

Покриття з композиційного квазікристалічного сплаву на основі алюмінію

Д. В. Гущик

О. І. Юркова, доктор технічних наук, професор

О. В. Бякова*, доктор технічних наук

С. О. Наконечний

Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського, Київ

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ

Досліджено структуру, фазовий склад та механічні властивості покриттів з композиційного квазікристалічного сплаву Al – Fe – Cr, отриманих методом холодного газодинамічного напилення (ХГН) на сталеву підкладку. Показано ефективність методу ХГН щодо повного збереження частинок метастабільної квазікристалічної і-фази в алюмінієвій матриці, що забезпечує комбінацію високої міцності і достатньої пластичності, необхідної для використання покриттів в інженерній практиці.

Сучасний розвиток техніки висуває нові вимоги до полегшення деталей машин та механізмів для екстремальних умов експлуатації. У вирішенні цієї проблеми особливе місце належить захисним покриттям на основі алюмінію, які за своїми властивостями дозволяють забезпечити ефективний захист поверхні основного матеріалу від негативного впливу зовнішніх факторів, зокрема корозії та ерозії. З цієї точки зору нові можливості відкривають легкі композиційні матеріали на основі алюмінію і, зокрема, сплави на основі системи Al – Fe – Cr, зміцнені нанодисперсними частинками квазікристалічних фаз [1, 2], які вважаються одними з найбільш перспективних в групі високоміцних алюмінієвих сплавів, важливих для багатьох галузей промисловості і, насамперед, для авіації та автотранспорту [2 – 4]. Маючи композиційну структуру у вигляді металевої матриці з нанорозмірними частками ікоседричної квазікристалічної і фази, ці сплави виявляють необхідну для інженерної практики комбінацію високої міцності та достатньої пластичності. Важливим є те, що внаслідок уповільненості дифузійних процесів в квазікристалах високий рівень міцності композиційних алюмінієвих сплавів може зберігатися за умов підвищених температур [2, 3, 5].

Серед низки розроблених способів отримання квазікристалічних сплавів найбільш продуктивним є спосіб швидкої кристалізації порошків, які отримують розпиленням алюмінієвого розплаву нейтральним газом (переважно аргоном) [6] або водою високого тиску [7]. З огляду на

подрібнений стан напівпродуктів та метастабільний характер ікоседричної квазікристалічної і-фази в системі Al – Fe – Cr важливим напрямком є розвиток методів консолідації порошкових сумішей в суцільний матеріал, яку переважно здійснюють шляхом пластичної деформації екструзією при температурах 400 – 450 °C [5].

Використання зазначених сплавів у вигляді покриттів може забезпечити більшу технологічність та економічну рентабельність процесів, що створить сприятливі умови для їх застосування в інженерній практиці. Проте, добре опановані методи газотермічного напилення (плазмове та детонаційне напилення), які широко застосовують на практиці, не дозволяють зберегти в структурі Al – Fe – Cr сплаву частки метастабільної квазікристалічної і-фази внаслідок надвисоких температур у газовому струмені, які у загальному випадку можуть досягати 2000 – 5000 °C в детонаційних методах і навіть 3000 – 20000 °C під час плазмового напилення [8]. Широкі можливості щодо формування композиційних покриттів з частинками метастабільних квазікристалічних фаз відкриває новий метод холодного газодинамічного напилення (ХГН), який завдяки застосуванню надзвукових швидкостей газо-порошкової суміші надає можливість формувати міцний шар покриття в умовах низьких температур і зокрема температур, значно менших за температуру плавлення алюмінієвих сплавів [9]. Зважаючи на обмежений характер відомостей у зазначеному питанні метою роботи стало дослідження можливостей методу ХГН щодо отримання композиційних покриттів із квазікристалічного сплаву Al – Fe – Cr.

У дослідженнях використовували порошок квазікристалічного сплаву номінального складу $Al_{94}Fe_3Cr_3$ з розміром частинок ≤ 40 мкм, який виготовляли за методом WA-N [10] шляхом розпилення розплаву з температурою 1300 °C струменями води високого тиску (10 МПа) та рН = 3,5. Вміст кисню у WA порошку не перевищував 0,3 мас. %. Об'ємний вміст квазікристалічної фази складав близько 30 % [6]. Середній розмір дисперсних квазікристалічних частинок складав $< 100 - 200$ нм, досягаючи в деяких випадках 1,0 – 1,5 мкм внаслідок різних умов охолодження водяними струменями під час розпилення розплаву.

Процес ХГН проводили на холодну (20 °C) сталеву підкладку в атмосфері повітря при швидкості потоку газо-порошкової суміші ~ 700 м/с та температурі 200 °C із застосуванням ручного пістолету установки ДІМЕТ-403. Вибір повітря в якості газу-носія ґрунтувався на забезпеченні частинок порошку від окислення присутністю на них тонкого шару оксиду Al_2O_3 , який завжди утворюється на поверхні алюмінієвих сплавів. ХГН покриттів здійснювали в умовах інтенсивної пластичної деформації стискуванням в комбінації з локалізованою адіабатичною деформацією зсувом [10, 11].

Фазовий склад зразків встановлювали методом рентгенівського аналізу в монохроматичному $Cu K_\alpha$ випромінюванні. Присутність квазікристалічної і-фази з ікоседричною симетрією встановлювали за присутністю трьох найбільш інтенсивних дифракційних максимумів з індексами Кана (N, M) – (18, 29), (20, 32) і (52, 84) [12]. Структурні дослідження проводили за допомогою електронної мікроскопії, яку

здійснювали в режимах сканування на мікроскопі РЕММА-101А. Комплекс механічних властивостей (мікротвердість HV, характеристику пластичності δ_H , границю плинності $\sigma_{0,2}$) визначали в умовах індентування при статичному вдавлюванні на приладі ПМТ-3, оснащеному стандартною пірамідою Віккерса та комплектом 9-ти тригранних інденторів з кутами біля вершин від 45 до 85° відповідно до методик [13, 14]. Модуль Юнга E та характеристику пластичності δ_A , яка за своєю фізичною сутністю є аналогом характеристики пластичності δ_H [13], визначали в умовах безперервного вдавлювання, яке здійснювали на приладі «Мікрон-гамма». Випробування проводили при навантаженні $F=2,0$ Н відповідно до стандарту ISO 14577-1:2015 (E), в основу якого покладений метод Олівера і Фарра [15].

Візуальне обстеження не виявило розтріскування та розшарування ХГН покриттів зі сплаву $Al_{94}Fe_3Cr_3$, пористість яких не перевищувала 3%. Пори спостерігались тільки на границях між порошковими частинками у місцях, де розташовувались мікророзмірні квазікристалічні частинки. Це у свою чергу вказує на необхідність вдосконалення процесу водяної атомізації стосовно отримання порошку, який би містив у структурі тільки дисперсні квазікристалічні частинки з нано- та субмікророзмірами.

В спектрах рентгенівської дифракції (рис. 1), отриманих від порошку та напилених покриттів, крім ліній α -Al реєструються дифракційні максимуми, які належать квазікристалічній і-фазі. Важливим є те, що інтегральні інтенсивності дифракційних піків від квазікристалічної і-фази в ХГН покриттях зі сплаву $Al_{94}Fe_3Cr_3$ є тотожними для цієї фази у вихідному порошку, засвідчуючи збереження її вмісту в структурі покриття.

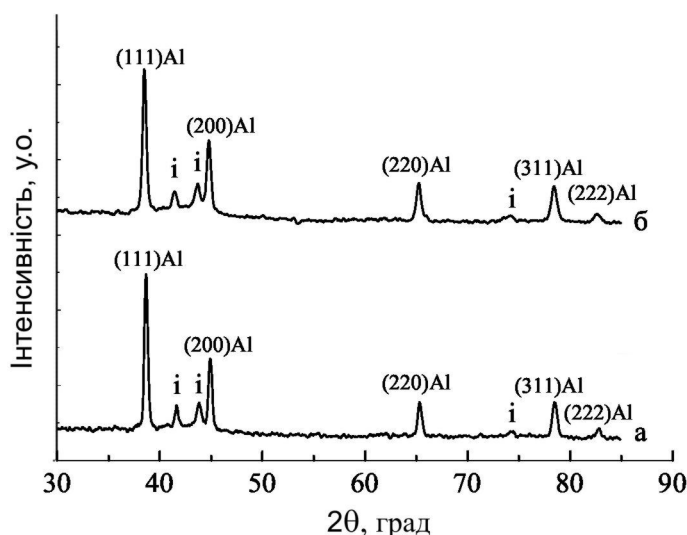


Рис. 1. Спектри рентгенівської дифракції вихідного порошку сплаву $Al_{94}Fe_3Cr_3$ (а) та покриття, отриманого методом ХГН. і – і-фаза.

У порівнянні з вихідним порошком характерною особливістю спектрів рентгенівської дифракції від покриттів є розширення ліній відбиття від матричного твердого розчину α -Al, засвідчуючи розвиток процесів

Нові технологічні процеси і матеріали

пластичної деформації. За проведеними розрахунками щільність дислокацій в покриттях, отриманих в умовах ХГН, складає за порядком величини $\rho \cong 10^{15} \text{ м}^{-2}$, що є характерною ознакою множинного ковзання дислокацій після значної деформації металевого матеріалу. Короткотривале (15 с) перебування напилюваного квазікристалічного порошку в середовищі нагрітого газу запобігає суттєвому перегріву. Важливим є ще й те, що під ударно-хвильовим впливом потоку маси матеріал підкладки не нагрівається до температур повітряного потоку. Структура покриття порівняно зі структурою вихідного порошку показана на рис. 2.

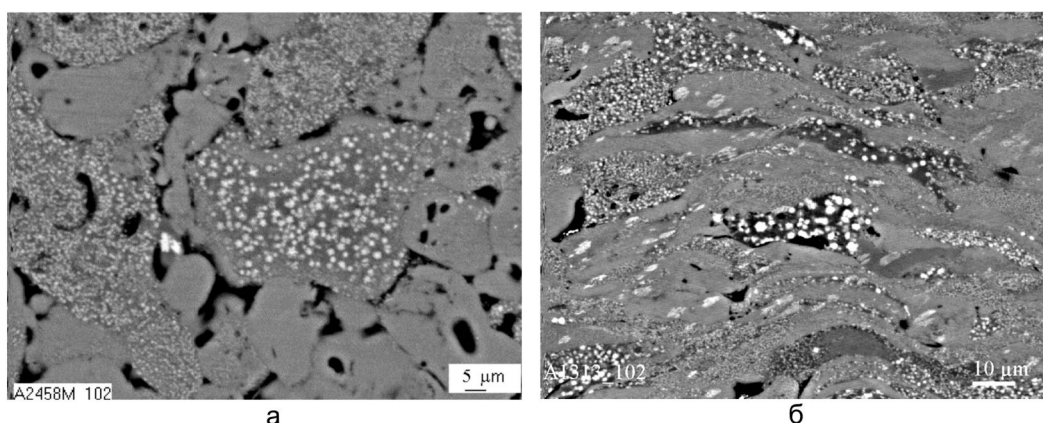


Рис. 2. Структура вихідного квазікристалічного порошку зі сплаву $\text{Al}_{94}\text{Fe}_3\text{Cr}_3$ (а) та покриття (б) з нього.

В межах кожної порошкової частинки сплаву спостерігається велика кількість нано- та субмікророзмірних частинок, які на СЕМ зображеннях мають світлий колір (рис. 2) і за даними фазового рентгенівського аналізу (рис. 1) належать квазікристалічній і-фазі.

В таблиці наведено результати мікромеханічних випробувань ХГН покриттів. Модуль Юнга E , мікротвердість HV та умовна границя плинності $\sigma_{0,2}$ $\text{Al}_{94}\text{Fe}_3\text{Cr}_3$ покриття, отриманого за технологією ХГН, виявились на 23 – 29 % вищими за відповідні характеристики екструдованого матеріалу [5]. Отриманий результат пояснюється як більшим вмістом квазікристалічної фази, так і додатковим зміцненням матеріалу при низькій температурі та надвисокій швидкості деформації, яка для процесу ХГН [10, 11] на 4 – 6 порядків перевищує цей показник для екструзії. Незважаючи на суттєве деформаційне зміцнення, характеристика пластичності δ_H консолідованого

Механічні характеристики сплаву $\text{Al}_{94}\text{Fe}_3\text{Cr}_3$ до та після консолідації ХГН

| Параметр | | E , ГПа | HV , ГПа | δ_H/δ_A | $\sigma_{0,2}$, МПа |
|----------|-------------------|----------------|-----------------|---------------------|----------------------|
| Матеріал | Порошковий | – | $1,00 \pm 0,03$ | 0,92/- | – |
| | Отриманий ХГН | $90,0 \pm 2,5$ | $1,95 \pm 0,02$ | 0,85/0,84 | 450 |
| | Екструдований [5] | $70,0 \pm 2,3$ | $1,58 \pm 0,04$ | 0,83/0,85 | 370 |

методом ХГН порошкового сплаву зазнає незначних змін, залишаючись наближеною до критичного значення ($\delta_H = 0,90$), яке свідчить про пластичну поведінку матеріалу в умовах розтягнення та згину [13].

Показано, що на відміну від процесу консолідації порошкового сплаву шляхом теплої екструзії, яку здійснюють при підвищених температурах (380 °С), деформація в умовах ХГН, яка відбувається при низькій температурі (200 °С) сприяє повному збереженню вмісту метастабільної квазікристалічної і-фази в алюмінієвій матриці та підвищенню механічних характеристик ХГН покриттів. Таким чином, слід вважати, що процес ХГН забезпечує отримання покриттів з необхідною для їх практичного використання комбінацією високого рівня міцності та пластичності.

Література

1. Barthes-Labrousse M-G., Dubois J-M. Quasicrystals and complex metallic alloys: Trends for potential applications // *Philos. Mag.* – 2008. – V. 88. – P. 2217 – 2225.
2. Inoue A., Kimura H. High-strength aluminum alloys containing nanoquasicrystalline particles // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2000. – V. 286. – P. 1 – 10.
3. Dubois J-M. Properties- and applications of quasicrystals and complex metallic alloys // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – V. 41. – 6760 – 6777.
4. Khun N.W., Li R.T., Khor K.A. Mechanical and Tribological Properties of Spark Plasma-Sintered Titanium Composites Filled with Different Al-Cr-Fe Quasicrystal Contents // *Tribology Trans.* – 2015. – V. 58. – P. 859 – 866.
5. Бякова А.В., Юркова А.И., Власов А.А. Термостабильность структуры и механических свойств наноквазикристаллического $Al_{94}Fe_3Cr_3$ сплава, консолидированного экструзией // *Металлофизика и новейшие технологии.* – 2015. – Том 37, № 7. – С. 1001 – 1018.
6. Milman Yu.V., Sirko A.I., Iefimov M.O., et al. High Strength Aluminum Alloys Reinforced by Nanosize Quasicrystalline Particles for Elevated Temperature Application // *High Temp. Mater. Processes (London).* – 2006. – V. 25. – P. 19 – 30.
7. Milman Yu.V. Mechanical Behavior of Nanostructured Aluminum Alloys Containing Quasicrystalline Phase // *Mater. Sci. Forum.* – 2005. – V. 482. – P. 77 – 82.
8. Davis J.R. *Handbook of Thermal Spray Technology.* – OH: Materials Park, 2004. – 338 p.
9. Alhimov A.P., Kosarev V.F., and Plohov A.V. Scientific basis for technology of cold spray process and properties of sprayed materials. – Novosibirsk.: NGTU, 2006. – 280 p.
10. Li W.-Y., Liao H.-L., Li C.-J., Li G., Coddet C., Wang X.-F. On high velocity impact of micro-size metallic particles in cold spraying // *Appl. Surf. Sci.* – 2006. – V. 253. – P. 2852 – 2862.
11. Li Wen-Ya, Zhang Chao, Guo Xueping, Li Chang-Jiu. Study on impact fusion at particle interfaces and its effect on coating microstructure in cold spraying // *Appl. Surf. Sci.* – 2007. – V. 254, No 2. – P. 517 – 526.
12. Cahn J.W., Shechtman D., Gratias D. Indexing of icosahedral quasiperiodic crystals // *Mat. Res. Soc.* – 1986. – Vol. 1. – P. 13 – 26.
13. Milman Yu.V., Galanov B.A., Chugunova S.I. Plasticity characteristic obtained through hardness measurement // *Acta Met. Mater.* – 1993. – V.41, No 9. – P. 2523 – 2531.

14. Galanov B.A., Milman Yu.V., Chugunova S.I., Goncharova I.V. Investigation of mechanical properties of high-hardness materials by indentation // Superhard materials. – 1999. – No 3. – P. 23 – 25.
15. ISO 14577-1:2015(E). Instrumented indentation test for hardness and materials parameters. – 2015. – 46 p.

References

1. Barthes-Labrousse M-G., Dubois J-M. Quasicrystals and complex metallic alloys: Trends for potential applications // Philos. Mag. – 2008. – V. 88. – P. 2217 – 2225.
2. Inoue A., Kimura H. High-strength aluminum alloys containing nanoquasicrystalline particles // Mater. Sci. Eng. A. – 2000. – V. 286. – P. 1 – 10.
3. Dubois J-M. Properties- and applications of quasicrystals and complex metallic alloys // Chem. Soc. Rev. – 2012. – V. 41. – 6760 – 6777.
4. Khun N.W., Li R.T., Khor K.A. Mechanical and Tribological Properties of Spark Plasma-Sintered Titanium Composites Filled with Different Al – Cr – Fe Quasicrystal Contents // Tribology Trans. – 2015. – V. 58. – P. 859 – 866.
5. Byakova A.B., Yurkova A.I., Vlasov A.A. Thermostability of structure and mechanical properties of nanoquasicrystalline $Al_{94}Fe_3Cr_3$ alloy consolidated by extrusion // Metallofiz. Noveishie Tekhnol. – 2015. – V. 37, No 7. – P. 1001 – 1018.
6. Milman Yu.V., Sirko A.I., Iefimov M.O., et al. High Strength Aluminum Alloys Reinforced by Nanosize Quasicrystalline Particles for Elevated Temperature Application // High Temp. Mater. Processes (London). – 2006. – V. 25. – P. 19 – 30.
7. Milman Yu.V. Mechanical Behavior of Nanostructured Aluminum Alloys Containing Quasicrystalline Phase // Mater. Sci. Forum. – 2005. – V. 482. – P. 77 – 82.
8. Davis J.R. Handbook of Thermal Spray Technology. – OH: Materials Park, 2004. – 338 p.
9. Alhimov A.P., Kosarev V.F., and Plohov A.V. Scientific basis for technology of cold spray process and properties of sprayed materials. – Novosibirsk.: NGTU, 2006. – 280 p.
10. Li W.-Y., Liao H.-L., Li C.-J., Li G., Coddet C., Wang X.-F. On high velocity impact of micro-size metallic particles in cold spraying // Appl. Surf. Sci. – 2006. – V. 253. – P. 2852 – 2862.
11. Li Wen-Ya, Zhang Chao, Guo Xueping, Li Chang-Jiu. Study on impact fusion at particle interfaces and its effect on coating microstructure in cold spraying // Appl. Surf. Sci. – 2007. – V. 254, No 2. – P. 517 – 526.
12. Cahn J.W., Shechtman D., Gratias D. Indexing of icosahedral quasiperiodic crystals // Mat. Res. Soc. – 1986. – Vol. 1. – P. 13 – 26.
13. Milman Yu.V., Galanov B.A., Chugunova S.I. Plasticity characteristic obtained through hardness measurement // Acta Met. Mater. – 1993. – V. 41, No 9. – P. 2523 – 2531.
14. Galanov B.A., Milman Yu.V., Chugunova S.I., Goncharova I.V. Investigation of mechanical properties of high-hardness materials by indentation // Superhard materials. – 1999. – No 3. – P. 23 – 25.
15. ISO 14577-1:2015(E). Instrumented indentation test for hardness and materials parameters. – 2015. – 46 p.

Одержано 17.01.18

Д. В. Гущик, А. И. Юркова, А. В. Бякова, С. О. Наконечный

**Покрyтия из композиционного квазикристаллического сплава
на основе алюминия**

Резюме

Исследованы структура, фазовый состав и механические свойства покрытий из композиционного квазикристаллического сплава системы Al – Fe – Cr, полученных методом холодного газодинамического напыления (ХГН) на стальную подложку. Показано эффективность метода ХГН с точки зрения полного сохранения частиц метастабильной квазикристаллической i-фазы в алюминиевой матрице, что обеспечивает комбинацию высокой прочности и достаточной пластичности, необходимой для использования покрытий в инженерной практике.

D. V. Hushchyk, A. I. Yurkova, A. V. Byakova, S. O. Nakonechnyy

Coatings of composite quasicrystalline aluminum-based alloy

Summary

The structure, phase composition, and mechanical properties of composite quasicrystalline Al – Fe – Cr based coatings obtained by cold-spraying (CS) process on a steel substrate were studied. The effectiveness of the CS process from the point of view of the complete conservation of metastable quasicrystalline i-phase particles in an aluminium matrix is demonstrated, which provides a combination of high strength and sufficient plasticity necessary for the use of coatings in engineering practice.

Шановні колеги!

**Триває передплата на науково-технічний журнал
«Металознавство та обробка металів» на 2018 р.**

Для регулярного одержання журналу потрібно перерахувати
вартість заказаних номерів на розрахунковий рахунок

Фізико-технологічного інституту металів та сплавів НАН України.
Вартість одного номера журналу – 40 грн., передплата на рік – 160 грн.

Ціна архівних номерів 1995 – 2017 рр. – 10 грн.

**Розрахунковий рахунок для передплатників,
спонсорів і рекламодавців:**

банк ДКСУ в м. Києві, р/р 31257293112215, код банку 820172

Отримувач – ФТІМС НАН України, код ЄДРПОУ 05417153,

з посиланням на журнал "ММ".

Копію документа передплати та відомості про передплатника

**просимо надсилати до редакції,
вказавши номер і дату платіжного документа.**