный процесс можно сравнить с процессом декарбидизации покрытий в результате плазменного напыления [21,22]. Однако механизм потери углерода в плазменном напылении отличается от механизма потери Al в сплаве. Потери Al в процессе плазменного нанесения квазикристаллических покрытий был зафиксирован в [23]. Но эти потери были связаны с размером частиц в Ar плазме атмосферного давления. Очень похожий процесс селективных потерь описан в [24]. При нанесении покрытий из  $\text{ZrO}_2$ , стабилизированных Y методом PS-PVD при давлении 200 Pa происходили существенные потери Y.

Влияние изменения мощности на фазовый состав покрытий представлен на рис. 5.

Как следует из рисунка, при увеличении подводимой мощности к дуговому испарителю объем  $\psi$ -фазы в покрытиях увеличивается. Увеличение мощности приводит не только к увеличению скорости и температуры распыленных частиц, но и увеличению температуры



**Рис. 5.** Дифрактограммы покрытий, осажденных на стальные охлаждаемые подложки при подводимой мощности 18 и 27 kW.

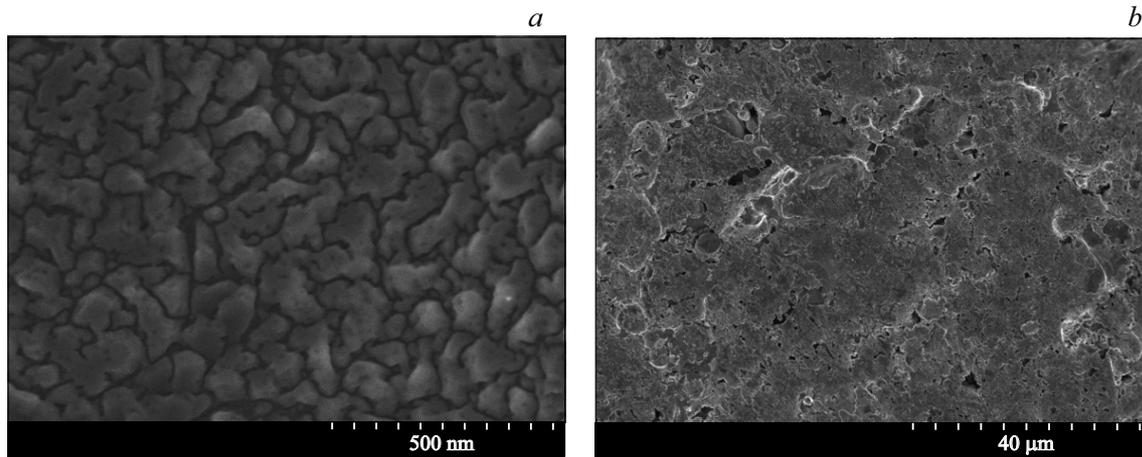


Рис. 6. Микроскопия поверхности покрытий осажденных на горячую медную и охлаждаемую стальную подложки.

подложки, что также влияет на фазовый состав получаемого покрытия. Данный процесс аналогичен увеличению температуры подложки. Процесс включает в себя затвердевание капель в покрытии и последующий отжиг при помощи плазмы дугового разряда. Следовательно, на горячей подложке процесс будет более эффективным, так как увеличивается время для диффузии и фазовой гомогенизации. Следует ожидать, что процесс должен интенсифицироваться при увеличении толщины покрытия, что связано с уменьшением теплопроводности. Данный факт подтверждается при сравнении дифрактограмм поверхности покрытия и измельченного покрытия (рис. 4). Поскольку дифрактограммы снимаются только с толщины проникновения рентгеновских лучей, то измельченные покрытия показывают температурный процесс в целом. Результаты исследований также показывают, что даже значительные потери Al ( $\sim 3$  wt.%) не влияют на гомогенизацию фазового состава покрытий. Однако при больших потерях Al невозможно получить  $\psi$ -фазу. Неисследованным остается влияние скорости закалки и сорбированный кислород на фазовый состав покрытий. Эти эффекты изучались в работе [25]. Важно отметить, что эти эффекты снижаются при увеличении плотности покрытий. На рис. 6 показано влияние температуры подложки на пористость покрытий.

Как видно из рисунка, покрытия, осажденные на горячую медную подложку значительно менее пористые, чем покрытия, осажденные на охлаждаемую горячую подложку. Процесс кристаллизации замедлен, что приводит к растеканию капель по поверхности. Кроме того, структура напоминает поверхность порошков с дендритными образованиями.

#### 4. Заключение

В данной работе изучены возможности нового высокопроизводительного метода плазменного нанесения покрытий в вакууме на примере квазикристаллических

систем Al–Cu–Fe. Рассмотрено влияние условий осаждения на свойства получаемых покрытий. Показано, что наиболее важными параметрами являются введенная в вакуумный плазменно-дуговой испаритель мощность и температура подложки. Установлено, что во время нанесения покрытий меняется химический и фазовый состав исходного материала. Изучение этого процесса позволит добиться требуемого однородного фазового и химического состава получаемых покрытий. Для этого необходимы дополнительные теоретические и экспериментальные работы.

#### Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-48-242002), Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда науки (доп. соглашение № 10/18) в рамках научного проекта: „Физико-химические процессы и математическое моделирование вакуумно-дугового синтеза нанопорошков и покрытий на основе квазикристаллического сплава системы Al–Cu–Fe“.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] A.I. Goldman, M. Widom. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **42**, 685 (1991).
- [2] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J.W. Cahn. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1951 (1984).
- [3] C. Janot, J.M. Dubois, M. de Boissieu. *Am. J. Phys.* **57**, 972 (1991).
- [4] D. Gratias, Y. Calvayrac, J. Devaud-Rzepski, F. Faudot, M. Hanheln, A. Quivy, P. Bancel. *J. Non-Cost. Solids* **153–154**, 482 (1993).

- [5] A.L. Greer, E. Ma. *MRS Bull.* **32**, 611 (2007).
- [6] S.Y. Wang, M.J. Kramer, M. Xu, S. Wu, S.G. Hao, D.J. Sordélet, K.M. Ho, C.Z. Wang. *Phys. Rev. B* **79**, 144205 (2009).
- [7] A.J. Bradley, H.J. Goldschmidt. *J. Inst. Met.* **65**, 389 (1939).
- [8] A.J. Bradley, H.J. Goldschmidt. *J. Inst. Met.* **65**, 403 (1939).
- [9] D.J. Sordélet, M.F. Besser, L.E. Anderson. *J. Thermal Spray Technol.* **5**, 161 (1996).
- [10] A. Hospach, G. Mauer, R. Vaßen, D. Stöver. *J. Thermal Spray Technol.* **20**, 116 (2011).
- [11] И.В. Карпов, А.В. Ушаков, А.А. Лепешев, Л.Ю. Федоров, В.Г. Демин, А.А. Шайхадиев, Е.А. Дорожкина, О.Н. Карпова. *ЖТФ* **87**, 741 (2017).
- [12] А.А. Lepeshev, I.V. Karpov, A.V. Ushakov. *Mater. Res. Express* **4**, 116107 (2017).
- [13] А.А. Lepeshev, I.V. Karpov, A.V. Ushakov, G.E. Nagibin. *J. Alloys Comp.* **663**, 631 (2016).
- [14] И.В. Карпов, А.В. Ушаков, А.А. Лепешев, Л.Ю. Федоров. *ЖТФ* **87**, 140 (2017).
- [15] A.V. Ushakov, I.V. Karpov, A.A. Lepeshev, S.M. Zharkov. *Vacuum* **128**, 123 (2016).
- [16] А.А. Lepeshev, I.V. Karpov, A.V. Ushakov, L.Yu. Fedorov, А.А. Shaikhadinov. *Int. J. Nanosci.* **15**, 1550027 (2016).
- [17] A.V. Ushakov, I.V. Karpov, A.A. Lepeshev, M.I. Petrov. *Vacuum* **133**, 25 (2016).
- [18] А.В. Ушаков, И.В. Карпов, А.А. Лепешев. *ЖТФ* **86**, 105 (2016).
- [19] А.В. Ушаков, И.В. Карпов, А.А. Лепешев. *ЖТФ* **86**, 105 (2016).
- [20] U. Koster, W. Liu, H. Letbertz, M. Michel. *J. Non-Cryst. Solids* **153–154**, 446 (1993).
- [21] D. Tu, S. Chang, C. Chao, C. Lin. *J. Vac. Sci. Technol. A* **3**, 2479 (1985).
- [22] M.E. Vinayo, F. Kassobji, J. Guyonnet, P. Fauchais. *J. Vac. Sci. Technol. A* **3**, 2482 (1985).
- [23] D.J. Sordélet, P.D. Krotz, R.L. Daniels, Jr., M.E. Smith, C.C. Berndt, S. Sampath. *ASM International* 627 (1995).
- [24] K. von Niessen, M. Gindrat. *J. Thermal Spray Technol.* **20**, 736 (2011).
- [25] S.L. Chang, W.B. Chin, C.M. Zhang, C.J. Jenks, P.A. Thiel. *Surf. Sci.* **337**, 135 (1995).

*Редактор Т.Н. Василевская*