

01,11

Формирование структуры и физико-механических свойств квазикристаллического сплава системы Al–Cu–Fe при плазменном напылении

© А.А. Лепешев^{1,2}, И.В. Карпов^{1,2}, А.В. Ушаков^{1,2}

¹ Сибирский федеральный университет,
Красноярск, Россия

² Красноярский научный центр СО РАН,
Красноярск, Россия

E-mail: sfu-unesco@mail.ru

(Поступила в Редакцию 3 августа 2016 г.)

Приведены результаты исследования квазикристаллических покрытий, полученных при различных тепловых режимах напыления. Исходные квазикристаллические порошки были получены в плазме дугового разряда низкого давления и имели дисперсность 10–50 мкм. Напыление покрытий проводилось на медные кольца качающимся плазмотроном. Установлено, что увеличение скорости закалки капле расплава приводит к повышению химической гомогенности и формированию наноструктурных образований. Выделение наноструктурных зерен ($d < 100$ нм) в распыленном сплаве приводит к повышению механических характеристик (твердость, деформация, пластичность) и может рассматриваться как дополнительный фактор упрочнения материала.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ Сибирскому федеральному университету на выполнение НИР (задание № 11.370.2014/К).

DOI: 10.21883/FTT.2017.03.44149.321

1. Введение

Сплавы Al–Cu–Fe с квазикристаллической структурой отличаются уникальным сочетанием таких свойств, как высокие значения твердости (7–10 GPa) и модуля упругости (120–200 GPa), относительно низкий уровень коэффициента трения (по алмазу 0.07–0.10; по стали 0.19–0.22) и поверхностной энергии (28–30 мДж/м²), высокая коррозионная стойкость и др. [1] Это, а также относительно невысокая стоимость металлов, содержащихся в сплавах, позволяет считать их перспективными для использования в качестве основы для нового класса функциональных покрытий (износостойких, термобарьерных, антифрикционных, антипригарных и т. п.) [2].

Такие материалы в зависимости от химического состава получают как в виде продуктов высокоскоростной закалки (частицы, ленты, проволоки) [3], покрытий [4–6] и даже моноквазикристаллов [7]. Однако во многих случаях, важных для практического применения, требуется нанесение покрытий из квазикристаллического материала толщиной от 100 мкм до 1 мм. Наиболее технологичным в этом отношении является способ плазменного напыления, который благодаря высоким температурам плазменной струи (до 10 000 К) позволяет проводить распыление широкого круга материалов, в том числе и тугоплавких соединений [8–12]. Значительные скорости (до 1000 м/с) движения частиц дают возможность осуществлять операции как высокоскоростного распыления, так и сверхбыстрой закалки и фиксировать возникаю-

щие при этом неравновесные состояния. Распыление в контролируемой атмосфере дает возможность управлять химическим и фазовым составом формирующегося покрытия. Наконец, технология плазменного распыления дает возможность осуществлять непрерывный высокопроизводительный процесс нанесения покрытий и поэтому представляет особую практическую ценность. Однако первые попытки использования этого метода не позволили достичь высоких механических свойств покрытий, присущих отливкам. Это обусловлено тем, что в покрытиях формировалась многофазная система (икосаэдрическая, кубическая, моноклинная и т. д.) с долей икосаэдрической фазы, не превышающей 50%. Можно полагать, что наблюдаемая многофазность системы Al–Cu–Fe в покрытиях вызвана термическими особенностями процесса плазменного напыления, и при соответствующем изменении режимов напыления можно управлять как фазовым составом, так и соотношением фаз в покрытиях.

Кроме того, не следует исключать и роль процессов закалки капле расплава в формировании мелкозернистой и даже аморфной структуры напыленных покрытий.

В настоящей работе приведены результаты исследований структуры и физико-механических свойств квазикристаллических покрытий из сплава Al₆₅Cu₂₃Fe₁₂, полученных плазменным напылением. Выбор такого состава сплава в качестве исходного обусловлен его высокими физико-механическими характеристиками и высокой термодинамической стабильностью.

2. Методика эксперимента

В настоящей работе приведены результаты исследования квазикристаллических покрытий, полученных при различных тепловых режимах напыления. Исходные (для напыления) квазикристаллические порошки были получены в плазме дугового разряда низкого давления [13]. Напыление покрытий проводилось на медные кольца качающимся плазмотроном [14]. К поверхности напыления изнутри кольца для контроля теплового режима напыления была подведена термопара. Распыление производилось в среде Ag при мощности дугового разряда, не превышавшей 15 kW. Напыленное покрытие отделялось от медного кольца и подвергалось исследованию. Толщина полученных покрытий составляла 1.5–2.5 mm.

Для оценки влияния скорости закалки частиц на микроструктуру сплава $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ распыление капель расплава проводилось на охлаждаемую водой медную подложку. При этом толщина покрытий не превышала $20 \mu m$.

Исследование фазового состава полученных образцов проводилось с помощью рентгеновского дифрактометра Advance D8 в монохроматизированном CuK_{α} -излучении. Сканирование проводилось при комнатной температуре в интервале углов $30-120^{\circ}$ по 2θ с шагом 0.04° . Морфологический анализ проводился при помощи сканирующих электронных микроскопов (SEM) Hitachi TM3000 и JEOL JSM 7001F.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Морфология исходных порошков представлена на рис. 1. Как видно из микрофотографии, 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 исследований фазового состава распыленных порошков приведены на рис. 2. Картина рентгеновской дифракции исследуемого сплава представляет суперпозицию пиков различной интенсивности, причем наиболее интенсивные пики находятся в области углов $25, 42$ и 46° , и соответствуют икосаэдрической фазе ψ (422222, 420024) и кубической фазе β (110).

Рентгенограммы квазикристаллических покрытий, полученных при различных тепловых режимах напыления, представлены на рис. 3. Видно, что основные пики интенсивности лежат в диапазоне углов $42-46^{\circ}$, а структура покрытий гетерогенна и состоит из смеси двух фаз: икосаэдрической ψ и кубической β . Влияние температуры подложки на соотношение фаз (ψ и β) в напыленных квазикристаллических покрытиях очевидно и

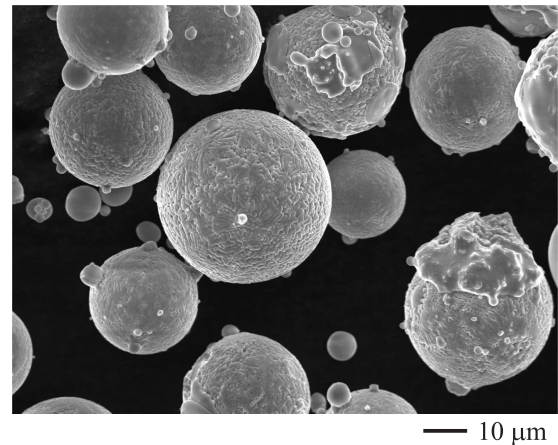


Рис. 1. SEM-микрофотография частиц плазмораспыленных порошков.

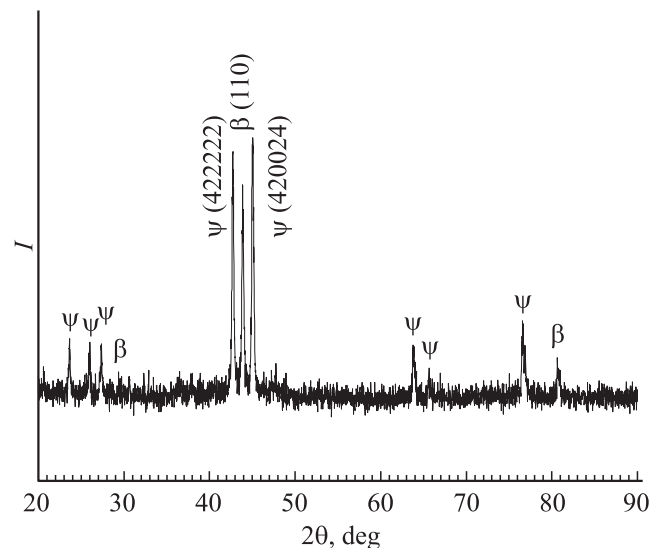


Рис. 2. Рентгенограмма исходного порошка.

на рентгенограммах проявляется в различных интенсивностях дифракционных пиков, например (422222), (110), (420024).

Для определения процентного содержания икосаэдрической фазы в исследуемых образцах была использована установленная в работе [15] зависимость этой величины от отношения интенсивностей пиков $\psi(422222)/\beta(110)$. Графическое изображение этой зависимости приведено на рис. 4.

На основе результатов рентгенофазового анализа напыленных покрытий и данных, представленных на рис. 4, были проведены расчеты количественного содержания икосаэдрической фазы в исследуемых образцах. На основании расчетных данных построена зависимость процентного содержания икосаэдрической фазы в покрытиях от температурных режимов напыления (рис. 5).

Видно, что начиная с температуры подложки $T \sim 400^{\circ}C$ доля икосаэдрической фазы в покрытиях

увеличивается, достигая максимума вблизи $T \sim 650^\circ\text{C}$, после чего уменьшается до 47% при $T \sim 900^\circ\text{C}$. В связи с этим оптимальной для получения покрытий с максимальным содержанием квазикристаллической фазы (до 80%) представляется температурная область $600\text{--}700^\circ\text{C}$.

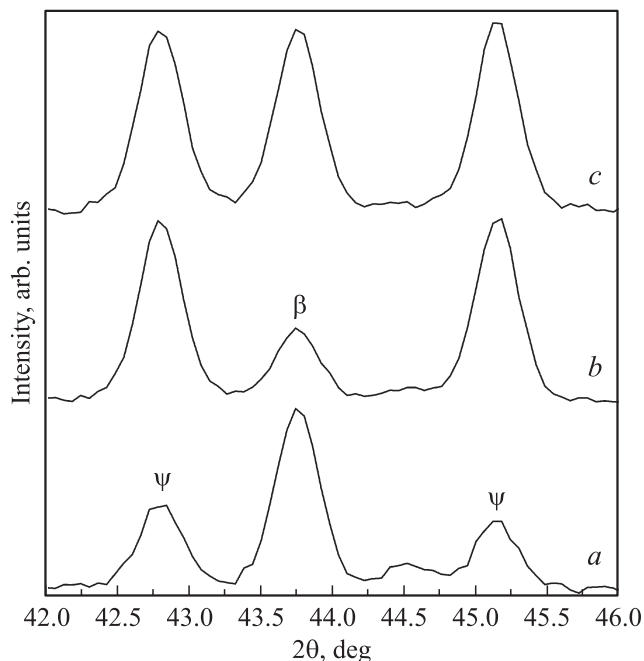


Рис. 3. Рентгенограммы квазикристаллических покрытий при температурах подложки: $T = 500$ (a), 650 (b) и 830°C (c).

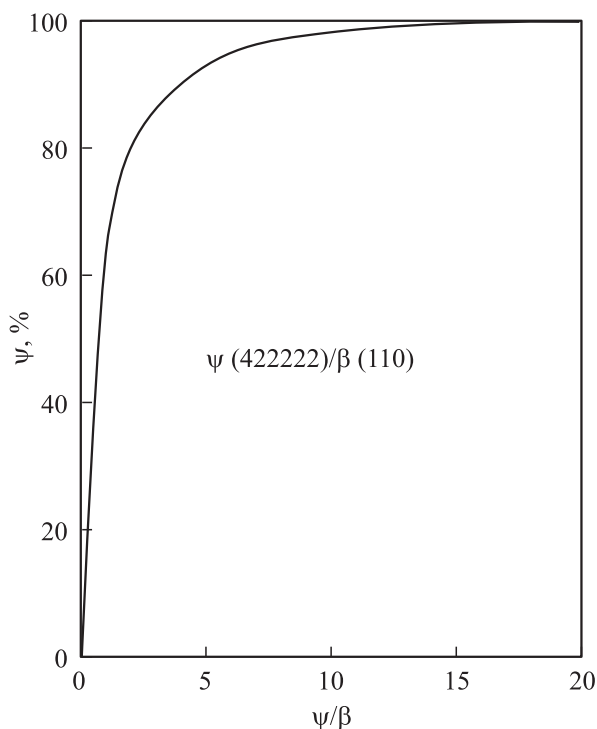


Рис. 4. Зависимость содержания ψ -фазы от отношения интенсивностей пиков ψ/β икосаэдрической и кубической фаз.

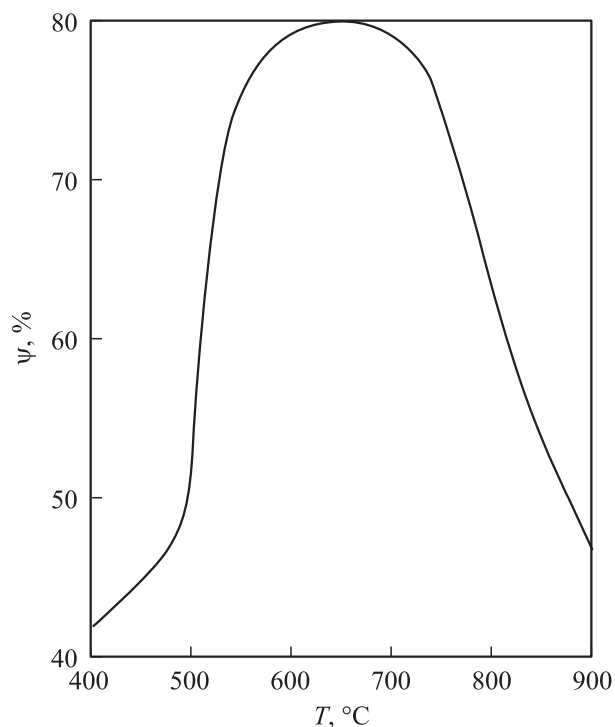


Рис. 5. Зависимость количественного содержания ψ -фазы в покрытии от температуры подложки.

Морфологическая картина напыленных квазикристаллических сплавов Al–Cu–Fe весьма разнообразна, характеризуется особенностями, проявляющимися как на микронном, так и на субмикронном уровне, и во многом определяется условиями напыления, наличием и соотношением сформированных фаз.

Характерные для плазменно-напыленных покрытий неоднородности (слои, поры, межчастичные границы и пр.) дополняются областями фазового расслоения сплава $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ (рис. 6, a).

Формирование таких многофазных областей происходит уже на стадии получения исходных порошков и проявляется в виде выступов квазикристаллической фазы пластинчатой конфигурации на поверхности частиц. Подобная картина в случае фазового расслоения наблюдается и в напыленных квазикристаллических покрытиях сплава Al–Cu–Fe (рис. 6, b).

К особенностям морфологической картины напыленных квазикристаллических сплавов на субмикронном уровне следует отнести наличие нанозернистой структуры с размерами зерен менее 100 nm . Такие зерна, как правило, формируются в условиях сверхбыстрого охлаждения (тонкие покрытия $< 20\ \mu\text{m}$, $v \cdot 10^4\text{--}10^5\ ^\circ\text{C/s}$), имеют округлую форму и различный химический состав с фазовой индикацией: квазикристаллической, кубической и моноклинной (рис. 7). Можно полагать, что такие наноструктурные образования являются прекурсорами формирования больших зерен в процессе плазменного напыления квазикристаллических покрытий.

Физико-механические характеристики (твердость, деформация) исследуемых квазикристаллических покрытий изменялись в широком диапазоне и в зависимости от условий напыления и фазового состава различались почти в 2 раза.

Было установлено, что на механические свойства покрытий в значительной степени оказывает влияние фазо-

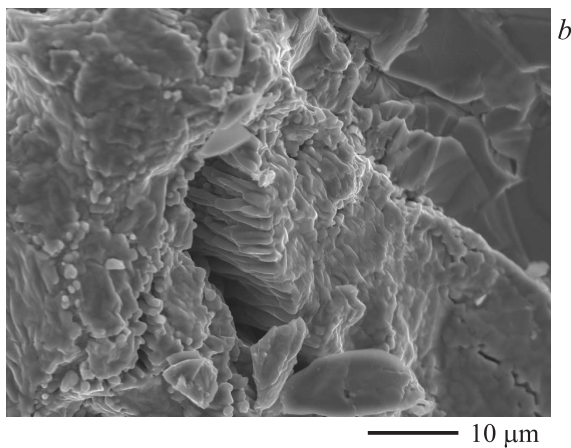
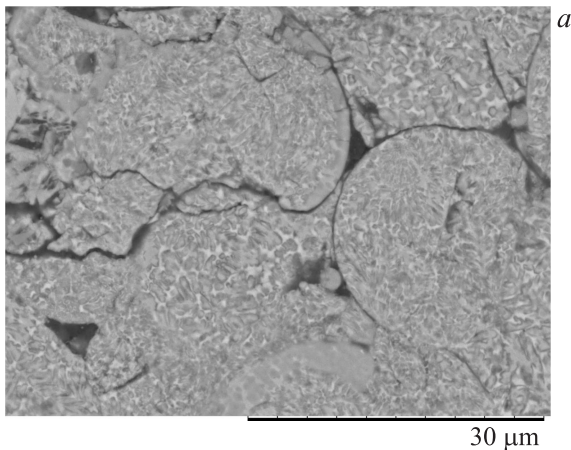


Рис. 6. Морфологическая картина напыленных квазикристаллических сплавов Al–Cu–Fe.

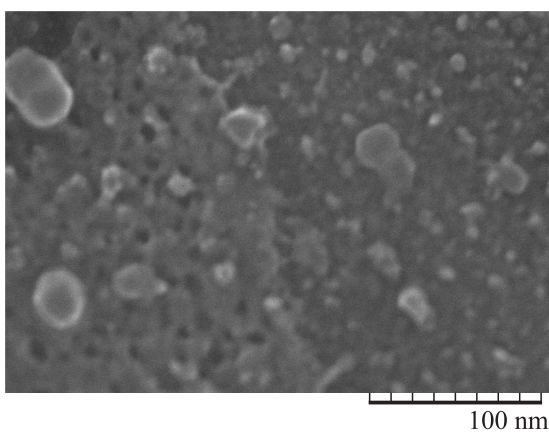


Рис. 7. Морфологическая картина напыленных квазикристаллических сплавов на субмикронном уровне.

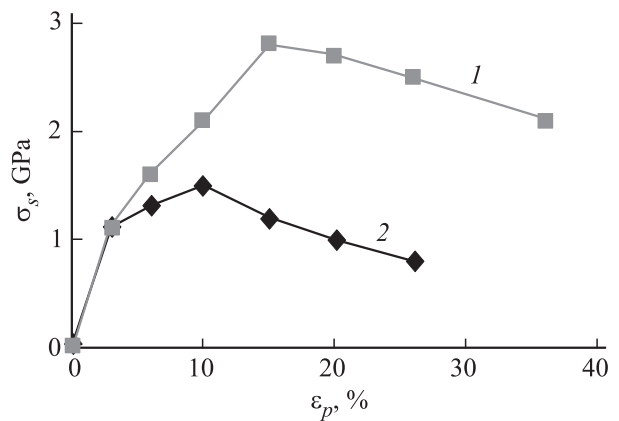


Рис. 8. Кривые деформации покрытий сплава $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ различной толщины h , μm : 1 — 18, 2 — 200.

вый состав напыленного сплава и особенно соотношение икосаэдрической и кубической фаз. Так, при увеличении доли икосаэдрической фазы с 42 до 80% твердость покрытий повышалась от 700 $HV_{0.03}$ до 1130 $HV_{0.03}$.

Вместе с этим ожидаемая высокая пластичность квазикристаллических покрытий так и не была достигнута. Напыленные покрытия (толщиной $> 100 \mu m$) разрушались хрупко, без признаков пластической деформации.

Иной характер изменения механических свойств наблюдался на тонких покрытиях (толщиной $< 20 \mu m$). Уменьшение толщины таких покрытий приводило к проявлению пластичности на изгиб и изменению кривых деформации напыленного сплава $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ (рис. 8). Кривые деформации покрытий ($h = 200$ и $18 \mu m$) имеют типичные участки упрочнения и разупрочнения. Однако стадия упрочнения в тонком покрытии ($h = 18 \mu m$) значительно больше, а скорость разрушения на второй стадии меньше, чем в толстом ($h = 200 \mu m$).

Такие изменения механических свойств тонких покрытий, полученных при высоких скоростях охлаждения расплава, могут быть связаны с особенностями морфологической картины: формированием наноструктурных областей ($< 100 nm$) в напыленном сплаве. В этом случае субмикронные и наноразмерные зерна выступают в качестве упрочняющих дисперсных частиц в матрице алюминиевого сплава.

4. Заключение

Отметим, что плазменно-напыленные квазикристаллические покрытия $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ представляют собой комплексные многофазные образования (икосаэдрическая, кубическая, моноклинная и прочие фазы) с неоднородностями, проявляющимися как на микронном, так и на наноуровне структурной иерархии. Доля икосаэдрической фазы, образующейся в напыленном покрытии, меняется в широких пределах (от 30 до 80%) и зависит от тепловых режимов напыления. Увеличение скорости

закалки капле расплава приводит к повышению химической гомогенности и формированию ультрадисперсных и наноструктурных образований. Наблюдается корреляция между уровнем механических свойств и содержанием в покрытии икосаэдрической фазы. Выделение наноструктурных зерен ($d < 100$ nm) в распыленном сплаве приводит к повышению механических характеристик (твердость, деформация, пластичность) и может рассматриваться как дополнительный фактор упрочнения материала.

Список литературы

- [1] D.J. Sordélet, J.M. Dubois. *MRS Bull.* **22**, 34 (1997).
- [2] D.J. Sordélet, J.S. Kim, M.F. Besser. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **553**, 459 (1999).
- [3] А.М. Братковский, Ю.А. Данилов, Г.И. Кузнецов. *ФММ* **68**, 1045 (1989).
- [4] A.V. Lepshev, D.J. Soldelet, E.A. Rozhkova, A.V. Ushakov. *J. Cluster Sci.* **22**, 289 (2011).
- [5] А.А. Лепешев, Е.А. Рожкова, И.В. Карпов, А.В. Ушаков, Л.Ю. Федоров. *ФТТ* **55**, 2406 (2013).
- [6] А.А. Лепешев, О.А. Баюков, Е.А. Рожкова, И.В. Карпов, А.В. Ушаков, Л.Ю. Федоров. *ФТТ* **57**, 243 (2015).
- [7] Y. Yokoyama, K. Fukara, H. Surada. *Mater. Trans. JIM* **41**, 668 (2000).
- [8] A.A. Lepshev, I.V. Karpov, A.V. Ushakov, G.E. Nagibin. *J. Alloys Compd.* **663**, 631 (2016).
- [9] А.В. Ушаков, И.В. Карпов, А.А. Лепешев, Л.Ю. Федоров, А.А. Шайхадинов. *ЖТФ* **86**, 1, 105 (2016).
- [10] A.V. Ushakov, I.V. Karpov, A.A. Lepshev, S.M. Zharkov. *Vacuum* **128**, 123 (2016).
- [11] A.V. Ushakov, I.V. Karpov, A.A. Lepshev, M.I. Petrov. *J. Appl. Phys.* **118**, 023907 (2015).
- [12] T. Eisenhammer, A. Trampert. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 262 (1997).
- [13] И.В. Карпов, А.В. Ушаков, Л.Ю. Федоров, А.А. Лепешев. *ЖТФ* **84**, 4, 93 (2014).
- [14] А.А. Лепешев. Плазменное напыление аморфных и нанокристаллических материалов. СФУ, Красноярск (2013). 280 с.
- [15] S. Ebalard, F. Spaepen. *J. Mater. Res.* **6**, 1641 (1991).