

Прочностные свойства квазикристаллического покрытия, нанесенного на литейный эвтектический сплав алюминия

Ю. Н. Подрезов, Ю. В. Мильман, Я. И. Евич, Н. А. Ефимов,
Н. П. Коржова, Т. Н. Легкая*, В. М. Кисель,
Ю. Е. Евдокименко, В. Х. Мельник

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича
НАН Украины, Киев, e-mail: korzhova@ipms.kiev.ua

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, Киев,
e-mail: barabash@imp.kiev.ua

Представлены результаты исследования когезионной и оценки адгезионной прочности покрытия из квазикристаллического сплава системы Al—Cu—Fe, нанесенного воздушно-топливным напылением порошков на литейный эвтектический сплав α -Al + Mg₂Si тройной системы Al—Mg—Si. Показано, что квазикристаллическое покрытие является достаточно прочным и выдерживает напряжения в области упругой деформации матрицы. Когезионная прочность покрытия составляет около 560 МПа.

Ключевые слова: прочность, квазикристалл, покрытие, литейный сплав алюминия.

Введение

После получения Нобелевской премии по химии Даниэлем Шехтманом (2011 г.) во всем мире возрос интерес к изучению и использованию квазикристаллов, отличающихся рядом уникальных свойств [1]. Так, квазикристаллам присущи низкая величина поверхностной энергии, высокие коррозионная стойкость и твердость, а также низкий коэффициент трения. Многие квазикристаллы имеют очень низкую теплопроводность вплоть до температур плавления, а коэффициент термического расширения (КТР) в широком температурном диапазоне составляет $(14,0—19,0) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что ближе к значениям КТР большинства конструкционных материалов. Все перечисленные особенности можно использовать для повышения эксплуатационных характеристик наиболее ответственной детали автомобильного двигателя — поршня. Покрытие из квазикристаллов, нанесенное на юбку поршня, может служить тепловым барьером при взаимодействии его днища с высокотемпературным потоком горючих газов в цилиндре двигателя внутреннего сгорания. Однако на практике представляет интерес оценка не только теплозащитных свойств покрытия, но и их механических характеристик — адгезионной и когезионной прочности. Первая определяет прочность сцепления напыленного слоя с основой, вторая — прочность самого покрытия. Когезионная прочность газотермических покрытий зависит от таких факторов, как фазовый состав напыленного слоя, остаточные напряжения в покрытии, пористость и др. Адгезионная прочность во многом определяется характером химиче-

© Ю. Н. Подрезов, Ю. В. Мильман, Я. И. Евич, Н. А. Ефимов, Н. П. Коржова,
Т. Н. Легкая, В. М. Кисель, Ю. Е. Евдокименко, В. Х. Мельник, 2013

ского взаимодействия напыленного материала с подложкой. Остаточные напряжения, возникающие в покрытии и на границе покрытие—подложка, оказывают значительное влияние на трещино-, износо- и термостойкость и другие свойства. В настоящее время существует несколько способов определения прочности покрытий: испытания на сжатие, отрыв по клеевой методике, срез, разрыв, изгиб [2]. Известно, что для хрупких и малопластичных материалов, какими являются напыленные покрытия, наиболее целесообразно проведение испытаний на изгиб.

Изучению когезионной и адгезионной прочности покрытия из квазикристаллического сплава системы Al—Cu—Fe, нанесенного на поршневой литейный сплав алюминия, и посвящена настоящая работа.

Материалы и методика

Квазикристаллическое покрытие получали высокоскоростным воздушно-топливным напылением на установке "Град-В", разработанной в ИПМ НАНУ [3]. Режим напыления рассчитан таким образом, чтобы сохранить в покрытии фазовый состав исходных порошков, полученных распылением расплава водой под высоким давлением [4].

Покрытие толщиной 300 мкм наносили на образец размером 22 x 3 x 1,5 мм, изготовленный из литейного сплава алюминия тройной системы Al—Mg—Si [5]. Структуру и рельеф поверхности покрытия исследовали на рентгеновском дифрактометре ДАРТ-УМ1, микроанализаторе Superprobe со сканирующей приставкой и на оптическом анализаторе Bruker, микротвердость — на приборе ПМТ-3.

Испытания образцов на изгиб по трехточечной схеме (база испытания 19 мм) проводили на специальной машине, снабженной световым микроскопом, нагружающим устройством, цифровым блоком. Наблюдение за процессом испытаний происходило при помощи светового микроскопа ЛОМО МЕТАМ Р-1. Запись изображения осуществляли при помощи камеры, встроенной в окуляр оптического микроскопа и присоединенной к персональному компьютеру. Трехточечный изгиб образцов проводили с помощью нагружающего устройства с электрическим приводом и специальным реверсивным приспособлением. Значение нагрузки выводили на табло приставки "Микротест 1". Информация о параметрах нагружения поступала на компьютер и с помощью специальной программы пересчитывалась в диаграмму напряжение—деформация. Схема приложения нагрузки изображена на рис. 1. Скорость подвижного захвата составляла 0,25 мм/мин. Данные механических испытаний и информация, получаемая с цифровой камеры, были синхронизированы.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Характеристика квазикристаллического покрытия

Для нанесения покрытий выбран квазикристаллический сплав состава $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, теплопроводность которого близка к этой характеристике оксидной керамики ZrO_2 , а коэффициент термического расширения близок к КТР алюминиевых сплавов [6].

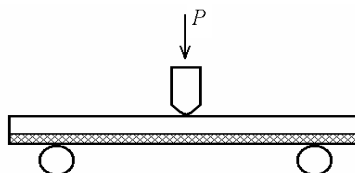


Рис. 1. Схема нагружения образца.

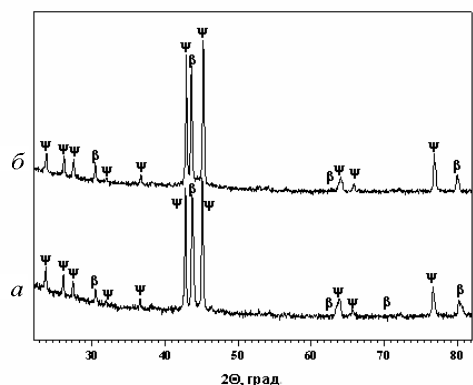


Рис. 2. Рентгенограммы водораспыленного порошка (*а*) и покрытия (*б*), полученного высокоскоростным воздушно-топливным распылением.

Содержание квазикристаллической фазы в покрытии оценивали на основании данных рентгеноструктурного анализа [7]. Фазовый состав покрытия соответствует составу исходных порошков (рис. 2). Как в порош-

ках, так и в покрытиях наряду с икосаэдрической квазикристаллической фазой (Ψ) присутствует и β -фаза на основе $AlFe$, имеющая ОЦК кристаллическую решетку. В процессе нанесения покрытия происходит частичный отжиг двухфазного порошка, в результате чего количество квазикристаллической фазы увеличилось с 65 до 75% (мас.).

На микрофотографии структуры поверхности, полученной на сканирующем электронном микроскопе в режиме упругоотраженных электронов, видны светлые области, соответствующие кристаллической β -фазе, а остальная поверхность — квазикристаллическая Ψ -фаза (рис. 3, *а*). Покрытие имеет сравнительно невысокую пористость (5—7)%.

Поверхность квазикристаллического покрытия после напыления имеет равномерный серый цвет и достаточно однородный рельеф — шероховатость не превышает 15 мкм (рис. 3, *б*). Микротвердость квазикристаллического покрытия, измеренная при нагрузке 2 Н, увеличивается при удалении от границы с матрицей до внешнего края и в среднем равна 6,25 ГПа.

Характеристика материала подложки

В качестве подложки для нанесения покрытия выбран литейный сплав, разработанный на основе тройной системы $Al-Mg-Si$ [5, 8—10] для изготовления деталей цилиндро-поршневой группы. Эвтектический сплав имеет двухфазную ($\alpha-Al + Mg_2Si$) структуру (рис. 4, *а*) и содержит комплекс переходных и редкоземельных элементов для реализации твердорастворного и дисперсионного механизмов упрочнения наноразмерными частицами фазы $Al_3(Sc_{1-x}Zr_x)$ (рис. 4, *б*). По данным исследований,

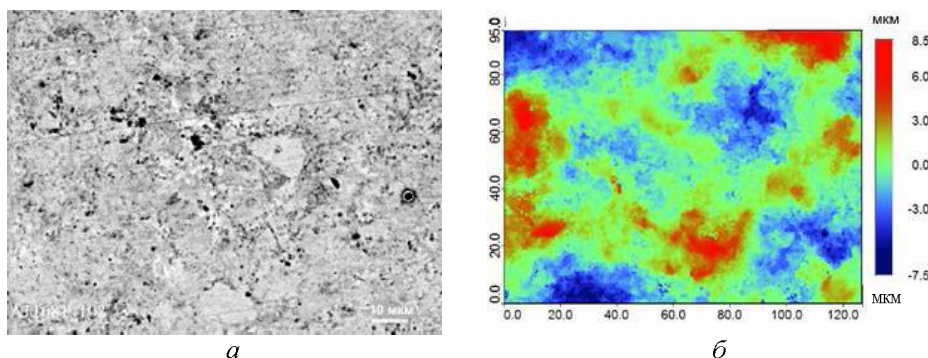


Рис. 3. Микроструктура поверхности квазикристаллического покрытия $Al_{65}Cu_{25}Fe_{12}$ (SEM, режим BEI) (*а*) и рельеф поверхности, полученный на 3D оптическом анализаторе Bruker (*б*).

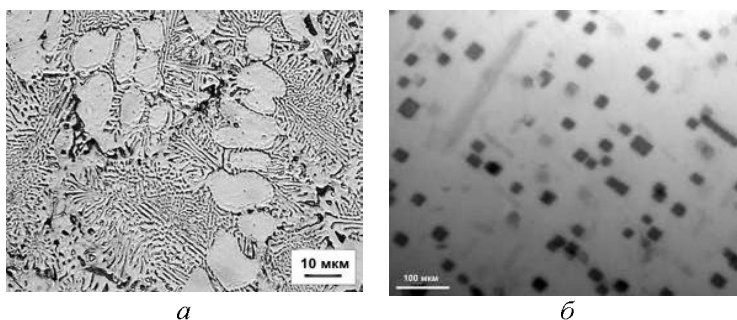


Рис. 4. Микроструктура эвтектического сплава α -Al + Mg₂Si: *а* — световая микроскопия; *б* — частицы Al₃(Sc_{1-x}Zr_x) в дендритах α -Al (ТЭМ).

этот сплав характеризуется сочетанием высоких механических, триботехнических, коррозионных и литейных свойств [9]. Предел текучести этого сплава при $0,75T_{пл}$ составляет 134 МПа.

Ранее сплав α -Al + Mg₂Si с покрытием из квазикристаллического сплава системы Al—Cu—Fe испытывали на жаростойкость на газодинамическом стенде [11]. Было показано, что такое покрытие позволяет на ~ 250 °С повысить рабочие температуры, при которых не наблюдается деградации поверхности при испытании в потоке горючей смеси [12].

При работе двигателя температура в камере сгорания может резко повышаться из-за детонации и калильного зажигания, поэтому нанесение квазикристаллического покрытия на литейный сплав может существенно повысить надежность его эксплуатации.

Механические свойства покрытия

Результаты экспериментального исследования прочности системы квазикристаллическое покрытие—подложка (в дальнейшем образец) представлены на рис. 5, а характер распространения трещин в покрытии и подложке на разных стадиях нагружения — на рис. 6. Испытания показали, что на диаграммах нагружения можно выделить несколько областей, которые соответствуют отдельным этапам деформации и разрушения образца (начало и конец областей обозначены буквами).

На полученной диаграмме напряжение—деформация (рис. 5) видно, что от точки А, соответствующей началу нагружения, до точки В, соответствующей пределу текучести, происходит упругое деформирование образца без заметного нарушения сплошности покрытия и подложки (рис. 6, *а*). Пластическая деформация образца начинается при напряжении, соответствующем пределу текучести материала подложки $\sigma = 260$ МПа (точка В). На участке ВС происходит пластическая деформация без разрушения покрытия. Спад напряжения наблюдается при зарождении первой трещины (участок СС') (рис. 6, *б*): нагрузка падает с 272 до 262 МПа; вторая трещина

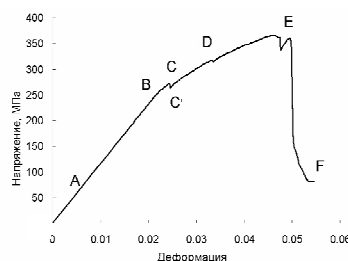


Рис. 5. Диаграмма нагружения системы покрытие—подложка.

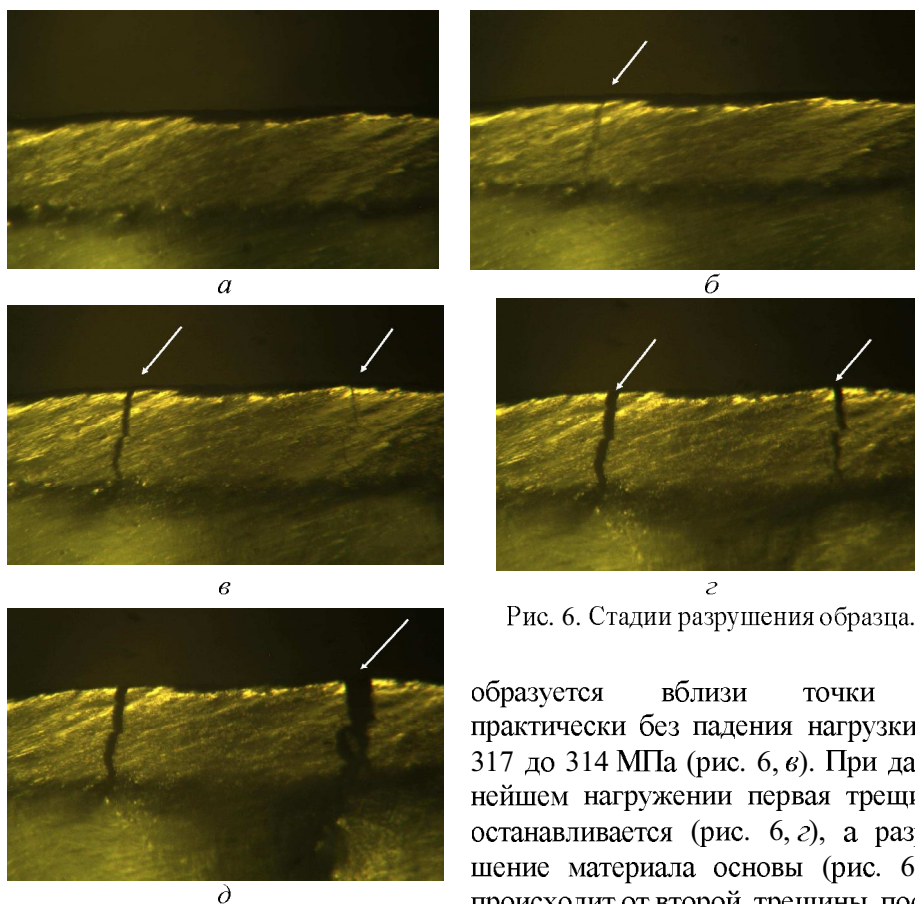


Рис. 6. Стадии разрушения образца.

образуется вблизи точки D практически без падения нагрузки: с 317 до 314 МПа (рис. 6, в). При дальнейшем нагружении первая трещина останавливается (рис. 6, г), а разрушение материала основы (рис. 6, д) происходит от второй трещины после

достижения максимального напряжения 366 МПа. Малое падение нагрузки на этапе формирования отдельных трещин и особенности кинетики их распространения свидетельствуют о медленном раскрытии трещины в покрытии.

Проведенный эксперимент позволяет сделать вывод о том, что квазикристаллическое покрытие является достаточно прочным и выдерживает напряжения в области упругой деформации подложки до начала течения подложки. Разрушение покрытия происходит практически сразу после начала течения материала подложки. Деформация, передаваемая из пластической матрицы в упругое покрытие после достижения предела текучести, составляет $\epsilon = 0,003$. Прирост упругих напряжений в покрытии можно оценить из соотношения $\Delta\sigma = E\epsilon$. Если принять модуль покрытия ~ 100 ГПа, значение $\Delta\sigma$ составляет 300 МПа. Коэффициент адгезии покрытия можно оценить [13] суммой $\sigma_{\text{тм}} + \Delta\sigma$, где $\sigma_{\text{тм}}$ — предел текучести подложки, $(260 + 300 = 560$ МПа). При этом максимальная прочность системы покрытие—подложка составляет 366 МПа, а пластичность $\epsilon = 2\%$. При проведении исследования не обнаружено распространения трещины вдоль границы раздела покрытие—подложка, что свидетельствует о высокой адгезионной прочности покрытия. Более того, у вершины трещины, разрушившей покрытие, хорошо фиксируется пластическая зона, распространяющаяся в глубь подложки. Развитие этой зоны, в конечном счете, и приводит к макроскопическому разрушению образца.

Выводы

Изучены прочностные характеристики квазикристаллического покрытия системы Al—Cu—Fe, нанесенного на литейный эвтектический сплав алюминия α -Al + Mg₂Si. Показано, что квазикристаллическое покрытие является достаточно прочным и выдерживает напряжения в области упругой деформации матрицы. Когезивная прочность покрытия составляет ~560 МПа.

Показано, что при испытаниях на изгиб трещина зарождается в покрытии и распространяется не по границе раздела покрытие—подложка, а по подложке, что указывает на высокую адгезионную прочность покрытия.

Литейный сплав алюминия α -Al + Mg₂Si с квазикристаллическим покрытием из сплава Al₆₃Cu₂₅Fe₁₂ имеет хорошие прочностные свойства и с учетом термобарьерных свойств покрытия может быть рекомендован для использования в двигателестроении при изготовлении поршней.

1. *Dubois J.-M.* Introduction to Quasicrystals. — Berlin: Springer Verlag, 1998. — 392 p.
2. *Тушинский Л. И.* Исследование структуры и физико-механических свойств покрытий / Л. И. Тушинский, А. В. Плохов. — Новосибирск : Наука, 1986. — 198 с.
3. *Кисель В. М.* Высокоскоростное воздушно-топливное напыление — современный метод нанесения жаро- и износостойких металлических и композиционных покрытий / [В. М. Кисель, Е. Ю. Евдокименко, В. Х. Кадыров, Г. А. Фролов] // *Авиационно-космическая техника и технология*. — 2007. — № 8 (44). — С. 31—35.
4. *Neikov O. D.* Water atomized powder technologies for advanced aluminium alloy production // Proc. of 2000 Powder Metallurgy World Congress, Publ. Japan Society of Powder Metallurgy, Kyoto, 2000. — P. 464—466.
5. *PCT WO 2011/090451 A1*, 22 p.
6. *Bilušić A.* Thermal and thermoelectric properties of icosahedral Al₆₂Cu_{25,5}Fe_{12,5} quasicrystal / [A. Bilušić, A. Smontara, J. C. Lasjaunias et al.] // *Mater. Science and Engineering A*. — 2000. — **294–296**, No.15. — P. 711—714.
7. *Sordelet D. J.* Effect of starting powders on the control of microstructural development of Al—Cu—Fe quasicrystalline plasma-sprayed coatings / D. J. Sordelet, M. J. Kramer, O. Unal // *J. Thermal Spray Techn.* — 1995. — **4**, No. 3. — P. 235—244.
8. *Barabash O. M.* Design of new cast aluminium materials using properties of monovariant eutectic transformation $L \rightleftharpoons \alpha\text{-Al} + \text{Mg}_2\text{Si}$ / [O. M. Barabash, Yu. V. Milman, N. P. Korzhova et al.] // *Mater. Science Forum*. — 2002. — **396–402**. — P. 729—734.
9. *Milman Yu. V.* Cast piston alloys based on ternary Al—Mg—Si system with increased mechanical characteristics for automobile industry / [Yu. V. Milman, K. E. Grinkevich, N. P. Korzhova et al.] // *Aluminium Alloys. Their Phys. and Mechan. Properties*. — DGM, Germany, 2008. — **1**. — P. 229—233.
10. *Легкая Т. Н.* Физические основы разработки нового класса литейных сплавов алюминия / [Т. Н. Легкая, О. М. Барабаш, Ю. В. Мильман и др.] // *Металлофизика и новейшие технологии*. — 2009. — **31**, № 4. — С. 545—552.
11. *Ивченко Л. И.* Процессы контактного взаимодействия в трибосопряжениях и износостойкость жаропрочных сплавов в экстремальных условиях: Дис. ... д-ра техн. наук: 05.02.04. — Запорожье : Запорожский гос. техн. ун-т, 2000. — 383 с.

12. Кубич В. И. Применение квазикристаллического покрытия для повышения жаростойкости поршневого алюминиевого сплава / [В. И. Кубич, Л. И. Иващенко, Ю. В. Мильман и др.] // Вестник двигателестроения. — 2013. — № 2. — С. 256—260.
13. Оликер В. Е. Влияние магнитной обработки на микроструктуру и прочностные свойства детонационных покрытий / [В. Е. Оликер, Ю. Н. Подрезов, И. Т. Ярматов и др.] // Порошковая металлургия. — 2012. — № 7/8. — С. 136—143.

Міцність квазікристалічного покриття, яке нанесено на ливарний евтектичний сплав алюмінію

Ю. М. Подрезов, Ю. В. Мільман, Я. І. Євич, М. О. Єфімов,
Н. П. Коржова, Т. М. Легка, В. М. Кисіль, Ю. Е. Євдокименко,
В. Х. Мельник

Представлено результати дослідження когезійної та оцінки адгезійної міцності покриття з квазікристалічного сплаву системи Al—Cu—Fe, яке нанесено повітряно-паливним напыленням порошків на ливарний евтектичний сплав α -Al + Mg₂Si потрійної системи Al—Mg—Si. Показано, що квазікристалічне покриття є досить міцним і витримує напруги в області пружної деформації підкладки. Когезійна міцність покриття складає близько 560 МПа.

Ключові слова: міцність, квазікристал, покриття, ливарний сплав алюмінію.

Quasicrystalline coating strength properties on casting eutectic aluminum alloy

Yu. M. Podrezov, Yu. V. Milman, Ya. I. Evuch, M. O. Yefimov,
N. P. Korzhova, T. M. Legka, V. M. Kisel, Yu. I. Yevdokimenko,
V. Ch. Melnik

The results of study of the cohesive strength and evaluation of the adhesive strength for the coating of the quasicrystalline alloy of Al—Cu—Fe are given. Coating was obtained by the air-fuel method for spraying powders on the casting eutectic α -Al + Mg₂Si alloy of the ternary system Al—Mg—Si. It is shown that the quasicrystalline coating is sufficiently strength and maintains stress in the elastic deformation region of substrate. The cohesive strength of the coating is about 560 MPa.

Keywords: strength, quasicrystal, coating, casting aluminum alloy.