

УДК 53.49.05

Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко, А. С. Федосенко

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В МЕХАНИЧЕСКИ ЛЕГИРОВАННЫХ ПОРОШКАХ И ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЯХ ИЗ НИХ

UDC 53.49.05

F. G. Lovshenko, G. F. Lovshenko, A. S. Fedosenko

PATTERNS OF STRUCTURAL AND PHASE TRANSFORMATIONS IN MECHANICALLY ALLOYED POWDERS AND PLASMA-SPRAYED COATINGS FROM THEM

Аннотация

Представлены результаты исследований процесса формирования структуры и фазового состава механически легированных композиционных порошков, полученных по технологии реакционного механического легирования, и покрытий из них. Установлено, что обработка в механореакторе сопровождается структурными и фазовыми превращениями в материале, в результате которых формируется матрица субмикро- / микрокристаллического типа, упрочненная наноразмерными фазами, синтезированными в процессе механического легирования, и наследуемая покрытиями.

Ключевые слова:

механическое легирование, порошок для напыления, газотермические покрытия, фазовый состав, структура, упрочняющая фаза, наноразмерные включения.

Abstract

The paper presents results of the research into the process of formation of structure and phase composition of mechanically alloyed composite powders produced by reactive mechanical alloying and the coatings made from them. It was found that the treatment in the mechano-reactor is accompanied by structural and phase changes in the material, which lead to the formation of the matrix of submicrocrystalline type strengthened by nanoscale phases which are synthesized in the process of mechanical alloying and inherited by coatings.

Key words:

mechanical alloying, powder for plasma spraying, gas thermal coating, phase composition, structure, strengthening phase, nanoscale inclusions.

Введение

Технология реакционного механического легирования представляет интерес как универсальный метод получения порошковых материалов различного назначения. Она является перспективным способом создания высокостойких конструкционных материалов различного функционального назначения [1–4], в том числе синтеза порошков для газотермических способов напыления [5–7].

Обработка исходной порошковой шихты в механореакторе сопровождается рядом процессов, основными из которых являются пластическая деформация, накопление дефектов кристаллического строения, измельчение материала и объединение мелких фрагментов в гранулы, диффузия и взаимодействие между компонентами, вызывающее образование новых, как правило, наноразмерных фаз, отличающихся высокой термодинамической стабильностью и

обеспечивающих увеличение свойств материалов. К наиболее важным из них следует отнести повышенную твердость и жаропрочность, наследуемые при последующей переработке. При этом повышение свойств материала напрямую зависит от количества механически синтезируемых соединений.

Целью работы является установление закономерностей формирования структуры и фазового состава порошков на основе железа, никеля и оксидной керамики, а также плазменных покрытий из них.

Применяемое оборудование и методика исследования

Реакционное механическое легирование проводилось в механореакторе на основе вибромельницы гирационного типа с четырьмя помольными камерами объемом 1 дм³ каждая. Радиус круговых колебаний составлял 5 мм, круговая частота колебаний помольных камер бесступенчато регулировалась в пределах 35 с⁻¹. Рабочими телами служили шары из стали ШХ15СГ твердостью 62 HRC. Обработка осуществлялась в камерах из стали 12Х18Н9Т с изолированным рабочим пространством, первоначально заполненным воздушной атмосферой.

Нанесение покрытий на образцы из стали 40Х, подвергнутой улучшению, осуществлялось на плазматроне оригинальной конструкции (аналог ПУН-1), работающем на воздушно-пропановой плазмообразующей смеси. Параметры процесса: сила тока – 250...260 А, напряжение на дуге – 170...180 В, соотношение воздух/пропан – стехиометрическое, скорость плазмы – дозвуковая, скорость частиц напыляемого порошка – 80...100 м/с, расход порошка – 5...7 кг/ч.

Рентгеноструктурный анализ осуществлялся на дифрактометре «ДРОН-3» с применением монохроматизированного $\text{CoK}\alpha$ - и $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Вторичная монохроматизация осуществлялась пиролитическим графитом с вращением образца в собственной плоскости. Для

определения фазового состава исследуемых материалов проводилась съемка полной рентгенограммы в непрерывном режиме с шагом по углу 0,1°. Интервал углов $2\theta = 20 \dots 140^\circ$ выбирался с учетом нахождения линий предполагаемых фаз, включающих все линии карточек картотеки ASTM (электронная версия «PCPDFWIN 2,0»). Расшифровка фазового состава полученной рентгенограммы проводилась в программе «Crystallographica Search-Match» (Oxford) и включала удаление фона (автоматически или по точкам), автоматическую разметку линий с удалением $\text{K}\alpha_2$ -дублетов и расчетом характеристик пиков, выбором порога чувствительности и ширины линии. Идентификация фазового состава проводилась в режиме автоматического поиска эталонных образцов в полной базе данных «PCPDFWIN 2,0», в режиме создания собственной базы данных в программе «Crystallographica Search-Match» по данным элементного состава, известной сингонии и др.

Закономерности формирования фазового состава и структуры механически легированных порошков на основе металлов и покрытий из них

Исследование выполнено на композициях на основе железа, никеля и смеси оксидов алюминия (Al_2O_3) и титана (TiO_2), состав которых приведен в табл. 1.

Системы на основе металлов содержали в стехиометрическом соотношении алюминий и оксиды железа (Fe_2O_3) или никеля (NiO). Согласно результатам термодинамического моделирования в этом случае в процессе механического легирования и плазменного нанесения покрытий между легирующими компонентами должны протекать механически и термически активируемые превращения, одним из продуктов которых является оксид алюминия (Al_2O_3). Системы на основе смеси окси-

дов Al_2O_3 и TiO_2 легировались алюминием, с одной стороны, и железом или никелем, с другой, что, по данным

определения равновесного фазового состава, должно обеспечить образование алюминидов.

Табл. 1. Состав исследованных термореагирующих порошков

Номер образца	Содержание компонентов, % масс.						
	Fe	Fe_2O_3	Al	Ni	NiO	Al_2O_3	TiO_2
1	73	17	10	–	–	–	–
2	–	–	10	71	19	–	–
3	10	–	5	–	–	75	10
4	–	–	5	10	–	75	10

Установлено, что формирование структуры металлической основы при механическом легировании происходит в результате протекания процесса динамического возврата. На начальной стадии размола, продолжительность которой составляет 1...2 ч, в частицах происходит увеличение плотности дислокаций до 10^{12} см^{-2} . Достигнув критической величины, они перестраиваются, образуя соответствующие субструктуры – фрагментированные зерна. С увеличением степени деформации размер фрагментов уменьшается, а угол разориентировки между ними возрастает; границы между фрагментами становятся большеугловыми, а плотность дислокаций при этом уменьшается. Фрагментация приводит к измельчению кристаллитов до значений, не превышающих нескольких десятков нанометров [3].

Фазовый состав и структура порошков.

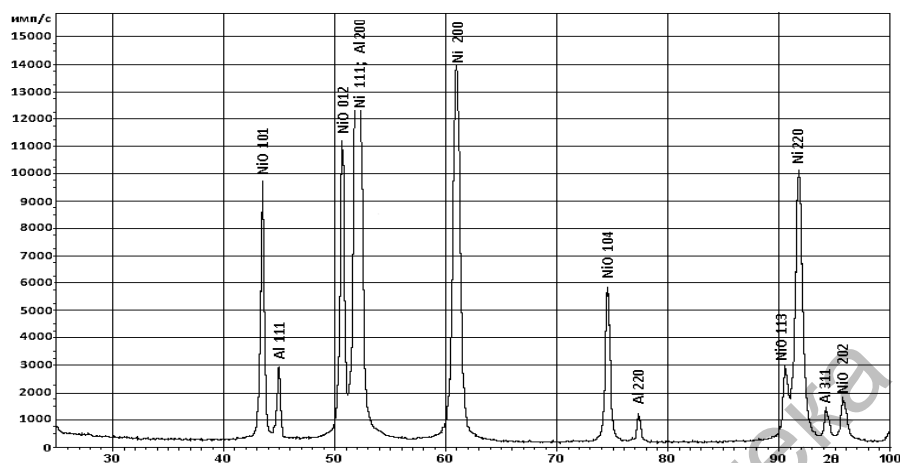
Композиция 71 % Ni–19 % NiO–10 % Al. Данные РФА композиции в исходном состоянии приведены на рис. 1, а. Анализ полученных результатов показал, что регистрируемые дифракционные отражения относятся к Ni, его оксиду NiO, алюминию. Как и в предыдущей системе, распределение интенсивности в дифракционных линиях каждой из этих составляющих соответствует данным литературы [8], что указывает на отсутствие преимуществен-

ной ориентации в составляющих исходного порошка.

Анализ результатов рентгеноструктурного исследования, представленных на рис. 1, б и в табл. 2, показывает, что превращения, протекающие при обработке в механореакторе шихты на основе никеля, аналогичны нижеприведенным для системы 1. Согласно проведенной оценке, размер блоков Ni и NiO составляет 15...20 нм. При этом существенно уменьшается количество NiO и элементарного алюминия, что указывает на взаимодействия между ними с образованием рентгеноаморфного оксида алюминия [9, 10]. Кроме того, установлено наличие в ультрадисперсном виде интерметаллида NiAl.

Композиция 73 % Fe–17 % Fe_2O_3 –10 % Al. Данные, полученные рентгеновской съемкой композиции порошков, находящейся в исходном состоянии, приведены на рис. 2, а. Из их анализа следует, что оксид железа представлен гематитом – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Распределение интенсивности в дифракционных линиях всех составляющих этой шихты соответствует эталону, что свидетельствует об отсутствии ее текстурированности. Постоянная решетки $\alpha\text{-Fe}$ составляет $a = 0,40513 \text{ нм}$. Значения физического уширения β дифракционных линий $\alpha\text{-Fe}$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ представлены в табл. 3.

а)



б)

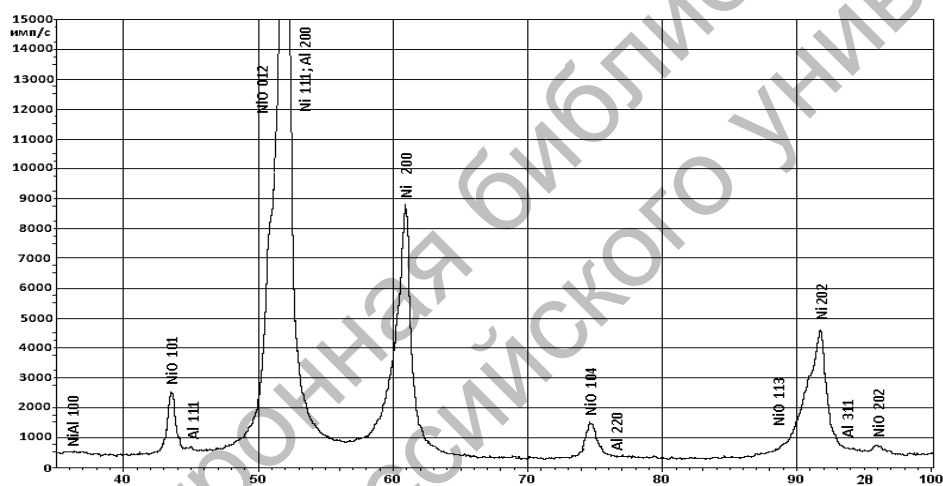
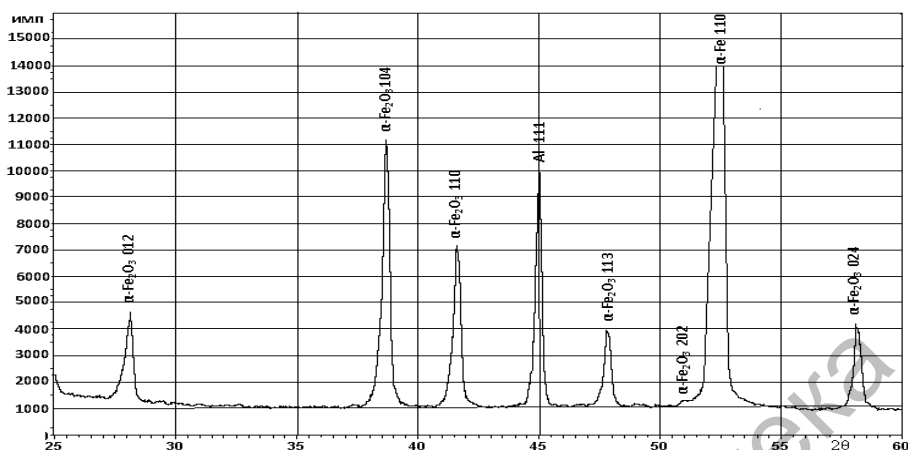


Рис. 1. Фрагмент дифрактограммы порошка состава 73 % Ni–17 % NiO–10 % Al: а – в исходном состоянии; б – после механического легирования

Табл. 2. Значения физического уширения дифракционных линий основных компонентов композиции состава 71 % Ni–19 % NiO–10 % Al

Обработка порошка	Ni		NiO
	$\beta_{111} \cdot 10^{-3}$ рад	$\beta_{222} \cdot 10^{-3}$ рад	$\beta_{110} \cdot 10^{-3}$ рад
Исходное	4,727	18,707	3,99
Механоактивация	14,412	36,675	15,92
Покрывание на стали	7,337	15,7	11,39

а)



б)

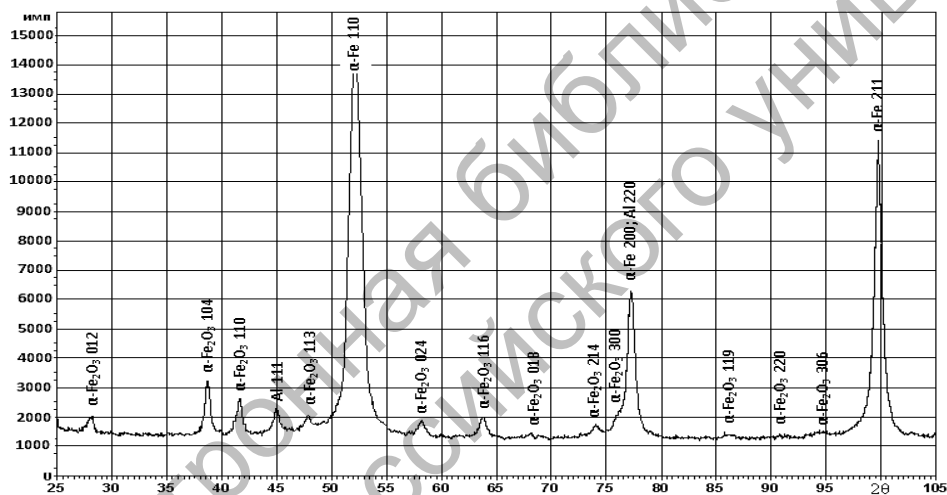


Рис. 2. Фрагмент дифрактограммы порошка состава 73 % Fe–17 % Fe₂O₃–10 % Al: а – в исходном состоянии; б – после обработки в механореакторе

Табл. 3. Значения физического уширения дифракционных линий основных компонентов композиции состава 73 % Fe–17 % Fe₂O₃–10 % Al

Обработка порошка	α-Fe		α-Fe ₂ O ₃
	$\beta_{110} \cdot 10^{-3}$ рад	$\beta_{220} \cdot 10^{-3}$ рад	$\beta_{104} \cdot 10^{-3}$ рад
Исходное	4,667	7,962	3,87
Механоактивация	8,996	20,719	14,03
Покрывание на стали	6,679	24,997	—

Обработка шихты в механореакторе не вносит существенных качественных изменений фазового состава композиции (рис. 2, б). Однако, как следует из представленных дифрактометрических данных, она приводит к значительному снижению интенсивности дифракционных линий и их размытию (см. табл. 3), что обусловлено деформацией частиц порошка и измельчением блоков до 15...25 нм, а также снижением количества α - Fe_2O_3 и алюминия в элементарном состоянии (см. линии дифрактограмм).

Фазовый состав и структура покрытий.

Композиция 71 % Ni–19 % NiO–10 % Al. Сравнение результатов, приведенных на рис. 3 и 4, позволяет сделать вывод, что термически активируемые фазовые превращения, протекающие при плазменном напылении композиционных порошков на основе железа и никеля, имеют одинаковый характер и направлены на приближение систем к равновесию. Однако в последних взаимодействие между компонентами получает большее развитие.

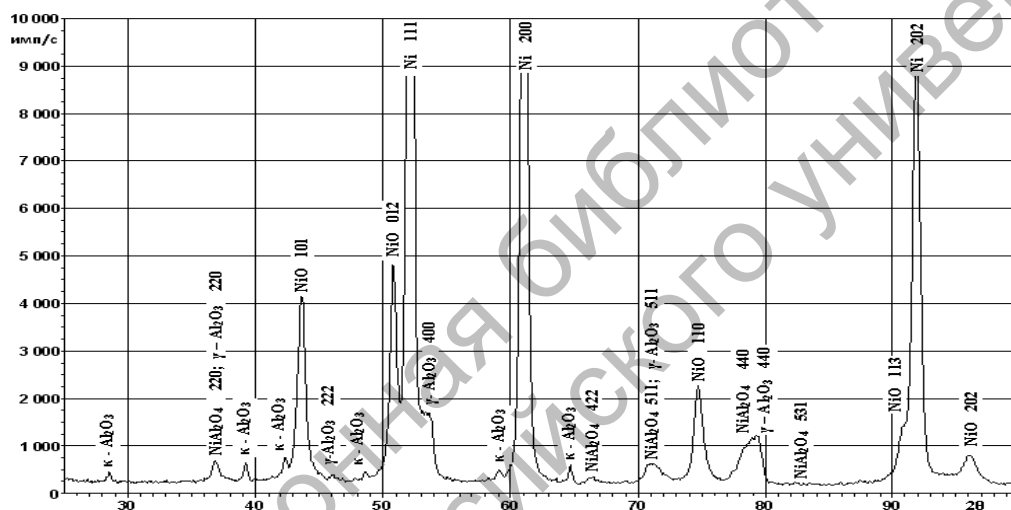


Рис. 3. Фрагмент дифрактограммы покрытия, сформированного механоактивированным порошком с исходным составом 73 % Ni–17 % NiO–10 % Al

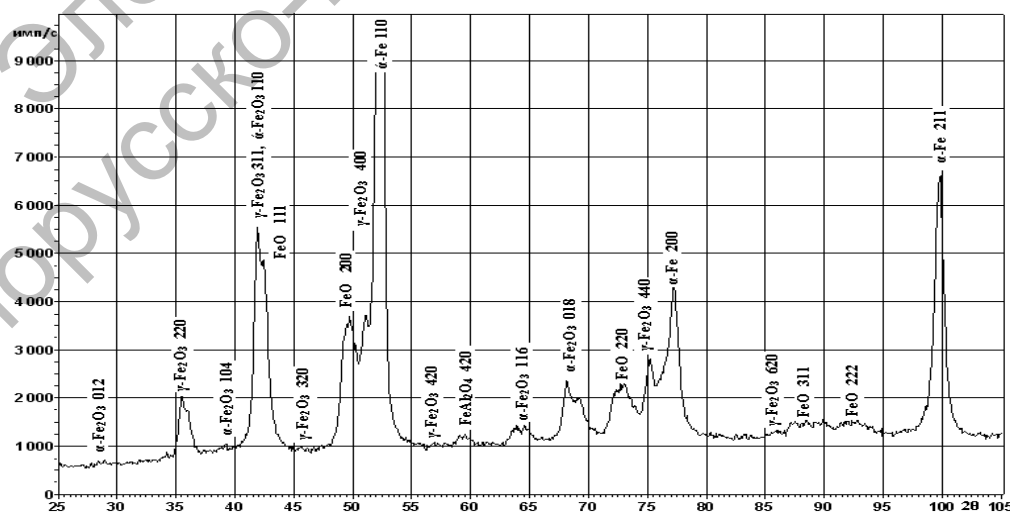


Рис. 4. Фрагмент дифрактограммы покрытия, сформированного механоактивированным порошком с исходным составом 73 % Fe–17 % Fe_2O_3 –10 % Al

В отличие от композиций на основе железа в никелевых системах, наряду с рефлексами сложного оксида NiAl_2O_4 , однозначно регистрируются достаточно интенсивные дифракционные линии, принадлежащие $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$. Из анализа дифрактометрических характеристик следует, что отношение β_{222}/β_{111} в этом покрытии составляет 2,14, что пропорционально отношению $\sec\theta_{222}/\sec\theta_{111}$, которое в данном случае составляет 1,89. Согласно [11], в поверхностных слоях покрытия происходит формирование фрагментированных структур, характеризующихся скореллированным расположением дислокаций в виде стенок, образующих границы субзерен, что обусловлено упорядочением структуры материала. Размер блоков основы никелевых и железных покрытий примерно одинаков и не превышает 30 нм.

Композиция 73 % Fe–17 % Fe_2O_3 –10 % Al. Плазменное нанесение покрытий сопровождается окислительно-восстановительными превращениями, приближающими фазовый состав к равновесному, но не достигающему его (см. рис. 3). В отличие от напыляемого порошка покрытие, наряду с $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, содержит низший оксид FeO, а также шпинель FeAl_2O_4 и алюминид Fe_3Al . При этом наличие элементарного алюминия не установлено. Присутствие в покрытии оксидов железа обусловлено некоторым окислением железа в плазменной струе. Соотношение интенсивности дифракционных линий матричной фазы $\alpha\text{-Fe}$ соответствует эталону. По сравнению с механически легированным порошком физическое уширение её дифракционной линии (220) в покрытии выше, что обусловлено образованием мартенсита. При этом отношение β_{220}/β_{110} составляет 3,74 и почти совпадает с отношением тангенсов $\text{tg}\theta_{220}/\text{tg}\theta_{110}$, равным 3,82. Это свидетельствует о том, что структура покрытия характеризуется высокой плотностью нескореллированных дислокаций [11].

Закономерности формирования фазового состава и структуры металлизированных методом механического легирования керамических порошков и плазменных покрытий из них

Исследовались композиции для напыления, полученные по двум технологиям – смешиванием в «пьяной бочке» и механическим легированием.

Фазовый состав порошка состава 78 % Al_2O_3 –12% TiO_2 –10 % Ni, полученного смешиванием в «пьяной бочке».

Дифрактометрические данные рентгеновской съемки композиции, полученной смешиванием исходных компонентов в «пьяной бочке», представлены на рис. 5. Сравнение полученной рентгенограммы со стандартными (рис. 6) показывает, что фазовый состав порошков из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Hex) – Corundum, TiO_2 (Tetr) – Rutile и Ni (ГЦК) – Nickel.

Сравнение полученных величин углов, интенсивности рефлексов, идентификация фаз и справочные данные позволяют сделать однозначный вывод о том, что композиция представляет собой смесь из исходных компонентов.

Обработкой результатов анализа линии (104) в интервале углов $33...37^\circ$ и линии (214) и (300) в интервале углов $65...70^\circ$ в программе SPLIT LINE определены значения 2θ , I, β , d, позволившие установить параметры тонкой структуры основной фазы – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Полуширина линии (104) – 0,1877; размер ОКР, рассчитанный по линии (104), – $(395 \pm 15,366) \text{ \AA}$; функция физического уширения линии (300) – 0,1688; относительная среднеквадратическая микродеформация ОСМД – $\sqrt{\langle E^2 \rangle} = 3,9 \cdot 10^{-4}$; плотность дислокаций в объеме кристалла $\rho = 2,68712 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$; распределение деформаций – экспоненциальное; коэффициент корреляции – 1,000. Согласно результатам обработки рентгенограммы в программе CrystalCracker, параметры решетки фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ис-

следуемого порошка $a = 4,760135 \text{ \AA}$
и $b = 12,99583 \text{ \AA}$, что почти полностью

соответствует эталонным значениям
 $a = 4,758 \text{ \AA}$, $b = 12,99 \text{ \AA}$ (эталон [46-1212]).

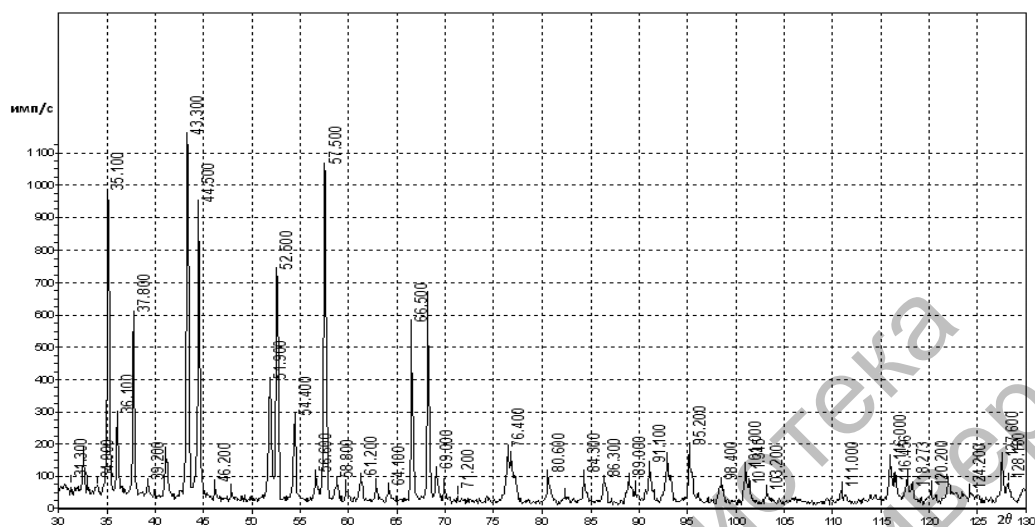


Рис. 5. Фрагмент дифрактограммы композиции, полученной смешиванием исходных компонентов в «пьяной бочке»

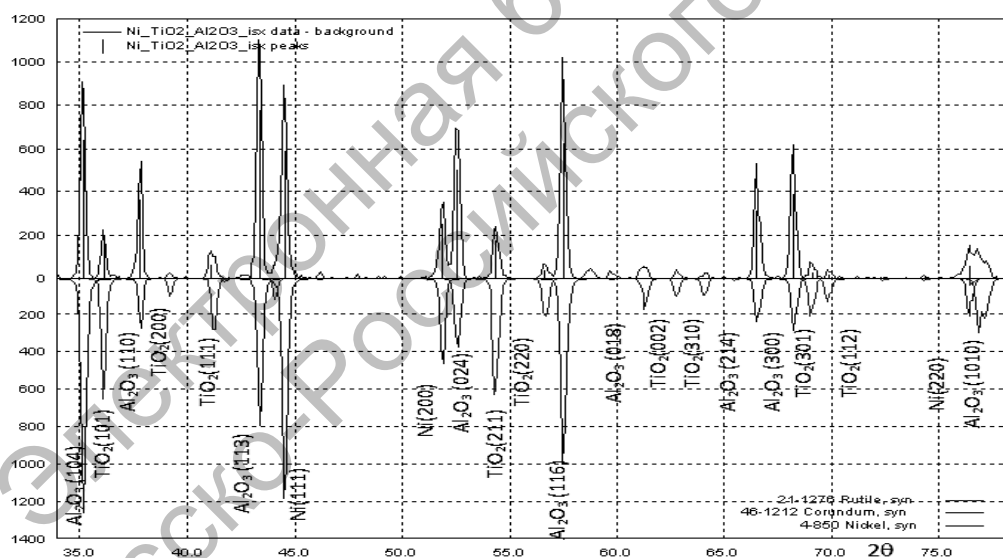


Рис. 6. Сравнение рентгенограмм композиции, полученной смешиванием исходных компонентов в «пьяной бочке», и эталонов: сверху – рентгенограмма исследуемого порошка; внизу – рентгенограмма эталонов

Фазовый состав механически легированного порошка.

Представление о форме и размерах механически легированного композиционного порошка, полученного из шихты состава 78 % Al_2O_3 –12 % TiO_2 –10 % Ni, дают результаты сканирующей электронной микроскопии. Частицы по-

рошка имеют форму, близкую к равноосной. Их размер в основном не превышает 2...3 мкм. Однако в небольшом количестве встречаются частицы-агломераты с размером поперечного сечения, достигающим 20 мкм.

Малые размеры частиц порошка затрудняют изготовление качественных

шлифов для изучения их структуры металлографическим методом. С учетом того, что размер частиц исходных компонентов (Al_2O_3 – 20...40 мкм, TiO_2 – 5...10 мкм, Ni – 100...150 мкм) больше, можно утверждать, что в процессе обработки в механореакторе имеет место измельчение исходных компонентов, их диспергирование и связывание друг с другом в композиционные гранулы. Это подтверждают результаты микрорентгеноспектрального анализа, который показал, что частицы порошка характеризуются дисперсным и равномерным

распределением исходных компонентов.

Основными фазами композиционного порошка, полученного механическим легированием, идентифицированными рентгенофазовым анализом (рис. 7), являются $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Hex) – Corundum, TiO_2 (Tetr) – Rutile и никель – Ni , количество последних составляет 4 и 9,7 % соответственно. Кроме этого, установлено, что обработка в механореакторе активирует механохимические превращения и приводит к образованию новой фазы – сложного оксида Al_2TiO_5 в количестве около 7 %.

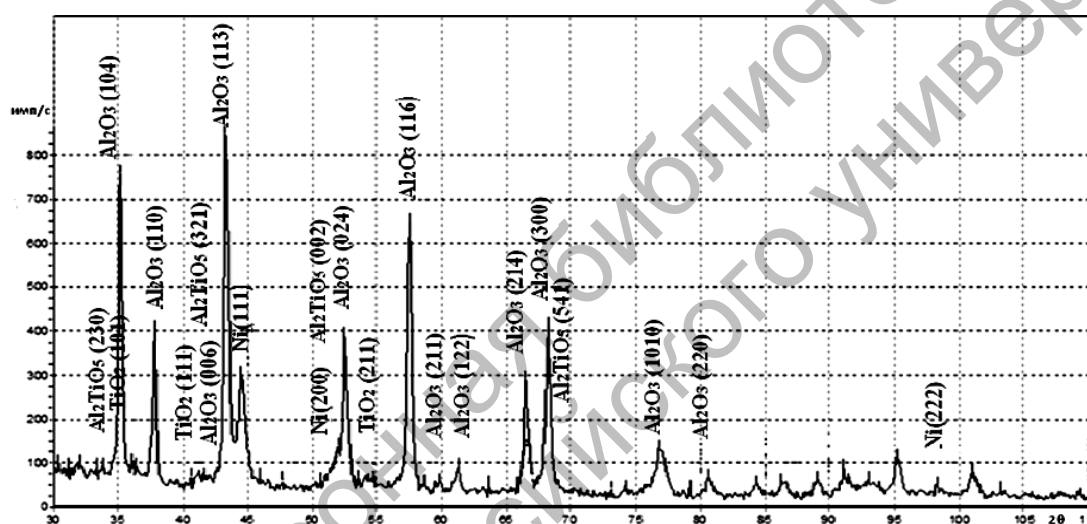


Рис. 7. Фрагмент дифрактограммы металлургического порошка состава 78 % Al_2O_3 –12 % TiO_2 –10 % Ni

Сравнение рентгенограмм порошков, полученных смешиванием в «пьяной бочке» и механическим легированием, показало, что во втором случае интенсивность пиков, принадлежащих фазе рутила (TiO_2), сильно уменьшается, что обусловлено как уменьшением количества фазы, так и увеличением ее аморфности. Также происходит уширение пиков, принадлежащих фазе никеля, вызванное уменьшением размеров ОКР.

Обработкой результатов анализа линии (104) в интервале углов 33...37° и линии (214) и (300) в интервале углов 65...70° в программе SPLIT LINE определены значения 2θ , I , β , d , позволив-

шие установить параметры тонкой структуры основной фазы – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Полуширина линии (104) – 0,2618; размер ОКР, рассчитанный по линии (104), – $(240 \pm 15,561) \text{ \AA}$; функция физического уширения линии (300) – 0,3619; относительная среднеквадратическая микродеформация ОСМД – $\sqrt{\langle E^2 \rangle} = 7,78 \cdot 10^{-4}$; плотность дислокаций в объеме кристалла $\rho = 1,069 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$; распределение деформаций – степенное; коэффициент корреляции – 1,000. Согласно результатам обработки рентгенограммы, параметры решетки фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ исследуемого порошка $a = 4,761991 \text{ \AA}$

и $b = 13,01613 \text{ \AA}$, что превышает эталонные значения $a = 4,758 \text{ \AA}$, $b = 12,99 \text{ \AA}$ (эталон [46-1212]).

Анализ полученных результатов позволил установить закономерности формирования фазового состава порошков в зависимости от способа их получения. Установлено, что смешивание исходных компонентов в смесителе типа «пьяная бочка» в течение 2 ч не приводит к фазовым превращениям и полученный порошок состоит из исходных фазовых составляющих. Исследование тонкой структуры основной фазовой составляющей – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – позволило определить размер областей когерентного рассеивания (блоков) и плотность дислокаций в ней, которые равны $(395 \pm 15,366) \text{ \AA}$ и $2,68712 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ соответственно. Установлено, что параметры кристаллической решетки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ идентичны параметрам эталона, что также указывает на отсутствие превращений в системе.

В свою очередь, обработка в энергонапряженном механореакторе приводит к уменьшению размеров частиц порошковой композиции, к протеканию механически активируемых превращений – формированию новой фазы Al_2TiO_5 , росту плотности дислокаций (на порядок – с 10^8 до 10^9) и их упорядочению (хаотическое распределение в смешанном порошке и упорядоченное по границам блочной структуры в механически легированном), что вызывает уменьшение размера ОКР до $(240 \pm 15,561) \text{ \AA}$ и увеличение параметров решетки фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: $a = 4,761991 \text{ \AA}$ и $b = 13,01613 \text{ \AA}$.

Полученные данные позволяют сделать однозначный вывод о том, что обработка порошковых композиций в механореакторе сопровождается протеканием механически активируемых структурных и фазовых превращений, вызывающих формирование мелкодисперсных композиционных порошков, имеющих структуру субмикро- / микрокристаллического типа и неравновес-

ный фазовый состав. Исходя из этого, можно предположить, что плазменные покрытия, полученные из них, будут иметь высокий комплекс физико-механических, технологических свойств и эксплуатационных характеристик.

Композиции (10 % Fe–5 % Al–75 % Al_2O_3 –10 % TiO_2) и (10 % Ni–5 % Al–75 % Al_2O_3 –10 % TiO_2). Дополнительное введение в керамические порошки компонентов алюминия, с одной стороны, и железа или никеля, с другой, способных взаимодействовать между собой с образованием новых упрочняющих фаз, по данным рентгенофазового анализа (рис. 8 и 9), не приводит к существенному изменению фазового состава материалов. В то же время на протекание механически активируемых фазовых превращений между компонентами систем однозначно указывает отсутствие на рентгенограммах рефлексов, принадлежащих алюминию.

Замена в шихте железа на никель (см. рис. 9) проявляется лишь присутствием в ней никеля, остальные составляющие такие же, как и в порошке 3 (см. рис. 8).

Структуры механически легированных порошков этих систем и ранее рассмотренных идентичны и относятся к одному типу.

Фазовый состав и структура покрытий.

Рентгенофазовый анализ (рис. 10 и 11) показал, что в покрытии, полученном плазменным напылением металлизированного методом механического легирования из композиции 78 % Al_2O_3 –12 % TiO_2 –10 % Ni порошка, основной фазой является $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в количестве 75 %. Содержание $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ составляет 10 %, $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$ – 9 %, Ni – 6 %. Наличия рутила (TiO_2) в покрытии не установлено.

Обработкой результатов анализа линии (400) в интервале углов $40 \dots 50^\circ$ и в интервале углов $64 \dots 70^\circ$ определены значения 2θ , I , β , d , позволившие установить параметры тонкой структуры ос-

новой фазы – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Полуширина линии (400) – 0,4785; размер ОКР, рассчитанный по линии (400), – $(137 \pm 3,75) \text{ \AA}$; функция физического уширения линии (400) – 0,6493; относительная среднеквадратическая микродеформация ОСМД – $\sqrt{\langle E^2 \rangle} = 15,60 \cdot 10^{-4}$; плотность дислокаций в объеме кристалла $\rho = 4,2974 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$; распределе-

ние деформаций – степенное; коэффициент корреляции – 1,000. Согласно результатам обработки рентгенограммы, параметр кубической гранецентрированной решетки фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ исследуемого покрытия $a = 7,91988 \text{ \AA}$, что несколько превышает эталонное значение $a = 7,90 \text{ \AA}$ (эталон [10-0425]).

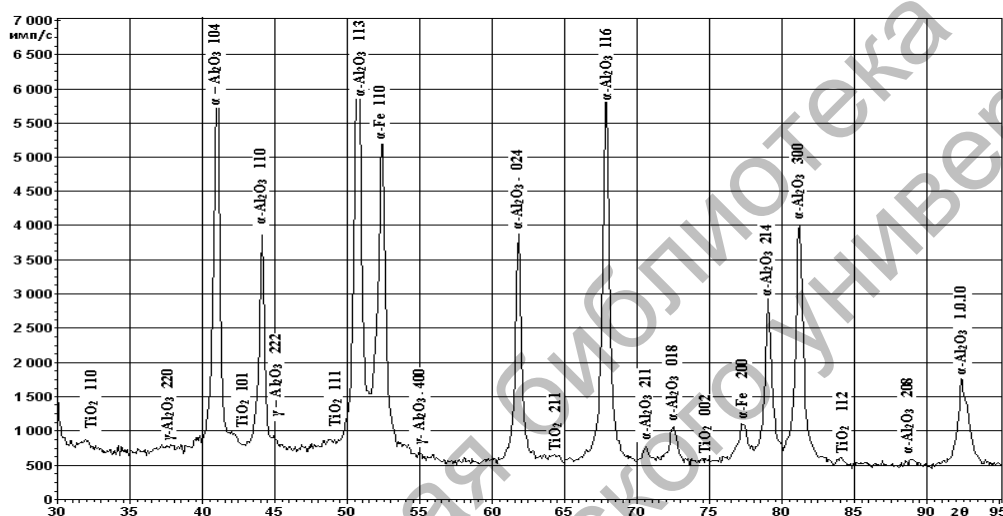


Рис. 8. Фрагмент дифрактограммы механически легированного в течение 8 ч порошка состава 75 % Al_2O_3 –10 % Fe–10 % TiO_2 –5 % Al

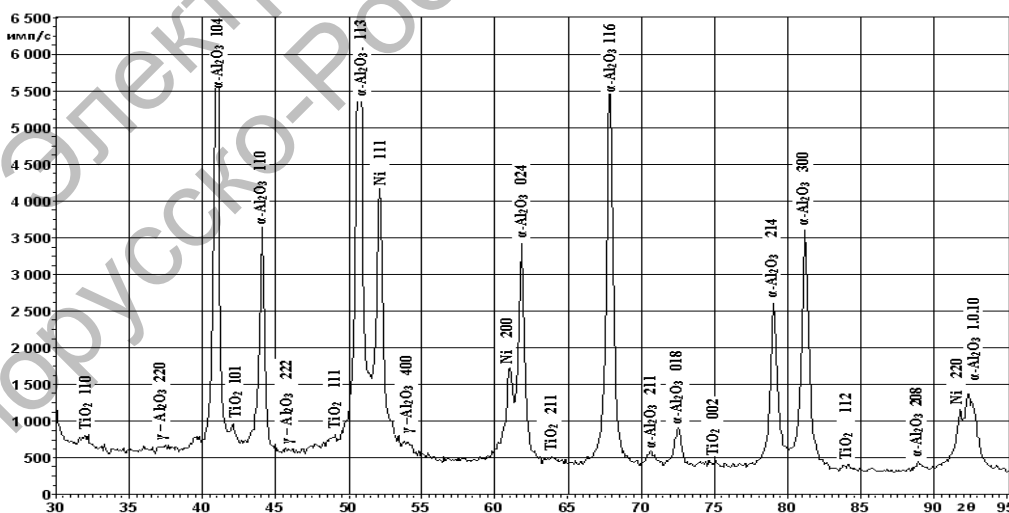


Рис. 9. Фрагмент дифрактограммы механически легированного в течение 8 ч порошка состава 75 % Al_2O_3 –10 % Ni–10 % TiO_2 –5 % Al

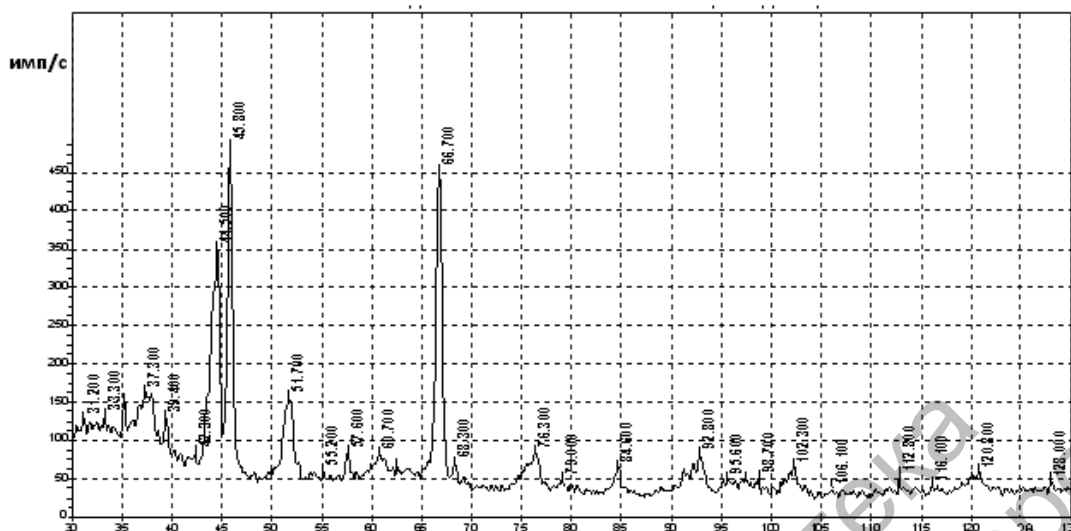


Рис. 10. Фрагмент дифрактограммы покрытия, полученного с применением металлизированного методом механического легирования порошка исходного состава 78 % Al_2O_3 –12 % TiO_2 –10 % Ni

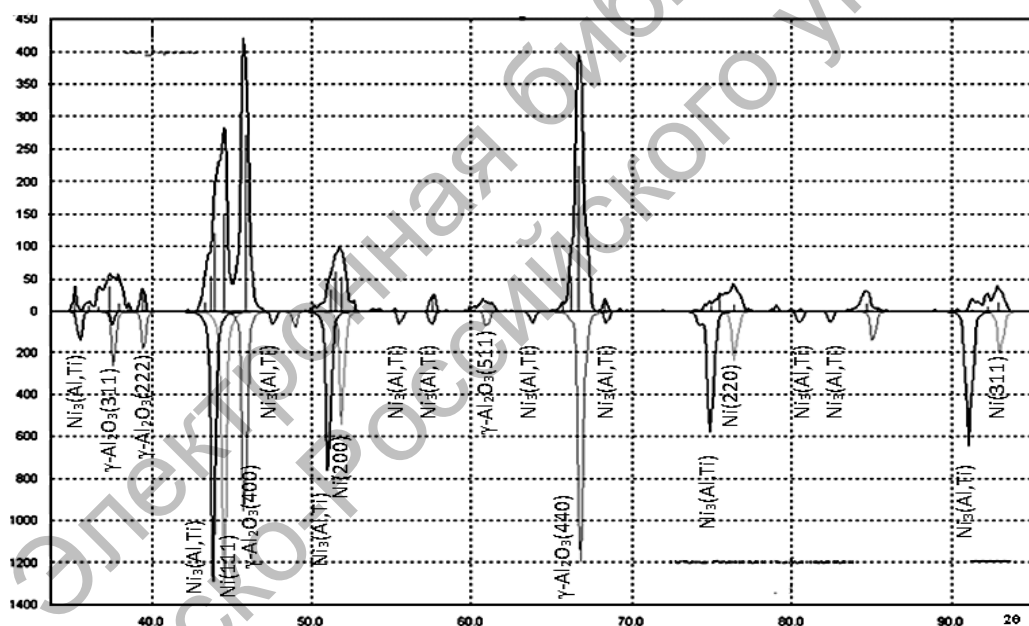


Рис. 11. Сравнение рентгенограмм покрытия, полученного с применением металлизированного методом механического легирования порошка исходного состава 78 % Al_2O_3 –12 % TiO_2 –10 % Ni, и ЭТАЛОНОВ: сверху – рентгенограмма исследуемого покрытия; внизу – рентгенограмма эталонов

Структура покрытия характеризуется наличием тонких, как правило, менее 50 нм, прослоек никеля, упрочненного наноразмерными включениями интерметаллида $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$, окаймляющих зерна оксидов, поперечное сечение которых не превышает 1 мкм. В продоль-

ном сечении частицы оксидов диаметром менее 10 мкм имеют форму, близкую к равноосной.

Таким образом, в покрытии, полученном плазменным напылением металлизированного методом механического легирования порошка исходного

состава 78 % Al_2O_3 –12 % TiO_2 –10 % Ni, протекают термически активируемые превращения, обусловленные нагревом порошка в плазменной струе, заключающиеся в полиморфном превращении низкотемпературной модификации α - Al_2O_3 в высокотемпературную γ - Al_2O_3 с последующей ее стабилизацией в результате протекания процессов, подобных закалке вследствие быстрого охлаждения, обусловленного малым размером зерен и субзерен, а также в образовании интерметаллидной фазы $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$. Кроме того, процесс напыления вызывает увеличение (почти в 4 раза) плотности дислокаций, упорядоченное расположение которых (по границам блоков и субзерен) приводит к уменьшению размеров ОКР в 2 раза – с 250 Å в порошке до 120 в покрытии.

Композиции (10 % Ni–5 % Al–75 % Al_2O_3 –10 % TiO_2) и (10 % Fe–5 % Al–75 % Al_2O_3 –10 % TiO_2). Дифрактограмма покрытия, полученного из механически легированного порошка состава 75 % Al_2O_3 –10 % N–10 % TiO_2 –5 % Al, приведена на рис. 12.

Из анализа рентгеновских данных следует, что фазовый состав по-

крытия представлен высокотемпературной фазой γ - Al_2O_3 , корундовой модификацией α - Al_2O_3 оксидов алюминия, TiO_2 модификации рутил (следы), интерметаллидными фазами AlNi , Ni_3 (Al, Ti), никелем и близок к рассмотренному выше. Одним из важных фазовых превращений, получившим развитие при плазменном напылении, является α - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma$ - Al_2O_3 . Проведенный анализ показал, что содержание корунда в поверхностных слоях покрытия на порядок ниже, чем в механически легированном порошке. Вывод сделан по результатам сравнения значений интенсивности J дифракционных линий этой фазы покрытия и порошка (см. рис. 9 и 12). Так, величина J 100-процентной интенсивности отражения (104) корунда в первом случае составляет 660 имп., во втором – 8940 имп. Из сопоставления J линий α - Al_2O_3 и γ - Al_2O_3 (см. рис. 7) следует, что преобладающей фазой в покрытии является оксид алюминия γ - Al_2O_3 , содержание которого в 3...4 раза превышает объемную долю α - Al_2O_3 . В табл. 4 приведены дифрактометрические данные основных компонентов покрытия.

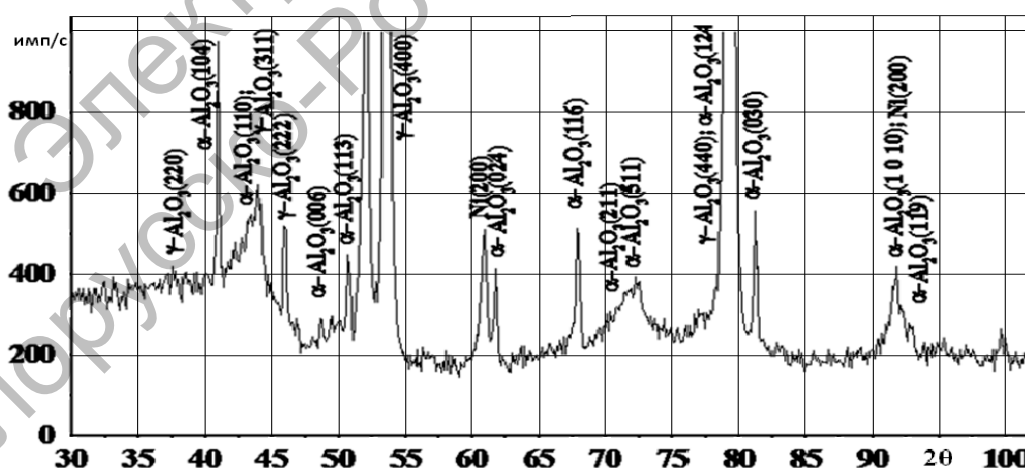


Рис. 12. Фрагмент дифрактограммы покрытия, сформированного механоактивированным порошком с исходным составом 75 % Al_2O_3 –10 % Ni–10 % TiO_2 –5 % Al

Табл. 4. Постоянная кристаллической решетки основных компонентов покрытия

Компонент покрытия	Сингония	Период кристаллической решетки, нм		
		экспериментальный		литературный
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	ГЦК	Покрытие	Порошок	0,7900
		0,7944	0,7904	
Ni	ГЦК	0,3534	0,3525	0,3525
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Гексагональная	a = 0,4758 c = 1,2991	a = 0,4758 c = 1,2991	a = 0,4758 c = 1,2991

Как следует из приведенных данных, периоды кристаллической решетки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, присутствующей в покрытии соответствуют данным литературы. Для никеля и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, значение постоянной *a* превышает значение, отраженное в литературе, что свидетельствует об искаженности их решетки оксида в покрытии. Это подтверждает и уширение линий никеля в покрытии по сравнению с порошком. Так, полуширина линии (111) никеля в первом случае составляет 0,5140, во втором – 0,4990. Размер областей когерентного рассеяния покрытия, определенный по линии (444) оксида $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, являющегося матрицей покрытия, невелик и составляет 15...20 нм. По данным рентгеноструктурного анализа, интерметаллиды AlNi и $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ присутствуют в покрытии в ультрадисперсном состоянии.

Превращения, протекающие при плазменном напылении механически легированных порошков, полученных из композиции 10 % Fe–5 % Al–75 % Al_2O_3 –10 % TiO_2 , аналогичны вышеприведенным. Фазовый состав покрытия отличается образованием вместо интерметаллидов никеля AlNi и $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ алюминидов железа Fe_3Al и FeAl.

Таким образом, структура основы покрытий данной группы подобна рассмотренной ранее из порошка 78 % Al_2O_3 –12 % TiO_2 –10 % Ni и относится к субмикро- / микрокристаллическому типу. Она состоит из кристаллитов размером менее 0,2 мкм, разделен-

ных на блоки величиной не более 25 нм. Основа стабилизирована наноразмерными включениями упрочняющих фаз, представляющими собой механически синтезированные оксиды и интерметаллиды, соизмеримые по величине с областью когерентного рассеяния. Анализ особенностей фазового состава и структуры покрытий, полученных газотермическим напылением синтезированных материалов, позволяет сделать вывод, что по сравнению с традиционными покрытиями они должны обладать повышенным комплексом физико-механических свойств, включая прежде всего износостойкость.

Выводы

1. При механическом легировании исследованных систем на основе металлов формирование структуры матрицы происходит в результате протекания процесса динамического возврата, результатом которого является формирование структуры матрицы с размером кристаллов не более 0,1 мкм, состоящих из блоков величиной не более 30 нм.

2. Механически легированные композиции на основе металлов являются термодинамически неравновесными дисперсно-упрочненными системами, основа которых представляет собой неомогенный твердый раствор со структурой субмикро- / микрокристаллического типа, характеризующегося большой протяженностью границ зерен и субзерен, стабилизированных ультра-

дисперсными включениями ($d < 5$ нм) механически синтезированных оксидов и интерметаллидов легирующих металлов.

3. При обработке в механореакторе композиций на основе керамики ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$), содержащей металлы – никель, железо, алюминий, наряду с плакированием порошков оксидов, протекают процессы измельчения частиц всех компонентов, гомогенизация и механически активируемый синтез новых соединений, например, сложного оксида Al_2TiO_5 , а также интерметаллидов, находящихся в наноразмерном и, в ряде случаев, рентгеноаморфном состоянии.

4. Термическое воздействие, имеющее место при плазменном нанесении покрытий, активирует превращения в механически легированных порошках, приближая фазовый состав к равновесному (при этом последний не достигается). Покрытия наследуют строение, фазовый состав и механизм упрочнения механически легированных

порошков и по основным параметрам близки к последним.

5. В процессе плазменного напыления покрытий из металлизированных композиций на основе керамики ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$), содержащей металлы – никель, железо, алюминий, протекают термически активируемые превращения, заключающиеся в полиморфном превращении части низкотемпературной модификации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в высокотемпературную $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с последующей ее стабилизацией в результате протекания процессов подобных закалке, вследствие быстрого охлаждения, обусловленного малым размером зерен и субзерен. Покрытия наследуют тип структуры порошков и характеризуются наличием тонких (менее 50 нм) прослоек легирующих металлов с наноразмерными включениями интерметаллидов AlNi , $\text{Ni}_3(\text{Al, Ti})$, Fe_3Al и FeAl .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Ловшенко, Ф. Г.** Композиционные наноструктурные механически легированные порошки для газотермических покрытий : монография / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко. – Могилев : Белорус.-Рос. ун-т, 2012. – 216 с.
2. **Ловшенко, Г. Ф.** Теоретические и технологические аспекты создания наноструктурных механически легированных материалов на основе металлов / Г. Ф. Ловшенко, Ф. Г. Ловшенко. – Могилев : Белорус.-Рос. ун-т, 2005. – 276 с.
3. **Ловшенко, Г. Ф.** Наноструктурные механически легированные материалы на основе металлов : монография / Г. Ф. Ловшенко, Ф. Г. Ловшенко Б. Б. Хина ; под ред. д-ра техн. наук, проф. Ф. Г. Ловшенко. – Могилев : Белорус.-Рос. ун-т, 2008. – 679 с. : ил.
4. **Ловшенко, Ф. Г.** Структура, фазовый состав и свойства газотермических покрытий из механически легированных термореагирующих композиционных порошков системы «никель – алюминий» / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко, А. С. Федосенко // Литье и металлургия. – 2015. – № 2. – С. 109–121.
5. Газотермическое напыление покрытий : сб. руководящих техн. материалов. – Киев : ИЭС им. Е. О. Патона, 1990. – 176 с.
6. Газотермическое напыление : учеб. пособие / Под общ. ред. Л. Х. Балдаева. – М. : Маркет ДС, 2007. – 344 с.
7. Handbook of Thermal Spray Technology / Ed. by J.R. Davis // ASM International. – 2004. – 339 p.
8. **Кривоглаз, М. А.** Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах / М. А. Кривоглаз. – Киев: Наукова думка, 1983.
9. **Лысак, Л. И.** Определение истинной ширины рентгеновских дифракционных линий с применением стандартного образца / Л. И. Лысак // Вопросы физики металлов и металловедения. – Киев : АН УССР. – 1955. – № 6. – С. 40–53.
10. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я. С. Уманский [и др.]. – М. : Металлургия, 1982. – 632 с.

11. Powder diffraction file data cards. Inorganic Section, Sets 1-34. American Society for Testing Materials, Swarthmore. – P. 1948–1984.

Статья сдана в редакцию 29 декабря 2016 года

Федор Григорьевич Ловшенко, д-р техн. наук, проф., Белорусско-Российский университет. Тел.: +375-296-25-21-26.

Григорий Федорович Ловшенко, д-р техн. наук, проф., Белорусская государственная академия авиации.

Алексей Сергеевич Федосенко, ст. преподаватель, Белорусско-Российский университет. Тел.: +375-295-46-96-34.

Fedor Grigoryevich Lovshenko, DSc (Engineering), Prof., Belarusian-Russian University. Phone: +375-296-25-21-26.

Grigory Fedorovich Lovshenko, DSc (Engineering), Prof., Rector of Belarusian State Academy of Aviation.

Aleksei Sergeevich Fedosenko, senior lecturer, Belarusian-Russian University. Phone: +375-295-46-96-34.