



ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ Al–Cu–Fe, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ ГАЗОТЕРМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ

Ю. С. БОРИСОВ, А. Л. БОРИСОВА, доктора техн. наук, **М. Т. ПАНЬКО, Л. И. АДЕЕВА**, кандидаты техн. наук,
М. В. КОЛОМЫЦЕВ, А. А. ШАХРАЙ, В. Н. СЛАДКОВА, инженеры
(Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины)

Исследовано влияние методов и условий газотермического напыления на структуру и фазовый состав покрытий из порошков сплава системы Al–Cu–Fe. Показано, что максимальное содержание ψ -фазы в покрытиях можно получить методом воздушно-газового плазменного напыления. При этом газотермические покрытия «наследуют» многофазность исходных порошков. Предварительный подогрев основы перед напылением позволяет увеличить содержание ψ -фазы в покрытиях.

Ключевые слова: газотермическое напыление, порошки, покрытия, структура, квазикристаллическая фаза, сплав Al–Cu–Fe

Многочисленными исследованиями установлено, что сплавы системы Al–Cu–Fe с квазикристаллической структурой обладают комплексом уникальных свойств: высокими твердостью (6...10 ГПа) и

способностью к упругому восстановлению ($H/E > 0,08$) [1], пониженной температуропроводностью ($0,5 \text{ мм}^2/\text{с}$) [2], высоким уровнем удельного электросопротивления ($7,8...10,5 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$) [3], низкой удельной массой ($4...5 \text{ г}/\text{см}^3$), повышенной коррозионной стойкостью, низким коэффициентом трения при высокой износостойкости [4, 5]. Однако

Условия газотермического напыления и характеристики газотермических покрытий из порошков сплава Al–Cu–Fe

№ позиции	Метод напыления	Режимы напыления				Характеристика порошка		Температура основы, °С	Характеристика покрытий			
		U, В	I, А	$P_{\text{воздуха}}$, МПа	L, мм	размер частиц, мкм	массовое количество ψ -фазы (Z_{ψ}), %		толщина покрытия, мкм	HV, ГПа	фазовый состав	Z_{ψ} , %
1	ВГПН	340	180	0,24	200	80...100	75	20	200	5,1...7,7	ψ, β , сл. CuAl_2O_4	70
2	СВГПН	300	135	0,40	180	20...50	70	20	280	2,5...4,1	β, ψ	30
3	ГПН	$P_{\text{кислорода}} = 0,35 \text{ МПа};$ $P_{\text{пропана-бутана}} = 0,16 \text{ МПа};$ транспортирующий газ – воздух				125...160	75	20	650	–	β	ψ , сл. λ
4	ГПН					80...100	75	20	650	4,2...5,7	ψ, β , сл. λ	55
5	ГПН					50...80	70	20	1000	4,0...6,0	ψ, β , сл. λ	60
6	ГПН					20...50	70	20	1600	–	ψ, β , сл. λ	55
7	ДН	Расход газа, $\text{м}^3/\text{ч}$: пропан-бутан – 0,5; кислород – 1,2; воздух – 0,4; дистанция – 100 мм				20...50	70	20	200	2,3...6,1	β, ψ , сл. $\lambda, \text{CuAl}_2\text{O}_4$	15
8	ВГПН	340	180	0,24	200	80...100	55	20	350	4,7...5,1	ψ, β , сл. CuAl_2O_4	50
9	ВГПН	340	180	0,24	200	80...100	45	20	470	5,1...7,4	β, ψ, λ , сл. CuAl_2O_4	20
10	ВГПН	340	180	0,24	200	80...100	30	20	400	5,1...9,1	β, ψ, λ , сл. CuAl_2O_4	20
11	ВГПН	320	180	0,24	220	50...80	70	10	300	2,5...5,1	β, ψ , сл. CuAl_2O_4	45
12	ВГПН	320	180	0,24	220	20...50	55	10	300	2,4...4,6	β, ψ , сл. CuAl_2O_4	20
13	ВГПН	300	140	0,24	200	50...100	50	10	400	2,4...4,0	β, ψ , сл. $\theta, \text{CuAl}_2\text{O}_4$	25
14	СВГПН	370	180	0,4	220	20...50	70	10	100	2,4...3,8	β, ψ	30
15	СВГПН	380	180	0,4	200	20...50	55	10	100	3,2...5,7	β, ψ , сл. θ	10
16	СВГПН	360	180	0,4	200	50...100	50	10	500	3,0...5,0	β, ψ , сл. θ	40
17	ВГПН	340	180	0,24	160	50...100	50	20	200	2,7...5,4	β, ψ , сл. CuAl_2O_4	40
18	ВГПН	340	180	0,24	160	50...100	50	400	200	3,0...6,4	ψ, β , сл. CuAl_2O_4	55

* Исходные порошки с массовым содержанием ψ -фазы более 50 % – двухфазные ($\psi + \beta$); 30...50 % – трехфазные ($\beta + \psi + \lambda$); менее 30 % – четырехфазные ($\beta + \psi + \lambda + \theta$).



сплавы данной системы не нашли должного применения в виде изделий в результате высокой хрупкости и технологических трудностей их изготовления, требующих во многих случаях высоких скоростей охлаждения ($10^4 \dots 10^6$ К/с) при затвердевании из расплава. Поэтому более перспективным направлением решения данной проблемы является нанесение на изделие покрытий с квазикристаллической структурой в первую очередь методами газотермического напыления (ГТН), поскольку именно они характеризуются условиями сверхбыстрого охлаждения ($10^4 \dots 10^6$ К/с).

В работе [6] было показано, что в зависимости от технологии изготовления порошков Al–Cu–Fe для ГТН (распылением расплава водой высокого давления или сжатым воздухом, дроблением гранул) и последующего гомогенизирующего отжига содержание квазикристаллической ψ -фазы в исходном порошке может изменяться от 20 до 100 %. При ГТН в этом напыляемом материале возможно изменение химического состава, обусловленное преимущественно испарением алюминия. Однако напыленные покрытия в определенной степени (в зависимости от метода и технологических параметров процесса) могут «наследовать» структуру исходного порошка.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния методов и условий ГТН на структуру и фазовый состав покрытий из порошков сплава системы Al–Cu–Fe с различным содержанием квазикристаллической ψ -фазы в исходном состоянии.

Методы получения, свойства и результаты исследования исходных порошков детально описаны в работе [6], поэтому в данной статье приведен лишь их фазовый состав (таблица).

Газотермические покрытия наносили методами воздушно-газового плазменного напыления (ВГПН) на установке «Киев-7», сверхзвукового воздушно-газового плазменного напыления (СВГПН) на установке «Киев-С», газоплазменного напыления (ГПН) на установке УГПН-5 и детона-

ционного напыления (ДН) на установке «Перун-С». Покрытия напыляли на основу из Ст.3. Для активации поверхности перед нанесением покрытий использовали струйноабразивную обработку образцов электрокорундом нормальным марки 14А по ОСТ 2МТ 793–80 зернистостью 63 Н. Режимы ГТН покрытий приведены в таблице.

При ГТН покрытий использовали порошки размером частиц 50... 100 (для ВГПН) и 20... 50 мкм (для ДН и СВГПН). При ГПН в целях исследования влияния размера частиц на качество покрытий применяли порошки четырех фракций от 20 до 160 мкм (см. таблицу, поз. 3–6).

Фазовый состав и структуру покрытий исследовали с привлечением методов металлографии, микродюриметрии, рентгеноструктурного фазового анализа (РСФА).

Металлографические исследования проводили с помощью оптического микроскопа «Неофот-32» на полированных образцах и после электролитического травления в реактиве следующего состава: 20 %-й водный раствор хромовой кислоты — 1000 мл, плавиковая кислота — 20 мл, серная кислота — 15 мл.

Микротвердость газотермических покрытий определяли при нагрузке 0,49 Н на приборе М-400 фирмы «LECO».

Фазовый состав покрытий исследовали на дифрактометре «ДРОН-УМ1» в монохроматизированном излучении CuK_α . Для определения количества ψ -фазы запись рентгенограмм проводили в угловом интервале расположения наиболее сильных дифракционных максимумов основных фаз: $40^\circ < 2\theta < 50^\circ$ [7].

Согласно диаграмме состояния системы Al–Cu–Fe квазикристаллическая икосаэдрическая ψ -фаза ($\text{Al}_{63}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{12}$) может находиться в равновесии с кристаллическими фазами. При температуре ниже 900°C ψ -фаза, температура образования которой равна 880°C , находится в равновесии с моноклинной λ -фазой ($\text{Al}_{73}\text{Cu}_5\text{Fe}_{22}$) и расплавом. При температуре 800°C в равновесии находятся ψ -, λ -, β -фазы

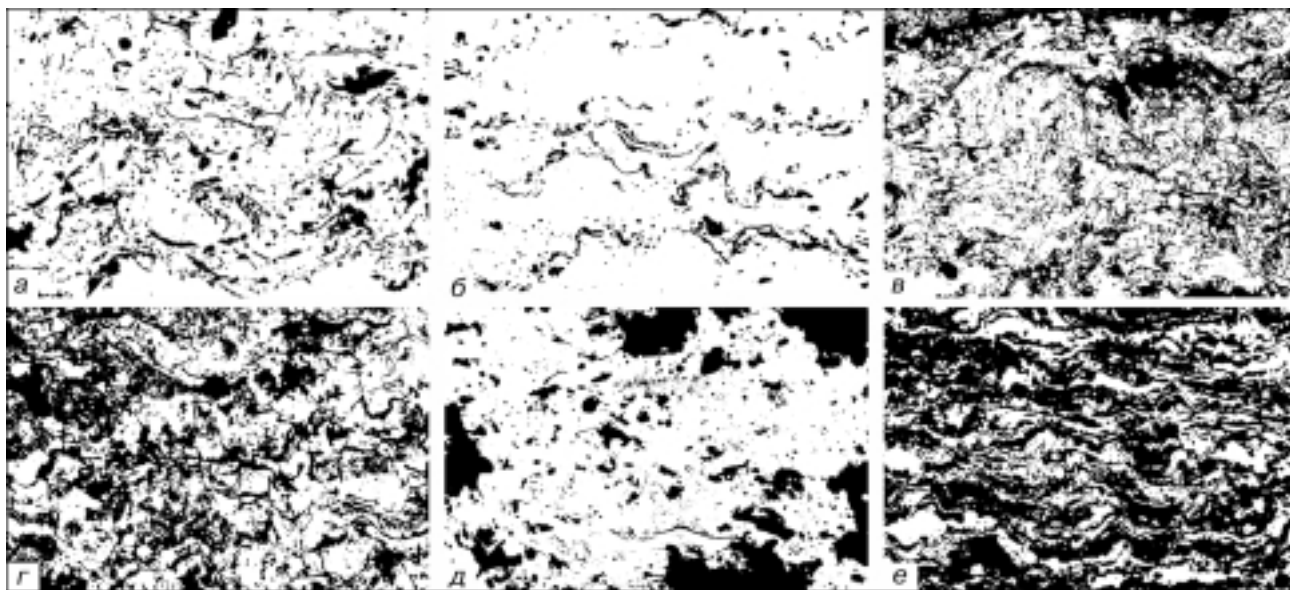


Рис. 1. Микроструктура покрытий, нанесенных методами ВГПН (а, б), СВГПН (б, в), ГПН (д) и ДН (е) на основу из Ст.3 при температуре основы 20°C ($\times 400$, уменьш. 4/5); а, б, д, е — не травлено; в, з — травлено

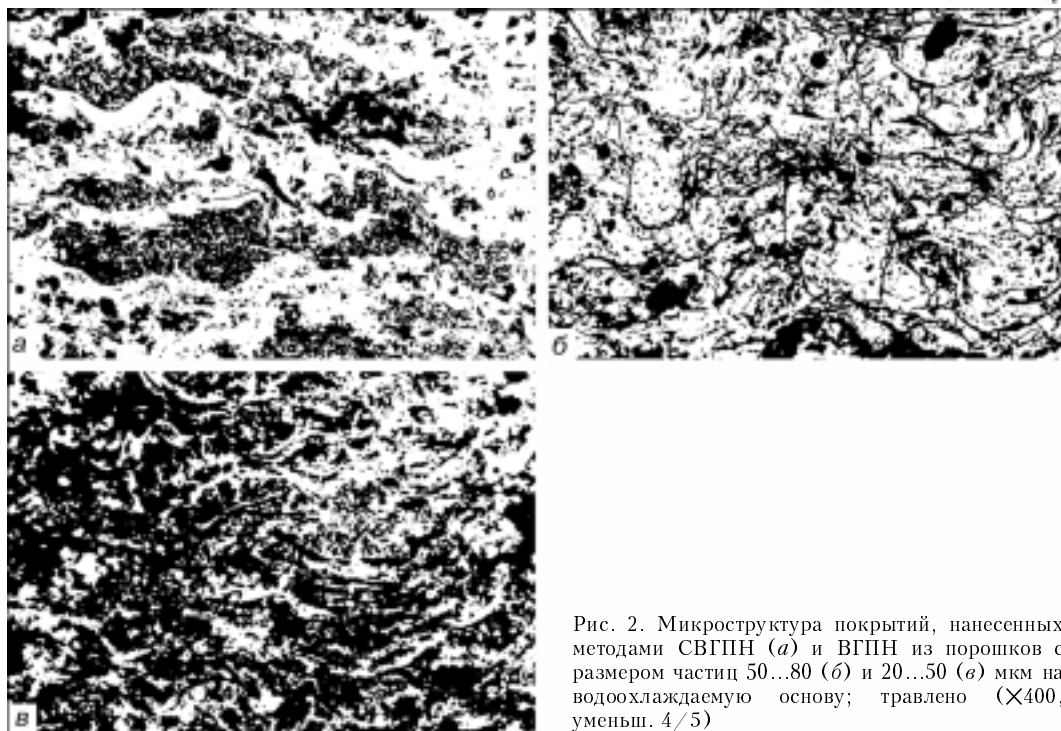


Рис. 2. Микроструктура покрытий, нанесенных методами СВГПН (а) и ВГПН из порошков с размером частиц 50...80 (б) и 20...50 (в) мкм на водоохлаждаемую основу; травлено (×400, уменьш. 4/5)

и жидкость. Кубическая β-фаза (Al(Fe, Cu)) имеет широкую область гомогенности. При температуре 680 °С три кристаллические фазы окружают икосаэдрическую область [8, 9]: λ-, β-фазы и упорядоченная тригональная ω-фаза с температурой образования 700...720 °С; последняя соответствует составу Al₇Cu₂Fe. Заключается затвердевание расплава образованием тетрагональной θ-фазы Al₂Cu.

Указанные кристаллические фазы могут образовываться как в исходных порошках, так и в структуре покрытий при отклонении химического состава газотермических покрытий от заданного состава.

Влияние методов ГТН на формирование структуры исследовали при нанесении покрытий на неохлаждаемую основу с начальной температурой 20 °С (см. таблицу, поз. 1–7).

Технологические режимы плазменного напыления (см. таблицу, поз. 1, 2) выбирали путем:

анализа результатов компьютерного моделирования процессов движения и нагрева частиц напыляемого дисперсного сплава Al₆₃Cu₂₅Fe₁₂ в плазменных струях, выполненного с помощью программного обеспечения CASPSP [10];

последующей экспериментальной оптимизации технологических параметров, при которой в качестве показателя эффективности процесса был выбран коэффициент использования напыляемого материала, стремящийся к максимуму, что характеризует наибольшую степень его расплавления.

Полученные плазменные покрытия имеют ламелярную структуру, при этом светлые ламели разделены оксидными прослойками, которые хорошо видны на нетравленных шлифах (рис. 1, а, б). При СВГПН оксидные прослойки очень тонкие, поэтому методом РСФА оксидные фазы в этих покрытиях не обнаруживаются. При ВГПН окисление протекает более интенсивно с образованием сложного оксида CuAl₂O₄, следы которого выявлены методом РСФА. Следует отметить, что режимы плазменного

напыления, оптимальные с точки зрения максимального коэффициента использования материала, обеспечивают формирование более плотной структуры покрытий с более высокой степенью деформации напыленных слоев, меньшей долей сферических затвердевших в струе либо нерасплавленных частиц, незначительным количеством оксидных прослоек.

Плазменные покрытия так же, как и исходные порошки, содержат кристаллическую β- и квазикристаллическую ψ-фазу. Последняя выявляется в результате травления в кристаллической матрице в виде твердых и хрупких включений (рис. 1, в, г).

Несмотря на то что массовое содержание ψ-фазы в исходных порошках отличалось незначительно (75 и 70 %), в покрытиях, нанесенных ВГПН, оно уменьшилось всего на 7, а при СВГПН — на 57 %. Такое различие связано, по-видимому, не столько с отличием условий напыления, как с более значительными потерями алюминия в связи с использованием при СВГПН порошков более мелкой фракции с большим значением величины активной поверхности, контактирующей с окислительной газовой средой.

При ГПН (см. таблицу, поз. 3–6) независимо от размера частиц используемого порошка не удалось получить качественных покрытий. Покрытия отличались низкой когезионной прочностью, в связи с чем наблюдалось выкрашивание отдельных частиц при изготовлении шлифа (рис. 1, д). В покрытиях, кроме ψ- и β-фаз, методом РСФА обнаружены следы λ-фазы, которая отсутствовала в исходном порошке. Максимальное массовое содержание ψ-фазы (60 %) получено при использовании порошков с размером частиц 50...80 мкм, что соответствует снижению ее содержания по сравнению с исходным приблизительно на 14 %. В отдельных случаях оно составляет от 20 до 40 %.

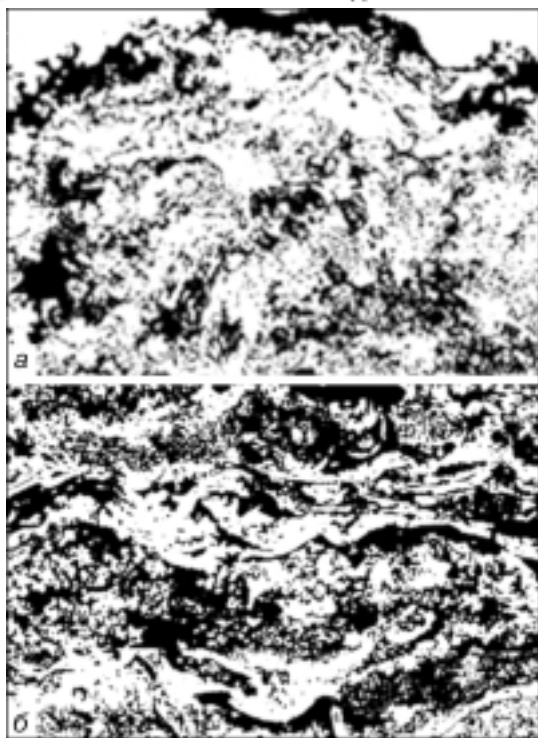


Рис. 3. Микроструктура покрытий, нанесенных методами ВГПН на основу из Ст.3 при температуре основы 20 (а) и 400 (б) °С; травлено (×400, уменьш. 4/5)

При ДН (см. таблицу, поз. 7) образуется плотная мелкозернистая структура с большим содержанием оксидов, напоминающая структуру СВГПН покрытий, однако отличающаяся большей толщиной оксидных прослоек на границах ламелей (рис. 1, е). Оксидная фаза CuAl_2O_4 четко выявляется методом РСФА в отличие от СВГПН покрытий, где обнаружены лишь ее следы. Количество квазикристаллической ψ -фазы в покрытии невелико (~15 %).

Таким образом, в результате исследования влияния методов ГТН на фазовый состав покрытий из сплава Al–Cu–Fe установлено, что максимальное содержание квазикристаллической ψ -фазы может быть получено при использовании метода ВГПН.

Влияние фазового состава исходного порошка на структуру и фазовый состав напыленных покрытий исследовали с использованием метода на примере ВГПН. Покрытия напыляли на одном и том же режиме (см. таблицу, поз. 1, 8–10), но при этом брали порошки с разным содержанием квазикристаллической ψ -фазы. Установлено, что покрытия «наследуют» многофазность исходных порошков: $\psi + \beta$ (см. таблицу, поз. 1, 8), либо $\beta + \psi + \lambda$ (см. таблицу, поз. 9, 10), при этом содержание ψ -фазы в покрытиях в первом случае уменьшается на 7... 10, во втором — на 30... 50 %. Во всех случаях методом РСФА в покрытиях обнаружены следы оксидов CuAl_2O_4 .

Для исследования влияния температуры на формирование покрытий была проведена серия экспериментов по напылению порошков на охлаждаемую основу путем периодической подачи воды на ее поверхность, а также при предварительном подогреве основы. Покрытия на охлаждаемую основу наносили методами ВГПН (см. таблицу, поз. 11–13) и СВГПН (см. таблицу, поз. 14–16) с использованием

порошков с разным содержанием ψ -фазы (70, 55 и 50 %).

Установлено, что интенсивное охлаждение основы приводит не к увеличению, а наоборот, к снижению содержания в покрытиях квазикристаллической ψ -фазы. Так, при ВГПН в случае охлаждения основы количество ψ -фазы в покрытии примерно на 35 % меньше, чем в исходном порошке (см. таблицу, поз. 11), а без охлаждения всего на 7 % (см. таблицу, поз. 1). Максимальное снижение содержания ψ -фазы (почти на 80 %) отмечено при СВГПН на охлаждаемую основу при нанесении порошка с размером частиц 20... 50 мкм (см. таблицу, поз. 15). Применение при СВГПН порошков более крупных фракций (50... 100 мкм) позволяет увеличить как толщину покрытия до 500 мкм (см. таблицу, поз. 16), так и содержание ψ -фазы в покрытии с 10 до 40 %. Характерно, что при этом трещины в покрытии не обнаружено (рис. 2, а).

Иная картина наблюдается при дозвуковом плазменном напылении. При толщине покрытия ≥ 300 мкм и массовом содержании хрупкой ψ -фазы 45 % (см. таблицу, поз. 11) в нем образуются трещины (рис. 2, б), хотя при меньшем содержании ψ -фазы (~20 %) (см. таблицу, поз. 12) и такой же толщине покрытия трещины в нем отсутствуют (рис. 2, в).

Предварительный подогрев основы позволяет увеличить содержание ψ -фазы в покрытии. Так, при ВГПН без подогрева основы (см. таблицу, поз. 17) содержание ψ -фазы в покрытии по сравнению с порошком уменьшилось с 50 до 40 %, а при подогреве до 400 °С — возросло с 50 до 55 % (см. таблицу, поз. 18). Кроме того, подогрев основы способствует формированию более качественной однородной структуры, без пор и трещин (рис. 3). По всей вероятности предварительный подогрев основы способствует переходу метастабильной β -фазы в стабильную ψ -фазу. Подобное явление наблюдали авторы работы [8] при нанесении покрытий из Al–Cu–Fe — сплава на малой дистанции (76 мм) при условии, если покрытие в результате напыления терло не более 8 ат. % Al.

Сравнивая фазовый состав исходных порошков и газотермических покрытий, можно отметить следующее. При нанесении двух- ($\psi + \beta$) или трехфазных ($\psi + \beta + \lambda$) порошков покрытия в основном «наследуют» их качественный состав. Количественное соотношение отдельных фаз зависит в основном от температурных условий формирования структуры, а в ряде случаев (например, при детонационном напылении) и образования оксидных фаз. При напылении четырехфазного порошка (см. таблицу, поз. 10) низкотемпературная θ -фаза (Al_2Cu) в покрытии не обнаружена. По всей видимости, она полностью окислилась с образованием CuAl_2O_4 . В то же время θ -фаза, отсутствующая в исходном двухфазном ($\psi + \beta$)-порошке, образуется в СВГПН покрытии при нанесении на водоохлаждаемую основу.

Твердость напыленных покрытий определяется их структурой и фазовым составом. Максимальная твердость отмечена у плазменных покрытий с высоким содержанием ψ -фазы (см. таблицу, поз. 1),



либо λ -фазы (см. таблицу, поз. 9, 10), полученных методом ВГПН.

Для детонационных покрытий (см. таблицу, поз. 7) наблюдается большой разброс значений микротвердости, при этом максимальные значения достаточно высоки, несмотря на низкое содержание (15 %) ψ -фазы. По-видимому, это объясняется плотной мелкодисперсной структурой и большим содержанием оксидной фазы в покрытии.

Выводы

1. Газотермические покрытия из Al-Cu-Fe сплава в значительной степени наследуют фазовый состав исходного порошка. Для получения покрытий с высоким содержанием квазикристаллической ψ -фазы необходимо использовать порошки с преобладанием в них этой фазы.

2. Метод дозвукового воздушно-газового плазменного напыления, который позволяет формировать покрытия из порошков достаточно крупных фракций (80... 100 мкм), обеспечивает минимальные потери ψ -фазы при напылении, однако при этом в покрытии появляются следы оксидов. При СВГПН используются порошки более мелкой фракции (20... 50 мкм), поэтому потери легкоплавкого алюминия и снижение содержания ψ -фазы в покрытии более значительны. С другой стороны окисления покрытия при этом методе практически не происходит.

3. Использованные в работе условия ГПН и ДН не позволили получить покрытия из сплава Al-Cu-Fe с достаточно высоким качеством. В первом случае наблюдается высокая пористость и низкая когезионная прочность покрытий, во втором — высокое содержание оксидов.

4. Предварительный подогрев основы до 400 °C позволяет повысить содержание ψ -фазы в ВГПН

The effect of methods and conditions of thermal spraying on structure and phase composition of coatings of Al-Cu-Fe powders has been investigated. It is shown that the maximum content of the ψ -phase in coatings is provided by the method of air-gas plasma spraying. With this method the thermal spray coatings inherit the multiphase content of initial powders. Preheating of the substrate prior to spraying allows an increase in the ψ -phase content of the coatings.

покрытии по сравнению с таковым в исходном порошке на 10 %.

1. *Mechanical properties of quasicrystalline and crystalline phases in Al-Cu-Fe alloys* / U. Kocaster, W. Liu, H. Liebertz, M. Michel // *J. of Non-Crystalline Solids*. — 1993. — № 153, 154. — P. 446-452.
2. *Hume-rothery phase with constant c/a value and their related electronic properties in Al-Cu-Fe (-Cr) quasicrystalline systems* / C. Dong, A. Perrot, J. M. Dubois, E. Belin // *Mater. Science Forum*. — 1994. — Vol. 150, 151. — P. 403-416.
3. *Proximity of a metal-insulator transition in icosahedral phases of high structural quality* / T. Klein, C. Berger, D. Mayou, F. Cyrot-Lackmann // *Phys. Rev. Lett.* — 1991. — **66**, № 22. — P. 2907-2910.
4. *Dubois J. M., Kang S. S., Massiani Y. Application of quasicrystalline alloys to surface coating of soft metals* // *J. of Non-Crystalline Solids*. — 1993. — № 153, 154. — P. 443-445.
5. *Friction and wear behavior of thermal sprayed Al-Cu-Fe quasicrystal coatings* / S. Palo, S. Usmani, S. Sampath et al. // *Thermal Spray: A United Forum for Scientific and Technological Advances*, Materials Park. — Ohio, USA. — 1997. — P. 135-139.
6. *Получение порошков системы Al-Cu-Fe для газотермического напыления покрытий с квазикристаллической структурой и исследование их свойств* / Ю. С. Борисов, М. Т. Панько, Л. И. Адеева и др. // *Автомат. сварка*. — 2001. — № 1. — С. 45-50.
7. *Sordelet D. J., Besser M. F., Anderson I. E. Particle size effects on chemistry and structure of Al-Cu-Fe quasicrystalline coatings* // *J. of Thermal Spray Technology*. — 1996. — **5**, № 2. — P. 161-174.
8. *Microstructure and wear behavior of quasicrystalline thermal sprayed coatings* / D. J. Sordelet, P. D. Krotz, R. L. Daniel, M. F. Smith // *Proc. of the 8th national thermal spray conf.*, 11-15 Sept. 1995, Houston, Texas. — P. 627-631.
9. *The phase diagram and structures of the ternary Al-Cu-Fe system in the vicinity of the icosahedral region* / D. Gratiyas, Y. Calvayrac, J. Devaud-Rzepski et al. // *J. of Non-Crystalline Solids*. — 1993. — № 153, 154. — P. 482-488.
10. *Борисов Ю. С., Кривцул И. В., Мужиченко А. Ф. Компьютерные программы для моделирования процесса плазменного напыления CASPSP (Версия 2.0)* // *Автомат. сварка*. — 1998. — № 12. — С. 73.

Поступила в редакцию 25.05.2000