

06

## Структура и трибологические характеристики композиционных материалов на основе Al–Cu–Fe, сформированных при высоких давлениях

© Е.А. Головкова<sup>1</sup>, Е.А. Екимов<sup>2</sup>, А.С. Иванов<sup>1,¶</sup>, В.С. Круглов<sup>1</sup>,  
А.Ф. Паль<sup>3,4</sup>, А.Н. Рябинкин<sup>3,4</sup>, А.О. Серов<sup>3,4</sup>,  
А.Н. Старостин<sup>3</sup>, М.Б. Цетлин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> НИЦ „Курчатовский институт“, Москва

<sup>2</sup> Институт физики высоких давлений РАН, Троицк, Москва

<sup>3</sup> Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований

<sup>4</sup> Научно-исследовательский институт ядерной физики

им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета

им. М.В. Ломоносова

¶ E-mail: asi.kiae@gmail.com

Поступило в Редакцию 21 марта 2017 г.

Использование высокого давления ( $\sim 8$  ГПа) при формировании композиционных квазикристаллических материалов из порошков позволило создать практически лишенные пор образцы с плотностью, близкой к максимальной известной для данного типа квазикристаллов. На образцах с никелевой связкой, спеченных при температуре  $550^\circ\text{C}$ , получены очень низкие значения коэффициента трения, сохраняющие свои значения в процессе испытаний.

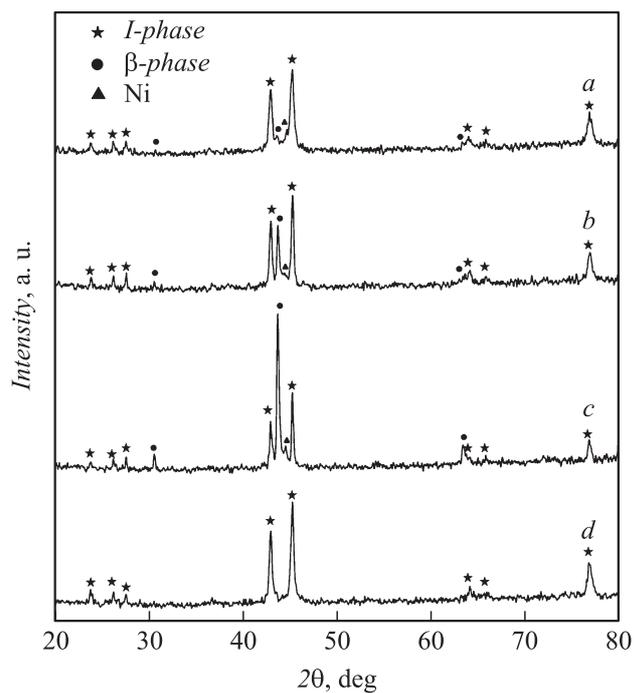
DOI: 10.21883/PJTF.2017.21.45160.16787

Известно, что квазикристаллы (например, система Al–Cu–Fe) обладают рядом уникальных свойств [1–5]. В частности, эти материалы имеют очень низкие значения коэффициента трения ( $\sim 0.05$ ). Вместе с тем квазикристаллические материалы являются весьма хрупкими, и их ударная вязкость находится на сравнительно низком уровне, что ограничивает возможности их практического применения. В работах [6,7] была предпринята попытка улучшения механических свойств квазикристаллических материалов при сохранении низких значений коэффициента трения. Решение этой задачи пытались найти посредством создания

композиционного материала на основе порошков квазикристалла, частицы которых покрывали наноболочками никеля в плазменно-пылевой ловушке. Спрессованные из таких порошков образцы после отжига в водороде в ряде случаев показали довольно низкие значения коэффициента трения и незначительный износ в процессе трибологических испытаний [6,7]. Присутствие же армирующей никелевой сетки внутри спеченного образца должно приводить к существенному повышению ударной вязкости. Вместе с тем воспроизводимость данных опытов оказалась на весьма низком уровне. Одной из возможных причин такого поведения образцов могло быть наличие пористости, обусловленной сравнительно невысокими давлениями холодного прессования в опытах [6,7].

Целью настоящей работы является улучшение трибологических характеристик образцов путем снижения их пористости и увеличения плотности за счет существенного повышения давления прессования. Образцы формировались путем холодного прессования квазикристаллического порошка в квазигидростатических условиях (при высоких давлениях  $\sim 8$  ГПа). Частицы порошка со средним размером около  $10 \mu\text{m}$  предварительно были покрыты наноболочками никеля в плазменно-пылевой ловушке [8,9]. Среднее содержание никелевой добавки в образцах составляло 5–7 ат.%. Образцы представляли собой цилиндры диаметром 5 мм и высотой 2.5–3 мм. Для сравнения были получены образцы из того же порошка, но без никелевого покрытия. В отличие от [6] при отсутствии связки использование больших давлений позволило получить хорошо сформированные таблетки без сколов и трещин. Плотность всех спрессованных образцов определялась пикнометрическим методом. Плотность образцов составляла  $4.63 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$ , что соответствует максимальной известной плотности для данного типа квазикристаллов ( $4.64 \text{ g/cm}^3$  [10]). Сформированные образцы спекались в водороде в течение 60 мин при различных температурах от 445 до 645°C и атмосферном давлении.

Исследования фазового состава образцов проводились методом рентгенографии на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker AXS. Качественный рентгенофазовый анализ полученных дифрактограмм выполнен на программном обеспечении DIFFRAC<sup>plus</sup> BASIC EVA 10.0. Количественный анализ фазового состава образцов осуществлялся в программе Topas 3.0. Дифрактограммы образцов, содержащих никелевую добавку, показаны на рис. 1, а–с. Согласно представленным



**Рис. 1.** Дифрактограммы квазикристаллических образцов, отожженных при различных температурах.

дифрактограммам, в процессе спекания этих образцов появляется кубическая фаза  $\text{Al}_{50}(\text{Cu}, \text{Fe})_{50}$  ( $\beta$ -фаза). Хорошо видно, что с увеличением температуры отжига концентрация  $\beta$ -фазы растет. В образце № 4, отожженном при  $445^\circ\text{C}$  (рис. 1, *a*), ее содержание составляет 3.7 mass%. В образце № 5, спеченном при  $550^\circ\text{C}$  (рис. 1, *b*), — 13.4 mass%, а в образце № 6, спеченном при  $645^\circ\text{C}$  (рис. 1, *c*), содержание  $\beta$ -фазы достигает 43.9 mass%.

Образцы, спрессованные без никелевой добавки и отожженные в том же диапазоне температур, остаются однофазными;  $\beta$ -фаза отсутствует при всех температурах спекания (рис. 1, *d*). Приведенные на рисунке дифракционные пики соответствуют квазикристаллической фазе

**Таблица 1.** Результаты трибологических испытаний образцов

Параметр	Номер образца					
	1	2	3	4	5	6
Время испытания, s	300	600	900	420	900 + 1200	900
Вес до испытания, g	0.24671	0.25365	0.24431	0.23830	0.24024	0.24793
Вес после испытания, g	0.24644	0.25355	0.24429	0.23821	0.24024	0.24793
Начальный коэффициент трения	0.07	0.08	0.07	0.05	0.04	0.1
Конечный коэффициент трения	0.4	0.4	0.4	0.5	0.07*	0.4
Время деградации, s	50	50	50	150	0.04	50
					0.07*	
					> 1000	
					> 1000*	

Примечание. Для образца № 5 звездочкой обозначены результаты измерения коэффициента трения на противоположной стороне таблетки.

$Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$ . Следовательно, можно с известной долей уверенности утверждать, что появление  $\beta$ -фазы связано с диффузией никеля в зерно квазикристалла при нагревании и вызванным этим нарушением стехиометрии состава квазикристалла Al–Cu–Fe.

Коэффициент трения образцов измерялся с помощью прибора T-01M (Institute for sustainable technologies — National research Institute, Radom, Poland), предназначенного для определения коэффициента трения и износостойкости материалов по схеме pin-on-disk, когда образец прижимается к стальному полированному вращающемуся диску диаметром 70 mm. Диаметр дорожки трения составлял 50 mm. Величина прижимающей силы была 5 N, скорость вращения 300 rpm. До и после измерений коэффициент трения образец взвешивался. Взвешивание проводилось на весах Ohaus AP250D, точность 0.01 mg. Потеря веса служила мерой износа. Результаты испытаний представлены в табл. 1. Согласно приведенным результатам, коэффициент трения образцов № 1–3, не содержащих никелевой связки, деградирует в процессе испытаний с 0.07–0.08 в исходном состоянии до 0.4 за время порядка одной минуты и практически не зависит от температуры спекания в исследованном диапазоне. При наличии никелевой связки коэффициент трения существенным образом зависит от температуры спекания. Коэффициент трения образца № 4, спеченного при сравнительно низкой температуре

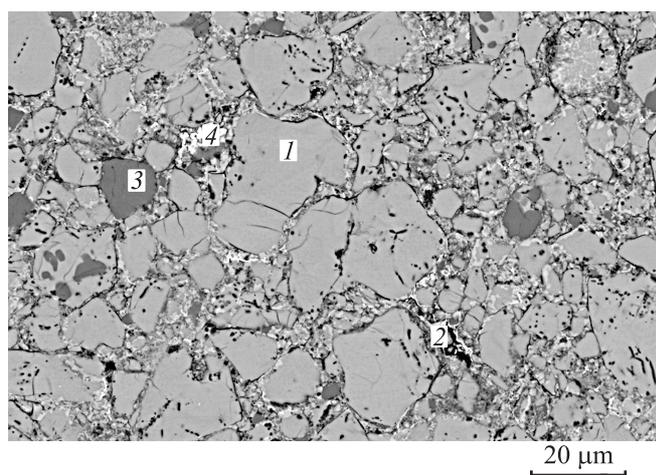
**Таблица 2.** Состав различных областей поверхности образца № 5 ( $\delta_x$  — относительная погрешность измерений)

Элемент	Серые области (1), at.%	$\delta_x$ , %	Межзеренные области (2), at.%	$\delta_x$ , %	Темно-серые включения (3), at.%	$\delta_x$ , %	Светлые включения (4), at.%	$\delta_x$ , %
O	3.10	10	33.96	7.4	2.39	10	2.74	12
Al	58.90	7.1	13.96	8.2	68.05	6.1	38.69	8.2
Fe	12.86	2.6	14.55	2.8	21.24	1.9	4.19	4.6
Ni	0.39	6.7	12.18	2.6	0.38	8.3	4.79	4.0
Cu	24.75	2.2	25.36	2.3	7.94	2.8	49.59	2.2

445°C, деградировал достаточно быстро (почти так же, как и у образцов, не содержащих никеля). По-видимому, эта температура недостаточна для образования хорошо связанного композиционного материала. Сходное поведение наблюдалось и у образца № 6, спеченного при температуре 645°C. Однако в этом случае ухудшение трибологических характеристик, возможно, обусловлено слишком большим содержанием  $\beta$ -фазы, достигающим 43.9 mass%. Образец № 5, отожженный при 550°C, резко отличался от остальных. В связи с этим на образце № 5 трение изучалось с обеих сторон таблетки. И в том, и в другом случае наблюдалось весьма низкое значение коэффициента трения, при этом его деградации за время испытаний не обнаружено. По-видимому, найденная температура спекания близка к оптимальной для выбранного состава композиционного материала.

Исследования поверхности и рентгеноспектральный микроанализ образцов проводились при ускоряющем напряжении 2–20 kV в растровом электронно-ионном микроскопе VERSA 3D (FEI company, США), оборудованном системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDAX, США) с использованием детекторов вторичных электронов.

Приведем результаты исследования образца № 5, показавшего очень низкие значения коэффициента трения и износа. На рис. 2 представлено сканирующее электронно-микроскопическое (СЭМ) изображение поверхностной области образца. Используемый детектор CBS чувствителен к обратно рассеянным электронам. Контраст создается



**Рис. 2.** СЭМ-изображение поверхности образца № 5. Цифрами отмечены места микрозондового анализа.

за счет состава: области, содержащие более тяжелые атомы, выглядят светлее. Основную площадь поверхности образца занимают светло-серые зерна со средним размером  $10\text{--}15\ \mu\text{m}$ , промежутки между которыми заполнены более мелкодисперсной фракцией, содержащей в небольшом количестве светлые и темные включения. Встречаются также в небольшом количестве довольно однородные более темные области. На рисунке цифрами отмечены области микрозондового анализа. Согласно приведенным данным (табл. 2), состав светлых зерен с учетом погрешности измерений вполне соответствует стехиометрическому составу квазикристаллической фазы  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ . Межзеренные области отличаются большим содержанием кислорода и сильно сниженным содержанием алюминия. При этом содержание железа и меди не сильно отличается от значений в области квазикристаллического зерна. Концентрация никеля в этой области, естественно, сильно увеличена по сравнению с таковой в других элементах структуры. Присутствие значительного количества кислорода свидетельствует о наличии в межзеренной области оксидов металлов, несмотря на отжиг образцов в водороде. Для снижения концентрации оксидных

фаз, по-видимому, режим восстановительного отжига образцов должен быть изменен. Однородные темно-серые области содержат повышенную концентрацию алюминия и довольно большой недостаток меди. Эти включения, вероятно, появились в процессе получения исходного квазикристаллического порошка. Присутствующие на снимке светлые включения в межзеренной области отличаются большим содержанием меди. На наш взгляд, эти включения также являются следами формирования исходного материала. По-видимому, одним из возможных путей улучшения однородности образцов может быть более тщательная подготовка исходного квазикристаллического порошка.

Таким образом, использование высокого давления ( $\sim 8$  GPa) при формировании композиционных квазикристаллических материалов из порошков позволило создать образцы, практически лишенные пор. На образцах с никелевой связкой, спеченных при температуре  $550^\circ\text{C}$ , получены очень низкие значения коэффициента трения ( $\sim 0.04$ – $0.07$ ), сохраняющиеся в процессе испытаний.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФ (грант 16-12-10511).

## Список литературы

- [1] Dubois J.M., Kang S.S., Massiani Y. // Non-Cryst. Solids. 1993. V. 153-154. P. 443.
- [2] Dubois J.M., Kang S.S., Perrot A. // Mater. Sci. Eng. 1994. V. A179/A180. P. 122.
- [3] Dubois J.M. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 6760.
- [4] Liu J.F., Yang Z.Q., Ye H.Q. // J. Alloys Compd. 2015. V. 621. P. 179–188.
- [5] Han Q.-G., Zhong J.-L., Zhang Q., Liu B., Wang L.M. // J. Non-Cryst. Solids. 2015. V. 428. P. 62–67.
- [6] Иванов А.С., Круглов В.С., Паль А.Ф. и др. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. В. 19. С. 57.
- [7] Ivanov A.S., Kruglov V.S., Pal A.F. et al. // AIP Conf. Proc. 2011. V. 1397. P. 225.
- [8] Иванов А.С., Митин В.С., Паль А.Ф. и др. // ДАН. 2004. Т. 395. № 3. С. 335.
- [9] Иванов А.С., Паль А.Ф., Рябинкин А.Н. и др. // Рос. хим. журн. 2013. Т. LVII. № 3. С. 70.
- [10] Jiang X., Chen Z., Wang Y. et al. // Scripta Met. Mater. 1992. V. 27. P. 1401.