



# ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТОДОМ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ПОРОШКОВ СИСТЕМЫ Al–Cu–Fe ДЛЯ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

А. Н. БУРЛАЧЕНКО, инж., Ю. С. БОРИСОВ, д-р техн. наук (Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины)

Изучено влияние количества и способа введения поверхностно-активных веществ на фазообразование в процессе механохимического синтеза композиционного порошка системы  $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$ . Установлено, что их применение позволяет избежать налипания компонентов шихты на стенку барабана и интенсифицирует процесс синтеза новых фаз.

*Ключевые слова:* газотермические покрытия, порошки, механохимический синтез, поверхностно-активные вещества, налипание, фазовый состав, квазикристаллическая фаза

Одним из актуальных направлений в газотермическом напылении (ГТН) является разработка технологии нанесения покрытий с особыми типами структур (нанокристаллической, наноконпозиционной, квазикристаллической) [1–4]. Одним из этапов развития таких технологий является применение порошков нового типа, обеспечивающих в условиях ГТН формирование покрытий с заданным типом структур. Среди методов получения таких порошков широкое применение находят методы механического легирования и механохимического синтеза (МХС), в основе которых лежат явления повторяющихся процессов холодной сварки и измельчения частиц компонентов получаемого материала в процессе обработки их в высокоэнергетических шаровых мельницах — атритор, планетарная мельница. Примерами применения механического легирования является получение порошков, например, системы FeCr–TiCN для формирования наноконпозиционных покрытий [5], а МХС — получение порошков, например, системы Al–Cu–Fe с целью формирования покрытий с квазикристаллической структурой [5–7]. Однако в случае обработки в процессе МХС смеси порошков системы Al–Cu–Fe, содержащих пластичные металлы (алюминий, медь, железо), наблюдается явление налипания частиц шихты на стенку барабана и размольные тела планетарной мельницы. В результате часть порошка исключается из процесса МХС, снижая как производительность процесса, так и его эффективность. Для устранения явления налипания и интенсификации процесса фазообразования используют добавки в смесь

порошков поверхностно-активных веществ (ПАВ). При этом количество ПАВ и способ их введения в шихту должны не только предотвращать налипание шихты на стенку барабана и размольные тела, но и обеспечивать равновесие многократного процесса сваривания и дробления образующегося композиционного конгломерата, в результате чего и происходит образование новых фаз.

В настоящей работе приведены результаты исследования влияния ПАВ на фазовый состав и структуру частиц в процессе МХС порошковой смеси системы Al–Cu–Fe, близкой по химическому составу к области существования квазикристаллической  $\psi$ -фазы.

**Методика проведения эксперимента.** Для исследования влияния ПАВ на фазообразование при МХС порошков системы Al–Cu–Fe, по составу соответствующих сплаву  $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$  (при введении дополнительного железа в результате намола приближается к  $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$  с квазикристаллической структурой) использовали исходные порошки алюминия ПА-4 (40...60 мкм), меди ПМС-1 (20...40 мкм) и железа ПЖР (100...160 мкм). Процесс МХС осуществляли в планетарной мельнице «Активатор 2-SL» при скорости вращения барабана  $v_{бар} = 1500$  об/мин, соотношении массы шаров к массе шихты 10:1 в течение 5 ч. В качестве ПАВ использовали олеиновую кислоту и этиловый спирт (табл. 1) в количестве от 1 до 5 мас. % с различными способами ввода ПАВ (табл. 2).

Процесс МХС периодически останавливали (через каждый час обработки), извлекали обрабатываемую шихту, а в случае ее налипания на стен-

Таблица 1. Характеристики ПАВ

ПАВ	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$	$\sigma, мН/м$	$\gamma, г/см^3$
Олеиновая кислота $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$	13,4	228	32,8	0,895
Этиловый спирт $C_2H_5OH$	-114,65	78,3	22,8	0,789



Таблица 2. Режимы ввода ПАВ в процессе МХС (продолжительность 5 ч)

№ п.п	ПАВ	Способ введения ПАВ	Количество ПАВ, мас. %	Фазовый состав продуктов
1	—	—	—	АФ, β, θ, ω, ψ
2	Олеиновая кислота	Один раз	1	»
3		»	5	23 % АФ + 77 % (44 % ψ-фазы + 56 % β-фазы)
4		Периодически по 1 мас. % через каждый час обработки	5	27 % АФ + 73 % (68 % ψ-фазы + 32 % β-фазы)
5	Этиловый спирт	Один раз	1	АФ, β, θ, ψ, ω
6		»	5	18 % АФ + 82 % (41 % ψ-фазы + 59 % β-фазы)
7		Периодически по 1 мас. % через каждый час обработки	5	22 % АФ + 78 % (60 % ψ-фазы + 40 % β-фазы)

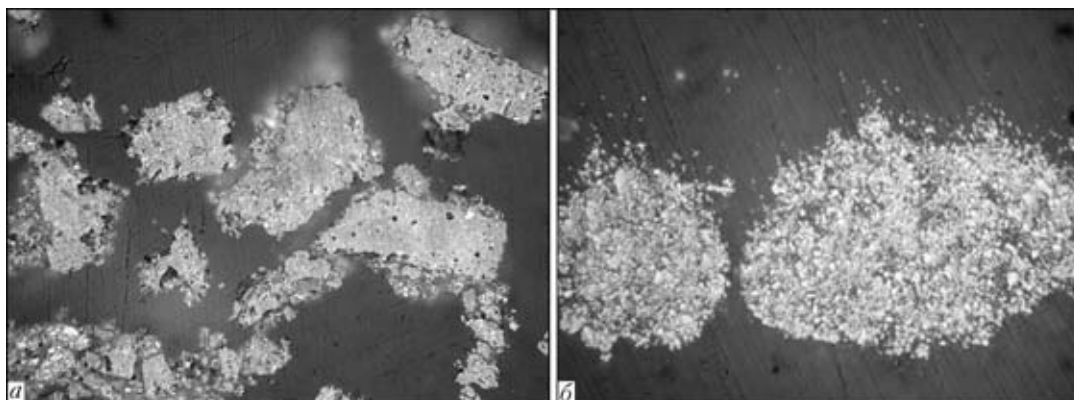


Рис. 1. Микроструктуры ( $\times 1000$ ) частиц порошков системы Al–Cu–Fe, полученных в процессе МХС: а — без ПАВ; б — с ПАВ (олеиновая кислота; периодический ввод по 1 мас. % через каждый час обработки)

ку барабана отбивали, дробили в керамической ступке, засыпали в барабан и процесс МХС продолжали. Измерения температуры внутри барабана проводили с помощью мультиметра UT-70B. Для исследования синтезированных порошков использовали металлографию (оптический микроскоп «Neophot-32» с приставкой для цифрового фотографирования) и рентгеноструктурный фазовый анализ (дифрактометр «ДРОН-УМ1» с монохроматическим  $\text{CuK}\alpha$ -излучением).

**Результаты эксперимента.** Измерение температуры внутри барабана непосредственно после МХС показало, что при всех режимах ввода ПАВ она практически не изменялась и составляла 70...75 °С.

В процессе обработки исходных порошков без использования ПАВ наблюдается постоянное налипание на стенку барабана слоя толщиной до 5...10 мм. При этом в конечном продукте формируется многофазная система (табл. 2, № 1; рис. 1, а; рис. 2, а).

Через 1 ч работы при добавлении ПАВ однократно в количестве 1 мас. % налипание не наблюдается, частицы имеют округлую форму со средним размером около 1 мкм. Дальнейшее продолжение процесса приводит к налипанию и, как следствие, получению конечного продукта такого же, как и без использования ПАВ (табл. 2, № 2, 5; рис. 2, б).

Периодическое введение ПАВ через каждый час МХС по 1 мас. % в суммарном количестве 5 мас. % (табл. 2, № 4, 7) приводит к отсутствию налипания на протяжении всего процесса синтеза, порошки имеют близкую к округлой форму с мелкодисперсной структурой (рис. 1, б) и фазовым составом, состоящим из аморфной (АФ), квазикристаллической ψ- и кристаллической β-фаз (табл. 2, № 4, 7; рис. 2, з, е).

Добавка однократно 5 мас. % ПАВ (табл. 2, № 3, 6) приводит к отсутствию налипания в первые 3 ч механообработки, при этом порошок имеет рыхлый вид и в некоторых местах при выгрузке шихты из барабана происходят небольшие локальные разогревы продуктов МХС до 200...250 °С. Продолжение МХС приводит к налипанию незначительного слоя около 2...3 мм на стенку барабана через 1 ч, а через 2 ч к налипанию на стенку барабана слоя толщиной до 5...10 мм. Конечный продукт синтеза, как и при периодическом вводе ПАВ, состоит из АФ, квазикристаллической ψ- и кристаллической β-фаз (табл. 2, № 3, 6; рис. 2, в, д).

Таким образом, установлено, что применение ПАВ при получении методом МХС порошков системы Al–Cu–Fe для ГТН способствует интенсификации процесса синтеза новых фаз и формированию сферических частиц размером 20...40 мкм. Оптимальным режимом введения ПАВ, предотвращающим налипание обрабатываемого ма-

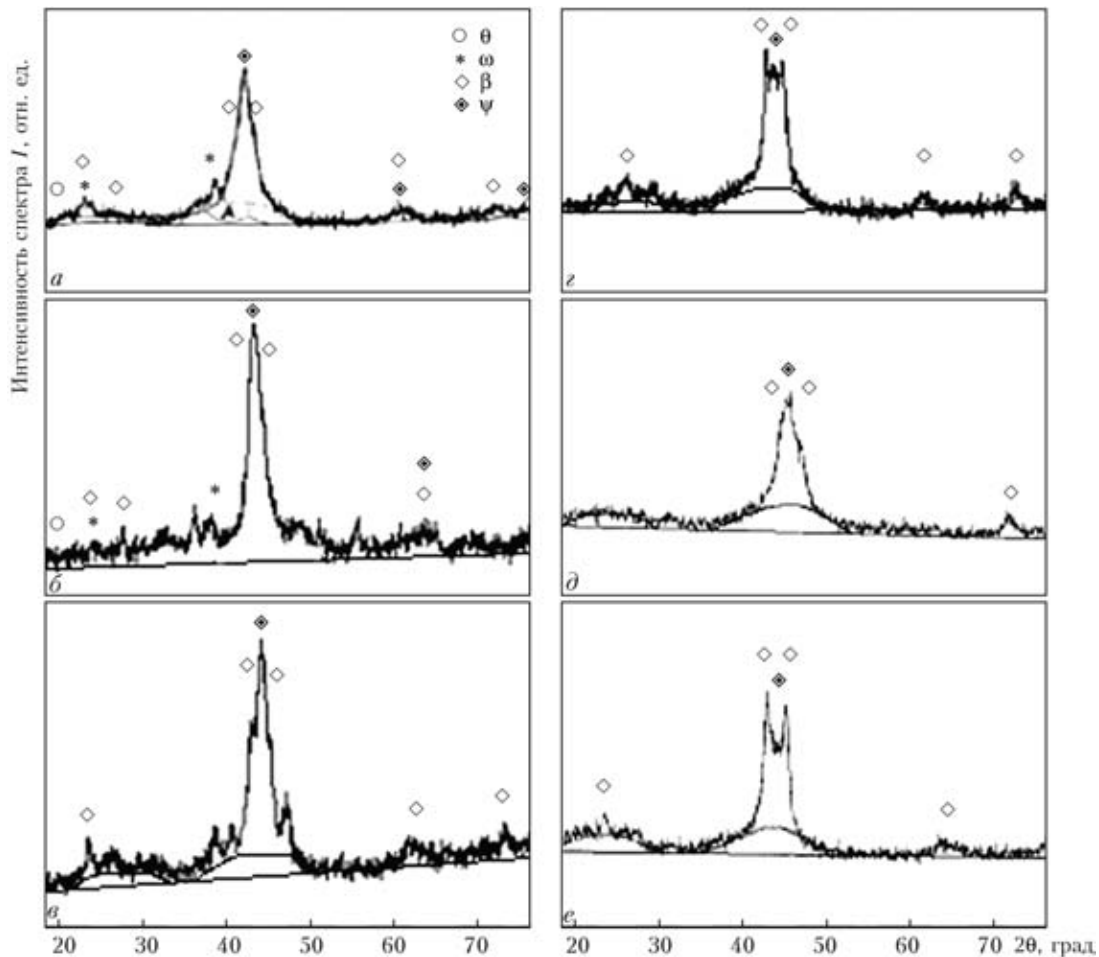


Рис. 2. Рентгенограммы порошков системы Al–Cu–Fe, полученных МХС при  $v_{\text{бар}} = 1500$  об/мин в течение 5 ч без ПАВ (а), при различных способах ввода ПАВ: одноразово 1 (б), 5 мас. % (в, д), периодически по 1 мас. % через каждый час МХС (з, е) с олеиновой кислотой (б, д, е) и этиловым спиртом (в, з)

териала в течение всего времени проведения МХС (5 ч) при обработке смеси системы Al–Cu–Fe, является постоянное периодическое (через каждый час) введение ПАВ в количестве 1 мас. %. В этом случае было достигнуто максимальное содержание в продукте МХС квазикристаллической  $\psi$ -фазы — 68 мас. %. Существенной разницы между влиянием олеиновой кислоты и этилового спирта на процесс синтеза новых фаз при МХС в смеси системы Al–Cu–Fe не обнаружено.

1. Tjong S. C., Chen H. Nanocrystalline materials and coatings // Materials Sci. and Eng. — 2004. — № 1/2. — P. 1–88.
2. Рагуля А. В., Скороход В. В. Консолидированные наноструктурные материалы. — Киев: Наук. думка, 2007. — 376 с.

3. Moya J. S., Lopez-Esteban S., Pecharrroman C. The challenge of ceramicmetal microcomposites and nanocomposites // Progress in Material Sci. — 2007. — 52. — P. 1017–1090.
4. Газотермічні покриття, що містять квазікристалічну фазу, властивості і застосування (Огляд) // Фіз. і хімія твердого тіла. — 2005. — 6, № 1. — С. 124–136.
5. Получение порошков для газотермических покрытий методами механического легирования и механохимического синтеза / Ю. С. Борисов, А. Л. Борисова, Л. И. Адеева и др. // Свароч. пр-во. — 2010. — № 12. — С. 18–22.
6. Влияние параметров механохимического синтеза на структуру, фазовый состав и свойства порошков системы Al–Cu–Fe для газотермического напыления, содержащих квазикристаллическую фазу / А. Л. Борисова, Ю. С. Борисов, Л. И. Адеева и др. // Автомат. сварка. — 2008. — № 9. — С. 19–27.
7. Исследование порошков системы Al–Cu–Fe–Ti–Cr–Si для газотермического напыления, полученных механохимическим синтезом с последующим синтезом / А. Л. Борисова, Л. И. Адеева, А. Ю. Туник и др. // Порош. металлургия. — 2009. — № 9/10. — С. 31–40.

Influence of the quantity and methods of adding surfactants on phase formation during mechano-chemical synthesis of composite powder of Al70Cu20Fe10 system was studied. It is established that surfactant application allows avoiding sticking of charge components on the drum wall and intensifies the process of new phase synthesis.

Поступила в редакцию 15.07.2011