

01,11

## Модификация фазового состава и структуры квазикристаллического сплава Al–Cu–Fe при плазменном напылении

© А.А. Лепешев<sup>1,2</sup>, О.А. Баюков<sup>2</sup>, Е.А. Рожкова<sup>1</sup>, И.В. Карпов<sup>1</sup>, А.В. Ушаков<sup>1</sup>, Л.Ю. Федоров<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Сибирский федеральный университет,  
Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Красноярский научный центр СО РАН,  
Красноярск, Россия

E-mail: sfu-unesco@mail.ru

(Поступила в Редакцию 30 июля 2014 г.  
В окончательной редакции 7 августа 2014 г.)

Исследовано структурно-фазовое состояние квазикристаллических покрытий сплава Al–Cu–Fe, полученных при различных тепловых условиях плазменного напыления (различные контактные температуры  $T_k$  подложки). Показано, что напыленные покрытия являются гетерофазными с преобладающим содержанием икосаэдрической  $\psi$ - и кубической  $\beta$ -фаз, формирование и долевое соотношение которых зависят от условий напыления. Проведен анализ распределения вероятностей  $P$  (QS) квадрупольного расщепления в экспериментальных  $\gamma$ -резонансных спектрах. Установлена зависимость параметров сверхтонкого взаимодействия (QS,  $A$ ) от условий напыления покрытия. Выявлено пять неэквивалентных позиций резонансных атомов железа, появление и заполнение которых определяется условиями напыления.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ Сибирскому федеральному университету на выполнение НИР в 2014 г. (задание № 11.370.2014/К).

### 1. Введение

К квазипериодическим кристаллам (квазикристаллам) относят твердотельные фазы с хорошо упорядоченной, но аперриодической структурой с классически запрещенной круговой симметрией — наличием осей пятого и десятого порядков. Особенности такой структуры во многом предопределяют ряд необычных и привлекательных с точки зрения практического применения свойств: трибологических, антифрикционных, оптических, каталитических и др. [1–4]. С учетом этого также следует отметить перспективность использования квазикристаллов в качестве добавок упрочняющей фазы при создании новых композиционных материалов [5–7].

Методы получения квазикристаллических сплавов весьма разнообразны и в зависимости от поставленных технологических задач включают: различные способы закалки из жидкого состояния (разливка на диск, литье в валки, газовая атомизация и др.), механоактивационное сплавление, разнообразные виды напыления (плазменное, детонационное, магнетронное и др.).

Во многих случаях для обеспечения заданных эксплуатационных параметров изделий требуется нанесение покрытий из квазикристаллических сплавов толщиной от  $100\ \mu\text{m}$  до  $1\ \text{mm}$  на поверхности устройств сложной геометрической формы.

Наиболее технологичным в этом отношении является способ плазменного напыления, который благодаря высоким температурам плазменной струи (до  $10\ 000\ \text{K}$ ) позволяет проводить распыление широкого круга материалов, в том числе и тугоплавких соединений. Значительные скорости (до  $1000\ \text{m/s}$ ) движения частиц дают

возможность осуществлять операции как высокоскоростного распыления, так и сверхбыстрой закалки, и фиксировать возникающие при этом неравновесные состояния. Распыление в контролируемой атмосфере дает возможность управлять химическим и фазовым составом формирующегося покрытия. Наконец, технология плазменного распыления позволяет осуществлять непрерывный высокопроизводительный процесс нанесения покрытий и поэтому представляет особую практическую ценность.

Проводимые в этом направлении исследования квазикристаллических покрытий показали, что их конечные свойства даже при одинаковом составе распыляемых порошков сильно зависят от условий их напыления [8–10]. Можно полагать, что наблюдаемая многофазность системы Al–Cu–Fe вызвана особенностями процесса плазменного напыления и выявление закономерностей структуро- и фазообразования при формировании покрытий позволит направленно управлять их эксплуатационными характеристиками.

В настоящей работе приведены результаты исследований структуры и фазового состава квазикристаллических покрытий из сплава  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{12}$ , полученных при различных тепловых условиях плазменного напыления. Выбор в качестве исходного такого состава сплава обусловлен его высокими физико-механическими характеристиками, высокой термодинамической стабильностью и наличием в составе резонансных атомов железа.

### 2. Методики исследований

Исследования проводились на порошках и образцах покрытий, напыленных на наружную поверхность

**Таблица 1.** Параметры плазменного напыления квазикристаллических покрытий

Параметр	Значение
Ток дуги, А	200–250
Мощность, kW	13–17
Расход плазмообразующего газа, kg/s	0.008–0.0127
Расход транспортирующего газа, kg/s	0.08–0.12
Расход газа на срезе, kg/s	0.0065
Дистанция напыления, mm	110–130
Расход порошка, kg/s	0.046–0.056

медных колец качающимся плазматроном с коаксиальным вводом порошка в прикатодную область [10,11]. Контроль теплового режима напыления осуществлялся термпарой, подведенной из внутренней части кольца к внешней поверхности. Лигатура и исходные порошки сплава  $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$  для плазменного напыления приготавливались в Ames Laboratory Iowa State University методом газовой атомизации (gas-atomization) и были представлены Dr. D.J. Sordelet. Дисперсность полученных порошков составляла  $25-10^6 \mu m$ .

Основные параметры плазменного напыления квазикристаллических покрытий на основе сплава Al–Cu–Fe приведены в табл. 1. Для обеспечения различных тепловых условий напыления покрытий варьировалась температура  $T_k$  медной подложки.

Толщина напыленных покрытий изменялась в пределах 1.65–2.75 mm.

Рентгеноструктурный и фазовый анализ исходных порошков и напыленных квазикристаллических покрытий осуществлялся на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с источником  $CuK_{\alpha}$ -излучения. Обработка полученных дифракционных спектров проводилась с использованием программ DRON-3 и ORIGIN-4.

Поведение параметров сверхтонкого взаимодействия напыленных квазикристаллических покрытий изучалось методами  $\gamma$ -спектроскопии.

Мёссбауэровские измерения проводились на спектрометре MC 1104E источником  $Co^{57}$  в матрице хрома. Спектры снимались при комнатной температуре в режиме постоянных ускорений. Толщина порошковых поглотителей составляла  $5-10 mg/cm^2$  по естественному содержанию железа. Значения изомерных сдвигов измерялись относительно металлического  $\alpha$ -Fe. Исследуемые образцы помещались в контейнеры из тонкой алюминиевой фольги.

### 3. Результаты и обсуждение

В результате проведенных рентгеноструктурных исследований исходного порошка и напыленных покрытий было установлено наличие в них гетерофазной структуры с изменяющимся соотношением икосаэдрической  $\psi$ ,

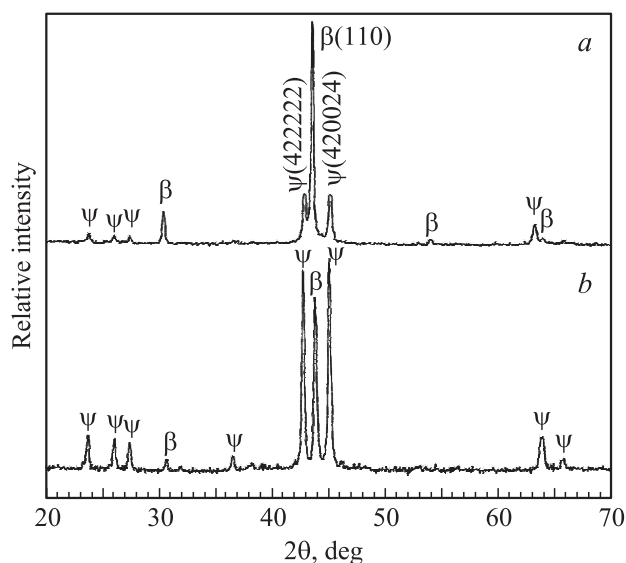
кубической  $\beta$  и следами тетрагональной  $\theta$ , моноклинной  $\lambda$ -фаз (рис. 1) [8,9]. Наиболее интенсивные пики дифракционного спектра заключены в диапазоне углов  $2\theta = 42-46^\circ$  и соответствуют двум основным фазам: икосаэдрической  $\psi$  и кубической  $\beta$ . Эти фазы находятся в конкурирующем взаимодействии, а их соотношение определяется условиями получения и последующей обработки образцов [8,12].

На приведенных дифракционных спектрах исходного порошка и напыленного покрытия сплава  $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$  видно, что соотношение максимумов линий, соответствующих кубической  $\beta$ - и икосаэдрической  $\psi$ -фазам в исходном порошке и напыленном покрытии существенно отличаются. Если в исходном порошке максимумы линий кубической и икосаэдрической фаз примерно одинаковы, то в напыленном покрытии наблюдается явное преобладание кубической фазы ( $\beta$ -линии).

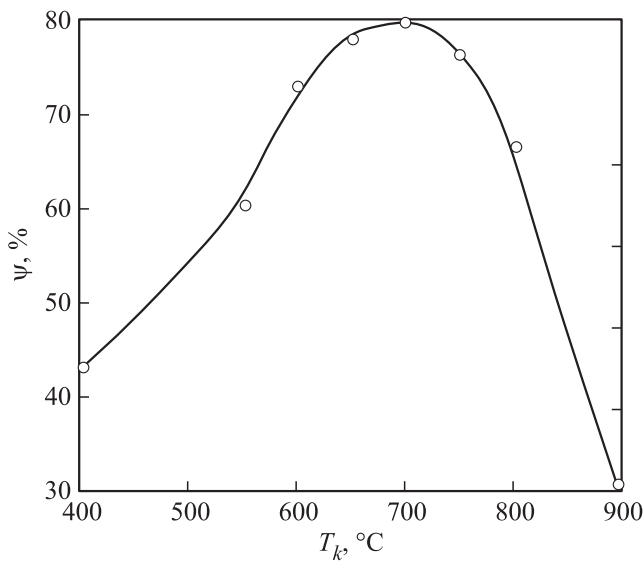
Происходящую модификацию дифракционного спектра можно связать со спецификой плазменного напыления и, в частности, с высокими скоростями закалки капель расплава, формирующих покрытие, которые, по сути, и определяют особенности фазообразования при прохождении области термодинамической устойчивости  $\psi$ -фазы диаграммы состояния сплава Al–Cu–Fe [13].

Можно полагать, что изменение условий напыления и, например, повышение температуры подложки  $T_k$  приведет к изменению термического цикла охлаждения расплавленных частиц, формирующих покрытие, и повышению в нем икосаэдрической фазы.

Для определения икосаэдрической фазы в напыленных покрытиях использовали данные рентгенофазового анализа покрытий и результаты работ [8,10,14], устанавливающих связь между соотношением интенсивностей



**Рис. 1.** Дифракционный спектр квазикристаллического сплава  $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$  (*a* — напыленное покрытие; *b* — исходный порошок).



**Рис. 2.** Зависимость весового содержания  $\psi$ -фазы в покрытиях от температурных режимов их напыления ( $T_k$  — температура подложки).

пиков  $\psi(422222)/\beta(110)$  дифракционного спектра и весовым содержанием икосаэдрической фазы  $\psi$ .

Проведенные исследования показали, что влияние температуры подложки  $T_k$  на фазообразование и структуру напыленного квазикристаллического сплава проявлялось в виде изменения соотношений интенсивностей дифракционных пиков, соответствующих  $\psi$ - и  $\beta$ -фазам, например (422222), (110), (420024). Расчетная зависимость процентного содержания икосаэдрической фазы в покрытиях от температурных режимов напыления приведена на рис. 2. Видно, что при повышении температуры подложки, начиная с  $T_k \sim 400^\circ\text{C}$ , происходит увеличение доли икосаэдрической фазы, которая достигает максимальной величины вблизи  $T_k \sim 700^\circ\text{C}$ , после чего уменьшается до 33% при  $T_k \sim 880^\circ\text{C}$ .

Таким образом, при плазменном напылении квазикристаллического сплава  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{12}$  процессы фазообразования являются неравновесными и в значительной степени определяются тепловыми условиями формирования покрытия. Наиболее высокий уровень содержания икосаэдрической фазы в покрытиях (до 80%) достигается при их напылении на подложки с температурой 600–750°C.

Рассмотрим теперь результаты исследований квазикристаллического сплава Al–Cu–Fe методом  $\gamma$ -резонансной спектроскопии. Можно полагать, что использование этого метода для изучения квазикристаллических покрытий позволит получить информацию как об особенностях квазикристаллической структуры, так и о ее модификации при плазменном напылении [15].

Мёссбауэровские спектры исходного порошка  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{12}$  и напыленных квазикристаллических покрытий состоят из двух уширенных, слегка асимметричных линий и приведены на рис. 3. В экспе-

риментальных спектрах как исходного порошка, так и покрытий не наблюдалось магнитного сверхтонкого расщепления резонансных линий, что указывает на отсутствие магнитного упорядочения атомов железа в имеющихся образцах при комнатной температуре.

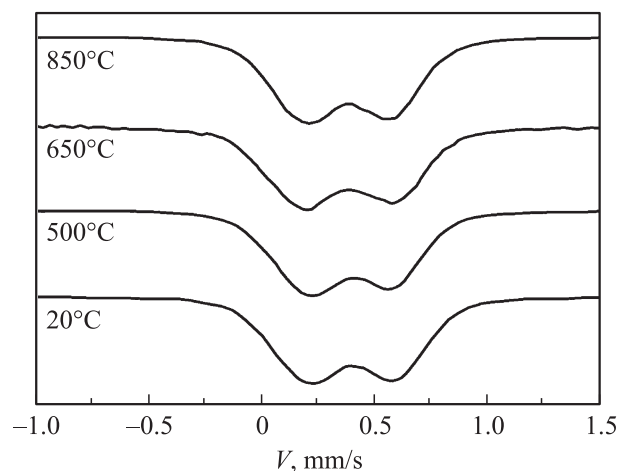
Анализ  $\gamma$ -спектров показал, что картина происходящего поглощения не может быть достаточно точно описана в рамках стандартной модели, использующей форму кривой Лоренца в качестве профиля поглощения.

Наблюдаемые  $\gamma$ -спектры и исходных порошков и напыленных квазикристаллических покрытий характеризуются достаточно сильным квадрупольным расщеплением (0.69–0.82 mm/s).

Такое расщепление вряд ли можно отнести только за счет икосаэдрического окружения Fe атомами Al и Cu, поскольку икосаэдр обладает достаточно высокой степенью ближней симметрии. Поэтому можно полагать, что в структуре квазикристалла имеется несколько неэквивалентных позиций, занятых атомами железа. В этом случае спектр ЯГР должен состоять из суперпозиций дублетов, параметры которых можно определить подгонкой к экспериментальному спектру (рис. 3).

Исходя из того, что одной из причин изменения величины квадрупольного расщепления является изменение локального окружения резонансного атома, воспользуемся вероятностным подходом к описанию структуры экспериментального спектра.

Компьютерная расшифровка спектров была проведена в два этапа. На первом этапе построены распределения вероятности  $P(QS)$  квадрупольных расщеплений QS в экспериментальных спектрах. Эти распределения для различных образцов квазикристаллических покрытий приведены на рис. 4. Максимумы и особенности на распределении  $P(QS)$  показывают наличие возможных неэквивалентных позиций железа в исследуемых образцах. Эта информация носит качественный характер, поскольку распределение вероятности  $P(QS)$  определялось при подгонке химического сдвига, общего для всей



**Рис. 3.** Мёссбауэровские спектры образцов покрытий, полученных при различных тепловых режимах напыления (температура 20°C относится к состоянию исходного образца).

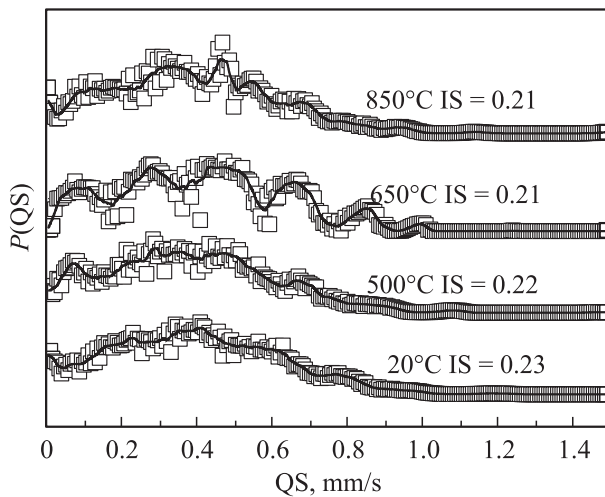


Рис. 4. Распределение вероятности квадрупольных расщеплений в спектрах образцов покрытий, полученных при различных тепловых режимах напыления.

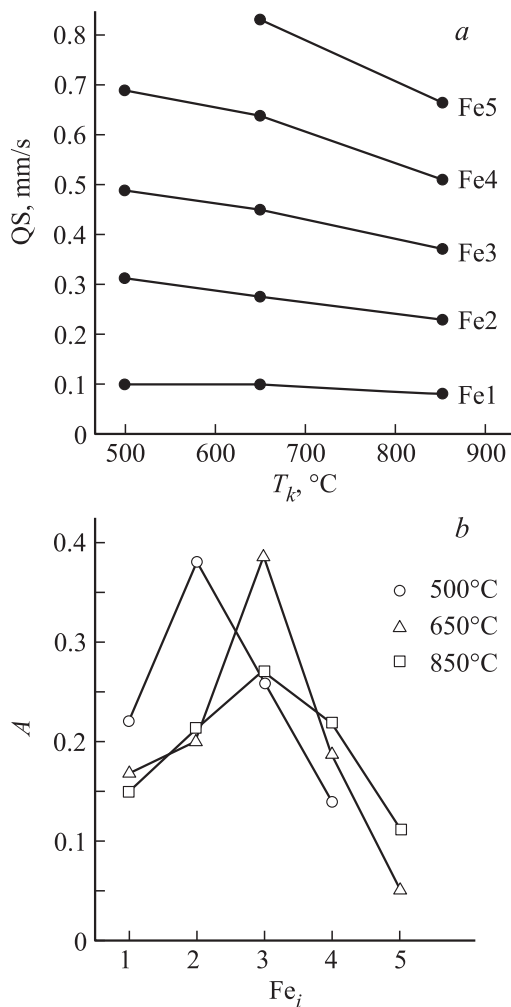


Рис. 5. Эволюция параметров сверхтонкого взаимодействия: *a* — квадрупольного расщепления QS; *b* — заселенности неэквивалентных позиций, с увеличением температуры подложки  $T_k$ .

Таблица 2. Мессбауэровские параметры образцов квазикристаллических покрытий, полученных при различных тепловых условиях (IS — изомерный химический сдвиг относительно  $\alpha$ -Fe,  $\pm 0.003$  mm/s; QS — квадрупольное расщепление,  $\pm 0.02$  mm/s; *W* — ширина линии поглощения,  $\pm 0.02$  mm/s; *A* — долевая площадь под парциальным дублетом, или заселенность неэквивалентной позиции)

$T$ , °C	IS	QS	<i>W</i>	<i>A</i>	Позиция
20*	0.211	0.10	0.18	0.16	Fe1
	0.228	0.30	0.20	0.37	Fe2
	0.227	0.49	0.19	0.31	Fe3
	0.218	0.69	0.19	0.16	Fe4
500	0.192	0.10	0.20	0.22	Fe1
	0.220	0.31	0.20	0.37	Fe2
	0.218	0.49	0.18	0.27	Fe3
	0.207	0.69	0.18	0.14	Fe4
650	0.188	0.10	0.17	0.17	Fe1
	0.201	0.27	0.16	0.20	Fe2
	0.208	0.45	0.19	0.39	Fe3
	0.199	0.64	0.18	0.19	Fe4
	0.191	0.83	0.15	0.05	Fe5
850	0.197	0.08	0.16	0.16	Fe1
	0.206	0.23	0.16	0.22	Fe2
	0.211	0.37	0.15	0.27	Fe3
	0.210	0.51	0.15	0.23	Fe4
	0.205	0.66	0.15	0.12	Fe5

\* Данная температура относится к состоянию исходного образца

группы дублетов. На основе информации, извлеченной из распределений  $P(QS)$ , строился модельный спектр.

На втором этапе расшифровки модельный спектр подгонялся к экспериментальному спектру при варьировании всего набора параметров сверхтонкой структуры. Результаты расшифровки такой подгонки представлены в табл. 2 и позволяют выделить неэквивалентные позиции железа, обозначенные как Fe1, Fe2, Fe3, Fe4 и Fe5.

Наличие таких позиций, а также изменение параметров  $\gamma$ -спектров исследуемых квазикристаллических покрытий может свидетельствовать об их структурной и фазовой неоднородности. Соответствующие выявленным позициям Мёссбауэровские спектры представляют дублеты с различными величинами квадрупольного расщепления QS (различной степенью локального искажения вокруг атома железа) и заселенности позиций *A*. Величины изомерных химических сдвигов IS относительно металлического  $\alpha$ -железа находятся в пределах  $\delta = 0.19-0.23$  и практически одинаковы для всех позиций исследуемых образцов покрытий. Это обстоятельство указывает на то, что происходящие при напылении квазикристаллических покрытий изменения локальных атомных конфигураций не оказывают существенного влияния на распределения электронной плотности.

Эволюция параметров сверхтонкого взаимодействия — квадрупольного расщепления QS и заселенности неэквивалентных позиций *A* — в

зависимости от температуры подложки  $T_k$  напыляемых квазикристаллических покрытий приведена на рис. 5. Здесь же в виде сплошных линий объединены значения параметров квадрупольного расщепления, соответствующие выделенным неэквивалентным позициям Fe1–Fe5 (рис. 5, а) и их заселенность атомами железа (рис. 5, б). В покрытиях, напыленных при температурах подложки  $T_k > 650^\circ\text{C}$  ( $650$  и  $850^\circ\text{C}$ ) дополнительно появляются неэквивалентные позиции Fe5.

Особый интерес представляет позиция Fe3, заселенность которой с повышением температуры  $T_k$  возрастает за счет уменьшения заселенности других позиций, а параметры сверхтонкого взаимодействия в наибольшей степени близки к аналогичным значениям однофазного квазикристалла ( $\delta = 0.24 \text{ mm/s}$ ,  $\Delta = 0.38 \text{ mm/s}$ ) [16]. Заселенность этой позиции возрастает, достигая значения  $A = 0.39$  при  $T_k = 650^\circ\text{C}$ , после чего уменьшается до  $0.26$  при  $T_k = 850^\circ\text{C}$ . Отметим, что это в полной мере соответствует результатам проведенных ранее рентгеновских исследований, устанавливающих факт получения покрытий с максимальной долей икосаэдрической фазы именно при этом режиме напыления.

#### 4. Заключение

Квазикристаллические покрытия, полученные плазменным напылением сплава  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{12}$ , имеют структурные и фазовые неоднородности с преобладающим содержанием икосаэдрической  $\psi$ - и кубической  $\beta$ -фаз. Формирование и соотношение этих фаз зависят от условий напыления, при повышении температуры подложки  $T_k$  доля икосаэдрической фазы увеличивается, достигая  $80\%$  при  $T_k = 700^\circ\text{C}$ , а затем падает до  $33\%$  при  $T_k = 880^\circ\text{C}$ .

Экспериментальный спектр  $\gamma$ -резонансного поглощения квазикристаллических покрытий неоднороден, состоит из двух слегка асимметричных уширенных линий и может быть описан суперпозицией лоренцевских профилей. Определено распределение вероятности квадрупольных расщеплений в  $\gamma$ -спектрах образцов покрытий и установлен немонотонный характер изменения  $P(QS)$  в зависимости от величины квадрупольного расщепления.

В структуре напыленного сплава Al–Cu–Fe выявлено пять неэквивалентных позиций атомов железа, образование и заполнение которых зависят от тепловых условий напыления. Повышение температуры подложки  $T_k$  приводит к смещению максимума заселенности с позиции Fe2 ( $T_k = 500^\circ\text{C}$ ) на позицию Fe3 ( $T_k = 650^\circ\text{C}$ ) и появлению новых неэквивалентных позиций Fe5 при  $T_k \geq 650^\circ\text{C}$ .

#### Список литературы

- [1] S.S. Kang, J.M. Dubois, J.J. von Stebut. *J. Mater. Res.* **8**, 2471 (1993).
- [2] M.F. Besser, J. Eisenhammer. *MRS Bull.* **22**, 59 (1997).

- [3] Н.И. Носкова, Е.Г. Пономарева. *ФММ* **78**, 34 (1994).
- [4] P.D. Bloom, R.G. Baikerikar, J.V. Otaigbe, V.V. Sheares. *Mater. Sci. Eng. A* **294–296**, 165 (2000).
- [5] U. Koster, W. Liu, H. Leibertz, M. Michel. *J. Non-Cryst. Solids* **153–154**, 446 (1993).
- [6] A.P. Tsai, K. Aoki, A. Inoue, T. Masumoto. *J. Mater. Res.* **8**, 5 (1993).
- [7] B.C. Anderson, P.D. Bloom, R.G. Baikerikar. *Biomaterials* **23**, 1761 (2002).
- [8] D.J. Sordelet, M.J. Kramer, O.J. Unal. *Thermal Spray Tech.* **4**, 235 (1995).
- [9] Е.А. Лепешева. Автореф. канд. дис. Сибирская аэрокосмическая академия им. акад. М.Ф. Решетнева. Красноярск (1999). 20 с.
- [10] А.А. Лепешев, Е.А. Рожкова, И.В. Карпов, А.В. Ушаков, Л.Ю. Федоров. *ФТТ* **55**, 2406 (2013).
- [11] Авт. св-во СССР № 1755 698.
- [12] A. Lepeshev, D.J. Sordelet, E. Rozhkova, A. Ushakov. *J. Cluster Sci.* **22**, 289 (2011).
- [13] H. Kronmuller, N. Moser. *Z. Phys. Chem. N.F.* **157**, 837 (1988).
- [14] S. Ebalard, F. Spaepen. *J. Mater. Res.* **4**, 39 (1989).
- [15] К.В. Фролов, М.Н. Михеева, И.С. Любутин. *Кристаллография* **52**, 1020 (2007).
- [16] Z.M. Stadnik, G. Stronik. *Phys. Rev. B.* **38**, 10447 (1988).