

СПОСОБЫ ПРОИЗВОДСТВА ПОРОШКОВ С КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ДЛЯ ГАЗОТЕРМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ ПОКРЫТИЙ (Обзор)

Ю. С. БОРИСОВ, д-р техн. наук, М. Т. ПАНЬКО, канд. техн. наук, В. Л. РУПЧЕВ, инж.
(Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины)

Выполнен анализ современного состояния способов получения порошков квазикристаллических сплавов. Показано, что для использования в настоящее время газотермического напыления наиболее приемлемым является способ распыления расплава сжатым газом, который обеспечивает получение порошков с высоким содержанием квазикристаллической фазы, отличающихся технологичностью (текучестью).

Ключевые слова: газотермическое напыление, покрытие, порошок, квазикристаллическая икосаэдрическая ψ -фаза, способы изготовления, технологичность порошка

Квазикристаллы являются твердыми телами с упорядоченной атомной структурой, характеризующейся наличием поворотной симметрии с осями 5, 8, 10 или 12-го порядков [1]. Многие ученые считают открытие квазикристаллов важнейшим достижением материаловедения XX века. Начиная с 1984 г. учеными разных специальностей из более чем 30 стран мира (например, США, Франции, Германии, Японии) проведены широкие исследования свойств квазикристаллов и областей их применения.

Квазикристаллические материалы имеют ряд специфических свойств. Например, квазикристаллы системы Al–Cu–Fe интересны как материалы с низкой теплопроводностью (на уровне оксидной керамики), имеющие значения коэффициента термического расширения на уровне металлов и высокую твердость, коррозионную стойкость и износостойчивость [2, 3]. Однако работа с квазикристаллами и практическое внедрение их в промышленность значительно усложняются из-за отсутствия в них макропластичности при комнатной температуре, а поэтому в технике они в основном применяются в качестве покрытий.

Одним из наиболее распространенных способов получения таких покрытий является газотермическое напыление порошков. Производительность способов газотермического напыления и качество получаемых покрытий в значительной мере зависят от физических и технологических свойств порошков, которые используются для напыления. В свою очередь, свойства порошков зависят от способа их изготовления.

Целью настоящей работы является анализ существующих способов изготовления порошков с квазикристаллической составляющей.

Способ испарения и конденсации. Основан на испарении нагретого металла или сплава с дальнейшим быстрым охлаждением его в газовой среде или на подложке. Путем варьирования давлением газа, скоростью испарения металла и температурой основы можно управлять процессом получения порошка или компактного слоя с необходимой структурой.

Порошки, которые содержат квазикристаллическую фазу, изготавливают испарением лент из сплавов систем Al–Cu–Fe и Al–Pd–Mn толщиной 50 мкм лучом лазера [4]. Ленты состава $Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$ и $Al_{70}Pd_{21}Mn_9$ получали спиннингованием расплава в среде аргона. Источником энергии является лазер с длиной волны 248 нм. Лазерный луч фокусировался в пятно размером 0,5...1,0 мм на поверхности мишени, которая вращалась в вакуумной камере, заполненной аргоном. Импульсы продолжительностью 20 нс излучались с частотой 10 Гц, а их энергия во всех экспериментах сохранялась на постоянном уровне (50 мДж/имп.). Полученные порошки собирали на нейлоновом фильтре вакуумной системы.

Исследование структуры порошка системы Al–Cu–Fe показало наличие в ней в основном квазикристаллической ψ -фазы, а также примесей β -фазы. В структуре порошка системы Al–Pd–Mn присутствовала ψ -фаза. Частицы порошка, полученного лазерным испарением, имели форму хлопьев размером 10...20 мкм с ультратонкой зерновой структурой.

Описанный процесс получения порошка является малопродуктивным, а его промышленное использование проблематичным.

Способ испарения и конденсации был применен для получения покрытий системы Al–Cu–Fe с квазикристаллической структурой [5]. Испарение слитка состава $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ осуществляли из медных водоохлаждаемых тиглей в вакуумной камере с помощью электронно-лучевой пушки. Ох-



лаждение происходило при температуре основы 470...1070 К. Установлено, что размер зерен квазикристаллической фазы зависит от температуры основы, при ее снижении (ниже 770 К) он становится меньше 100 нм.

Способ центробежного диспергирования расплава. Он основан на измельчении струи расплава под действием центробежных сил вращающегося диска и дальнейшем затвердевании капель во время полета к стенкам камеры. В работе [6] этот способ применили для получения порошка системы Al-Cu-Fe с квазикристаллической составляющей. Слиток массой в несколько сотен граммов расплавляли в тигле распылительной камеры в среде гелия. При достижении температуры, необходимой для разлива, дно тигля открывали и расплав попадал на диск, вращающийся со скоростью 30000 мин⁻¹. Растекающийся по диску расплав на его краю превращался в капли, которые затвердевали во время полета к стенкам камеры. Полученные порошки содержали не более 30 об. % ψ -фазы, что, по мнению авторов указанной работы, связано с невысокой скоростью охлаждения капель.

Описанный способ получения порошка малопродуктивный. Содержание квазикристаллической ψ -фазы в нем незначительное.

Способ механического легирования. Он состоит в смешивании отдельных элементов или лигатур в виде порошков определенного гранулометрического состава в высокоэнергетических смесительных агрегатах (атриторах, планетарных мельницах и др.) с целью получения композиций однородных смесей или сплавов.

В работе [7] сплавы Al₆₃Cu₂₅Fe₁₂, Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅ и Al₇₀Cu₂₀Fe₁₀ получали из порошков алюминия, меди и железа 99,9%-й чистоты путем механического легирования в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице (Fritsch Pulverisette P-5). Обработка в течение 10...30 ч механической смеси, которая отвечала составу Al₆₃Cu₂₅Fe₁₂, способствовала образованию стойкой кристаллической β -фазы. В то же время в двух других сплавах состава Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅ и Al₇₀Cu₂₀Fe₁₀ вместе с β -фазой была синтезирована икосаэдрическая квазикристаллическая ψ -фаза. Установлено, что отношение атомных концентраций алюминия и меди+железа при использовании этого способа играет важную роль в образовании квазикристаллической фазы.

В работе [8] механическое легирование осуществляли в планетарной шаровой мельнице AGO-2U, скорость вращения которой составляла 685, 1015 и 1235 мин⁻¹. Порошки алюминия, меди и железа 99,9%-й чистоты с размером частиц менее 150 мкм в массовом отношении, которое отвечает составу Al₆₅Cu₂₅Fe₁₂, загружали вместе

с размольными шарами диаметром 3,5...8,0 мм общей массой 200 г в емкость для смешивания. Масса порошка составляла 10 г. Для предотвращения загрязнения порошка при измельчении вводили поверхностно-активные добавки (бензин, керосин). Установлено, что высокоэнергетическое измельчение содействует образованию неустойчивой нанокристаллической фазы, в которой во время нагрева происходит ряд преобразований, включая взаимодействие с остатками чистых элементов и вторичных интерметаллидных продуктов, а неустойчивая кубическая фаза в результате отжига при температуре 773...873 К превращается в икосаэдрический квазикристалл.

Однако существует большая вероятность загрязнения материала примесями вследствие намотки шаров. Для получения большего содержания квазикристаллической фазы необходим дополнительный отжиг.

Способ измельчения слитков. Способ изготовления порошков, которые содержат квазикристаллическую фазу, заключается в выплавке сплава необходимого химического состава и структуры и дальнейшем измельчении слитков до получения частиц необходимого размера.

Для лабораторных исследований слитки небольшой (50...100 г) массы получали плавлением в охлаждаемом медном тигле в высокочастотной печи в аргоне [9, 10]. В работах [9, 11] образцы диаметром несколько миллиметров и высотой несколько сантиметров формировали вытягиванием расплава в кварцевую трубку. Скорость кристаллизации при диаметре трубки 10 мм составляла 250 К/с. Таким образом получали слитки из 47 сплавов систем Al-Cu-Fe, Al-Co-Fe, Al-Co-Ni и др. [9], которые содержат, как правило, несколько фаз. Содержание ψ -фазы в них повышали путем отжига в течение 24 ч при температуре 1085 К, что позволило довести массовую долю квазикристаллической фазы в слитке до 95 % [10]. В работе [12] использовали для измельчения слитки массой 5 кг большого (50 мм) диаметра и описали свойства покрытий, полученных из измельченных порошков. Измельчение осуществляли в механической агатовой ступке. Дюбуа [9] описал технологию получения из расплава слитков Al-Cu-Fe-Cr массой 2 кг с 95 об. % квазикристаллической фазы. Представленные результаты свидетельствуют о возможности применения такого способа для получения порошков в промышленности. Эти слитки измельчали в барабанной мельнице со стальными шарами. Таким способом выпускает порошки французская фирма «Saint-Gobain» под маркой «Cristome» [3].

Способ измельчения слитков для получения порошков применяется в промышленности, однако его существенным недостатком является то, что частицы порошка имеют осколочную форму. Это

определяет его низкую текучесть и снижает технологичность их применения.

Способ самопроизвольного распада струи расплава с охлаждением в воде и измельчением гранул. Он включает следующие этапы: приготовление расплава необходимого химического состава, прохождение его через круглое отверстие, распад струи на отдельные фрагменты в соответствии с законом Рэлея, формирование капель под действием сил поверхностного натяжения и охлаждение капель в воде; высушивание и измельчение гранул порошка до необходимого размера.

Этот способ получения порошка из сплава $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ впервые был применен в ИЭС им. Е. О. Патона [13]. В результате получен порошок с квазикристаллической составляющей (от 22 до 43 мас. %), частицы которого имели неправильную осколочную форму и содержали β -, ψ -, λ - и θ -фазы. Причиной этого были низкая скорость охлаждения капель и химическая неоднородность расплава.

Способ распыления (диспергирования) расплава сжатым газом. В настоящее время этот способ, подробно описанный в работе [14], является основным промышленным способом получения порошков алюминия и алюминиевых сплавов.

В работах Сорделета и других исследователей [12, 15] при получении как покрытий, так и опытных спеченных образцов из сплавов системы Al–Cu–Fe с квазикристаллической фазой отдается предпочтение порошкам, распыленным из расплава струей аргона. Скорость охлаждения расплава при газовом распылении достигает $1 \cdot 10^5$ К/с, что почти на два порядка выше, чем слитка в медной охлаждаемой форме. При высокой скорости охлаждения структура порошка тоньше, а состав его более однородный. В отличие от дробленого порошка, частицы которого отличаются неправильной осколочной формой, частицы порошка, распыленного аргоном, имеют сферическую (или почти сферическую) форму, что обеспечивает хорошую его текучесть при нанесении покрытий. Распыление инертным газом предохраняет поверхность частиц порошка от значительного окисления. Так, в порошке $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, полученном распылением расплава аргоном, содержание кислорода составляло 0,205...0,065 мас. % для фракций соответственно 0...25 и 75...106 мкм [16]. С увеличением размера частиц содержание кислорода уменьшалось в связи с уменьшением их удельной поверхности, а объемная доля ψ -фазы изменялась от 69 до 55 % вследствие того, что скорость охлаждения мелких частиц выше, чем крупных. Гранулометрический состав порошка регулируется давлением газа. Способ изготовления порошков квазикристаллических сплавов Al–

Cu–Fe распылением расплава инертным газом высокого давления изложен в работе [17].

В ИЭС им. Е. О. Патона испытан способ получения порошка $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ распылением расплава сжатым воздухом [13]. В качестве исходного сырья использовали алюминий 99,95%-й чистоты, медь 99,9%-й чистоты и железо 99,7%-й чистоты. Расплав получили индукционным плавлением шихты в графитовом тигле на воздухе с гомогенизирующей выдержкой в течение 15 мин при температуре (1100 ± 30) °С. Для распыления расплава использовали форсунку с кольцевым газовым соплом, подачу расплава осуществляли по центру газового потока.

В распыленном воздухом порошке $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ содержание кислорода менялось от 1,50 до 0,63 мас. % для фракций 0...50 и 100...160 мкм. С увеличением размера частиц содержание кислорода понижалось в связи с уменьшением их удельной поверхности. Содержание квазикристаллической ψ -фазы в порошке составляло от 54 до 50 об. % для фракций соответственно 0...50 и 80...100 мкм, поскольку скорость охлаждения мелких частиц выше, чем крупных. Частицы порошка, полученного распылением расплава воздухом, имели неправильную форму.

Порошки, полученные распылением расплава аргоном, по своим физическим и технологическим характеристикам отвечали всем требованиям, предъявляемым к порошкам для газотермического напыления покрытий.

При использовании порошков, распыленных воздухом, снижается производительность процесса напыления вследствие их плохой текучести и ухудшается качество покрытий из-за наличия на поверхности частиц порошка оксидных пленок.

Способ распыления расплава водой высокого давления [14]. Этот способ в промышленности применяют для получения порошков разных металлов и сплавов наряду с газовым распылением расплава. Так, хорошо известный способ диспергирования расплава струями воды высокого давления позволяет повысить скорость охлаждения расплава на порядок по сравнению со способом распыления газом. Этот способ широко используют для получения порошков черных и цветных металлов (например, меди и сплавов на ее основе), однако он не нашел широкого промышленного применения для производства порошков алюминия и алюминиевых сплавов из-за возможного возникновения взрыва при выделении водорода в результате взаимодействия порошков с водой.

При испытании указанного способа получения порошков в ИЭС им. Е. О. Патона из сплава $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ [13] при распылении расплава водой высокого давления измельчение свободно истекающей струи расплава, приготовленного по той



же технологии, что и при распылении воздухом, осуществляли отдельными струями воды, расположенными по кольцу вокруг струи расплава под давлением 9 МПа. Полученный порошок высушивали при температуре 200 °С в течение 4 ч. В нем, очевидно, благодаря более высокой скорости кристаллизации получено значительное (69...74 об. %) содержание ψ -фазы по сравнению с порошком, распыленным сжатым воздухом (50...54 об. %).

Содержание кислорода в порошке составляло от 1,95 до 1,60 мас. % для фракций соответственно 0...50 и 100...125 мкм. Как и в случае газового распыления, содержание кислорода уменьшалось с увеличением размера частиц порошка в связи с уменьшением их удельной поверхности. Содержание квазикристаллической фазы в порошке также связано с размером частиц: массовая доля ψ -фазы в порошке мелких фракций больше, чем в порошке крупных фракций в связи с более высокой скоростью охлаждения первого. Частицы порошка имели неправильную форму.

Этот способ изготовления нуждается в доработке в связи с высокими взрывоопасностью процесса и содержанием кислорода в порошке, а также его низкой текучестью.

Таким образом, для газотермического напыления покрытий системы Al-Cu-Fe с квазикристаллической структурой наиболее пригодны порошки, полученные распылением расплава инертным газом.

Сферическая форма частиц порошка, полученного распылением расплава аргоном, способствует его хорошей текучести, что обеспечивает стабильность подачи материала в условиях газотермического напыления. Низкое содержание кислорода на поверхности частиц порошка способствует получению качественных газотермических покрытий.

1. Dubois J.-M. Introduction to quasicrystals. — Berlin: Springer Verlag, 1998. — 392 p.
2. Dubois J.-M. New prospects from potential applications of quasicrystalline materials // Mater. Sci. and Eng. — 2000. — № 294–296. — P. 4–9.

3. Application of quasicrystalline materials as thermal barriers in aeronautics and future perspectives of use for these materials / A. Sanchez, F. J. Garcia de Blas, J. M. Algaba et al. // Quasicrystals: MRS symp. proc. — Vol. 553. — MRS, Warrendale, PA, 1999. — P. 447–458.
4. Laser ablation synthesis of Al-based icosahedral powders / R. Nicula, A. Jianu, C. Grigoriu et al. // Mater. Sci. and Eng. — 2000. — № 294–296. — P. 86–89.
5. Устинов А. И., Мовчан Б. А., Полищук С. С. Структура и механические свойства Al-Cu-Fe покрытий с наноразмерной квазикристаллической структурой // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии: Сб. науч. тр. — 2004. — 2, № 1. — С. 203–213.
6. Michot G. Production of icosahedral Al-Cu-Fe powders by centrifugal atomization method // Proc. of the 5th Intern. conf. on quasicrystals. — Singapore: World Scientific, 1996. — P. 794–797.
7. Barua P., Murty B. S., Srinivas V. Mechanical alloying of Al-Cu-Fe elemental powders // Mater. Sci. and Eng. — 2001. — A304–306. — P. 863–866.
8. Crystallochemical aspects of solid state reactions in mechanically alloyed Al-Cu-Fe quasicrystalline powders / A. I. Salimon, A. M. Korsunsky, E. V. Shelekhov et al. // Acta Mater. — 2001. — № 49. — P. 1821–1833.
9. Pat. 5652877 U. S. Aluminum alloys, substrates coated with these alloys and their applications / J.-M. Dubois, A. Piranelli. — Publ. 1997.
10. Giacometti E., Guyot P., Baluc N., Bonneville J. Plastic behavior of icosahedral Al-Cu-Fe quasicrystals: experiment and modeling // Mater. Sci. and Eng. — 2001. — A319–321. — P. 429–433.
11. Kang S. S., Dubois J. M. Compression testing of quasicrystalline materials // Phil. Mag. A. — 1992. — 66, № 1. — P. 151–163.
12. Sordelet D. J., Kramer M. J., Unal O. Effect of starting powders on the control of microstructural development of Al-Cu-Fe quasicrystalline plasma-sprayed coatings // J. Thermal Spray Techn. — 1995. — 4, № 3. — P. 235–244.
13. Получение порошков системы Al-Cu-Fe для газотермического напыления покрытий с квазикристаллической структурой / Ю. С. Борисов, М. Т. Панько, Л. И. Адеева и др. // Автомат. сварка. — 2001. — № 1. — С. 45–50.
14. Порошки цветных металлов / С. С. Набойченко, О. С. Ничипоренко, И. Б. Мурашова и др.: Справ. — М.: Металлургия, 1997. — 542 с.
15. Sordelet D. J., Kim J. S., Besser M. F. Dry sliding of polygrained quasicrystalline and crystalline Al-Cu-Fe alloys // Quasicrystals: MRS symp. proc. — Vol. 553. — MRS, Warrendale, PA, 1999. — P. 459–471.
16. Sordelet D. J., Besser M. F., Anderson I. E. Particle size effects on chemistry and structure of Al-Cu-Fe quasicrystalline coatings // J. Thermal Spray Techn. — 1996. — 5, № 2. — P. 161–174.
17. Pat. 5433978 U. S., B 22 F 009/08. Method of making quasicrystal alloy powder, protective coatings and articles / Shield E., Jeffrey, Goldman. — Publ. 18.07.95.

It is shown that powders produced by inert-gas atomisation of metal melt are the better choice for thermal spraying of coatings. Spherical shape of the powder particles and low oxygen content on their surface provide high productivity of the spraying process and improved quality of thermal spray coatings.

Поступила в редакцию 25.09.2006