

Государственное учреждение
высшего профессионального образования
«Белорусско-Российский университет»

Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ
НАНОСТРУКТУРНЫЕ МЕХАНИЧЕСКИ
ЛЕГИРОВАННЫЕ ПОРОШКИ
ДЛЯ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ**

Могилев
«Белорусско-Российский университет»
2013

УДК 621.762

Рекомендовано к опубликованию Советом Белорусско-Российского университета «30» октября 2012 г., протокол № 2

Рецензенты : д-р техн. наук, проф., акад. НАН Беларуси В. В. Клубович;
д-р техн. наук, проф., акад. НАН Беларуси Е. И. Марукович

Ловшенко, Ф. Г.

Композиционные наноструктурные механически легированные порошки для газотермических покрытий : монография / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко. – Могилев : Белорус.-Рос. ун-т, 2013. – 215 с. : ил.

ISBN 978–985–492–117–4.

В монографии приведены результаты исследований авторов теории и технологии создания механически легированных наноструктурных дисперсно-упрочненных порошков на основе железа, никеля, оксида алюминия для газотермического напыления и установления закономерностей формирования фазового состава, структуры и свойств износостойких покрытий для широкого спектра изделий, работающих в жестких температурно-силовых условиях.

Монография предназначена для научных и инженерно-технических работников, а также преподавателей, аспирантов, магистрантов и студентов, специализирующихся в области материаловедения, порошковой металлургии и композиционных материалов.

УДК 621.762

ISBN 978–985–492–117–4

© Ловшенко Ф. Г., Ловшенко Г. Ф., 2013
© ГУ ВПО «Белорусско-Российский университет», 2013

Введение

Ряд ответственных деталей, определяющих долговечность машин и механизмов, работает в условиях интенсивного изнашивания и воздействия различных агрессивных сред. Упрочнение и восстановление их является важной научно-технической задачей. Для ее решения широко применяются термическая обработка и нанесение покрытий гальваническими, химическими, химико-термическими, а также газотермическими методами. Последний метод имеет массу преимуществ экономического и технологического плана: обеспечивает высокую производительность, характеризуется относительно небольшой трудоемкостью и не вызывает существенной деформации основы; позволяет проводить восстановление и ремонт изношенных деталей различной формы, обрабатывать как всю деталь, так и ее отдельные участки. Газотермические способы обеспечивают получение покрытий, обладающих специальными свойствами: износостойкостью, жаростойкостью, коррозионной стойкостью, – и позволяют решить многие проблемы машиностроительной отрасли. Газотермические методы включают детонационный, электродуговой, газопламенный, плазменный. Два последних отличаются высокой производительностью и хорошим качеством покрытий. Достоинством их является также возможность регулирования в процессе напыления состава материала и структуры, что позволяет дополнительно повысить физико-механические свойства покрытий.

При реализации газопламенного и плазменного способов материал, из которого формируется покрытие, нагревается, распыляется и ускоряется в высокотемпературном газовом потоке. На поверхность изделия напыляемый материал поступает в диспергированном состоянии в виде мелких расплавленных или пластифицированных частиц, которые ударяются о нее, деформируются и, закрепляясь, накладываются друг на друга. Для широкого промышленного применения этих способов необходимо создавать и внедрять высокопроизводительное автоматизированное оборудование и новые технологические процессы. Кроме того, актуальными являются вопросы разработки и освоения низкозатратных, экологически безопасных, высокоэффективных, простых и универсальных технологий производства новых порошковых материалов, обладающих необходимым комплексом физико-механических свойств.

Высокая стоимость покрытий, получаемых газотермическими методами, включая и плазменное напыление, обусловлена в первую очередь ценой исходных материалов для напыления, в качестве которых применяют порошки, изготовленные по сложным технологиям с большим

содержанием дорогостоящих металлов и соединений, промышленное производство большинства из которых в Республике Беларусь до настоящего времени не освоено.

Для получения износостойких покрытий наиболее часто используются порошки на основе никеля, железа, меди различного состава. Классические порошки для газотермического напыления – это, как правило, сложные по химическому составу многокомпонентные системы, включающие дефицитные элементы. Промышленные технологии их получения требуют применения специального оборудования. Они сложны, дорогостоящи, а химические, кроме того, экологически опасны. С целью упрощения технологии получения высоколегированных порошков и снижения их стоимости делаются попытки разработки новых методов их изготовления. В частности, для получения порошков на основе железа используется метод, базирующийся на химико-термической обработке порошков, имеющий, помимо прочего, ряд существенных недостатков, например, таких как высокая температура, длительность и низкая производительность процесса, а также сложность обеспечения требуемого химического состава.

В последнее время для производства композиционных порошков различного состава применяется реакционное механическое легирование, основанное на обработке шихты, состоящей из дешевых промышленно выпускаемых порошков, в энергонапряженных мельницах-механореакторах. При этом протекают механически активируемые структурные и фазовые превращения, вызывающие формирование материалов с субмикроструктурной структурой основы, характеризующейся высокоразвитой поверхностью границ зерен и субзерен, стабилизированной наноразмерными включениями механически синтезированных упрочняющих фаз, что обеспечивает высокий упрочняющий эффект, сохраняющийся практически до температуры плавления основы.

К настоящему времени авторами проведены обширные исследования, направленные на разработку теории и технологии получения механически легированных жаропрочных наноструктурных дисперсно-упрочненных конструкционных материалов, в т. ч. и обладающих особыми свойствами [1–3]. По характеристикам прочности и твердости в широком интервале температур, верхнее значение которого достигает $0,95T_{пл}$ основы, они превосходят аналоги. Закономерности формирования механически легированных дисперсно-упрочненных алюминиевых, медных и железных, никелевых материалов конструкционного назначения будут иметь место и при производстве порошков, включая композиционные, для напыления высокостойких покрытий различного функционального назна-

чения и прежде всего износостойких для работы в жестких температурно-силовых условиях. Технологический процесс выпуска импортозамещающих порошков может быть реализован как в мелко-, так и крупносерийном производстве.

В работе представлены результаты авторского исследования, направленного на создание механически легированных наноструктурных дисперсно-упрочненных порошков для газотермического напыления и установление закономерностей формирования фазового состава и структуры высокостойких покрытий из них. При этом решены следующие задачи: созданы научные основы изготовления механически легированных дисперсно-упрочненных порошков для получения износостойких покрытий; разработаны составы исходных порошковых композиций на основе железа, никеля и оксида алюминия, изучены фазовые и структурные превращения, протекающие в них при реакционном механическом легировании; исследовано влияние условий обработки шихты в механо-реакторе на формирование структуры и свойств порошков и оптимизирован процесс реакционного механического легирования; изучены состав, структура и свойства износостойких покрытий, получаемых напылением механически легированных композиционных порошков; оптимизированы составы исходной шихты; разработаны технологические процессы изготовления механически легированных наноструктурных композиционных порошков и получения покрытий из них.

Авторы выражают благодарность ректору Белорусско-Российского университета д-ру техн. наук, проф. И. С. Сазонову за создание благоприятных условий для выполнения научно-исследовательской работы, написания и издания монографии, академику НАН Беларуси д-ру техн. наук, проф. П. А. Витязю за полезные советы и поддержку при проведении НИР, а также рецензентам академику НАН Беларуси д-ру техн. наук, проф. В. В. Клубовичу и академику НАН Беларуси д-ру техн. наук, проф. Е. И. Маруковичу за проявленное внимание к работе, замечания и пожелания, способствовавшие улучшению качества монографии.

1 Анализ способов получения порошков для газотермического напыления

Известные в настоящее время способы получения порошков для газотермического напыления покрытий делятся на две группы: первичные (формирование исходной частицы порошка) и вторичные (модифицирование исходного порошка в тех случаях, когда использование его не позволяет изготовить покрытие с заданным комплексом свойств).

К первой группе способов относятся распыление расплава, распыление проволоки плазменной струей, механическое измельчение слитка, интеркристаллитная коррозия слитка, твердофазное восстановление оксидов газообразным или твердым восстановителем, металлотермическое восстановление оксидов, синтез из элементов, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (метод СВС), гальваническое и газофазное осаждение с последующим измельчением осадка, гранулирование исходных порошков, в т. ч. с последующим спеканием или оплавлением гранул, спекание прессовки или уплотнение без подогрева с последующим измельчением заготовки.

Ко второй группе относятся способы, включающие термическое оксидирование, плакирование (осаждение оболочки химическим, гальваническим, парофазным и другими методами), диффузионное насыщение порошка, нанесение микропорошков с использованием связующего и т. п. Могут применяться и методы, сочетающие нескольких способов.

Большинство из перечисленных способов широко используются также при производстве порошков для спеченных изделий различного функционального назначения [4–7].

1.1 Способы получения порошков металлов и сплавов

1.1.1 Распыление.

Металлические порошки, предназначенные для газотермического напыления, в основном являются высоколегированными материалами, для которых очень важно обеспечение однородности частиц по составу. Для их изготовления наиболее удобен такой метод распыления, как диспергирование струи расплавленного металла или сплава. Распыление может осуществляться струей жидкости (например, водой под большим напором), газа (нейтрального газа высокого давления или сжатого воздуха), а также механическими средствами (центробежное, ультразвуковое распыление и др.).

Частицы распыленных порошков чаще всего имеют сферическую форму, но могут приобретать в результате коагуляции и неправильную. В общем случае форма частиц распыленных порошков зависит от поверхностного натяжения расплава, его вязкости, содержания примесей и режима распыления.

Методами распыления можно получать порошки практически всех металлов и сплавов различных дисперсности и состава. Для распыления тугоплавких металлов, таких как ниобий, молибден, вольфрам, используют дуговые плазматроны. Распыление осуществляют в воду или в защитную среду (в последнем случае частицы порошка не окисляются). Распыленные металлы подвергают сушке, рассеву и выделению нужной фракции.

1.1.2 Механическое измельчение.

Другим распространенным способом получения порошков для напыления является механическое измельчение (дробление) компактных материалов. Этот способ применяют для хрупких металлов и сплавов, природных минералов, отходов металлургической и металлообрабатывающей промышленности, а также губчатых металлов, полученных электролизом или восстановленными газами, поскольку они легко разрушаются.

Механическое измельчение осуществляют в барабанах, молотковых вибрационных и других мельницах. При этом получают так называемые осколочные порошки с частицами неправильной угловатой формы.

Рассмотренный способ имеет и ряд недостатков: механическое измельчение твердых или очень мягких металлов сложно или неэкономично; порошки могут не соответствовать техническим условиям вследствие неблагоприятной формы, наклепа частиц или загрязнения продукта материалами футеровки мельницы или мелющих тел.

1.1.3 Автоклавный метод.

Порошки металлов, отличающихся высокой дисперсностью и повышенной химической активностью, получают автоклавным методом, т. е. путем их осаждения из растворов газами-восстановителями в автоклавах. Процесс проводится при сравнительно невысоких температурах (200–250 °С), давлениях порядка 2–5 МПа (20–50 атм) в среде водорода или оксида углерода. Для интенсификации процесса растворы перемешивают, в них вводят специальные добавки или затравки. В качестве сырья используют продукты переработки рудных концентратов методами гидрометаллургии, а также отходы производства, содержащие требуемые соединения. Автоклавный метод применяют для получения порошков вольфрама, молибдена, кобальта, никеля и меди.

1.1.4 Карбонильный метод.

Карбонильный метод получения металлических порошков основан на пиролизе (термической диссоциации) карбонильных соединений металлов. Пиролиз карбониллов проводят при температуре 250–400 °С в специальных реакторах, в которые помещают заправки. Исходным сырьем для получения карбонильных порошков служат отходы металлургического производства, металлический лом, рудные концентраты, прокатная окалина.

При определенных условиях пиролиза частицы карбонильных порошков могут иметь сферическую форму.

Карбонильным методом получают порошки вольфрама, железа, кобальта, молибдена, никеля, хрома и других металлов, а при разложении смеси карбониллов – порошки сплавов. Присущие карбонильным порошкам примеси кислорода и углерода легко удаляются в среде водорода при температуре 400–600 °С. В целом карбонильные порошки отличаются высокой химической активностью и чистотой.

1.2 Составы порошков для износостойких покрытий на основе железа и никеля

Большое количество способов получения и разнообразие условий эксплуатации износостойких покрытий на основе железа и никеля определяют широкую номенклатуру порошков по составу.

1.2.1 Порошки на основе железа.

Порошки на основе железа: высокоуглеродистые легированные сплавы, эвтектические сплавы, легированные стали, сплавы на основе систем Fe-Ni-Cu-Al-Co и Fe-Ni-Al-Cr-Cu-Co – выпускаются для различных целей [8, 9].

Основные составы и свойства порошков на основе железа, производимых НПО «Тулачермет» (ТУ 14-135-40, ГОСТ 21448-75, ТУ 14-1-3851-64, ТУ 14-1-3968-85) и ИХТРЭМС (ТУ 469416-2701-85), а также свойства покрытий приведены в таблице 1.1.

1.2.2 Порошки на основе никеля.

Порошки на основе никеля: антикоррозионные и жаростойкие типа нихром, для нанесения аморфных покрытий, самофлюсующиеся сплавы, композиционные терморреагирующие порошки, система Ni-Al и др. – выпускаются для различных целей [8, 9].

Основные составы и свойства порошков нихромов, производимых НПО «Тулачермет» (ГОСТ 13084-67, ТУ 14-22-11-88), а также свойства покрытий приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.1 – Состав и свойства порошков на основе железа

Марка	Зернистость, мкм	Химический состав, %						Твердость покрытий, HRC
		Cr	B	Si	C	Ni	Mn	
Высокоуглеродистые легированные сплавы								
ПГ-С27	63–125,	26	–	1,5	3,9	1,7	1,1	59
ПГ-С1	40–100,	29	–	3,5	2,9	4,0	4,2	51
ПГ-УС25	–160,	38	–	2,1	4,9	1,4	2,5	55
ПГ-ФБХ6-2	160–400,	34	1,6	1,75	4,5	–	2,7	52
ПГ-Л101	400–800,	55	–	9,0	5,9	5,0	3,0	–
ПГ-Л102	800–1250	47	2,4	9,0	5,9	–	3,0	–
ПР-Х30СРНД		30	2,0	3,2	4,9	1,4	1,0	59
ПР-ФМИ		–	3,0	2,5	3,5	–	12,0	58
ПР-Х30ГСП		30	1,0	1,0	3,5	–	1,0	55
Стали легированные								
Марка	Зернистость, мкм	Химический состав, %						
		Cr	Si	C	Ni	Mn	Другие	
ПР-Х18Н9	–63, 20–63,	18	0,8	0,12	9,0	1,0	–	
ПР-06ХН28МДТ	0–630, 100–280,	23,5	–	–	27,5	3,0	Cu 3, Ti 1	
ПР-04Х19Н11М3	280–400, 40–100,	19	–	–	11,0	2,5	–	
ПР-08Х19Н9Ф2С2	400–630, 160–280	19	1,6	–	9,0	–	V 2	
ПР-10Х16Н25АМ6		16	–	–	25,0	2,2	N 0,15, Mo 6,7	
Сплавы систем Fe-Ni-Cu-Al-Co, Fe-Ni-Al-Cr-Cu-Co								
Марка	Зернистость, мкм	Cr	Ni	Co	Cu	Al	Твердость покрытия, НВ	
ПГ-К1	40–100	–	23,0	0,4	4,5	0,7	150	
ПГ-К2-Ю10		–	20,5	0,4	4,0	10,0	150	
ПГ-К2-Ю18		–	18,0	0,3	3,6	18,0	210	
ПГ-К3		–	20,0	0,3	3,6	15,0	240	
ПГ-К4-50		–	20,5	0,4	4,0	8,5	200	
ПГ-К5		13,5	16,5	0,3	3,3	17,5	250	
Стали легированные								
Марка	Зернистость, мкм	Химический состав, %					HRC	
		Cr	Si	C	Ni	Другие		
ПР-10Р6М5	40–100,	4,1	0,5	1,0	0,4	W 6,5, V 1,9, Mo 5,2	60	
ПР-10М6Ф3	80–250,	4,2	–	1,1	–	V 2,6, Mo 6,2	60	
ПР-10М6Ф1	100–280,	4,2	–	0,7	–	V 1,1, Mo 6,2	60	
ПР-М6Ф3	160–315, 315–500, 315–630	4,2	0,4	1,2	2,4	Mo 6, Mn 0,4, V 0,01, Ti 0,003		
ПР-Х18ФНМ	40–100, 80–160	18	0,6	2,2	3,0			

Окончание таблицы 1.1

Порошки для нанесения аморфных покрытий								
Марка	Cr	B	Si	C	Al	Mo		
ПГ-Ж1	8	4	До 1	До 0,2	–	26		
ПГ-Ж2	20	4	До 1	До 0,2	5	0		
Сплав железа эвтектический								
Марка	Cr	B	Al	C	Ni	Ti	Твердость покрытия, HRC	
ПР-08Х20Н8Т2Ю6Р2 (ХТН-23)	20	2	6	0,08	8	2	38	
Самофлюсующиеся сплавы								
Марка	Зернистость, мкм	Cr	B	Si	V	Mn	Твердость покрытия, HRC	
ПР-Х4Г2Р4С2Ф	–40, 20–63, 40–100, 100–280, 80–160, 280–400, 80–400	3,7	3,8	2,5	0,8	2,2	–	
Высоколегированный чугуны								
Марка	Зернистость, мкм	Cr	Cu	Si	C	Mn	Ni	Твердость покрытия, HRC
ПР-4Н15Д7	63–125, 40–100, –160, 160–400, 400–800, 800–1250	1,7	6,5	2,5	2,6	1,0	15	50

Таблица 1.2 – Состав и свойства нихромов

Марка	Зернистость, мкм	Химический состав, %					Твердость покрытия, HRC
		Cr	Ni	Al	Co	Другие	
ПХ20Н80	<40, <56,	20,5	Ост.	–	–		35–40
ПН20К20Ю13	<63, 20–63,	20,5	Ост.	13,5	20,5		35–40
ПХ20Н70Ю10	40–100,	17,0	Ост.	6,0	–		35–40
ПХ16Н77Ю5	60–160,	17,0	Ост.	6,0	–		35–40
ПТ-НХАС-05	100–140					AlMgLa 5,0	
ПТ-НХАС-10						AlMgLa 10,0	
ПГ-НХ-01	40–100	20,0	Ост.	–	–	–	35–40

Нихромовые покрытия (80 % Ni – 20 % Cr) являются антикоррозионными и жаростойкими. При напылении керамики и других материалов тонкий слой нихрома может быть использован как подложка. Подложки из нихрома обеспечивают прочное сцепление с напыляемой на

них керамикой. Помимо этого, они достаточно плотны и не позволяют агрессивным газам из атмосферы, проникающим через поры основного покрытия, взаимодействовать с защищаемым металлом.

Сплавы на основе никеля, включающие хром, вольфрам и железо, обладают высокой твердостью, которая практически не снижается даже при высоких температурах, износостойкостью и антикоррозионными свойствами. В большинстве случаев такие сплавы с добавками бора и кремния используют для напыления в качестве самофлюсующихся. Образованные самофлюсующиеся сплавы после напыления можно подвергать проплавлению. При плазменном напылении таких сплавов можно сразу после напыления получить плотное покрытие. Поэтому часто проплавления не проводят, а запыленное покрытие сразу после напыления вполне удовлетворяет требованиям.

Состав и свойства порошков для напыления на основе никеля, производимых в бывшем СССР, приведены в таблице 1.3 (изготовитель НПО «Тулачермет» – ТУ 14-1-3795-84, ЭП ИЭС ТУ ИЭС 374-83).

Таблица 1.3 – Состав и свойства порошков на основе никеля

В процентах

Порошки для нанесения аморфных покрытий								
Марка	Cr	B	Si	Fe	C	Другие	Твердость покрытий, HRC	
ПГ-Н1	23,0	4,0	>1,0	20,0	>0,2	Mo 12	–	
ПГ-Н3	–	4,5		45,0				
ПГ-Н5	26,0	4,0		25,0				
ПГ-Н6	23,0	3,5		–		Mo 25		
Порошки системы Ni-Ti								
Марка	Зернистость				Ni	Ti	Другие	HRC
ПН55Т45	<40, 40–100, 100–140				55	45	1	50
Композиционные терморреагирующие порошки								
Марка	Зернистость		Cr	B	Si	C	Al	HB
ПТ-ЮНХ15СР2	40–100		15	2,0	3,1	0,3	1,2	360
ПТ-ЮНХ16СР3			16	2,6	3,2	0,7	1,2	380
ПТ-Ю5Н			–	–	–	–	5	210
ПТ-Ю10Н			–	–	–	–	10	170

Алюминид никеля. При напылении под действием высокотемпературной газовой струи расплавленный алюминий и никель вступают в экзотермическую реакцию, которая приводит к образованию соединений этих металлов. Большое количество теплоты, выделяющейся в результате

образования алюминиды никеля, позволяет частицам взаимодействовать с материалом подложки с образованием металлических связей, что обеспечивает высокую прочность сцепления напыленного покрытия. Состав и свойства покрытий представлены в таблице 1.4 (изготовитель НПО «Тулачермет» – ТУ 14-1-3282-81).

Таблица 1.4 – Состав и свойства порошков на основе системы Al-Ni

Марка	Зернистость	Химический состав, %		Твердость покрытия, HRC
		Ni	Al	
ПН70Ю30	<40, 20–63,	70	30	40
ПН85Ю15	100–140	85	15	
ПР-НЮ5		95	5	20

Самофлюсующиеся импортные сплавы. Напыление покрытий из самофлюсующихся сплавов и последующее их проплавление позволяет получать покрытия без пор. Обычно используют покрытия из самофлюсующихся сплавов, которые можно не подвергать последующему оплавлению. Самофлюсующиеся сплавы являются материалами на основе никеля, никеля и хрома или кобальта, содержащими добавки бора и кремния. Напыление порошков таких сплавов дает возможность получать покрытия, обладающие износостойкостью, эрозионной стойкостью, коррозионной стойкостью, стойкостью к окислению при высоких температурах и т. д. Эти материалы поставляются для напыления в виде порошков. В некоторых случаях их используют для напыления в виде прутков, которые или отливают, или формуют из порошков с добавкой смол.

В таблицах 1.5 и 1.6 представлены марки самофлюсующихся сплавов на основе никеля, которые выпускаются в США фирмой «ВолКолмоной» (WallColmonoy).

В Японии налажен выпуск материалов, аналогичных американским. Так, Колмоной № 6 является типичным самофлюсующимся сплавом. Этот сплав обладает самой высокой твердостью. Колмоной № 4 и 5 имеют более низкую твердость, но повышенную ударную прочность и низкую склонность к образованию трещин. В Колмоное № 70 содержится добавка вольфрама. Этот сплав обладает высокой твердостью при высоких температурах, а также значительной ковкостью и хорошими антиэрозионными свойствами. В Колмоное № 20 для улучшения обрабатываемости твердость понижена.

Таблица 1.5 – Химический состав и основные свойства самофлюсующихся твердых сплавов типа Колмоной

В процентах

Номер сплава	Ni	Cr	B	Si	Fe	C	Другие	ρ , г/см ³	HRC
4	32,80	10,0	2,0	2,25	2,50	0,45	–	8,22	35–40
5	77,35	11,5	2,5	3,75	4,25	0,65	–	8,14	45–50
6	73,75	13,5	3,0	4,25	4,75	0,75	–	7,80	56–61
70	62,45	11,5	2,5	3,25	3,75	0,55	16,0 W	8,50	50–55
20	87,25	5,0	1,0	3,00	3,50	0,25	–	–	15–20
75	11,00	25,0	3,0	2,75	1,00	0,75	10,0 W 46,5 Co	–	–
80	75,35	12,5	2,7	4,00	4,50	0,70	<0,20 Co	–	–
C-290	37,00	13,2	1,5	2,50	45,00	0,45	–	–	–

Таблица 1.6 – Химический состав и твердость самофлюсующихся твердых сплавов Ni-Cr-Si-B

В процентах

Сплав	Ni	Cr	B	Si	Fe	C	Другие	HRC
Ni-Si-B	93,25	–	1,90	3,50	–	–	–	35
	91,25	–	2,90	4,50	–	–	–	60
	72,00	–	3,35	4,40	0,60	0,14	20,15 Co	60
AMS1775	65–75	13–20	2,5–4,5	3,5–4,0	3,5–5,0	–	–	–
Ni-Cr-Si-B	82,0	7,0	2,9	4,5	–	–	–	60
	81,0	11,0	2,0	2,0	2,5	0,3	1,5 Co	38
	78,0	11,5	3,0	3,5	3,5	0,4	–	48
	72,5	15,0	3,5	5,0	–	–	–	60
	65–75	13–20	2,8–4,8	В сумме < 10			–	60
	75–85	8–14	2–3	В сумме < 10			–	37
	71–81	10–17	2–4	В сумме < 10			–	47
	Ост.	14,0	3,25	4,0	4,0	0,75	–	60
	Ост.	17,0	3,3	3,9	3,0	0,85	–	60
	Ост.	9,0	2,0	3,0	3,75	0,45	–	37
	Ост.	10,0	2,5	2,5	2,5	0,15	–	32
	Ост.	17,0	3,5	4,0	4,0	1,0	–	63
	Ост.	16,0	4,0	4,0	2,5	0,5	3,0 Cu, 3,0 Mo	60
	Ост.	15,0	3,5	4,0	4,0	1,0	–	35
–	33,0	2,5–3,5	1,0	–	2,2	45 Co, 18W	63	
Ост.	10–13	1,8–3,2				15–17 W	53	
Ni-Cr-Si-B-WC	46,0	11,0	2,5	2,5	2,5	0,5	35,0 WC	62
	14,0	3,5	0,8	0,8	0,8	0,1	80,0 WC	62
	46,0	8,5	1,65	1,95	1,5	0,45	50,0 WC	–

Сплав С-290 после напыления не подвергается оплавлению, и покрытие используют с порами, образованными в процессе напыления. Этот сплав предназначен для напыления поверхностей подшипников. Сплав № 75 отличается от Колмоноя № 6 лишь добавками карбида вольфрама. Покрытия из этого сплава обладают хорошими антифрикционными характеристиками. Сплав может содержать различные добавки карбида вольфрама (до 80 %).

Самофлюсующиеся никелевые сплавы, которые после напыления подвергаются оплавлению, представлены в таблице 1.7 (изготовитель НПО «Тулачермет» – ТУ 14-1-3795-84, ЭП ИЭС ТУ ИЭС 374-83).

1.3 Композиционные порошки и способы их получения

Необходимые физико-механические и эксплуатационные свойства покрытий, как правило, достигаются при применении *композиционных порошков*, обеспечивающих получение гетерогенных структур с равномерным распределением однородных металлических, керамических или металлокерамических частиц. Наиболее эффективны композиции, состоящие из металлических и керамических порошков. В качестве последних перспективны оксиды, карбиды, бориды, нитриды и др. При этом покрытия из смеси порошков обладают рядом недостатков, обусловленных сегрегацией компонентов, имеющей место на всех этапах реализации технологии, а также окислением некоторых из них при напылении. Проблема решается применением композиционных порошков, каждая частица (гранула) которых в оптимальном случае однородна по составу, строению и свойствам. Типы композиционных порошков и основные способы их производства приведены на рисунке 1.1 [10–12].

По структуре, зависящей от способа производства, композиционные порошки делятся на два типа: конгломерированные и плакированные. Конгломерированные порошки представляют собой гранулы, состоящие из связанных тем или иным способом разнородных по своей природе частиц. При использовании исходных порошков с частицами, близкими по размеру, образуются гомодисперсные гранулы. Если одна из частиц служит ядром, поверхность которого покрыта мелкодисперсными частицами других компонентов, то гранулы являются гетерогенными. В плакированных порошках на поверхности исходной частицы-ядра формируются один или несколько слоев других материалов, как правило, металлов, в качестве которых наиболее часто используются никель и кобальт.

Таблица 1.7 – Состав и свойства порошков на основе никеля (самофлюсующиеся сплавы)

Марка	Зернистость	Химический состав, %						Твердость покрытия, HRC
		Cr	B	Si	Fe	C	Другие	
ПР-Н80Х13С2Р	<40,	13,0	1,5	2,4	>5,0	0,3		29–34
ПР-Н77Х15С3Р2	20–63,	15,0	2,0	3,2	>5,0	0,5		37–42
ПР-Н73Х16С3Р3	40–100,	16,0	2,7	3,2	>5,0	0,7		47–52
ПР-Н7Х17С4Р4	100–280,	17,0	3,6	4,1	>5,0	1,0		55–59
ПР-Н67Х18С5Р4	80–160,	17,5	4,3	4,5	>5,0	1,2		60–62
ПР-Н65Х25С3Р3	280–400,	25,0	2,5	2,7	>5,0	1,2		45–51
ПР-Н68Х21С5Р	80–400	21,0	1,1	4,5	4–7	0,4		44–50
ПГ-СР2		13,5	1,8	2,5	>5,0	0,3		40–45
ПГ-СР3		15,0	2,4	3,0	>5,0	0,5		50–55
ПГ-СР4		16,5	3,3	3,7	>5,0	0,8		58–62
ПР-Н67С4Р3		6,8	3,0	4,1	>5,0	0,2		50–52
НПЧ-1	40–100	–	1,2–2,7	1,3–2,7	0,1–1,0	–	Cu	НВ 190–230
НПЧ-2								НВ 310–345
НПЧ-3								НВ 180–220
ПГ-12Н-01	–	8–14	2,2	1,2–3,2	>5,0	0,5		35–40
ПГ-12Н02		10–16	3,0	4,0	>6,0	0,6		45–54
ПГ-10Н-01		14–20	3,5	4,3	>7,0	0,8		55–62
ПГ-10Н-04		–	1,5	2,5	>2,0	>0,2		HRB 86–97
ПГ-АН3 (НХ16С2Р)	<50,	16,0	1,5	2,5	>3,0	1,0		35–45
ПГ-АН4 (НХ16С3Р2)	50–125, 50–160	16,0	1,8	3,0	>3,0	1,1		40–48
ПГ-АН5 (НХ16С3Р3)		16,0	2,5	3,0	>3,0	1,2		45–55
ПГ-АН6 (НХ16С3Р4)		16,0	3,0	3,0	>3,0	1,3		54–65
ПГ-АН7 (НС3Р3)		–	3,2	3,3	>3,0	>0,4		42–54
ПГ-АН8 (НХ30С3Р4)		30,0	3,7	3,2	>3,0	1,7	Cu 6,0	56–65
ПГ-АН9 (НХ8С2Р3П)		8,0	2,9	2,5	>3,0	0,9	P 0,6	48–57

Преимущества плакирования наиболее очевидны при производстве композиционных порошков на основе оксидов, карбидов, боридов, нитридов, некоторых интерметаллидов, применяемых для износостойких высокотвердых покрытий, повышающих ресурс работы быстроизнашивающихся деталей и инструмента. Использование плакированных порошков позволяет также получить покрытие на основе элементов или

соединений, которые не поддаются напылению, например, на основе алмаза, графита. Комбинация двух способов – конгломерирования и плакирования – обеспечивает получение композиционных порошков смешанного типа. При этом одни и те же компоненты могут присутствовать как в плакирующем слое, так и в составе конгломератов.

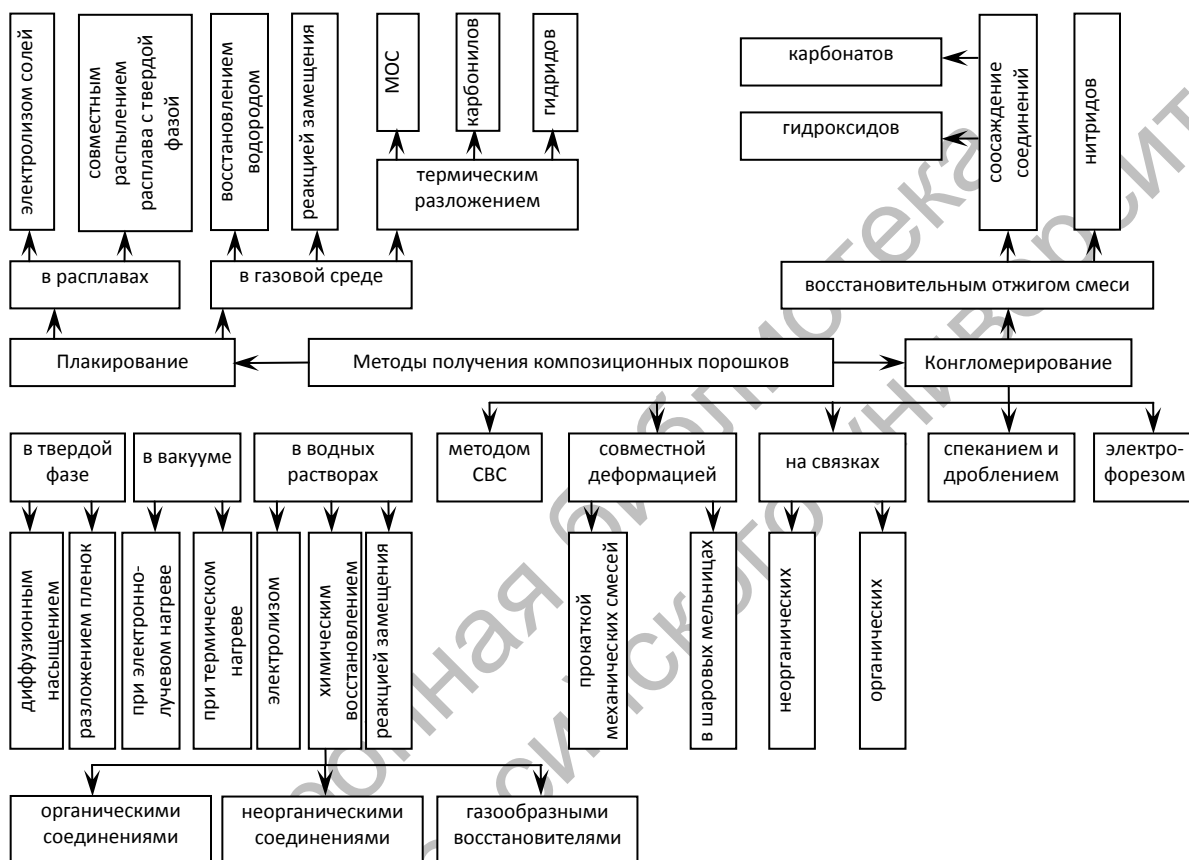


Рисунок 1.1 – Типы композиционных порошков и способы их получения

В зависимости от характера взаимодействия компонентов при их нагреве композиционные порошки делятся на две группы: термонеутральные и экзотермически реагирующие (таблица 1.8) [11, 12].

Следует отметить, что эта классификация является в определенной мере условной, т. к. при нанесении покрытий во всех случаях имеет место взаимодействие между компонентами, изменяющее фазовый состав, однако тепловой эффект реакции во второй группе значительно выше. Так, например, при нанесении композиционных порошков термонеutralной группы на основе термодинамически стабильных инертных оксидов имеет место их частичная диссоциация и образование новых фаз. Наиболее

перспективными являются экзотермически реагирующие порошки. Теплота, выделяющаяся при напылении в результате протекания реакции между компонентами композиции при напылении, обеспечивает дополнительную термическую активацию процесса, что приводит к повышению физико-механических свойств покрытия, включая его прочность соединения с основой.

Таблица 1.8 – Классификация композиционных порошков в зависимости от взаимодействия их компонентов при напылении

Экзотермически реагирующая композиция			Термонеutralная композиция			
Интерметаллическая	Алюминотермическая	Металл-тугоплавкое соединение	Керамическая и керметная	Металл-тугоплавкое соединение	Металл-твердая смазка	Прочие
Al-Ni	Al-NiO	Ti-Si ₃ N ₄	SiO ₂ -Cr ₂ O ₃	WC-Co	Графит-Ni	Алмаз-Ni
Ti-Ni	Al-MoO ₃	Ti-SiC	TiO ₂ -Al ₂ O ₃	WC-Ni	CaF ₂ -Ni	Алмаз-Cu
Al-Co	Al-CuO	Ti-B ₄ C	Al ₂ O ₃ -Ni	Cr ₃ C ₂ -Ni	MoS ₂ -CuSn	
Si-Co		Zr-Si ₃ N ₄	ZrO ₂ -Ni	TiB ₂ -Ni		
NiCr-Al		Al-WC	ZrO ₂ -Cu	SiC-Cu		
Mo-Ni			MgO-Ni	Cr ₃ C ₂ -Mo		
FeCr-Ni			Al ₂ O ₃ -Mo			
FeNi-Al						

1.3.1 Получение композиционных порошков плакированием.

Одним из наиболее известных и широко используемых методов плакирования является *восстановление никеля или кобальта из солей водородом*. Основные недостатки его обусловлены применением взрывоопасного водорода и необходимостью очистки сливов.

Для получения композиционных порошков системы Ni-Al используется *контактное никелирование*, основанное на восстановлении хлорида никеля алюминием. При этом для удаления оксидной пленки с поверхности частиц алюминия применяются фтористые соединения с последующей очисткой стоков.

Метод химического восстановления используется для плакирования разных по природе порошков такими металлами, как Ni, Co, Cu, Sn.

Наиболее простым и доступным является *электролитический метод*, однако он имеет низкую производительность, и круг порошков, подвергаемых плакированию, исключает неэлектропроводные.

В некоторых системах возможно применение *химико-термической обработки*, однако метод более приемлем не для плакирования, а для

получения лакируемых частиц (ядер) – карбидов, боридов, нитридов и др. [11, 12].

Отмечается перспективность использования *карбонильного метода* лакирования. Преимущества карбонильной металлизации заключаются в относительно высокой скорости и низкой температуре процесса, возможности его автоматизации и безотходности.

Наиболее универсальным и экономичным является *лакирование никелем из газовой фазы*, образующимся в результате термического разложения тетракарбонила никеля, представляющего собой сложный химический процесс, в котором основная реакция $\text{Ni}(\text{Co})_4 \rightarrow \text{Ni} + 4\text{CO}$ сопровождается рядом побочных, обуславливающих содержание в покрытии различных примесей. Основными из них являются углерод, оксид (NiO) и карбид (Ni_3C) никеля. Процесс лакирования осуществляется в псевдосжиженном слое порошка.

1.3.2 Получение композиционных порошков конгломерированием.

Из существующих методов конгломерирования на практике в той или иной мере нашли применение изготовление композиционных порошков с использованием связок, прокатки порошковых смесей с последующим измельчением, спекание и дробление спеков, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Наибольшее распространение получил метод, основанный на применении связующих веществ. Он позволяет получать композиции любого состава. Кроме того, по мнению ряда авторов [11, 12], этот метод по сравнению с другими отличается простотой и экономичностью. В качестве примера на рисунке 1.2 приведена технология получения композиционных порошков системы WC-Co. В этом случае на первой стадии приготавливается суспензия из исходных компонентов и органической связки, состоящей из трихлорэтана (растворитель), стеариновой кислоты и парафинового воска, содержащая 70–80 % WC и Co. Суспензия распыляется в сушильном аппарате при начальной ≈ 120 °C и конечной ≈ 70 °C температуре до получения конгломерированных порошков. В дальнейшем происходит разделение порошков на конгломерированный и неконгломерированный. Последний поступает обратно в суспензию для конгломерации. Конгломерированные порошки подвергаются сепарации, предварительному спеканию, депарафинизации. Годный продукт с целью удаления связующего спекается в среде водорода при 500–700 °C в течение 4–5 ч и разделяется на две фракции; фракция крупнее 74 мкм направляется на размол с последующим повторением вышеописанных операций. Порошок фракции 44–47 мкм с целью уплотнения и упрочнения конгломерата

спекается в среде водорода при 1240 °С. В дальнейшем следует сепарация. Годным продуктом является порошок размером 34–54 мкм.

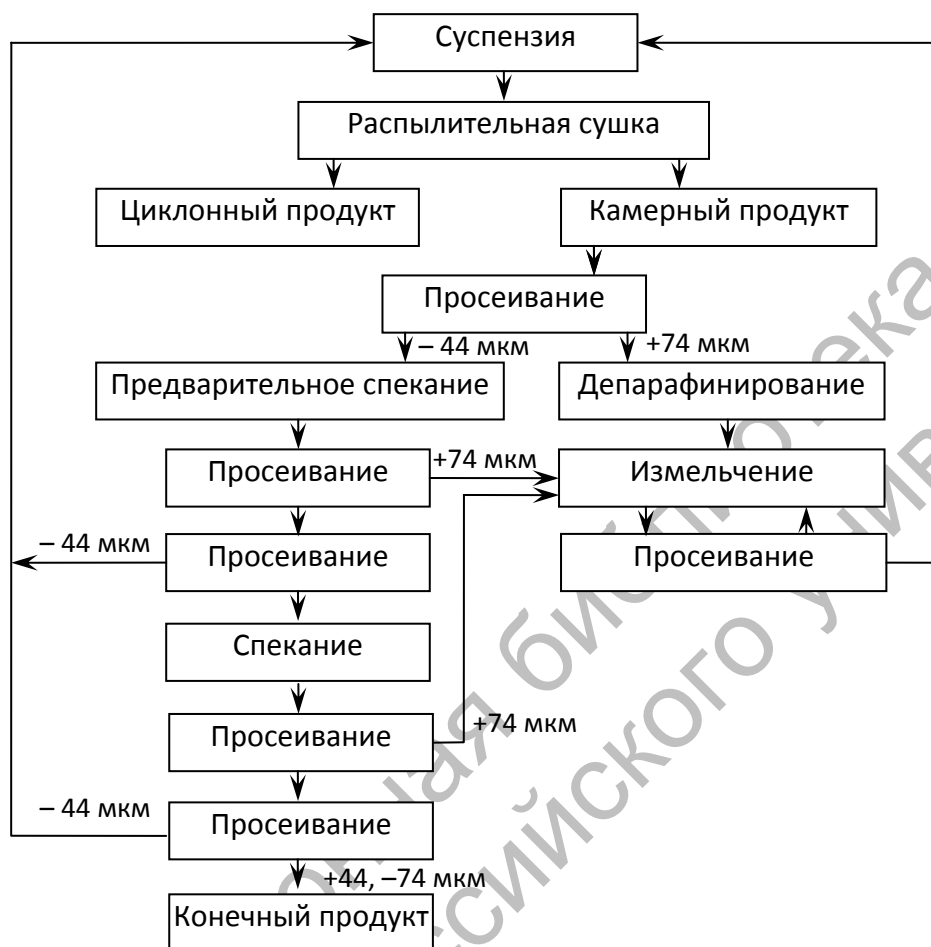


Рисунок 1.2 – Схема процесса получения конгломерированных порошков системы WC-Co с использованием связующих веществ

При реализации технологии, основанной на прокатке механической смеси порошков, содержащей, наряду с основным компонентом, пластичный металл и органическое связующее в количестве 1–2 %, лента, изготовленная обработкой давлением, измельчается. Полученный продукт сепарируется с выделением фракции 40–100 мкм. Для повышения прочности частицы, конгломерированные прокаткой, подвергают плакированию с последующим спеканием.

В значительной мере указанных недостатков лишена технология получения композиционных порошков методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Так, с помощью СВС получен металлокерамический компакт «карбид титана – металлическая связка» с

последующим механическим измельчением компакта [13]. Данная технология высокотемпературного синтеза под давлением металлокерамического компакта из исходной порошковой смеси требует высокой синхронизации двух процессов: синтеза карбида титана и компактирования продукта реакции синтеза.

Получение порошковых смесей и высокотемпературный синтез металлокерамического компакта под давлением осуществляется на стандартном и сравнительно простом оборудовании. Одним из недостатков технологии является необходимость проведения операции плазменной сфероидизации металлокерамических частиц, имеющих ярко выраженную неравноосную форму, требующую применения специальной плазменной установки. Порошковые частицы в значительной мере наследуют неравноосную форму исходного металлокерамического компакта. В то же время их микроструктура в значительной степени зависит от режима плазменной сфероидизации. С повышением температуры разогрева частицы в струе плазмы карбидные включения вытесняются на периферию, и при определенном ее значении в центральной части образуется усадочная раковина. Плазменное напыление металлокерамического порошка формирует покрытие с высоким уровнем наследственности микроструктуры порошковых частиц.

Покрытие имеет высокую пористость, формирующуюся на стыках отдельных деформированных металлокерамических порошковых частиц, что обусловлено их высокой вязкостью при температуре напыления, величина которой ограничена плавлением металла-связки. Пористость в значительной степени снижает сцепляемость порошкового покрытия с подложкой. Проблема повышения прочности связи со стальной поверхностью и получение беспористой структуры металлокерамического покрытия решается применением дополнительного отжига [14], в процессе которого образующаяся на границе раздела легкоплавкая эвтектика пропитывает поры. При этом прочность связи между покрытием и основой возрастает.

В последнее десятилетие в Институте порошковой металлургии НАН Беларуси проводятся работы по созданию теории и технологии получения порошков для напыления, основанные на высокотемпературном самораспространяющемся синтезе [15]. Обязательными операциями технологического процесса являются смешивание элементарных порошков, способных реагировать между собой с высоким экзотермическим эффектом с образованием соединений типа оксидов, карбидов, боридов, интерметаллидов; высокотемпературный самораспространяющийся синтез; дробление спека и сепарация порошков.

Этот процесс характеризуется относительной простотой аппаратного оформления, низкой энергоемкостью. Совмещение процессов СВС и химико-термической обработки значительно расширяет диапазон химического состава синтезируемых композиций. В ряде случаев для его реализации достаточно оборудования обычного термического участка. На базе имеющегося оборудования в Институте порошковой металлургии создано производство композиционных СВС-порошков мощностью до 10 т/год.

По технологии, основанной на СВС, синтезирован ряд порошков на основе карбида титана, имеющих различную твердость. Свойства порошков во многом определяются составом матрицы, изменяя который достигаются требуемые характеристики. Покрытия из этих порошков обладают высокой твердостью и износостойкостью.

Высоким комплексом свойств обладают покрытия из алюминида железа, упрочненного оксидом алюминия, повышающим износостойкость, препятствующим возникновению и распространению внутренних микротрещин. Порошок можно напылять всеми методами, толщина покрытия может составлять 5–8 мм.

Одним из существенных недостатков технологии СВС является неприменимость ее для получения экзотермически реагирующих при напылении композиционных порошков.

1.3.3 Характеристика оксидов и покрытий из них.

Для газотермических методов напыления оксидов важна устойчивость напыляемых порошков при их нагреве и переносе на упрочняемую деталь. Высокая температура плавления оксидов и низкая теплопроводность затрудняют прогрев напыляемых частиц, требуя применения источников тепла с высокой энтальпией, в частности, плазменных большой мощности. Их нагреву способствует повышение продолжительности нахождения в высокотемпературном газовом потоке, что достигается увеличением расстояния от сопла плазмотрона до обрабатываемой детали. Температура нагрева возрастает также при использовании композиционных порошков, содержащих экзотермически реагирующие компоненты. При газотермическом нанесении покрытий, прежде всего плазменном, в той или иной мере имеет место диссоциация соединений интерметаллидов, карбидов, боридов, нитридов, оксидов. Последние, обладая низким значением термодинамического потенциала образования, являются наиболее устойчивыми. По мере возрастания стойкости против диссоциации получившие широкое применение оксиды размещаются в следующий ряд: Cr_2O_3 , TiO_2 , MgO , ZrO_2 , Al_2O_3 . При этом

имеет место корреляция между величиной термодинамического потенциала образования оксидов и степенью их диссоциации при нагреве. С уменьшением первой последняя снижается. Оптимальный размер частиц порошков на основе оксидов находится в пределах 10–80 мкм. При этом используются собственно оксидные и металлооксидные порошки.

Оксид алюминия (Al_2O_3) применяют для получения покрытий различного назначения. Исходным материалом служит электрокорунд или глинозем, имеющие многоцелевое использование в промышленности. Материалы характеризуются невысокой стоимостью и доступностью приобретения. Al_2O_3 имеет ряд полиморфных модификаций, наиболее устойчивые из них – α и γ , которые являются основными в получаемых покрытиях. При этом их соотношение зависит от режима процесса напыления. Так, например, при высоком градиенте температур внутренний слой покрытия состоит в основном из γ -фазы. С ростом толщины покрытия содержание α -фазы возрастает. Подобным образом влияет температура поверхности основы – с ее увеличением количество α -фазы возрастает. Повышение концентрации этой фазы в покрытии существенно увеличивает его износостойкость и плотность.

Порошки системы $Al_2O_3-TiO_2$ получили широкое распространение для плазменных покрытий. Содержание TiO_2 зависит от назначения покрытия и изменяется в широком интервале. Увеличение количества TiO_2 до 15 % повышает эффективность процесса напыления и в ряде случаев эксплуатационные характеристики покрытий. Введение TiO_2 снижает примерно на 350 °С температуру эвтектического превращения, что улучшает сцепляемость покрытия с основой и повышает его плотность. В конгломерированных порошках оптимальное содержание TiO_2 составляет ≈ 13 %.

Для приготовления смесей используется технический рутил или TiO_2 класса ч. д. а. При плазменном напылении механических смесей формируются покрытия, имеющие адгезионные показатели на уровне показателей однокомпонентных покрытий (Al_2O_3 , TiO_2). Покрытия, получаемые из смесей, характеризуются неравномерным распределением Al_2O_3 и TiO_2 , что обусловлено их расслоением при транспортировке порошка и газоплазменном напылении покрытия. Покрытия из спеченных и плавленных композиций однородны по составу компонентов, имеют меньшую пористость и лучшие адгезионные свойства. Последние объясняются тем, что поверхность этих порошков представляет собой мелкозернистую эвтектику, содержащую соединения $\beta-Al_2TiO_5$.

Система Al_2O_3-MgO . К наиболее перспективным композициям этой системы следует отнести алюмомагнезиальную шпинель $MgAl_2O_4$ и

твердые растворы оксида алюминия в шпинели. По сравнению с Al_2O_3 материалы этой системы имеют такие преимущества, как высокая термодинамическая стабильность, отсутствие фазовых превращений, возможность регулирования коэффициента линейного расширения и электроизоляционных свойств.

При плазменном напылении покрытий наблюдается частичное разложение химического соединения и сублимация оксидов алюминия и магния, сопровождающиеся испарением магния. Потери оксида магния возрастают с повышением температуры напыляемых частиц и увеличением его концентрации в исходной композиции.

Газотермические покрытия из алюмомагнезиальной шпинели и твердых растворов на ее основе имеют характерное слоистое строение. При этом сохраняется исходный тип кристаллической решетки. Как и в покрытиях из Al_2O_3 , величина пористости составляет 5–6 % об.

Система Al_2O_3 -CaO. Легирование оксида алюминия оксидом кальция позволяет снизить температуру процесса до 1500 °С, что уменьшает пористость покрытий и увеличивает их адгезионную прочность. В системе Al_2O_3 -CaO при напылении имеет место практически полная аморфизация. При этом исходные соединения не распадаются. Нагрев выше 600 °С вызывает переход из аморфного состояния в кристаллическое.

Оксиды железа. Покрытия на основе оксидов железа являются износостойкими. Основное их достоинство заключается в высокой антифрикционности. Для напыления применяют высшие оксиды железа: Fe_2O_3 (гематит) и Fe_3O_4 (магнетит). При напылении высшие оксиды переходят в низшие. Так, при использовании гематита в покрытии наблюдаются следующие фазы: Fe_2O_3 (10–20 %); Fe_3O_4 (60–80 %); FeO (30–45 %). В случае применения магнетита покрытие состоит из Fe_3O_4 , FeO и Fe (3–10 %). При напылении возможна частичная аморфизация, вызывающая охрупчивание покрытий. Введение пластичного металла повышает работоспособность напыленных изделий. Установлено, что феррооксидные покрытия хорошо работают при повышенных температурах (600–700 °С) в паре с мягкими чугунами, а также стальной азотированной поверхностью. Малые значения коэффициента трения объясняются переносом продуктов трения с феррооксидного покрытия на контртело. Эксплуатация поршневых колец с покрытиями из оксидов железа показала износостойкость на уровне молибденовых покрытий.

Оксид циркония. Основное достоинство покрытий из оксида циркония заключается в низкой теплопроводности и повышенной химической стойкости. Оксид циркония плавится при температуре 2700 °С. Соеди-

нение имеет два полиморфных превращения: переход моноклинной решетки в тетрагональную происходит при 1000 °С; тетрагональной в кубическую – при 2480 °С. Первый фазовый переход сопровождается уменьшением удельного объема примерно на 7 %. Для устранения отрицательного влияния полиморфных превращений на свойства вводятся различные добавки, стабилизирующие тетрагональную решетку. Наибольшее распространение получили добавки оксидов кальция, магния, иттрия и др., образующие с оксидом циркония устойчивые твердые растворы. Особенно высокая стабильность растворов наблюдается при введении двух или более добавок. Однако резкие и частые колебания температур приводят к распаду твердых растворов.

Для прогрева частиц оксида циркония при напылении требуются высокоэнтальпийные источники теплоты (плазменные струи). Путь пробега частиц должен быть максимальным.

1.3.4 Металлокерамические покрытия.

Покрyтия из чистых оксидов, как правило, не удовлетворяют эксплуатационным требованиям. Необходимый комплекс физико-механических и химических свойств достигается применением композиционных металлокерамических покрытий.

Введение пластичного компонента в оксидные покрытия позволяет улучшить многие показатели их качества: пластичность, адгезионную и когезионную прочность, пористость и др. При этом снижаются собственные оксидным покрытиям тепло- и электроизоляционные характеристики. Часто в качестве пластичного компонента в оксидные покрытия вводят чистые металлы, сплавы или металлidные соединения, особенно терморреагирующие. Металлокерамические покрытия приближаются по своим свойствам либо к металлическим, либо к керамическим. Соответственно среди них различают металлоподобные и керамоподобные покрытия. В первых преобладают металлические связи, во вторых – ковалентные и ионные. В металлосиликатных покрытиях действуют одновременно металлические, ковалентные и ионные межатомные связи.

Выбор пластичного компонента и его количество в оксидном покрытии зависят от многих факторов. В первую очередь необходимо учитывать эксплуатационные требования, предъявляемые к покрытиям. Так, при напылении износостойких покрытий, особенно в условиях сухого трения, важна когезионная прочность. Слабые прочностные связи между отдельными частицами могут привести к их выкрашиванию. В этом случае создание в покрытии развитого металлического каркаса повышает сопротивление износу. Количество пластичной фазы для таких покрытий

может достигать 30–40 % об. В покрытиях, работающих в условиях частых теплосмен, а также в тепло- и электроизоляционных количество металлической фазы должно быть ограничено минимальными значениями.

Компоненты, образующие композиционные порошковые частицы, должны иметь высокую адгезионную и когезионную прочность, при этом металлическая матрица (связка) – высокую стабильность в химически активных средах при повышенных температурах. Структура композиционных частиц проектируется исходя из дисперсности, объемной доли, характера распределения, геометрической формы и химического состава компонентов и условий эксплуатации изделия (температура, окружающая среда, характер механических нагрузок, химический состав покрываемого изделия), а также из технологических режимов напыления.

Простейшие классические керметы представляют собой бинарные системы «металл – тугоплавкий окисел» со значительным содержанием обоих компонентов. Главное качество керметов – высокая механическая прочность при высоких температурах. Вместе с тем, они хорошо сопротивляются окислению.

В литературе описано большое число металлооксидных спеченных керметов, в частности, в той или иной мере изучены свойства парных смесей металлов Fe, Ni, Co, Cu, Cr, Mo, W, Mg, Ag и других с Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , ThO_2 , HfO_2 , MgO и другими окислами. Наиболее известны сочетания Ni- Al_2O_3 , Cr- Al_2O_3 , Fe- Al_2O_3 , Cu- Al_2O_3 , Co- Al_2O_3 , Al- Al_2O_3 , Cr- ZrO_2 , Ni- TiO_2 , Ni-MgO, Cu-SiO₂.

В [16] приводится пример полученных покрытий Ni- Al_2O_3 , Ni- ZrO_2 , Ni- Cr_2O_3 , Ni- TiO_2 , Cu- Al_2O_3 , Cu- ZrO_2 , Cu-MgO, Co- Al_2O_3 , Fe- Al_2O_3 , Ag- Al_2O_3 , Au- Al_2O_3 и других, содержащих иногда до 30–40 % об. окисной фазы. Как правило, они обладают повышенной износостойкостью и коррозионной стойкостью; жаростойкость их мало изучена.

Металлическая составляющая, введенная в окисную матрицу (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , ZrO_2), в 3 раза повышает прочность покрытий на удар и в несколько раз снижает их пористость, обеспечивая тем самым высокие защитные качества [17]. Кроме того, если в окисной матрице металлические частицы изолированы, то покрытие сохраняет электроизоляционные свойства и имеет сравнительно небольшой коэффициент электропроводности (примерно в 3 раза ниже, чем сплав стали Ст3) [14].

Одно из лучших жаростойких покрытий синтезируют из смеси 80 % Al_2O_3 и 20 % Ni, которую прессуют в стержни, обжигают и напыляют плазменным методом на стали на предварительно напыленный нихромовый подслои. Сформировавшееся покрытие включает фазы: Al_2O_3 (в стекловидной, в α - и γ -формах) и NiAl_2O_4 , NiO, Ni. После изотермической

выдержки при 1200 °С количество алюмоникелевой шпинели возрастает и появляется фаза Ni_2Al_3 ; вместе с тем, усиливается защитное действие покрытия. Оно защищает сталь Ст3 от окисления в воздухе при 1000–1200 °С и действия шлаковых расплавов при 1100–1400 °С.

1.3.5 Получение терморреагирующих металлокерамических порошков.

В практике газотермического напыления применяются два способа получения металлокерамических покрытий. Первый – наиболее распространенный – основан на использовании смеси порошков металла и оксида. Однако получить качественное плазменное металлокерамическое покрытие из механической смеси порошков металла и керамики (без использования композиционного порошка) затруднительно. Металлические и керамические частицы, существенно различающиеся по плотности, массе, температуре плавления и другим свойствам, начинают разделяться в плазменном потоке, по-разному прогреваются и ускоряются в нем. Это приводит к существенному различию составов напыленного покрытия и исходной смеси.

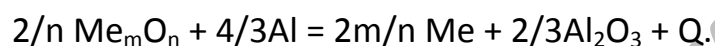
На примере смеси $Cu-Al_2O_3$, применяемой для получения покрытий, эффективно защищающих водоохлаждаемые медные индукторы, показано, что металлический порошок и порошок оксида целесообразно вводить в плазменную струю отдельно, через два расположенных на разных уровнях отверстия в головке плазмотрона.

При втором способе металлокерамическое покрытие формируется в результате протекания при напылении терморреагирующей порошковой композиции, содержащей один или несколько оксидов и металл, имеющий высокое сродство к кислороду, экзотермических окислительно-восстановительных реакций. При этом, как правило, используют конгломерированные или плакированные порошковые композиции.

Взаимодействие между оксидом и металлом протекает по реакции $Me_mO_n + qMe' = Me'_qO_n + mMe + Q$. Роль пластичной связки в оксидном покрытии выполняет металл Me , восстановленный из оксида Me_mO_n . В качестве оксида в покрытии выступает вновь образованное соединение Me'_qO_n . При правильном расчете шихты и завершенности реакции покрытие формируется из оксида Me'_qO_n и mMe . Эти компоненты и определяют его свойства. В реальных условиях покрытие будет иметь более сложный состав. В него войдет часть непрореагировавших компонентов. Особенно велика доля непрореагировавших компонентов при использовании конгломерированных композиционных порошков.

Для эффективного протекания реакции восстановления исходного оксида в композиционном порошке необходимо, чтобы свободная

энергия образования оксида Me_qO_n была больше на 10–30 % энергии образования оксида Me_mO_n . Наиболее высокие значения свободной энергии (кДж/(г·моль O_2)) имеют оксиды Y_2O_3 (1300); MgO (1250); Al_2O_3 (1120); ZrO_2 (1090); TiO_2 (980); SiO_2 (850); Cr_2O_3 (720). Невысокие значения свободной энергии характерны для оксидов WO_3 (510); Te_2O_3 (490); MoO_3 (440); CuO (420); NiO (410); Cu_2O (300). Следовательно, в качестве оксида Me_mO_n целесообразно использовать соединения второй группы. В качестве Me наиболее часто применяют алюминий. При этом используется и высокий экзотермический эффект реакции



Наибольшее значение $T_{ад} = Q/C_p$, находящееся в интервале 3000–3500 К, достигается при взаимодействии алюминия с оксидами: Cu_2O , CuO , NiO , MoO_3 , WO_3 .

Для более полного завершения металлотермической реакции конгломерированные частицы из смеси порошков оксидов и алюминия подвергают плакированию металлами (чаще всего никелем), повышающему полноту взаимодействия между компонентами. В замкнутой оболочке создаются более благоприятные условия для протекания реакции. Иногда в ядро частицы вводят хлористый аммоний (NH_4Cl) или другое соединение, склонное к распаду при нагреве. При разложении этого соединения в капсуле из плакирующей оболочки создается избыточное давление. Продукты распада активируют основные компоненты и способствуют протеканию экзотермической реакции. При такой структуре композиционных порошков экзотермическая реакция заканчивается в плазменной струе на дистанции 40–80 мм. Алюминий не только восстанавливает оксид, но и взаимодействует с металлом оболочки. Анализ фазовых составляющих покрытий показывает, что реакции восстановления не успевают пройти до конца. В этом отношении наблюдается полная аналогия с напылением композиций системы Ni-Al. Это, по-видимому, обусловлено частичным окислением алюминия (или другого активного металла), а также недостаточным контактным взаимодействием между компонентами композиционного порошка. Однако и в этих условиях удастся получить покрытия с высокими характеристиками.

Состав исходных композиций, фазовый состав покрытий и их свойства приведены в таблице 1.9.

Достаточно успешно решаются задачи эффективного использования тепла экзотермических реакций. На этой базе создан ряд промышленных порошков типа АНВ ($Al-WO_3-Ni$), КНА ($Al-Al_2O_3-Ni$) и др.

Таблица 1.9 – Примерные свойства металлооксидных покрытий из композиционных порошков (плазменное напыление)

Композиция	Металлидная фаза	Кислородосодержащая фаза	Микротвердость, МПа	σ_b , МПа
Al-WO ₃ -Ni ¹	W-Ni, W-Al, NiAl и др.	Al-W-O, W-NiO	(4,5–18)·10 ³	40–50
Al-MoO ₃ -Ni ¹	Mo-Ni, Mo-Al, NiAl и др.	Al-Mo-O, Mo-NiO	4,5·10 ³	20–30
Al-Cr ₂ O ₃ -Ni ¹	Al-Cr, Al-Ni, Al-Cr-Ni	Al-Cr-O, Cr-Ni-O	(5–25)·10 ³	
Al-ZrO ₂ -Ni ²	Al, Zr-Al	ZrO ₂ , Al ₂ O ₃	–	28–46
ZrO ₂ -Al ³	Ni-Al	ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , Al-Ni-O		27–29
NiO-Al	Ni-Al	Al ₂ O ₃ , NiO		17–51
Al ₂ O ₃ -Ni ⁴	Ni	Al ₂ O ₃	(3–11)·10 ³	30–40
Al-Cu ₂ O-V	Cu-Al, Cu-V-Al	Al ₂ O ₃ , Al-Cu-O, Al-V-O	(2–8,5)·10 ³	30–40

Примечание – 1 – плакирование никелем; 2 – плакирование никелем и алюминием; 3 – плакирование алюминием; 4 – плакирование и конгломерирование

Основными недостатками композиционных частиц, полученных перечисленными способами, являются низкая прочность связи ядра частицы с плакирующим покрытием, а также между компонентами смеси; неоднородность по химическому составу; высокая остаточная пористость композиционных частиц.

Основные группы выпускаемых в промышленном масштабе порошков для газотермического напыления, их свойства и области применения представлены в таблицах 1.8 и 1.9 [11].

Анализ данных, приведенных в таблицах 1.9 и 1.10, а также в [11, 12, 14, 16, 18, 19], показывает, что нанесение тех или иных покрытий позволяет получить необходимый комплекс свойств, обеспечивающий работоспособность изделия.

Так, например, никель-графитовые покрытия, обладающие высокой термостойкостью, стойкостью против эрозии и окисления, перспективны для изготовления уплотнительных колец.

Никель-алюминиевые порошки широко используют для получения жаростойких покрытий, а также подслоя и, в ряде случаев, для восстановления размеров изношенных изделий. Легирование их хромом (композиции Ni-Cr-Al) приводит к повышению коррозионной стойкости.

Высокой износостойкостью, коррозионной стойкостью и жаростойкостью обладают покрытия из композиционных порошков, содержащих оксиды, карбиды, бориды, нитриды, причем наиболее универ-

сальными являются покрытия на основе оксидов. Такие покрытия используются также в качестве теплозащитных и электроизоляционных.

Таблица 1.10 – Порошки для напыления износостойких и защитных покрытий, производимые в странах СНГ

Порошок	Свойство покрытия	Область применения
Бронзы, баббит, металлы: Си, Pb, Cd, Sn, БрА10, БрАЖДО 1,5	Низкий коэффициент трения, стойкость против кавитации и коррозии	ДВС, станки, сельхозтехника
Карбиды (W, Cr, Ti), в смесях с Ni, Co и интерметаллидами	Высокая твердость и износостойкость при температурах до 750 °С	Металлургия, ракетно- и авиационное, оптическая промышленность
Самофлюсующиеся сплавы на основе Fe, Co, Ni + (Cr-B-Si)	Износостойкость, в т. ч. абразивная и эрозионная, до 900 °С	Нефтяное, угольное, транспортное машиностроение
Оксиды на основе Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , Cr ₂ O ₃ , SiO ₂ , ZrO ₂ , MgO	Высокая твердость; стойкость к расплавленным металлам, кислотам, щелочам	Износо- и коррозионностойкие покрытия в атомном, энергетическом, химическом, металлургическом машиностроении
Керметы на основе смесей BN-Al-NiCr, MgO-ZrO ₂ -NiAl, Al ₂ O ₃ -Ni и др.	Твердость, износостойкость, прирабатываемость; высокие уплотнительные свойства	Авиационная, ракетная, космическая техника, двигателестроение
Бориды (Cr, Ti, Zr, Nb)	Износостойкость	Реактивные двигатели, насосы, турбобуры
Оксид алюминия (глинозем) ГОСТ 6912-74	Износостойкость	Плунжеры топливных насосов, газовые подшипники гироскопов
Электрокорунд 23 А, 24 А, 14 А, 15 А ОСТ 2 – МТ 793-60, ОСТ 2 – МТ 715-78		
Карбид хрома ТУ 48-42-34-70		

1.4 Перспективность механического легирования для получения наноструктурных композиционных порошков для напыления

Исходя из анализа вышеприведенных данных можно сделать вывод о том, что существующие способы получения композиционных порошков для газотермического напыления являются сложными, дорогостоящими, а химические методы, кроме того, экологически небезопасными. Прогрессивный способ производства наноструктурных композиционных материалов – технология, основанная на реакционном механическом легировании.

Механическое легирование базируется на интенсивной обработке – размоле порошков в специальных энергонапряженных мельницах (механореакторах). При размоле частицы, подвергаясь пластической деформации, разрушаются, а из осколков путем сварки возникают новые. Указанные процессы многократно повторяются во времени до тех пор, пока не образуется гранулированная композиция, в которой исходные компоненты или продукты их взаимодействия равномерно распределены друг в друге. При этом наибольший интерес представляет так называемое реакционное механическое легирование. В отличие от обычного механического легирования, при котором формируется гранулированная композиция с равномерным распределением диспергированных исходных компонентов, в процессе обработки в энергонапряженной мельнице-механореакторе, наряду с диспергированием, происходит взаимодействие между исходными веществами (механохимический синтез), вызывающее образование новых фаз. При оптимальных условиях реализации процесса механически синтезированные фазы находятся в ультрадисперсном состоянии и при высоком значении модуля сдвига надежно стабилизируют высокоразвитую поверхность границ зерен и субзерен основы с нано- или микрокристаллическим типом структуры, что обеспечивает большой упрочняющий эффект, сохраняющийся практически до температуры плавления основы [1–3, 20–28].

Реакционное механическое легирование базируется на основных положениях механохимии, изучающей физико-химические изменения, протекающие в веществах под влиянием механической энергии. При определенных условиях она стимулирует превращения, называемые *механохимическими* [29–36]. В результате механического воздействия в локальных микрообъемах твердого тела возникают внутренние напряжения. Основными путями их релаксации являются выделение тепла; зарождение, размножение и миграция дефектов кристаллического

строения; образование новой поверхности; возбуждение химической реакции. Преимущественное направление релаксации зависит как от свойств веществ, так и от условий нагружения. При увеличении мощности механического воздействия происходит постепенный переход от релаксации по тепловому каналу к каналам, связанным с накоплением дефектов кристаллического строения, разрушением и химическим взаимодействием. Сложность процессов, протекающих при механическом воздействии на многокомпонентные композиции, не позволяет до настоящего времени разработать общую теорию механохимических превращений. Предполагается, что инициирование взаимодействия может осуществляться теплом, выделяющимся при обработке композиции – тепловая теория [34, 37]; энергией дислокаций, выходящих на поверхность частиц, подвергающихся пластической деформации – дислокационная теория [38–40]; «сбросом» упругой энергии в момент разрушения и образованием короткоживущих активных центров – теория короткоживущих активных центров [36, 41–44]; «сбросом» квазиабатически аккумулированной энергии удара – деформационная модель [29]. Указанные модели являются качественными (каждая отражает одну из сторон процесса, не исключая, а взаимно дополняя друг друга) и имеют ряд общих черт.

Скорость механохимических превращений определяется скоростью перемещения компонентов в зоне динамического воздействия. Взаимосвязь между подвижностью компонентов и скоростью взаимодействия между ними, являющаяся одной из основных закономерностей химических реакций, в большинстве случаев должна выполняться и для механохимических превращений.

Процесс переноса компонентов при механическом легировании сложен, поэтому затруднительно количественно описать его. В композициях, где один из реагирующих компонентов находится в жидком или газообразном состоянии, облегчающем его доступ к ювенильной поверхности, образующейся при разрушении, проявляется эффект «свежей» поверхности. В этом случае реакция протекает, минуя стадию диффузии. По сравнению с диффузионно-контролируемыми превращениями скорость ее должна увеличиваться на несколько порядков и определяться скоростью образования свежей поверхности [29, 30, 35, 36, 45–48]. В твердофазных композициях роль этого фактора, особенно на стадии грануляции, значительно ниже, и скорость протекания реакций будет определяться деформационным и диффузионным перемещением компонентов. Под деформационным перемещением понимается взаимопроникновение веществ, обусловленное развитием пластической

деформации [35, 36, 46, 48], имеющее место при определенном уровне напряжений и температуре менее $0,3T_{пл}$. Оно осуществляется по кластерному механизму и не связано с механически или термически активируемой диффузией. Деформационным перемещением объясняется образование пересыщенных твердых растворов и наличие растворимости в системах, имеющих положительное значение теплоты смешивания [49]. Вместе с тем, из анализа следует [1–3, 20–24, 35–37, 47, 50–56], что при механическом воздействии на твердое тело и механохимических превращениях массоперенос обусловлен прежде всего диффузионным перемещением компонентов. При этом различают механически и термически активируемую диффузию. В первом случае она носит ярко выраженный активационный характер. Во втором – движение атермично, а подвижность обусловлена внутренними напряжениями, вызванными пластической деформацией.

К настоящему времени авторами проведены обширные исследования, направленные на разработку теории и технологии получения механически легированных жаропрочных наноструктурных дисперсно-упрочненных конструкционных материалов, в т. ч. и обладающих особыми свойствами [1–3, 20–24]. По характеристикам прочности и твердости в широком интервале температур, верхнее значение которого достигает $0,95 T_{пл}$ основы, они превосходят аналоги. Наряду с простотой и универсальностью, особенностью данной технологии является то, что реализация ее обеспечивает получение композиционных порошков, включая дисперсно-упрочненные, без ограничений по составу с субмикроструктурным типом структуры основы, характеризующейся высоко развитой границей зерен и субзерен, стабилизированных наноразмерными включениями упрочняющих фаз.

Основные закономерности протекания фазовых превращений, имеющих место при механическом легировании, заключаются в следующем:

- механически активируемые фазовые превращения, протекающие при обработке в механореакторе порошковых композиций с относительно невысокой концентрацией реагирующих компонентов, идут в направлении уменьшения свободной энергии системы;
- скорость и полнота протекания однопипных механически активируемых реакций возрастает с уменьшением значения ΔG_T^0 взаимодействия между компонентами;
- протекание механохимических превращений с положительным значением ΔG_T^0 взаимодействия между компонентами не установлено;

– механические превращения характеризуются низкой эффективностью, и состояния равновесия в процессе обработки в механореакторе в разбавленных системах не достигается;

– последующая термическая обработка механически легированных композиций активирует превращения, направленные на уменьшение свободной энергии системы; после термической обработки при температурах $0,70-0,95 T_{пл}$ основы фазовый состав механически легированных композиций приближается к равновесному, но не достигает его; наряду с равновесными фазами в структуре, как правило, присутствуют исходные компоненты и продукты термодинамически разрешенных промежуточных композиций.

С высокой вероятностью можно предположить, что закономерности формирования механически легированных дисперсно-упрочненных алюминиевых, медных и железных, никелевых материалов конструкционного назначения будут иметь место и при производстве композиционных порошков для напыления высокостойких покрытий различного функционального назначения, и прежде всего износостойких, для работы в жестких температурно-силовых условиях.

Таким образом, из проведенных исследований следует, что классические порошки для газотермического напыления, как правило, представляют собой сложные по химическому составу многокомпонентные системы, включающие дефицитные элементы. Промышленные технологии их получения требуют применения специального оборудования и являются сложными, дорогостоящими, а химические методы, кроме того, экологически опасными. Способ, основанный на реакционном механическом легировании, отличается простотой, универсальностью, высокой технологичностью и использованием дешевых исходных компонентов. При оптимальных условиях реализации он позволяет получить простые по химическому составу композиционные дисперсно-упрочненные порошки для газотермического нанесения износостойких покрытий для работы в жестких температурно-силовых условиях, превосходящих по долговечности аналоги. Технологический процесс выпуска импортозамещающих порошков может быть реализован как в мелкосерийном, так и в крупносерийном производстве.

Результаты, представленные выше, служили основой для выбора наиболее перспективных систем и метода получения композиционных наноструктурных порошков для износостойких покрытий.

Нижеприведенные данные являются результатами авторского исследования, направленного на разработку теории и технологии

получения механически легированных наноструктурных дисперсно-упрочненных порошков для газотермического напыления и установление закономерностей формирования фазового состава и структуры высокостойких покрытий из них. При этом решены следующие задачи: созданы научные основы изготовления механически легированных дисперсно-упрочненных порошков; разработаны составы исходных порошковых композиций на основе железа и никеля, а также оксида алюминия, изучены фазовые и структурные превращения, протекающие в них при реакционном механическом легировании и плазменном нанесении покрытий; исследовано влияние условий обработки шихты в механо-реакторе на формирование структуры и свойств порошков и оптимизирован процесс реакционного механического легирования; изучены состав, структура и свойства покрытий; оптимизированы составы исходной шихты; разработаны технологические процессы изготовления механически легированных наноструктурных композиционных порошков и получения покрытий из них.

Одним из преимуществ представленного исследования является сопоставимость результатов, обусловленная применением однотипных методик, оборудования, приборов и технологий получения и исследования механически легированных порошков разного химического состава и покрытий из них.

2 Материалы, оборудование, приборы и методика исследования

Технологический процесс производства композиционных дисперсно-упрочненных порошков, полученных с помощью технологии реакционного механического легирования, и покрытий из них состоит из следующих этапов: выбор исходных компонентов, реакционное механическое легирование (обработка шихты в энергонапряженной мельнице (механореакторе)) и получение гранулированной композиции, плазменное нанесение покрытия на предварительно подготовленную поверхность изделия. Объектом исследования служили термонеutralные и терморреагирующие порошковые композиции. При этом следует отметить, что их деление является в значительной мере условным, т. к. во всех случаях в процессе получения порошков и нанесения покрытий в той или иной мере протекают экзотермические превращения. Однако расчетный экзотермический эффект взаимодействия между компонентами в системах, отнесенных к терморреагирующим, в несколько раз выше, чем в термонеutralных.

Термонеutralные порошки созданы на основе систем « Al_2O_3 (основа)- TiO_2 -Ni-Al», «Fe(основа)-Cr-C», «Fe(основа)-Cr-Ni-C». Основой терморреагирующих композиций являлись системы: «Fe(основа)-Al», «Fe(основа)-Al-оксид с термодинамическим потенциалом образования, большим, чем у Al_2O_3 », «Fe(основа)-Cr-Ni-Al-оксид с термодинамическим потенциалом образования, большим, чем у Al_2O_3 », «Ni(основа)-Al», «Ni(основа)-Al-оксид с термодинамическим потенциалом образования, большим, чем у Al_2O_3 », «Ni(основа)-Cr-Al-оксид с термодинамическим потенциалом образования, большим, чем у Al_2O_3 ».

2.1 Исходные компоненты для производства дисперсно-упрочненных механически легированных порошков

Для получения износостойких покрытий, работающих в жестких температурно-силовых условиях, наиболее перспективны композиционные дисперсно-упрочненные порошки на основе железа и никеля. Исходными компонентами для их получения служили стандартные порошки железа – ПЖ2М2 (ГОСТ 9849-74), никеля – ПНК-ОНТ2 (ГОСТ 9722-79), железохромистого сплава – ПХ30-1 (ГОСТ 13084-88), технического углерода – ПМ-100 (ГОСТ 7885-77), алюминия – ПА-4 (ГОСТ 6058-73), аморфного бора (ВТУ ГХХ 48-53); порошки марки «Ч» хрома, молибдена, вольфрама, титана, марганца, кремния, оксида молибдена – MoO_3 ; отходы белого

чугуна ($C = 3,2 \%$). При проведении исследований учитывалось содержание кислорода и углерода в порошках железа, никеля и железохромистого сплава – ПХ30-1, отходах белого чугуна ($C = 3,2 \%$), которое в каждом составляло примерно 0,45 и 0,15 % соответственно. Наличие других примесей во внимание не принималось.

2.2 Оборудование и методика механического легирования

Реакционное механическое легирование основано на протекании механохимических превращений при обработке шихты в специальных аппаратах. Основными условиями реализации процессов являются высокоэнергетическое воздействие на обрабатываемую композицию, протекание массопереноса и возможность реализации взаимодействия между компонентами по бездиффузионной кинетике. Как следует из вышеприведенного анализа, эти условия в наиболее полной мере достигаются в случае постоянного образования «свежей» поверхности, имеющего место при разрушении (диспергировании) частиц.

Аппараты для диспергирования [57–65] по виду преимущественного нагружения делятся на три типа: с высокой скоростью нагружения, измельчающие материалы преимущественно свободным ударом (ударно-отражательного действия, ударные мельницы, дезинтеграторы и дисмембраторы, молотковые, струйные, роторные и т. д.); со средней скоростью нагружения, разрушающие в основном стесненным ударом (вибрационные, центробежно-планетарные, атриторы, магнитно-вихревые и т. д.); с низкой скоростью нагружения, измельчающие преимущественно сжатием (шаровые, шарокольцевые, стержневые, бегуны, центробежные и т. д.). Реакционное механическое легирование может быть реализовано в аппаратах со средней и высокой скоростью нагружения.

Критический анализ основных типов аппаратов для диспергирования [3], учитывающий их конструктивные особенности, определяющие простоту их изготовления и эксплуатации, надежность, долговечность, возможность использования в промышленных масштабах, загрязненность материала продуктами износа рабочих тел и размольной камеры, производительность, удельный расход энергии, энергонапряженность и др., показал, что наиболее перспективными в качестве механореакторов для металлических систем являются **атриторы** и **вибромельницы**.

Атриторами называют аппараты, в которых измельчение материала осуществляется шарами, приводимыми в движение импеллерами, закрепленными на валу, при вращении которого в движение приводится

вся масса шаров, находящихся в рабочей камере. К недостаткам аттрикторов относятся: интенсивный износ лопастей-импеллеров, низкая надежность и долговечность, малая энергонапряженность, значительный намол продуктов разрушения рабочих поверхностей аттриктора (стенок камеры, вала, импеллеров) и рабочих тел, низкий механический коэффициент полезного действия.

Этих недостатков лишены специальные вибромельницы с энергонапряженностью режима обработки 0,15–0,20 Дж/г [3, 66], основные достоинства которых – надежность, долговечность, относительная простота конструкции в сочетании с достаточно высокими предельными параметрами [67], обеспечивающими в металлических системах реакционное механическое легирование. Сравнительные экспериментальные исследования перспективности использования для реализации этого процесса механореакторов типа аттриктора и вибромельницы однозначно показывают преимущество последней. Производительность вибромельниц в 1,3–1,6 раза выше, а затраты энергии на единицу продукции в 1,4–1,7 раза ниже, чем у аттрикторов. Кроме этого, при одной и той же энергонапряженности вибромельницы по надежности и долговечности в 3–5 раз превосходят аттрикторы. Созданные механореакторы показали себя высокоэффективными аппаратами для промышленного производства дисперсно-упрочненных композиций на основе алюминия, меди, железа и никеля.

Реакционное механическое легирование проводилось в энергонапряженных вибромельницах [66]. Для проведения экспериментальных исследований наиболее приемлемым оказался механореактор на основе вибромельницы гирационного типа с четырьмя помольными камерами объемом 1 дм³ каждая. Радиус круговых колебаний изменялся в пределах 3–6 мм, круговая частота колебаний помольных камер бесступенчато регулировалась в пределах 15–35 с⁻¹. Для изготовления материалов, получаемых по технологии, основанной на реакционном механическом легировании, в промышленном масштабе были спроектированы и изготовлены энергонапряженные механореакторы с рабочим объемом 30 дм³ на базе вибратора инерционного типа с круговой частотой вращения 24 с⁻¹ и амплитудой колебаний 4–6 мм. Рабочими телами служили шары из стали ШХ15СГ твердостью 62 HRC. Обработка проводилась в камерах из стали 12Х18Н9Т с изолированным рабочим пространством, первоначально заполненным воздушной атмосферой [3].

Нанесение покрытий на образцы из стали 40Х, подвергнутой улучшению, осуществлялось с использованием специально спроектированного и изготовленного дугового плазмотрона оригинальной конструкции

(аналог ПУН-1), работающего на воздушно-пропановой плазмообразующей смеси. Порошок подавался на срез сопла. При модернизации плазмотрона реализован ряд технических решений, повышающих стабильность и безопасность его работы. Например, в нем отсутствуют межэлектродные вставки; воздух и пропан подаются в дуговую камеру отдельно; обеспечена возможность его эксплуатации от различных источников питания и другие. В данном случае работа плазмотрона осуществлялась от источника питания для воздушно-плазменной резки марки АПР 404. Параметры процесса: сила тока – 250–260 А, напряжение на дуге – 170–180 В, соотношение воздух/пропан – стехиометрическое, скорость плазмы (дозвуковая) – 1300–1500 м/с, скорость частиц напыляемого порошка – 80–100 м/с, расход порошка – 5–7 кг/ч.

Испытания покрытий на износ проводились на модернизированной машине СМТ-1, оснащенной SCKD-системой для компьютерной обработки данных в условиях трения скольжения в минеральном масле с добавкой абразива Al_2O_3 (корунд) фракции 10 мкм в количестве 10 % об. Контртелом служил диск диаметром 45 мм и толщиной 10 мм из стали ШХ15, подвергнутый закалке и низкому отпуску (HRC62). К образцу площадью 2 см² прикладывалась нагрузка, равная 120 Н. Скорость вращения контртела равнялась 500 об/мин. Путь испытания составил 2 119,5 м.

2.3 Приборы и методики исследований

Для достижения цели – разработать научные принципы и технологию получения механически легированных композиционных дисперсно-упрочненных импортозамещающих порошков для газоплазменного нанесения износостойких покрытий для работы в жестких температурно-силовых условиях, превосходящих по долговечности аналоги, – проведено комплексное исследование различных сторон процесса, основанное на использовании разнообразных методов, приборов и оборудования. Применялись металлографический, электронно-микроскопический, атомно-силовой, фрактографический, рентгеноструктурный, микрорентгеноспектральный, химический, хроматографический, термогравиметрический и другие методы анализа состава, структуры и физико-механических свойств материалов на всех технологических стадиях их получения.

Металлографический анализ проводился на световых микроскопах «Unimet» (Япония), «Reichert» (Австрия), металлографическом комплексе МКИ-2М (Беларусь), сканирующих электронных микроскопах «Nanolab-7» (ФРГ), «CamScan-4» (США), «Tescan MIRA LMH» и «Tescan VEGA II SBH»

(Чехия). Для получения качественного изображения при сканирующей электронной микроскопии на ряд образцов с применением установки «Sputtercoater» наносилось сплошное проводящее покрытие из Au толщиной 10 нм, позволяющее увеличить количество вторичных электронов.

Исследование элементного состава проводилось на сканирующих электронных микроскопах «CamScan-4» (США), «Tescan MIRA LMH» и «Tescan VEGA II SBH» (Чехия) с системой энергодисперсионного микроанализа «INCA ENERGY 350/XT» с безазотным детектором X-Act ADD (OXFORD Instruments NanoAnalysis, Великобритания) при линейном непрерывном и шаговом сканировании, а также сканировании по площади.

Структуру и фазовый состав материалов изучали на просвечивающих электронных микроскопах «ЭМ-125», «ЭМ-125К» и «Tesla BS-540» с использованием гониометрических приставок. При этом исследование структуры компактного материала проводилось методом тонких фольг и экстрактных угольных реплик, структуры гранулированной композиции – путем осаждения мелких осколков гранул на угольные реплики. Препарирование тонких фольг, расчет электроннограмм, идентификацию тонкой структуры осуществляли с использованием методик, изложенных в [68–70]. Для описания тонкой структуры определяли фазовый состав, объемную долю фаз, размер зерен и субзерен, плотность дислокаций, состояние границ зерен.

Измерение и анализ микро- и субмикрорельефа поверхностей образцов проводилось с помощью атомно-силового микроскопа «NT-206» (Беларусь) с использованием специализированного программного обеспечения «SurfaceScan».

Рентгеноструктурный анализ осуществлялся на дифрактометре «ДРОН-3» с применением монохроматизированного $\text{Co}_{K\alpha}$ и $\text{Cu}_{K\alpha}$ излучения. Вторичная монохроматизация осуществлялась пиролитическим графитом с вращением образца в собственной плоскости. Дифрактометр оснащен системой автоматизации, включающей аппаратную часть, предназначенную для автономной реализации на базе компьютера IBM PC всех функций управления гониометром и обслуживания процесса сбора данных, и программную часть, содержащую пакет программ «WinDif» по обработке и анализу полученных данных. Для определения фазового состава исследуемых материалов проводилась съемка полной рентгенограммы в непрерывном режиме с шагом по углу $0,1^\circ$. Интервал углов $2\theta = 20\text{--}140^\circ$ 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 $K\alpha_2$ дублетов и расчетом характеристик пиков, выбором порога чувствительности (0–100 %) и ширины линии. Идентификация фазового состава проводилась в режимах автоматического поиска эталонных образцов в полной базе данных «PCPDFWIN 2,0» и создания собственной базы данных в программе «Crystallographica Search-Match» по данным элементного состава, известной сингонии и др., значительно сужающей число эталонных карточек, позволяющей повысить точность и увеличить скорость индентификации рентгенограмм. Для расчета параметров тонкой структуры использовался специальный пакет программ гармонического анализа профиля рентгеновской линии (ГАРФЛ), позволяющий автоматизировать рентгенодифрактометрические исследования параметров тонкой структуры.

Ситовой анализ осуществлялся с использованием следующего набора сит: 0,040, 0,063, 0,071, 0,100, 0,200, 0,250, 0,315, 0,400, 0,500, 0,630, 0,800, 1,000, 1,250, 1,600, 2,500, 3,150, 4,000 мм. Разделение по фракциям проводилось с применением машины для сухого просеивания «NTS-1» (ГДР).

2.4 Принципы подбора перспективных систем и композиций для производства композиционных дисперсно-упрочненных механически легированных порошков

При реализации технологии получения композиционных дисперсно-упрочненных порошков, основанной на реакционном механическом легировании, вещества, применяемые в качестве легирующих компонентов, должны отвечать следующим требованиям: быть дешевыми, доступными и экологически безопасными; взаимодействовать с основой или между собой при температурах ниже температуры плавления материалов; хотя бы одна из фаз, образующаяся в процессе реализации технологии, должна обладать большой термодинамической стабильностью и иметь высокое значение модуля сдвига; другие образующиеся фазы должны улучшать или, по меньшей мере, не снижать физико-механические свойства материалов [3]. Кроме того, состав исходной шихты должен обеспечить протекание механически активируемых фазовых и структурных превращений в режиме, исключающем СВС-процесс.

Краткий анализ данных литературы, приведенный в первом разделе, показывает, что порошки для газопламенных износостойких покрытий,

получаемые по классическим технологиям, имеют сложный химический состав, обеспечивающий твердорастворное и дисперсионное упрочнение, сохраняющееся до температур, не превышающих $0,6T_{пл}$ основы. При разработке композиционных порошков исходили из положения, что высокую стойкость тяжело нагруженных покрытий, работающих в широком температурном интервале, верхний предел которого достигает $0,9T_{пл}$ основы, обеспечивают зернограничное и дисперсионное упрочнения [3].

Дисперсно-упрочненный материал представляет собой матрицу из металла или сплава, в которой равномерно распределены дисперсные частицы упрочняющей фазы, стойкие против коагуляции и роста при нагреве до температур, достигающих $0,95T_{пл}$ основы. Для дисперсного упрочнения металлов и сплавов, имеющих температуру плавления более $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$, к которым относятся железо и никель, в качестве упрочняющих фаз представляют интерес тугоплавкие оксиды, нитриды и – в некоторых случаях – карбиды, бориды, силициды, интерметаллиды, обладающие низкой величиной изобарно-изотермического потенциала образования и высоким значением модуля сдвига. Наибольший интерес представляют термодинамически стабильные оксиды. По мере возрастания ΔG_T^0 их образования от ~ -600 до -450 кДж/(моль·атом O) они располагаются в следующем порядке: CaO, ThO₂, Y₂O₃, BeO, MgO, La₂O₃, HfO₂, UO₂, Al₂O₃, ZrO₂, GeO₂, TiO₂, Cr₂O₃ [71, 72]. Приведенные оксиды имеют микротвердость $H_{0,49} > 2000$, что дает основание для предположения о высоком значении величины их модуля сдвига. С учетом безопасности, доступности и коррозионной стойкости круг перспективных для дисперсного упрочнения соединений существенно сужается и включает Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, Cr₂O₃. Если принимать во внимание вышеприведенные ограничения, в качестве упрочняющих фаз заслуживают внимания также нитриды ZrN, TiN, AlN, ΔG_T^0 образования которых изменяется от ~ -330 до -290 кДж/(моль·атом N) [71, 72]. Вместе с тем, в связи с химической инертностью молекулярного азота можно предположить, что непосредственный синтез нитридов в процессе реализации технологии маловероятен. Из карбидов наибольшей термодинамической стабильностью характеризуются HfC, ZrC, TiC, Nb₂C, TaC, Ta₂C, NbC. В приведенном ряду ΔG_T^0 образования увеличивается от ~ -200 кДж/(моль·атом C) у HfC до ~ -135 кДж/(моль·атом C) у NbC. У таких карбидов, как Mo₂C, V₂C, Al₄C₃, ΔG_T^0 образования еще выше и составляет ~ -50 кДж/(моль·атом C) [71, 72]. Ряд карбидов и нитридов имеют высокие значения температуры плавления и микротвердости, что указывает на перспективность

использования их в качестве упрочняющих фаз в жаропрочных материалах.

Предельного упрочнения можно ожидать у материалов с максимально развитой поверхностью границ зерен и субзерен, закрепленных и стабилизированных дисперсными частицами упрочняющей фазы. Роль дисперсной упрочняющей фазы заключается прежде всего в закреплении и стабилизации границ зерен и субзерен, определяющих степень упрочнения материала. Оптимальной является структура микрокристаллического типа с размером равновесных зерен 0,2–0,5 мкм, разделенных на субзерна величиной 0,05–0,10 мкм. Частицы упрочняющей фазы должны иметь величину $\leq 0,05$ мкм, а общий объем ≤ 10 %. Единственная доступная для промышленной реализации технология, позволяющая обеспечить получение структуры с вышеприведенными параметрами, – это реакционное механическое легирование. Основным видом упрочнения в материалах этого типа является зернограничное, реализующееся при наличии дисперсной упрочняющей фазы и условно называемое дисперсным. Дисперсное упрочнение, не уступая другим видам упрочнения при температурах, достигающих $0,6 T_{пл}$ основы, имеет очевидные преимущества перед ними в интервале температур $0,60$ – $0,95 T_{пл}$ основы [73, 74].

Для получения механически легированных дисперсно-упрочненных материалов перспективны системы «основной металл – O, C, N в комплексе или в отдельности – элемент, имеющий высокое сродство к O, C, N» [1–3, 20–24]. Доказано [1–3, 20–24], что O, C и/или N, необходимые для образования упрочняющих фаз (оксидов, карбидов, нитридов), целесообразно вводить в обрабатываемую в механореакторе шихту не в чистом виде, а связанными в химические соединения с малой термодинамической стабильностью. Использование этого приема существенно упрощает технологический процесс получения механически легированных композиций, улучшает воспроизводимость результатов и повышает значения характеристик прочности (прежде всего жаропрочности). В качестве поставщиков (в комплексе или в отдельности) O, C и N эффективны некоторые оксиды и органические соединения. В данном случае в процессе реализации технологии на стадиях механического легирования и нанесения покрытия происходит ряд механически и термически активируемых превращений, конечными продуктами которых являются оксиды, карбиды, нитриды – соединения, обладающие высокими значениями термодинамической стабильности и модуля сдвига и эффективно выполняющие роль упрочняющей фазы. При упрочнении оксидом в качестве металла, имеющего высокое сродство к кислороду,

перспективен алюминий, а кислородосодержащего соединения – оксид молибдена (MoO_3). В этом случае протекает окислительно-восстановительная реакция $2\text{Al} + \text{MoO}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Mo}$, продукты которой перспективны для дисперсного (оксид алюминия) и твердорастворного (молибден) упрочнения основы (железа и никеля) [3].

2.5 Особенности кинетики механохимических превращений

Как показано выше, при обработке шихты в механореакторе в результате ударного воздействия рабочих тел на порошковую композицию происходят пластическая деформация частиц исходных компонентов, их разрушение и холодная сварка по образующимся ювенильным поверхностям, что приводит к формированию композиционных частиц. Далее протекают сложные процессы химического взаимодействия, диффузии, фазо- и структурообразования, которые во многих системах приводят к получению метастабильных фаз или структур (пересыщенных твердых растворов, аморфных фаз, наноструктур и т. п.) [1–3, 20–24, 56, 75–79]. Они связаны с тепломассопереносом и механически активируемыми реакциями. В [1] сделана попытка их качественного моделирования. При этом для анализа тепломассопереноса и гетерогенных реакций в грануле использованы отдельные положения теории теплового взрыва [80].

Качественный анализ модели указывает на три возможных случая взаимодействия между компонентами обрабатываемой в механореакторе композиции.

1 Стационарный режим, когда $q_+ = q_-$, где q_+ – тепловой поток, генерирующийся в частице экзотермической реакцией, $q_+ = Q_{\text{pAB}} S_{\text{AB}} dX/dt$; q_- – теплоотвод, $q_- = qS$. При этом $dT_1/dt = 0$, т. е. $T_1 = \text{const}$. Реакция протекает медленно, поскольку выделяемая теплота отводится в окружающую среду. Такой случай возможен в газовых смесях с небольшой энергией активации реакции и высокой подвижностью молекул и невозможен при механическом легировании.

2 Угасание реакции при $q_+ < q_-$. Для газов реакция неустойчива и переходит к стационарному режиму (случай 1). При механическом легировании это типичная ситуация и взаимодействие идет «по частям»: реакция тормозится из-за теплотерь (степень превращения за один удар мала), возобновляется при следующем соударении и т. д. Время полного превращения определяется условиями размола и природной системы.

3 Тепловой взрыв при $q_+ > q_-$. Это типичный случай при горении газов: температура быстро возрастает и реакция происходит полностью. При механическом сплавлении этот случай возможен в композициях,

содержащих компоненты, способные вступать в экзотермические реакции с большим тепловым эффектом [1–3, 20–24, 81–85].

В ряде систем локальный разогрев инициирует во всем объеме обрабатываемой композиции реакцию типа СВС, что используется, например, для синтеза некоторых соединений (например, сульфидов) и композиционных материалов [86–91].

Согласно оценке локального кратковременного (время соударения $\sim 10^{-4}$ с) разогрева частиц при лобовом ударе типа шар–частица–шар или шар–частица–стенка в вибромельнице, повышение температуры мало: 4–8 °С для Al, 12–16 °С для Cu [92, 93]; в энергонагруженной лабораторной вибромельнице типа SPEX-800 локальный разогрев частиц железа при механическом легировании не превышает 30 °С [94]. Однако, по данным [92, 95–97], при скользящем ударе локальный кратковременный разогрев может быть значительно более высоким – около 1000 °С, что связано с диссипацией механической энергии при динамическом трении. В ряде систем это инициирует экзотермическую реакцию, протекающую в режиме СВС [86, 98–100], что недопустимо при получении композиционных дисперсно-упрочненных порошков для покрытий. Кроме формирования крупнозернистой структуры литого материала и необходимости применения дополнительных операций для переработки его в порошок, СВС-процесс может привести к разрушению окружающего оборудования и травмированию персонала.

Для обоснованного выбора композиций, при механическом легировании которых исключается протекание СВС, использованы современные представления о механизме СВС-процессов, выработанные в результате многочисленных экспериментальных [101–110] и теоретических [111–115] исследований, а также универсальный метод термодинамического моделирования.

В ряде экспериментальных работ на примере системы Ti-C и некоторых других [116, 117] прямым наблюдением в малоразмерных прозрачных реакторах показано, что механическое легирование в режиме СВС носит перколяционный характер. В данном случае на определенной стадии обработки в локальной области происходит воспламенение, инициирующее распространяющуюся практически по всему объему экзотермическую реакцию. При этом в областях, куда волна горения не проникает, остается непрореагировавшая шихта. Перколяционный режим горения в порошковой системе при наличии пор и/или инертных частиц исследован теоретически [111]. Математическим моделированием установлено, что необходимым условием такого режима горения является наличие цепочек реакционноспособных частиц, так называемых перколя-

ционных кластеров, между которыми имеется тепловая связь. В этом случае теплота, выделяющаяся при горении одной частицы, должна обеспечить подогрев другой частицы до температуры зажигания T_{ig} ($T_{ig} < T_{ad}$, где T_{ad} – адиабатическая температура СВС в данной системе) [111]. Применительно к реакционному механическому легированию из вышеизложенного следует, что экзотермическая реакция даже в одной частице, вызванная ее разогревом до величины T_{ig} за счет механического соударения с мелющими телами (шарами), способна вызвать воспламенение всей реакционноспособной шихты в объеме механохимического реактора.

Многочисленные экспериментальные исследования для систем Ti-C [105], Ti-C-Ni-Mo [106, 107], Mo-Si [108], Ti-C-M ($M = Ni, Co, Cr$) [104], Ni-Al [109, 110] и др. показали, что СВС-процесс начинается, когда исходная шихта нагревается до температуры плавления более легкоплавкого компонента или температуры эвтектики системы T_{eu} [101–108], т. е. при $T_{ig} = T_{eu}$. Это обусловлено тем, что основным механизмом фазо- и структурообразования при СВС является не твердофазная диффузия, а растворение более тугоплавкого реагента в локальном расплаве и кристаллизация из него зерен тугоплавкого продукта [111–116]. Причем процесс часто имеет неравновесный характер: растворение одного реагента в расплаве другого (например, С (тв.) в Ti (ж.) или Ni (тв.) в расплаве алюминия) протекает без тонкой промежуточной прослойки равновесной твердой фазы (TiC или NiAl соответственно) [112–115]. Это связано с малой скоростью диффузии в тугоплавких фазах – продуктах синтеза. Например, расчет для СВС в системе Ti-C показал, что для экспериментально известных коэффициентов диффузии в фазе TiC толщина равновесной прослойки карбида между твердой частицей углерода и расплавом титана должна быть меньше периода решетки [112, 115].

Таким образом, в качестве критерия для начала взаимодействия в режиме СВС в объеме механохимического реактора при реакционном механическом легировании следует принять такой состав реакционноспособной шихты, для которого адиабатическая температура реакции образования продукта T_{ad} достигает величины легкоплавкой эвтектики T_{eu} на основе одного из реагентов. Следовательно, для определения безопасных режимов реакционного механического легирования необходимо оценить адиабатическую температуру взаимодействия в многокомпонентной шихте при протекании в ней химических реакций и выбрать область составов, для которых $T_{ad} \leq T_{eu}$. Для таких расчетов целесообразно использовать метод термодинамического моделирования [118, 119].

2.6 Термодинамическое моделирование фазовых превращений при реакционном механическом легировании

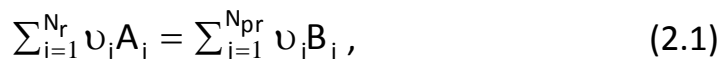
2.6.1 Обоснование метода термодинамического моделирования.

Вышеприведенные данные показывают, что порошки для покрытий, как правило, представляют собой многокомпонентные системы. Важными стадиями при их изготовлении (проектировании) являются выбор исходных компонентов и прогнозирование фазового состава. Проблема имеет особую актуальность при использовании технологии механического легирования, позволяющей существенно расширить круг применяемых компонентов. Для решения этой задачи эффективно термодинамическое моделирование [3], которое является универсальным инструментом исследования и широко используется в различных областях современного материаловедения. С его помощью можно определить равновесный состав многофазной многокомпонентной химически реагирующей системы в различных условиях (температура, давление, состав среды, термодинамический режим – например, изобарно-изотермический, адиабатический и др.), оценить отклонение от равновесия, построить равновесные диаграммы состояния для многокомпонентных систем [118–121]. Применительно к процессам синтеза новых материалов термодинамическое моделирование позволяет сделать заключение о возможных физико-химических механизмах взаимодействия и фазообразования. Области применения термодинамического моделирования включают термическую и химико-термическую обработку металлов и сплавов, самораспространяющийся высокотемпературный синтез [75] и другие передовые методы получения новых материалов и защитных покрытий с высокими функциональными свойствами.

Результаты расчетов могут служить основой для более детального анализа механизмов фазо- и структурообразования в волне синтеза, определению оптимальных режимов реакционного механического легирования, а также для конструирования опытных реакторов и другой аппаратуры. При термодинамическом моделировании процессов реакционного механического легирования предполагается, что локальный состав реагирующей системы (т. е. состав индивидуальной композиционной частицы или группы частиц, в которой протекает химическое взаимодействие во время соударения) соответствует исходному составу, т. е. смесь хорошо перемешана (гомогенизирована). Необходимо отметить, что при термодинамическом моделировании не учитываются кинетические факторы, связанные с наличием межфазных границ, конечных скоростей реакций и диффузионного транспорта реагирующих

атомов, а также теплоперенос между частицами реагентов и теплопотери в окружающую среду. В связи с этим его результаты следует рассматривать лишь как некоторое приближение к реальному состоянию многокомпонентной системы при реакционном механическом легировании.

Для одной реакции, записанной в общем виде,



где A_i – исходные вещества;

B_j – продукты;

ν – стехиометрические коэффициенты;

N_r и N_{pr} – число реагентов и продуктов.

Выражение для константы равновесия имеет вид:

$$K_a = \prod \frac{a_{A_i}^{\nu_i}}{a_{B_j}^{\nu_j}}, \quad (2.2)$$

где a – термодинамическая активность соответствующего компонента.

Термодинамический расчет адиабатической температуры взаимодействия T_{ad} для реакции (2.1) основан на простом допущении [75]: реакция протекает полностью в адиабатических условиях, т. е. теплота реакции при начальной температуре T_0 ($T_0 \geq 298$ K) расходуется на разогрев от T_0 до T_{ad} и возможное плавление продуктов (при температуре $T_m \leq T_{ad}$). Величина T_{ad} определяется из условия баланса энтальпии системы:

$$\begin{aligned} \Delta H_{T_0}(r) &= \sum_r \left[H_{298}^0(r) + \int_{298}^{T_0} c_p(r) dT \right] = \\ &= \Delta H_{T_{ad}}(pr) = \sum_{pr} \left[H_{298}^0(pr) + \int_{298}^{T_0} c_p(pr) dT \right] + \\ &+ \sum_{pr} \left[(1 - x_m) \int_{T_0}^{T_{ad}} c_p(pr_s) dT + \right. \\ &\left. + x_m \left(\int_{T_0}^{T_m} c_p(pr_m) dT \right) + \Delta H_m(pr_m) + \int_{T_m}^{T_{ad}} c_p(pr_m) dT \right], \quad (2.3) \end{aligned}$$

где ΔH_{298}^0 – стандартная энтальпия образования вещества;

ΔH_m и T_m – теплота и температура плавления;

c_p – теплоемкость;

x_m – мольная доля расплава в продуктах реакции;

r – реагенты;

pr – продукты реакции;

s и m – нижние индексы, относятся соответственно к твердым (solid) и расплавленным (molten) продуктам при T_{ad} .

Однако такой подход применим только для малого числа реагентов и возможных реакций и не используется для многокомпонентных гетерогенных систем, в которых имеет место одновременное протекание нескольких конкурирующих реакций с образованием различных продуктов. Кроме того, в формуле (2.3) не учитывается возможность неполного превращения (как известно, ни одна реакция не протекает полностью – всегда устанавливается равновесие между продуктами и реагентами). Как видно из уравнения (2.2), величина T_{ad} определяется разностью между исходной энтальпией системы и ее энтальпией в равновесном состоянии при T_{ad} . В свою очередь, равновесный состав при некоторой температуре характеризуется минимумом энергии Гиббса всей системы в целом при заданных начальных условиях (исходный состав и температура T_0) и не зависит от пути, по которому система достигает равновесия, т. е. от формальной записи уравнений конкретных химических реакций вида (2.1) [80].

Для изобарно-изотермических условий, т. е. когда температура системы задана, известны два метода расчета равновесного состава многокомпонентных гетерогенных реагирующих систем [122, 123]:

1) метод констант равновесия, когда записывают все возможные независимые химические реакции типа (2.1), составляют для них уравнения изотермы Вант-Гоффа $\Delta G_T^0(i) = -RT \ln K_a$, где ΔG_T^0 – изменение энергии Гиббса для i -й реакции; T – температура; R – универсальная газовая постоянная; записывают выражения для констант равновесия K_a по уравнению (2.2), а затем составляют и решают систему нелинейных алгебраических уравнений относительно равновесных концентраций всех веществ;

2) метод минимизации энергии Гиббса всей системы в целом при заданных условиях взаимодействия.

Первый метод используют в основном для термодинамических расчетов газофазного взаимодействия, где известно количество возможных химических реакций [122, 123]. К недостаткам такого подхода относятся необходимость составлять громоздкие уравнения и вычислительные трудности при их решении. Однако главный недостаток метода в том, что в многокомпонентной системе легко упустить из виду большое число промежуточных продуктов и реакций, которые могут существенно влиять на окончательный результат (иногда в многофазных системах

ведущей может оказаться реакция с $\Delta G_T^0 > 0$). В связи с этим применяют методы поиска минимума энергии Гиббса многокомпонентной гетерогенной системы. В их основе лежит фундаментальное положение о том, что термодинамика рассматривает лишь исходное и конечное состояния системы и не принимает во внимание путь перехода; при этом равновесное состояние определяется условием минимума свободной энергии [80]. Для расчетов необходима база данных (БД) с термодинамическими свойствами большого числа конденсированных и газообразных веществ.

В работе для термодинамического моделирования равновесного состояния системы при МЛ использована универсальная программа АСТРА-4, в которой расчет равновесного состава гетерогенной многокомпонентной системы осуществляется путем нахождения локального экстремума энтропии системы S при наличии ограничений (условие сохранения массы каждого элемента и полной внутренней энергии системы) при заданном исходном составе и термодинамическом режиме (в данном случае – адиабатическом) [124, 125]. В базу термодинамических данных этой программы входит большое число неорганических соединений, взятых из справочной литературы [126–132]. Программа АСТРА-4 обладает следующими достоинствами:

- возможностью выполнять расчеты неполных равновесий, т. е. исключать из рассмотрения ряд веществ, когда из экспериментальных данных заранее известно, что они не образуются в системе по кинетическим причинам;
- возможностью «фиксировать» концентрации одной или нескольких фаз, если по физическим соображениям они не могут участвовать в химическом взаимодействии;
- возможностью учета образования бинарных конденсированных растворов, избыточная энтальпия смешения которых аппроксимируется моделью квазисубрегулярных растворов, т. е. с учетом ее зависимости от температуры и концентрации (данные задает пользователь).

В расчетах по программе АСТРА-4 можно задавать не более двух бинарных растворов. Для моделирования многокомпонентных высокотемпературных расплавов в [125] рекомендовано применять модель идеальных ассоциированных растворов. Программа не позволяет рассчитывать равновесные состояния только конденсированных фаз без газовой фазы, поэтому в таких ситуациях следует добавлять небольшое количество инертного газа (0,01 % Ar) [125], что не оказывает существенного влияния на результаты моделирования.

Недостатком программы АСТРА-4 является то, что она «не различает» твердую и жидкую фазы одного и того же состава, т. е. не позволяет рассчитывать фрагменты диаграмм состояния. Применительно к адиабатическим условиям взаимодействия это означает:

1) программа не позволяет рассчитывать «конкуренцию» бинарных конденсированных растворов, содержащих одни и те же компоненты, например, расплав А–В и твердый раствор А–В с различной концентрацией элементов, которые существуют при рассчитанной адиабатической температуре T_{ad} ;

2) в ситуациях, когда T_{ad} близка к температуре плавления одного из продуктов взаимодействия, программа не позволяет рассчитать долю расплавленного продукта, а иногда возможно заикливание и/или несхождение итераций. Это связано с тем, что АСТРА-4, как и другие подобные программы, «размазывает» точку фазового перехода на несколько градусов [124, 125]. В ситуации, когда теплота реакций недостаточна для полного расплавления фазы при заданном исходном составе, возможно заикливание.

Первый недостаток удается частично преодолеть путем проведения расчетов для различных вариантов исходных данных, сравнивая полученные результаты с диаграммами состояния и оценивая каждый раз их физический смысл. Вторым недостатком можно «обойти» путем варьирования исходного состава и приближенно определить равновесный состав при $T_{ad} \approx T_m(\text{продукта})$. Методика применения программы АСТРА-4 для термодинамического моделирования СВС-процессов была предложена в [133] применительно к сильно экзотермической системе Ti-C.

2.6.2 Исходные данные и порядок выполнения термодинамических расчетов.

Моделирование равновесного состояния систем, в которых возможно протекание между компонентами шихты механически активируемого химического взаимодействия, проведено для адиабатических условий при атмосферном давлении $P = 98$ кПа. Рассчитанный равновесный состав сравнивали с бинарными и тройными диаграммами состояния [134–139] и уточняли, какие фазы устойчивы при данной температуре. Далее проводили расчеты, варьируя возможный качественный состав (т. е. учитывая возможность растворения тех или иных элементов в твердом растворе) и параметры образующихся растворов.

Для бинарного раствора учитывали избыточную энергию смешения. Выражения, аппроксимирующие избыточные парциальные энтальпии смешения i -го компонента $\Delta h_i^{(ex)}$, приводили к виду, соответствующему

модели квазисубрегулярного раствора (с учетом зависимости $\Delta h_i^{(ex)}$ от температуры и концентрации):

$$\Delta h_i^{(ex)} = (1 - x_i)^2 [a + bT + (c + dT)x_i], \quad (2.4)$$

где x_i – доля i -го элемента в растворе (для бинарного раствора $i = 1, 2$).

Значения коэффициентов a , b , c , и d для твердых растворов на основе железа и никеля определяли на основе данных литературы [140–143]. Параметры бинарных растворов, использованные в расчетах, приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Избыточные энтальпии смешения для регулярных бинарных твердых растворов, использованные в расчетах

Система	Фаза	Температура, К	Элемент	Выражение для Δh_i^{ex} , Дж/моль
Fe-Cr [141, 142]	α (ОЦК)	300–2200	Fe	$(1 - x_{Fe})^2 (25104 - 10,46T)$
			Cr	$(1 - x_{Cr})^2 (25104 - 10,46T)$
Ni-Cr	γ (ГЦК)	1000–1728	Ni	$(1 - x_{Ni})^2 [36349,96 - 35,648T - (123085,46 - 76,157T)x_{Ni}]$
			Cr	$(1 - x_{Cr})^2 [-25192,74 + 2,429T + (123085,46 - 76,157T)x_{Cr}]$

На начальном этапе исследования термодинамическое моделирование фазовых превращений проводилось для композиций, условно разделенных на две группы. Первые по химическому составу близки к наиболее применяемым порошкам, получаемым по классическим технологиям. Композиции второй группы представляют собой системы типа «основной металл (Fe или Ni) – O, C, N в комплексе или в отдельности – элемент, имеющий высокое сродство к O, C, N». При этом учитывался тот факт, что O и/или N, необходимые для образования упрочняющих фаз (оксидов, нитридов), целесообразно вводить в обрабатываемую в механореакторе шихту связанными в химические соединения с малой термодинамической стабильностью [1–3, 20–24]. Предполагалось, что порошки и покрытия из них, получаемые из этой группы композиций, будут являться типичными композиционными дисперсно-упрочненными материалами и единственная рациональная технология их производства – механическое легирование.

В связи с протеканием между компонентами шихты экзотермических реакций с большим тепловыделением актуальной являлась задача определения предельного содержания реагирующих веществ, обеспечивающего безопасность реализации процесса реакционного механического легирования.

2.6.3 Результаты термодинамического моделирования.

Фазовые превращения в механически легированных композициях, по составу близких к аналогам. Аналогами разрабатываемых композиционных порошков на первом этапе исследования, направленного на установление возможности применения для их получения реакционного механического легирования, служили стандартные порошки на основе железа: для напыления основного слоя покрытия (ПГ-С27: Fe-основа; 3,9 % C, 26 % Cr, 1,5 % Si, 1,7 % Ni, 0,3 % W, 1,1 % Mn; ПГ-ФБХ6-2: Fe-основа; 4,5 % C, 34 % Cr, 1,7 % Si, 2,7 % Mn, 1,6 % B); для наплавки (ПР-Х4ГСР: Fe-основа; 0,3 % C, 13 % Cr, 1,8 % B, 2,5 % Si); аморфизирующиеся (ПГ-Ж1: Fe-основа; 8 % Cr, 4 % B, 1 % Si, 0,2 % C, 2,6 % Mo; ПГ-Ж2: Fe-основа, 20 % Cr, 4 % B, 1 % Si, 0,2 % C, 5 % Al); порошки на основе никеля с повышенной прочностью сцепления (самофлюсующиеся) (ПН85Ю15: 85 % Ni, 15 % Al; ПН55Т45: 55 % Ni, 45 % Ti).

Исходные составы многокомпонентных смесей для реакционного механического легирования (РМЛ) и результаты термодинамического моделирования (ТМ) приведены в таблице 2.2. Химический состав смесей отличается от аналогов концентрацией кислорода и углерода, содержащихся в виде примесей в исходных порошках.

Таблица 2.2 – Исходные составы смесей для РМЛ и результаты термодинамического моделирования в адиабатических условиях

Обозначение	Исходный состав, % масс.	Состав смеси для ТМ, % масс.	T_{ad} , К	Равновесный состав при T_{ad} , % масс.	Примечание
1	2	3	4	5	6
ПГ-С27	65,5 % Fe, 3,9 % C, 26 % Cr, 1,5 % Si, 1,7 % Ni, 0,3 % W, 1,1 % Mn	65,5 % ПЖ2М2, 1,7 % ПНК-ОНТ2, 3,9 % C, 26 % Cr, 1,5 % Si, 0,3 % W, 1,1 % Mn	680	65,57 % (99,28 % Fe + + 0,72 % Cr) _{ss} + 0,8 % SiO ₂ + + 0,56 % SiC + 1,2 % Mn ₇ C ₃ + + 28,1 % Cr ₃ C ₂ + 1,34 % Cr ₅ Si ₃ + + 0,32 % WC + 2,1 % Ni ₂ Si	α (ОЦК) - тв. р-р

Окончание таблицы 2.2

1	2	3	4	5	6
ПГ-ФБХ6-2	55,5 % Fe, 4,5 % C, 34 % Cr, 1,7 % Si, 2,7 % Mn, 1,6 % B	55,5 % ПЖ2М2, 4,5 % C, 34 % Cr, 1,7 % Si, 2,7 % Mn, 1,6 % B	857	39,86 % (96,83 % Fe + + 3,17 % Cr) _{ss} + 0,83 % SiO ₂ + + 2,9 % Mn ₇ C ₃ + 32,9 % Cr ₃ C ₂ + + 5,4 % Cr ₅ Si ₃ + 18,1 % Fe ₂ B	α(ОЦК)- тв. p-p
ПР-Х4ГСП	82,4 % Fe, 0,3 % C, 13 % Cr, 1,8 % B, 2,5 % Si	82,4 % ПЖ2М2, 0,3 % C, 13 % Cr, 1,8 % B, 2,5 % Si	760	66,35 % (95,41 % Fe + + 4,59 % Cr) _{ss} + 0,81 % SiO ₂ + + 3,32 % Cr ₃ C ₂ + 1,2 % Cr ₃ Si + + 7,9 % Cr ₅ Si ₃ + 20,4 % Fe ₂ B	α(ОЦК)- тв. p-p
ПГ-Ж1	84,2 % Fe, 8 % Cr, 4 % B, 1 % Si, 0,2 % C, 2,6 % Mo	84,2 % ПЖ2М2, 8 % Cr, 4 % B, 1 % Si, 0,2 % C, 2,6 % Mo	888	47,14 % (94,52 % Fe + + 5,48 % Mo) _{ss} + 0,8 % SiO ₂ + + 3,8 % Cr ₇ C ₃ + 4,1 % Cr ₃ Si + + 1,23 % CrB + 42,9 % Fe ₂ B	α(ОЦК)- тв. p-p
ПГ-Ж2	69,8 % Fe, 20 % Cr, 4 % B, 1 % Si, 0,2 % C, 5 % Al	69,8 % ПЖ2М2, 5 % ПА4, 20 % Cr, 4 % B, 1 % Si, 0,2 % C	994	55,13 % (78 % Fe + 22 % Cr) _{ss} + + 0,89 % Al ₂ O ₃ + 2,0 % Cr ₇ C ₃ + + 6,4 % Cr ₃ Si + 2,6 % Mo ₂ C + + 8,9 % FeAl ₂ + 24,1 % FeB	α(ОЦК)- тв. p-p
ПН85Ю15	85 % Ni, 15 % Al	85 % ПНК-ОНТ, 2,15 % ПА4	1642	89,95 % Ni ₃ Al + 7,78 % NiAl + + 1,3 % C + 0,96 % Al ₂ O ₃	–
ПН55Т45	55 % Ni, 45 % Ti	55 % ПНК-ОНТ2, 45 % Ti	1452	95,2 % NiTi + 2,24 % Ni + + 1,8 % TiO + 0,75 % TiC	–

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы.

Состав ПГ-С27. Согласно расчетам, адиабатическая температура взаимодействия в композиции невелика: $T_{ad} = 680$ К. При этом основной источник тепловыделения – реакция образования карбида хрома Cr_3C_2 (28,1 %). Состав сплава на основе Fe попадает в область α-твердого раствора ниже температуры существования σ-фазы системы Fe-Cr [134–139] (точнее, смесь фаз α (твердый раствор на основе Fe) и α' (твердый раствор на основе Ni), имеющих одну и ту же ОЦК-решетку). Дисперсными упрочняющими фазами в полученном материале на основе железа являются Cr_3C_2 (основной продукт реакции) и малые количества SiO_2 , SiC, Mn_7C_3 , Cr_5Si_3 , WC и Ni_2Si (см. таблицу 2.2). Теплоты реакции

недостаточно для протекания взаимодействия в режиме теплового взрыва.

Состав ПГ-ФБХ6-2. Адиабатическая температура взаимодействия невелика: $T_{ad} = 857$ К. Основным источником тепловыделения являются реакции образования карбида хрома Cr_3C_2 (32,9 %) и фазы Fe_2V (18,1 %), конечный равновесный продукт взаимодействия – α -твердый раствор хрома в железе, фазы Cr_3C_2 и Fe_2V и дисперсные частицы упрочняющих фаз: SiO_2 , Mn_7C_3 и Cr_5Si_3 (см. таблицу 2.2). Отметим, что здесь, как и в предыдущем случае, режим теплового взрыва маловероятен.

Состав ПГ-Ж1. По данным ТМ, адиабатический разогрев ($T_{ad} = 888$ К) не может вызвать тепловой взрыв в реакторе для РМЛ, поскольку эта величина находится ниже температур эвтектик во всех бинарных системах. Главная причина тепловыделения – реакция образования фазы Fe_2V (42,9 %). Молибден полностью растворяется в α -железе. Дисперсными упрочняющими фазами являются SiO_2 , Cr_7C_3 , Cr_3Si и CrV (см. таблицу 2.2).

Состав ПГ-Ж2. По данным ТМ, в этой системе адиабатический разогрев значителен: $T_{ad} = 994$ К, что превышает точку плавления легкоплавкого компонента системы – алюминия ($T_m(Al) = 933$ К). Поэтому внутри реактора возможно локальное повышение температуры, вызывающее протекание взаимодействия в режиме СВС, однако из-за низкой концентрации Al в исходной шихте распространение волны горения во всем объеме реактора маловероятно. Рекомендуется использовать охлаждение корпуса реактора. Основной равновесный твердый продукт взаимодействия – FeV (24,1 %). Хром частично растворяется в железе и частично образует карбид Cr_7C_3 (2 %). Упрочняющими фазами являются Al_2O_3 , Cr_7C_3 , Cr_3Si , Mo_2C и $FeAl_2$ (см. таблицу 2.2).

Состав ПН85Ю15. Данная система сильно экзотермическая: $T_{ad} = 1642$ К, что превышает точку плавления легкоплавкого компонента – алюминия ($T_m(Al) = 933$ К). Основным источником тепловыделения являются реакции образования интерметаллидов Ni_3Al (89,9 %) и $NiAl$ (7,78 %). Поэтому в данной системе возможно взаимодействие в режиме теплового взрыва внутри реактора при реакционном механическом легировании. Кроме основных продуктов, в равновесном состоянии имеется малое количество Al_2O_3 (0,96 %) и свободного углерода (1,3 %).

Состав ПН55Т45. По результатам ТМ, адиабатическая температура взаимодействия достаточно высока: $T_{ad} = 1452$ К, что превышает температуру эвтектики $NiTi-Ti$ (942 °С [138]). Основной причиной тепловыделения является образование фазы $NiTi$ (см. таблицу 2.2). Следо-

вательно, в данной системе возможна реакция образования никелида титана в режиме СВС. В равновесном состоянии присутствуют малое количество непрореагировавшего никеля и следы TiO и TiC. Это связано с наличием примесей (связанного кислорода и углерода) в исходных металлах.

Таким образом, согласно термодинамическому моделированию, матрицей механически легированных композиционных порошков на основе железа в зависимости от их состава служит твердый раствор хрома или молибдена в железе, упрочняющими фазами – карбиды (Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , WC, SiC, Mn_7C_3 , Mo_2C), бориды (Fe_2B , FeB, CrB), силициды (Cr_5Si_3 , Ni_2Si), оксиды (SiO_2 , Al_2O_3) и алюминиды (FeAl_2) легирующих элементов.

Основу никелевых композиций составляют соединения Ni_3Al и/или NiAl, дополнительными фазами являются оксиды алюминия и титана, а также карбид титана.

Полученные результаты служили основой для установления возможных компонентов исходной шихты и их содержания, обеспечивающего безопасный процесс реакционного механического легирования, а также для прогнозирования равновесного фазового состава продуктов механохимического синтеза – в частности, вида и количества дисперсных упрочняющих частиц. Так, в стандартных порошках на основе железа большинство соединений, упрочняющих основу, исключая карбиды хрома и вольфрама, а также оксиды алюминия и кремния, не отвечают требованиям, предъявляемым к фазам для дисперсного упрочнения. Учитывая особенности дисперсного упрочнения и структуру механически легированных дисперсно-упрочненных материалов, можно утверждать о возможности и необходимости сужения как круга легирующих элементов, так и их содержания. Из состава композиций могут быть исключены такие элементы, как вольфрам, бор, марганец, кремний и, в ряде случаев, никель, а концентрация хрома снижена до значения, не превышающего 9 %. В то же время порошки целесообразно легировать алюминием и стехиометрично его содержанию кислородом.

Механически легированные дисперсно-упрочненные никелевые порошки по химическому составу могут быть близки к аналогам, но отличаться от них содержанием алюминия и кислорода. Установлено, что в процессе обработки в механореакторе никелевых композиций с большим содержанием алюминия возможен тепловой взрыв.

Особого внимания заслуживают композиционные дисперсно-упрочненные порошки, получаемые из композиций системы «основной металл – O, C, N в комплексе или в отдельности – элемент, имеющий

высокое сродство к O, C, N». В связи с тем, что в этом случае между компонентами шихты протекают механически активируемые экзотермические реакции с большим тепловыделением, актуальной являлась задача определения предельного содержания реагирующих веществ, исключающего режим СВС и обеспечивающего тем самым безопасность реализации процесса реакционного механического легирования.

2.7 Расчет максимальных концентраций реагирующих компонентов в шихте, подвергаемой реакционному механическому легированию

Термодинамический расчет адиабатической температуры СВС для одной реакции основан на допущении [75], что реакция протекает полностью (со степенью превращения 100 %) в адиабатических условиях. В этом случае при начальной температуре T_0 ($T_0 \geq 298$ K) теплота реакции расходуется на разогрев до T_{ad} и возможное плавление продуктов. Расчет сводится к определению величины T_{ad} из нелинейного уравнения баланса энтальпии.

Системы для расчета, приведенные в таблице 2.3, являются основой для создания большой группы порошков дисперсно-упрочненных железных и никелевых сплавов, упрочненных Al_2O_3 или TiC, ряд составов которых выходят за рамки композиций, исследуемых в работе.

Поскольку целью термодинамического моделирования было определить исходный состав шихты (параметр x в таблице 2.3), при котором становится возможным взаимодействие в режиме СВС, для анализа использовали бинарные и тройные равновесные диаграммы состояния для данных систем [134–138]. Полученные в результате термодинамического моделирования значения T_{ad} сравнивали с величиной T_{eu} на диаграммах.

Для бинарного твердого раствора хрома в никеле (составы 7 и 8) учитывали избыточную энергию смешения. Выражения, аппроксимирующие избыточные парциальные энтальпии смешения i -го компонента $\Delta h_i^{(ex)}$, приведены в таблице 2.1.

В составах 3 и 4 при реакционном механическом легировании формируется твердый раствор хрома и никеля в γ -Fe. Поскольку программа АСТРА-4 не предусматривает учет 3-компонентного раствора, при термодинамическом моделировании задавали идеальный раствор на основе железа, т. е. $\Delta h_i^{(ex)} = 0$.

Ниже представлены основные результаты термодинамического моделирования для композиций, приведенных в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Исходные составы смесей для реакционного механического легирования и качественный равновесный фазовый состав при адиабатической температуре взаимодействия T_{ad}

Но- мер сос- тава	Исходный состав, % масс.	Равновесный состав при T_{ad}
<i>Системы на основе железа</i>		
1	$(1-x) Fe + x(74,745 \% Fe_2O_3 + 25,255 \% Al \rightarrow 52,28 \% Fe + 47,72 \% Al_2O_3)$	Fe, Al_2O_3 (упрочняющая фаза)
2	$(1-x)Fe + x(79,95 \% Ti + 20,05 \% C \rightarrow 100 \% TiC)$	Fe, TiC (упрочняющая фаза)
3	$(1-x)[(72 - 52,28x/(1-x)) \% Fe + 10 \% Ni + 18 \% Cr] + x(74,745 \% Fe_2O_3 + 25,255 \% Al \rightarrow 52,28 \% Fe + 47,72 \% Al_2O_3)$	<u>Fe</u> -Ni-Cr (твердый раствор), Al_2O_3 (упрочняющая фаза)
4	$(1-x)(72 \% Fe + 10 \% Ni + 18 \% Cr) + x(79,95 \% Ti + 20,05 \% C \rightarrow 100 \% TiC)$	<u>Fe</u> -Ni-Cr (твердый раствор), TiC (упрочняющая фаза)
<i>Системы на основе никеля</i>		
5	$(1-x)Ni + x(75,4 \% Ni_2O_3 + 24,6 \% Al \rightarrow 53,52 \% Ni + 46,48 \% Al_2O_3)$	Ni, Al_2O_3 (упрочняющая фаза)
6	$(1-x)Ni + x(79,95 \% Ti + 20,05 \% C \rightarrow 100 \% TiC)$	Ni, TiC (упрочняющая фаза)
7	$(1-x) [(80 - 53,52x/(1-x)) \% Ni + 20 \% Cr] + x(75,4 \% Ni_2O_3 + 24,6 \% Al \rightarrow 53,52 \% Ni + 46,48 \% Al_2O_3)$	<u>Ni</u> -Cr (твердый раствор), Al_2O_3 (упрочняющая фаза)
8	$(1-x) (80 \% Ni + 20 \% Cr) + x(79,95 \% Ti + 20,05 \% C \rightarrow 100 \% TiC)$	<u>Ni</u> -Cr (твердый раствор), TiC (упрочняющая фаза)
Примечание – Подчеркнут металл-основа твердого раствора		

Состав 1. Результаты расчета адиабатической температуры взаимодействия показаны на рисунке 2.1. Нелинейный ход зависимости $T_{ad}(x)$ обусловлен сложным характером зависимости теплоемкости железа (основы композиции) от температуры. Взаимодействие в данной системе в режиме СВС, т. е. протекание термитной реакции $Fe_2O_3 + Al \rightarrow Fe + Al_2O_3$, начинается после образования легкоплавкой эвтектики $Al-FeAl_3$, температура которой $T_{eu} = 928$ К близка к точке плавления алюминия.

В композиционных (слоистых) частицах исходного состава всегда будет присутствовать контакт Fe-Al. При локальном нагреве в момент скользящего удара на границе Fe/Al возможно достижение температуры $T_{eu}(Al-FeAl_3) = 928$ К и образование эвтектического расплава системы Fe-Al по механизму контактного плавления. В контакте с возникшей прослойкой расплава может оказаться частица или прослойка твердого Fe_2O_3 – как известно, композиционные частицы, сформировавшиеся вследствие разрушения и холодной сварки на начальных стадиях механического

легирования, состоят из переплетающихся (и необязательно плоских) прослоек всех исходных веществ. Это приведет к развитию быстрого взаимодействия по реакции Fe_2O_3 (тв.) + Al (ж.) \rightarrow Fe + Al_2O_3 и локальному разогреву, который может вызвать распространение экзотермической реакции по всему объему реактора.

Поэтому величина x (содержание стехиометрической смеси Fe_2O_3 + Al в шихте) для возможного начала взаимодействия в режиме СВС при реакционном механическом легировании соответствует достижению условия $T_{\text{ad}} = T_{\text{eu}}(\text{Al-FeAl}_3) = 928$ К, и это значение составляет $x \approx 10$ % масс. (см. рисунок 2.1). По данным термодинамического моделирования, термитная реакция протекает почти полностью. Основной упрочняющей фазой в конечном продукте является оксид алюминия, концентрация которого при указанном предельно допустимом значении x составляет ≈ 4 % масс.

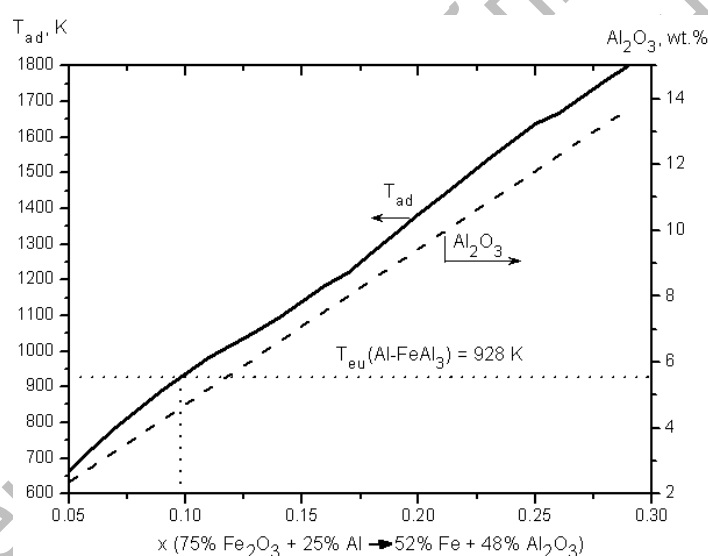


Рисунок 2.1 – Результаты термодинамического моделирования экзотермического взаимодействия в составе 1 на основе Fe: адiabатическая температура и доля упрочняющей фазы (Al_2O_3)

Состав 2. В составе тепловой эффект реакции образования карбида титана по реакции $\text{Ti} + \text{C} \rightarrow \text{TiC}$ ниже, чем экзотермический эффект термитной реакции в смеси 1. Указанная реакция протекает практически полностью. В системе Fe-Ti наиболее легкоплавкой эвтектикой является Ti-FeTi с температурой плавления $T_{\text{eu}}(\text{Ti-FeTi}) = 1358$ К. В композиционной частице имеется контакт железа с титаном, и при нагреве в момент скользящего удара локальная температура может достичь величины T_{eu} .

Образование локального эвтектического расплава (по механизму контактного эвтектического плавления) приведет к растворению в нем других реагентов (в данном случае – углерода), оказавшихся в контакте с расплавленной областью, и развитию экзотермической реакции формирования карбида титана по механизму растворения–кристаллизации. Поэтому содержание стехиометрической смеси Ti + C в шихте, соответствующее условию $T_{ad} = T_{eu}(Ti-FeTi)$, следует считать пределом, при достижении которого становится возможным взаимодействие в режиме СВС. Как видно из рисунка 2.2, предельное значение $x \approx 25\%$ масс., при этом доля упрочняющей фазы (карбида титана) в получаемой композиции достигает $\approx 25\%$ масс.

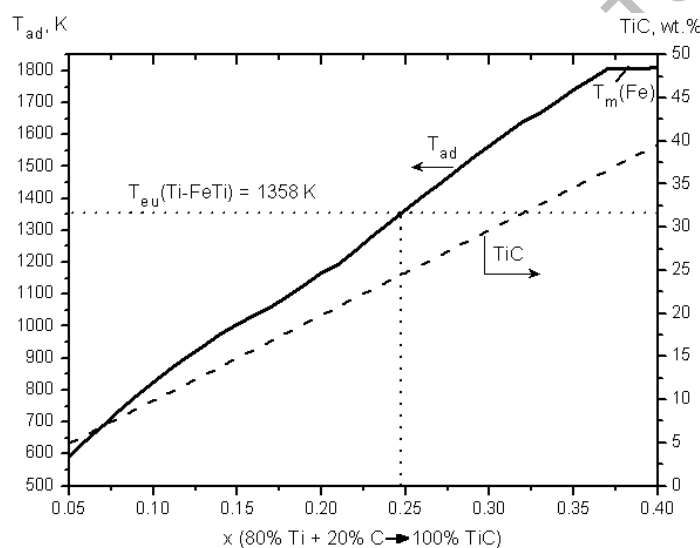


Рисунок 2.2 — Результаты термодинамического моделирования экзотермического взаимодействия в составе 2 на основе Fe: адиабатическая температура и доля упрочняющей фазы (TiC)

Состав 3. В композиции, как и в составе 1, экзотермическая реакция $Fe_2O_3 + Al \rightarrow Fe + Al_2O_3$ (горение железоалюминиевого термита, или реакция Гольдшмита) начинается после образования легкоплавкой эвтектики Al-FeAl₃. Поэтому предельным содержанием стехиометрической смеси $Fe_2O_3 + Al$ в исходной композиции является величина x , при которой адиабатическая температура взаимодействия $T_{eu}(Al-FeAl_3) = 928$ K. Это значение составляет $x \approx 9\%$ масс. (рисунок 2.3), а содержание упрочняющей фазы (Al₂O₃) при этом – около 4,5 % масс. По данным термодинамического моделирования, в равновесном состоянии при адиабатической температуре исходные хром и никель растворяются в аустените, образуя матрицу нержавеющей стали типа 00X18H10.

Состав 4. Как и в составе 2, основное тепловыделение обеспечивается за счет реакции образования карбида титана $Ti + C \rightarrow TiC$, которая протекает по механизму растворения углерода в расплаве на основе титана и кристаллизации зерен TiC . В исходной шихте имеется достаточно высокое содержание никеля и титана, и в местах контакта Ni-Ti при локальном нагреве во время соударения возможно контактное плавление, если температура в зоне такого контакта достигнет точки эвтектики Ti-Ni₂Ti: $T_{eu}(Ti-Ni_2Ti) = 1215$ К.

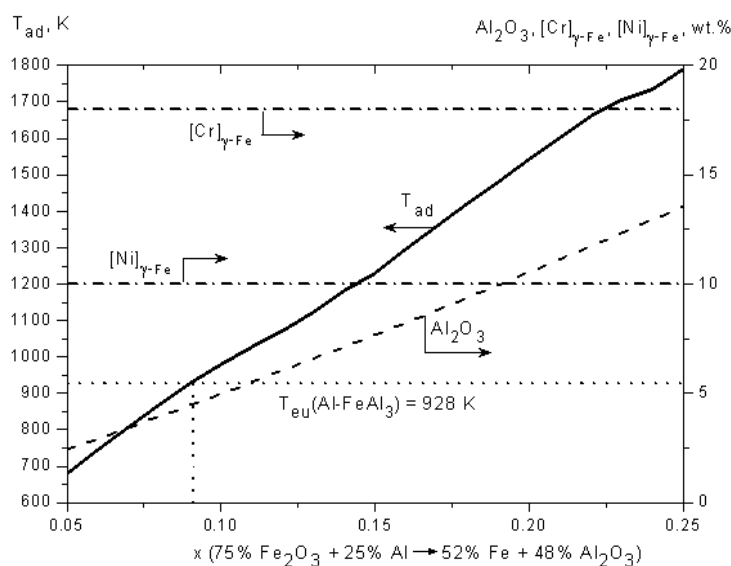


Рисунок 2.3 – Результаты термодинамического моделирования экзотермического взаимодействия в составе 3 на основе Fe: адiabатическая температура, доля упрочняющей фазы (Al_2O_3) и содержание никеля в γ -твердом растворе на основе железа

Образование расплава в локальной области приведет к растворению в нем соседних частиц/слоев реагентов и, в частности, углерода. Это, в свою очередь, приведет к началу экзотермической реакции образования карбида титана в локальной области и затем к распространению СВС-процесса по шихте внутри реактора. Следовательно, состав шихты x (содержание экзотермической добавки $Ti + C$), при котором адiabатическая температура взаимодействия в данной системе достигнет величины $T_{eu}(Ti-Ni_2Ti) = 1215$ К, можно считать критерием для начала СВС. По данным расчетов (рисунок 2.4), это значение $x \approx 20$ % масс. Во всей области составов термодинамически выгодно образование γ -твердого раствора хрома и никеля в железе, т. е. состав матрицы будет соответствовать нержавеющей стали типа X18H10.

Состав 5. Для локального инициирования экзотермической реакции $\text{Ni}_2\text{O}_3 + \text{Al} \rightarrow \text{Ni} + \text{Al}_2\text{O}_3$ необходимо образование локального расплава на основе алюминия. В системе Ni-Al имеется легкоплавкая эвтектика Al-NiAl₃, температура которой $T_{eu}(\text{Al-NiAl}_3) = 913 \text{ K}$ близка к точке плавления чистого алюминия $T_m(\text{Al}) = 933 \text{ K}$. При соударении в контакте Al-Ni возможны кратковременный разогрев до указанной температуры и образование участка расплава по механизму контактного плавления.

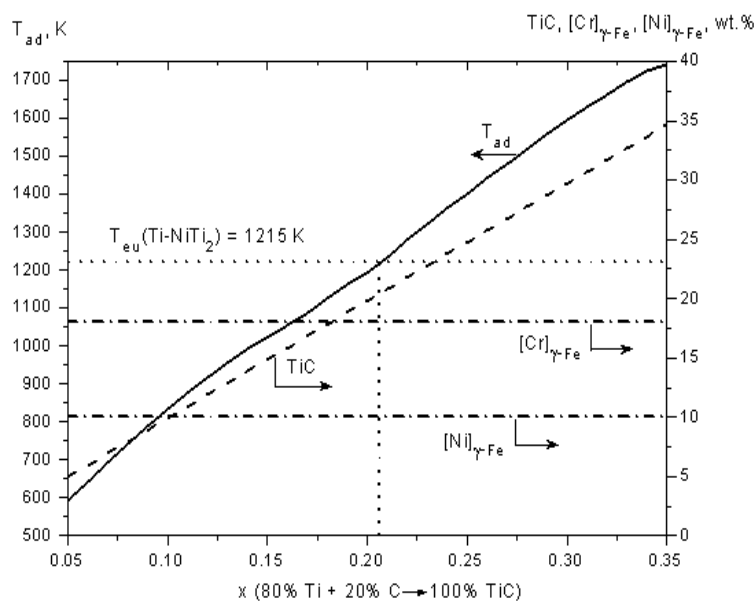


Рисунок 2.4 – Результаты термодинамического моделирования экзотермического взаимодействия в составе 4 на основе Fe: адиабатическая температура, доля упрочняющей фазы (TiC) и содержание хрома и никеля в γ -твердом растворе на основе железа

Поскольку частицы или прослойки исходных реагентов после начала МЛ расположены хаотично, всегда будет присутствовать контакт исходного Ni_2O_3 с образовавшимся локальным расплавом, что может привести к началу локальной экзотермической реакции и далее к ее распространению по объему шихты. Таким образом, за критерии начала СВС в данной системе следует принять такой состав x (содержание реакционноспособной добавки 75,4 % $\text{Ni}_2\text{O}_3 + 24,6 \text{ \% Al}$), при котором выполняется условие $T_{ad} = T_{eu}(\text{Al-NiAl}_3) = 913 \text{ K}$. По данным термодинамического моделирования (рисунок 2.5), это значение $x \approx 6,5 \text{ \% масс.}$, а соответствующая доля упрочняющей фазы (Al_2O_3) в продукте синтеза – около 3 % масс.

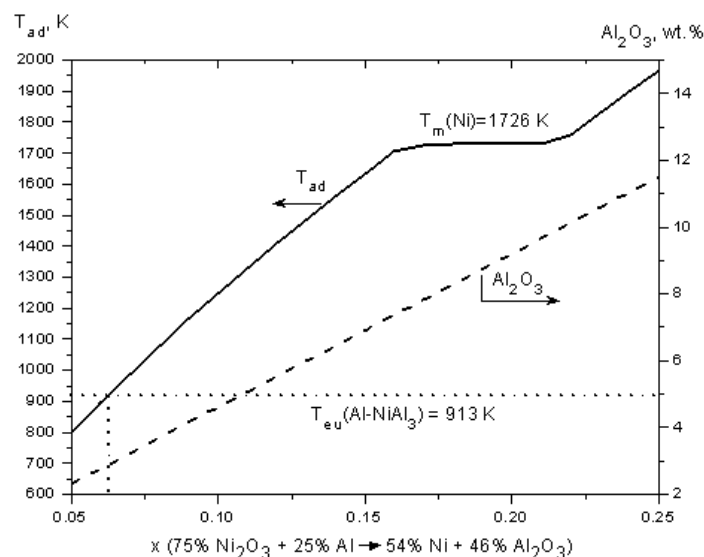


Рисунок 2.5 – Результаты термодинамического моделирования экзотермического взаимодействия в составе 5 на основе Ni: адиабатическая температура и доля упрочняющей фазы (Al_2O_3)

Состав 6. В композиции после начальной стадии механического легирования всегда будут присутствовать контакты Ni-Ti, и при соударении возможно образование эвтектического расплава, если локальный разогрев достигнет величины $T_{eu}(\text{Ti-Ni}_2\text{Ti}) = 1215 \text{ K}$. Поэтому (как и в составе 4 на основе железа) концентрацию экзотермической добавки Ti+C (величина x), при которой будет достигнуто условие $T_{ad} = T_{eu}(\text{Ti-Ni}_2\text{Ti})$, можно принять в качестве критерия для развития СВС-процесса в шихте в процессе реакционного механического легирования. По данным термодинамического моделирования (рисунок 2.6), величина $x \approx 17,5 \%$ масс., а соответствующая доля упрочняющей фазы (TiC) в продукте синтеза – также около 17,5 % масс.

Состав 7. В композиции, как и в системе 5, возникновение режима СВС возможно для состава, при котором выполняется условие $T_{ad} = T_{eu}(\text{Al-NiAl}_3) = 913 \text{ K}$. Согласно результатам термодинамического моделирования, критическое значение $x \approx 6 \%$ масс., а соответствующая доля упрочняющих включений Al_2O_3 в продукте – около 2,5 % масс. (рисунок 2.7). Весь исходный хром может уйти в твердый раствор на основе никеля, т. е. состав матрицы будет соответствовать нихрому X20N80.

Состав 8. Как и в шихте 6, в качестве критерия для возникновения СВС-процесса в объеме реактора для реакционного механического легирования следует принять такой состав шихты, при котором $T_{ad} = T_{eu}(\text{Ti-Ni}_2\text{Ti}) = 1215 \text{ K}$. По данным термодинамического моделирования

(рисунок 2.8), предельная доля добавки $Ti+C$ $x \approx 17,5$ % масс., а соответствующая концентрация упрочняющей фазы (зерен TiC) – также около 17,5 % масс. Термодинамически выгодно образование твердого раствора хрома в никеле, т. е. равновесный состав матрицы будет соответствовать нихрому X20H80.

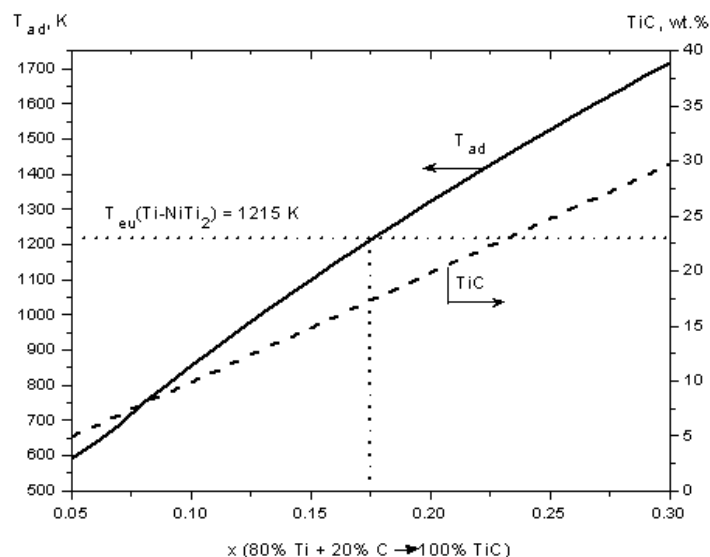


Рисунок 2.6 – Результаты термодинамического моделирования экзотермического взаимодействия в составе 6 на основе Ni: адиабатическая температура и доля упрочняющей фазы (TiC)

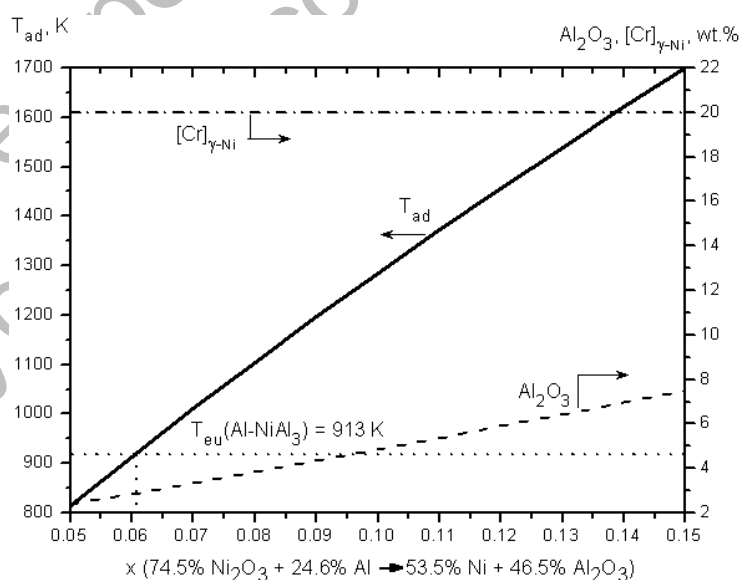


Рисунок 2.7 – Результаты термодинамического моделирования экзотермического взаимодействия в составе 7 на основе Ni: адиабатическая температура, доля упрочняющей фазы (Al_2O_3) и содержание хрома в твердом растворе на основе никеля

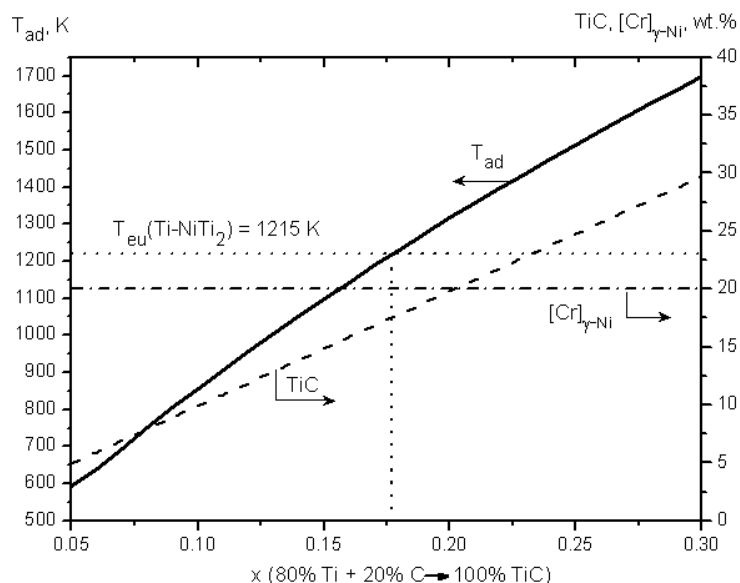


Рисунок 2.8 – Результаты термодинамического моделирования экзотермического взаимодействия в составе 8 на основе Ni: адиабатическая температура, доля упрочняющей фазы (TiC) и содержание хрома в твердом растворе на основе никеля

Анализ расчетов показывает, что в многокомпонентных железных и никелевых системах механически активируемое взаимодействие по механизму СВС теоретически возможно при содержании реагирующих веществ – металлов, имеющих высокое сродство к кислороду (Al) или углероду (Ti), с одной стороны, и кислородосодержащих соединений (Fe_2O_3 , Ni_2O_3) или углерода, с другой, обеспечивающем образование Al_2O_3 в железных сплавах более 4 %, в никелевых – более 3 %, TiC – более 25 и 17,5 % соответственно.

Как установлено [116, 117], механическое легирование в режиме СВС носит перколяционный характер.

В порошковой системе при наличии пор и/или инертных частиц необходимым условием такого режима является наличие цепочек реакционноспособных частиц, между которыми имеется тепловая связь, т. е. когда теплота, выделяющаяся при горении одной частицы, способна обеспечить подогрев другой частицы до температуры зажигания T_{ig} ($T_{\text{ig}} < T_{\text{ad}}$, где T_{ad} – адиабатическая температура СВС в данной системе) [111]. С учетом того, что реакционное механическое легирование в системах на основе металлов проводится, как правило, при степени заполнения камеры 70–80 % и объемном отношении рабочих тел и шихты не менее 6, причем большая часть шихты может считаться «инертной» добавкой, выполнение этого условия маловероятно. Многократные

экспериментальные исследования авторов однозначно показали, что концентрация реагирующих компонентов в системах с образованием Al_2O_3 и TiC без риска возникновения СВС-процесса может быть увеличена по отношению к расчетной минимум в 5 и 3 раза соответственно. Вышеприведенные результаты расчета, вероятно, справедливы для сформировавшейся композиционной частицы или группы частиц, находящихся в контакте в момент ударного воздействия на них рабочих тел.

Таким образом, согласно расчетам, в многокомпонентных железных и никелевых системах механически активируемое взаимодействие по механизму СВС теоретически возможно при содержании реагирующих веществ – металлов, имеющих высокое сродство к кислороду (Al) или углероду (Ti), с одной стороны, и кислородосодержащих соединений (Fe_2O_3 , Ni_2O_3) или углерода, с другой, обеспечивающем образование Al_2O_3 в железных сплавах более 4 % масс., в никелевых – более 3 % масс., TiC – 25 и 17,5 % масс. соответственно. Результаты расчета справедливы для сформировавшейся композиционной частицы или группы частиц, находящихся в контакте в момент ударного воздействия на них рабочих тел.

Согласно экспериментальным исследованиям, концентрация реагирующих компонентов в системах с образованием Al_2O_3 и TiC без риска возникновения СВС-процесса может быть увеличена по отношению к расчетной минимум в 5 и 3 раза соответственно.

3 Исходные составы порошковых композиций для износостойких покрытий; механически активируемые фазовые и структурные превращения

Одной из задач, решаемых в работе, являлось создание дешевых, простых по составу, экономно легированных порошков для износостойких покрытий. При разработке составов учитывались требования, предъявляемые к исходным компонентам композиций, подвергаемых реакционному механическому легированию.

3.1 Исходные составы порошковых композиций

В композициях на основе железа в качестве основного легирующего элемента выбран хром в количестве, как правило, не превышающем 9 %. Данный элемент, наряду с доступностью и относительно низкой стоимостью, имеет достаточно высокое сродство к кислороду и углероду. Наличие последних в композиции приводит к образованию оксидов и карбидов, способных выполнять роль упрочняющих фаз. Эффект дисперсного упрочнения увеличивается при дополнительном легировании алюминием, что вызвано формированием дисперсных частиц Al_2O_3 , обладающих высокими значениями термодинамической стабильности и модуля сдвига. В качестве поставщика кислорода на данном этапе исследования использован MoO_3 в количестве 1,4 %. Это приводит к увеличению содержания кислорода в системе до 0,9 % и теоретически обеспечивает образование 1,9 % Al_2O_3 . Для получения износостойких покрытий, обладающих специальными свойствами, например коррозионной стойкостью или вязкостью, в исходную композицию дополнительно введен никель. Кроме того, рассматриваются композиции на основе системы «железо – алюминий» с высоким содержанием алюминия, включая дисперсно-упрочняющиеся.

В системах на основе никеля концентрация алюминия не превышала 15 %. Для увеличения эффекта дисперсного упрочнения в ряде систем исходная шихта, наряду с алюминием, содержала MoO_3 , максимальное количество которого составляло 7,5 %. Концентрация кислорода в шихте в этом случае достигала 3,0 %, что при полном взаимодействии с алюминием обеспечивало образование 6,4 % Al_2O_3 и 5,0 % Mo .

Содержание компонентов и химический состав шихты в базовых композициях приведены в таблицах 3.1 и 3.2. В качестве поставщиков хрома и углерода в композициях на основе железа использовались порошки ПХ30 и отходов белого чугуна ($C = 3,2$ %) соответственно. Для

получения нихромов в шихту вводился порошок хрома. Химический состав (см. таблицы 3.1 и 3.2) приведен с учетом кислорода (0,45 %) и углерода (0,15 %), содержащихся в виде примесей в исходных порошках, наличие которых во всех композициях должно приводить к дисперсному упрочнению. В системах с MoO_3 и Fe_2O_3 роль последнего должна существенно повышаться, и композиции с этими соединениями условно выделены в отдельную группу как дисперсно-упрочненные (ДУ).

Таблица 3.1 – Содержание компонентов и химический состав шихты в базовых композициях на основе железа

Содержание компонентов, %	Химический состав, %	Аналог
26 % БЧ; 3,3 % ПХ30; ПЖ2М2 (ост.)	1 % С; 1 % Cr; 0,45 % O; Fe (ост.)	X
26 % БЧ; 10 % ПХ30; ПЖ2М2 (ост.)	1 % С; 3 % Cr; 0,45 % O; Fe (ост.)	X3
26 % БЧ; 20 % ПХ30; ПЖ2М2 (ост.)	1 % С; 6 % Cr; 0,45 % O; Fe (ост.)	X6
26 % БЧ; 30 % ПХ30; ПЖ2М2 (ост.)	1 % С; 9 % Cr; 0,45 % O; Fe (ост.)	X9
26 % БЧ; 10 % ПХ30; 1 % ПА4; 1,4 % MoO_3 ; ПЖ2М2 (ост.)	1 % С; 3 % Cr; 1 % Al; 0,9 % O; 0,9 % Mo; Fe (ост.)	X3-ДУ
6,6 % ПХ30; 4 % ПНК-ОНТ2; ПЖ2М2 (ост.)	0,15 % С; 0,45 % O; 2 % Cr; 4 % Ni; Fe (ост.)	15X2Н4
36 % ПХ30; 1 % Mo; 1 % V; ПЖ2М2 (ост.)	0,15 % С; 0,45 % O; 11 % Cr; 1 % Mo; 1 % V; Fe (ост.)	15X11МФ
59 % ПХ30; 10 % ПНК-ОНТ2; 0,5 % Ti; ПЖ2М2 (ост.)	0,15 % С; 0,45 % O; 18 % Cr; 10 % Ni; 0,5 % Ti; Fe (ост.)	15X18Н10Т
59 % ПХ30; 10 % ПНК-ОНТ2; 0,5 % Ti; 1 % ПА4; 1,4 % MoO_3 ; ПЖ2М2 (ост.)	0,15 % С; 0,9 % O; 18 % Cr; 10 % Ni; 0,9 % Mo; 1 % Al; Fe (ост.)	15X18Н10-ДУ
30 % ПА4; 0,3 % $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$; ПЖ2М2 (ост.)	0,4 % С; 0,45 % O; 30 % Al; Fe (ост.)	ЖА
30 % ПА4; 0,3 % $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$; 7,8 % Fe_2O_3 ; ПЖ2М2 (ост.)	0,4 % С; 2,8 % O; 30 % Al; Fe (ост.)	ЖА-ДУ

Составы исследованных порошковых композиций на основе железа охватывают широкий круг материалов для получения газотермических износостойких жаропрочных покрытий различного функционального назначения: для упрочнения инструмента и конструкционных изделий, работающих при больших нагрузках в условиях интенсивного износа – X, X3, X6, X9, X3-ДУ; коррозионно-стойких – 15X18Н10Т, 15X18Н10Т-ДУ; жаропрочных – 15X11МФ; для восстановления конструкционных изделий общего назначения – 15X2Н4.

Таблица 3.2 – Содержание компонентов и химический состав шихты в базовых композициях на основе никеля

Содержание компонентов, %	Химический состав, %	Аналог
1 % ПА4; 1,4 % MoO ₃ ; ПНК-ОНТ2 (ост.)	1 % Al; 0,9 % O; 0,15 % C; 0,9 % Mo; Ni (ост.)	Ni-ДУ
5 % ПА4; ПНК-ОНТ2 (ост.)	5 % Al; 0,45 % O; 0,15 % C; Ni (ост.)	ПН95Ю5
8 % ПА4; 7,5 % MoO ₃ ; ПНК-ОНТ2 (ост.)	8 % Al; 3 % O; 0,15 % C; 5,0 % Mo; Ni (ост.)	ПН84Ю8-ДУ
15 % ПА4; ПНК-ОНТ2 (ост.)	15 % Al; 0,45 % O; 0,15 % C; Ni (ост.)	ПН85Ю15
20 % Cr; ПНК-ОНТ2 (ост.)	20 % Cr; 0,45 % O; Ni (ост.)	ПХ20Н80
20 % Cr; 6 % ПА4; ПНК-ОНТ2 (ост.)	20 % Cr; 10 % Al; 0,45 % O; Ni (ост.)	ПХ20Н70Ю10
20 % Cr; 6 % ПА4; 7,5 % MoO ₃ ; ПНК-ОНТ2 (ост.)	20 % Cr; 10 % Al; 3 % O; 5,0 % Mo; Ni (ост.)	ПХ20Н65Ю10М5-ДУ

Для изготовления порошков для газотермических покрытий различного функционального назначения перспективными являются сплавы на основе системы «железо – алюминий». Краткий анализ способов получения, состава и структуры таких сплавов проведен в [4]. При этом показана высокая эффективность метода реакционного механического легирования для производства порошков этой системы, свойства которых в зависимости от содержания компонентов изменяются в широких пределах. Ряд материалов являются жаропрочными, стойкими против ползучести при повышенных и высоких температурах и обладают особыми физико-химическими свойствами: хорошим сопротивлением высокотемпературному окислению, науглероживанию и коксованию, а также высокой коррозионной стойкостью на воздухе и в атмосферах серы, хлора и смеси этих газов. Кроме того, сплавы имеют пониженную плотность, высокую теплопроводность и износостойкость. Этот уникальный комплекс часто взаимоисключающих свойств, а также низкая стоимость определяют широкий интерес к железоалюминиевым материалам, что обуславливает большое количество исследований, направленных на их создание и установление закономерностей формирования фазового состава, структуры и свойств, а также на поиск перспективных областей применения.

К настоящему времени доказано, что железоалюминиевые материалы в ряде случаев способны эффективно заменять дорогостоящие никелевые сплавы и нержавеющей стали и могут быть использованы в металлургии, машиностроении, включая автомобилестроение, и меди-

цине. В качестве базовых при разработке порошков на основе системы «железо – алюминий» использованы композиции ЖА и ЖА-ДУ.

Область применения разрабатываемых **никелевых порошков** подобна аналогам (см. таблицу 3.2). При этом предполагалось, что более высокая по сравнению с аналогами износостойкость и жаропрочность покрытий, полученных из механически легированных порошков, будет обусловлена формированием структуры субмикро-/микрористаллического типа, стабилизированной наноразмерными включениями термодинамически стабильных фаз, имеющих высокое значение модуля сдвига. Способ получения порошков и химический состав определяют комплексный характер упрочнения порошков и покрытий из них, сочетающего твердорастворное, дисперсионное, зернограничное и дисперсное при решающей роли двух последних.

Для создания механически легированных композиционных порошков на основе оксидов перспективной является система **«оксид алюминия (корунд) – оксид (рутил)»**. Порошки оксида алюминия с добавкой оксида титана или без него нашли достаточно широкое применение для получения износостойких жаропрочных покрытий, работающих при низких и безударных нагрузках. Существенные недостатки этих покрытий – слабая прочность сцепления с основой и высокая хрупкость. Для устранения первого применяют нанесение подложки из материала на никелевой основе. Высокая хрупкость обуславливает образование вследствие термических напряжений, возникающих при остывании напыленного покрытия, состоящего из тонких чешуйчатых частиц, сетки трещин, являющейся одной из причин очагового разрушения покрытий при эксплуатации. Исследования, проведенные ранее [145], показали, что эффективным методом устранения указанных недостатков является «оригинальное» реакционное механическое легирование порошков оксидов никелем. В зависимости от требуемых свойств покрытия содержание никеля может изменяться в пределах 3–95 %. Базовой на данном этапе работы являлась шихта, состоящая из стандартных порошков **78 % α - Al_2O_3 (корунд), 12 % TiO_2 (рутил) и 10 % Ni** со средним размером частиц 20; 5; 50 мкм соответственно.

3.2 Механизм формирования механически легированных порошков

Для установления фазовых и структурных превращений требовалось изучение физико-химических процессов, протекающих при механическом легировании композиций в механореакторе (механическое легирование), определяющем весь комплекс характеристик фазового состава, структуры и свойств, наследуемых на последующих технологических стадиях [1–3, 20–24].

На данном этапе исследование осуществлялось в лабораторном четырехкамерном механореакторе на базе вибромельницы гирационного типа при следующих параметрах процесса обработки: ускорение рабочих тел $a_n = 130\text{--}140 \text{ м}\cdot\text{с}^{-2}$, степень заполнения помольной камеры рабочими телами $\varepsilon = 80 \%$, отношение объемов рабочих тел и шихты – 10, температура в помольной камере $t = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, время обработки $\tau = 8 \text{ ч}$.

При обработке порошковых смесей в механореакторе параллельно протекают процессы разрушения частиц и сварки осколков, вызывающие формирование гранулированной композиции [1–3, 20–24, 146–148]. Первый процесс определяется скоростью накопления дефектов кристаллического строения, возникающих при пластической деформации частиц, а также масштабным фактором [149–151]. С увеличением частоты силового воздействия размалывающих тел на обрабатываемую композицию вероятность разрушения частиц возрастает.

Параллельно с разрушением частиц протекают в результате адгезии процессы агломерации и грануляции. Адгезия частиц обусловлена в основном ван-дер-ваальсовыми и электростатическими силами и получает развитие прежде всего при контакте свежих поверхностей [152, 153]. При ударном воздействии размалывающих тел в агломерированной композиции происходит сварка, сопровождающаяся взаимодиффузией и химическим взаимодействием между компонентами. В результате многократно повторяющихся разрушения и сварки формируется гранулированная композиция, в которой исходные компоненты или продукты их взаимодействия связаны и равномерно распределены между собой. Соотношение между скоростями измельчения и грануляции зависит от суммарного воздействия ряда взаимосвязанных процессов, выделить количественный вклад каждого из которых практически невозможно. Комплексными факторами, определяющими их протекание, являются природа обрабатываемых материалов и энергонапряженность режима обработки. Механохимические превращения, на которых основано реакционное механическое легирование, получают развитие

только при определенных условиях обработки композиций в механореакторе. Вышеприведенные оптимальные параметры механического легирования железных сплавов не зависят от состава обрабатываемой композиции.

Внешней стороной, отражающей сложные физико-химические процессы, протекающие при механическом легировании, является изменение морфологии и размера частиц обрабатываемой композиции. В работе использовался ситовой анализ, по результатам которого строились дифференциальные кривые распределения частиц по размерам (рисунки 3.1–3.4). Функцией служила величина $F(d)$, определяемая из выражения

$$F(d) = \Delta m / (m \cdot \Delta d),$$

где m – общая масса анализируемого порошка;

Δm – масса порошка на сите;

Δd – разность размера ячеек сит, следующих друг за другом.

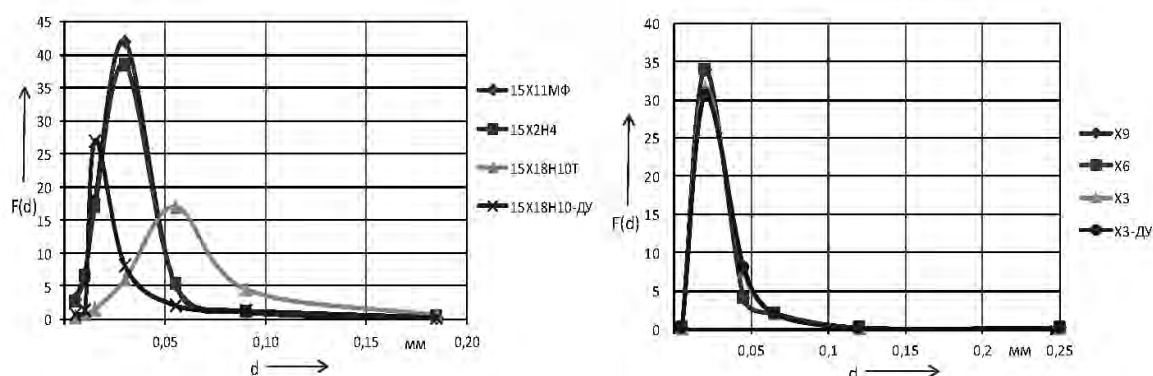


Рисунок 3.1 – Распределение по размеру гранул механически легированных композиций на основе железа

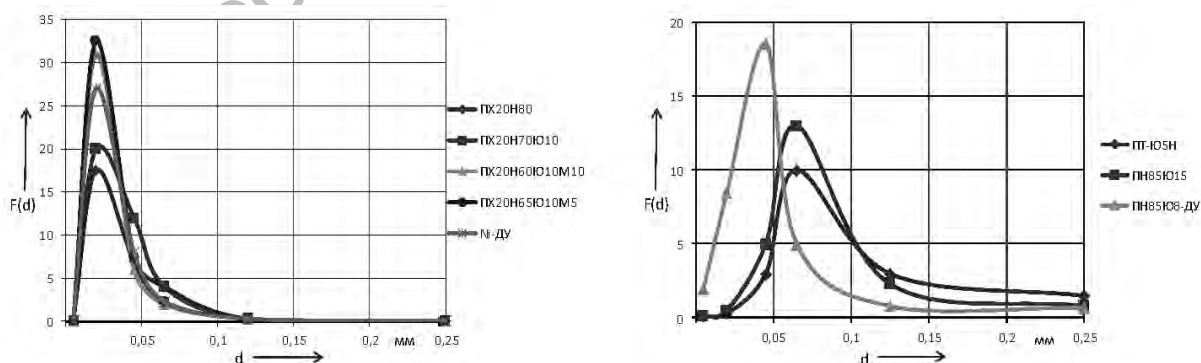
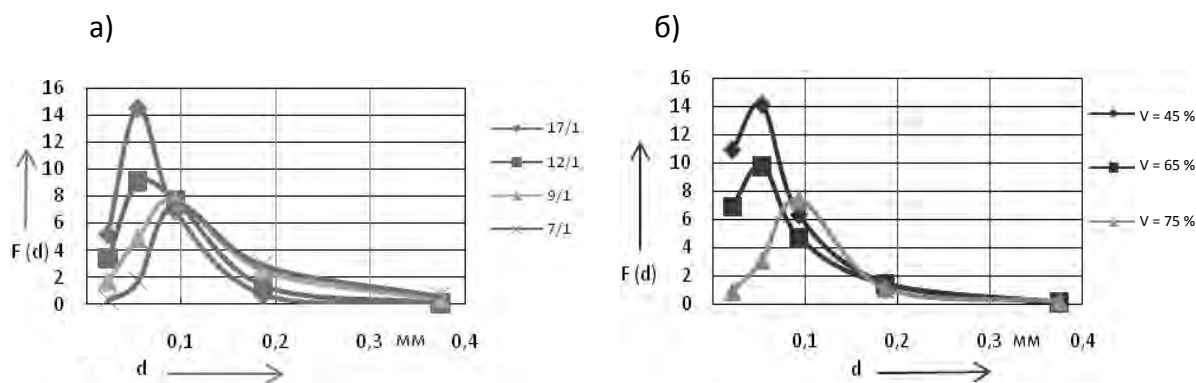
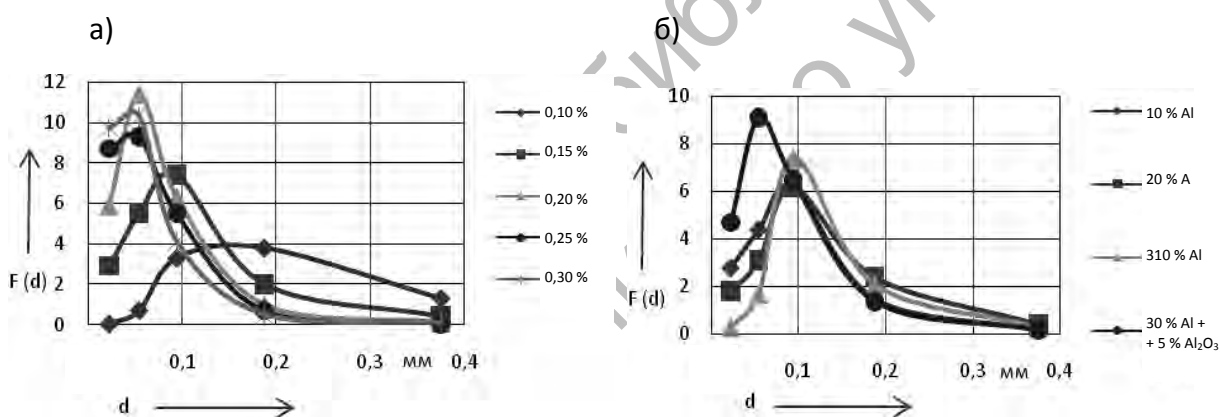


Рисунок 3.2 – Распределение по размеру гранул механически легированных композиций на основе никеля



Ускорение рабочих тел – $135 \text{ м} \cdot \text{с}^{-2}$

Рисунок 3.3 – Гранулометрический состав композиционных порошков, полученных механическим легированием шихты «Fe – Al (20 %) – $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ (0,2 %)» при различных значениях заполнения рабочей камеры шарами (а) и соотношения объемов рабочих тел и шихты (б)



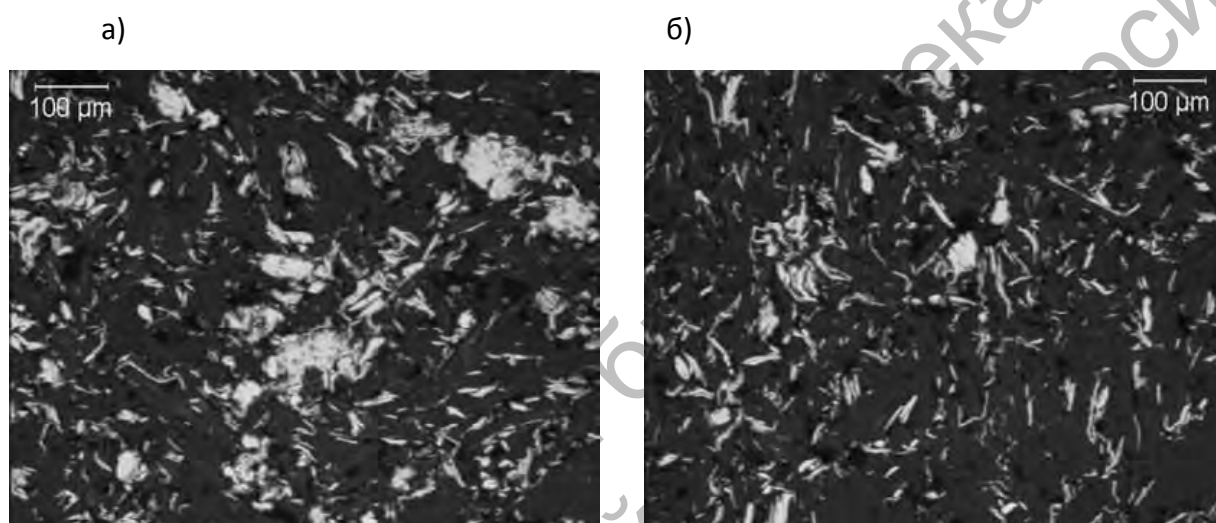
Условия механического легирования: ускорение рабочих тел – $135 \text{ м} \cdot \text{с}^{-2}$; соотношение объемов шаров и шихты – 12; заполнение рабочей камеры шарами – 75 %

Рисунок 3.4 – Гранулометрический состав композиционных порошков, полученных механическим легированием шихты с различным содержанием $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ (а) и алюминия (б)

Данная часть исследования, связанная с проведением тонкого и ультратонкого рассеивания, металлографического изучения гранул и их сканирующей электронной микроскопии, проводилась на оборудовании американской компании «Норд Американ Хогенес» (North American Hoganas), специализирующейся на производстве металлических порошков. Для ситового анализа применялось стандартное оборудование. Порошки после ультратонкого рассеивания (размер гранул менее 45 мкм) изучались с помощью металлографического и сканирующего электронного

микроскопов. Для ультратонкого рассеивания применялись навески по 20 г порошка с фракцией менее 45 мкм. Концентрация углерода в гранулированных материалах определялась с помощью анализатора углерода LECO. Проведенные исследования позволили установить основные закономерности формирования гранулированной композиции при механическом легировании шихты исследованных материалов.

На начальном этапе обработки, продолжительность которого составляет 1–3 ч, исходная осколочная форма порошков изменяется на пластинчатую (рисунок 3.5).



а – 15X18N10Т; б – 15X2Н4

Рисунок 3.5 – Форма и размер частиц порошковой композиции, подвергнутой обработке в механореакторе в течение 2 ч

На этом этапе объемная масса шихты имеет минимальное значение (рисунок 3.6).

Дальнейшая обработка приводит к измельчению пластинок и образованию ультратонких частиц осколочного типа размером менее 10 мкм с последующей их агломерацией и сваркой, что позволяет сформировать гранулированную композицию с формой частиц осколочного типа, близкую к равноосной (рисунки 3.7–3.9).

Динамическое равновесие между процессами разрушения и сварки композиционных частиц наступает после обработки в механореакторе в течение 6–7 ч. Дальнейшая обработка практически не изменяет форму и размер частиц.

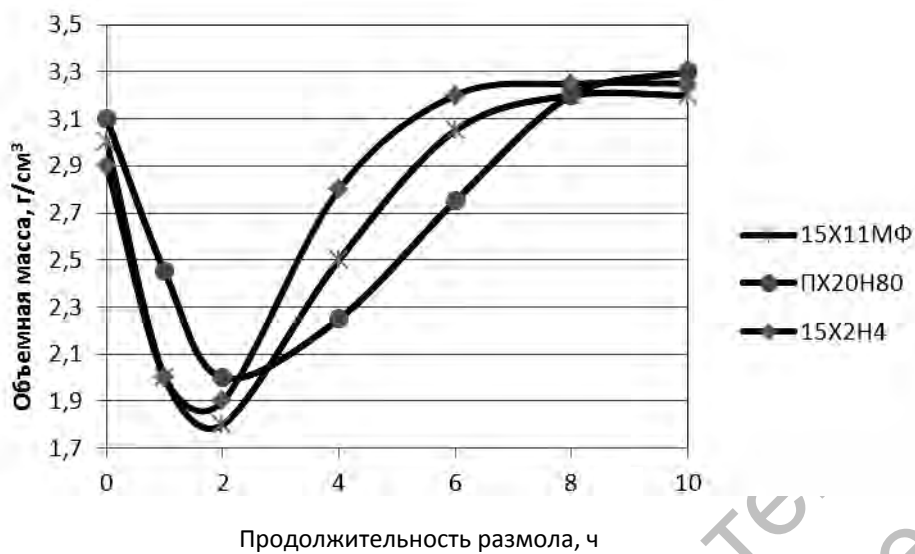
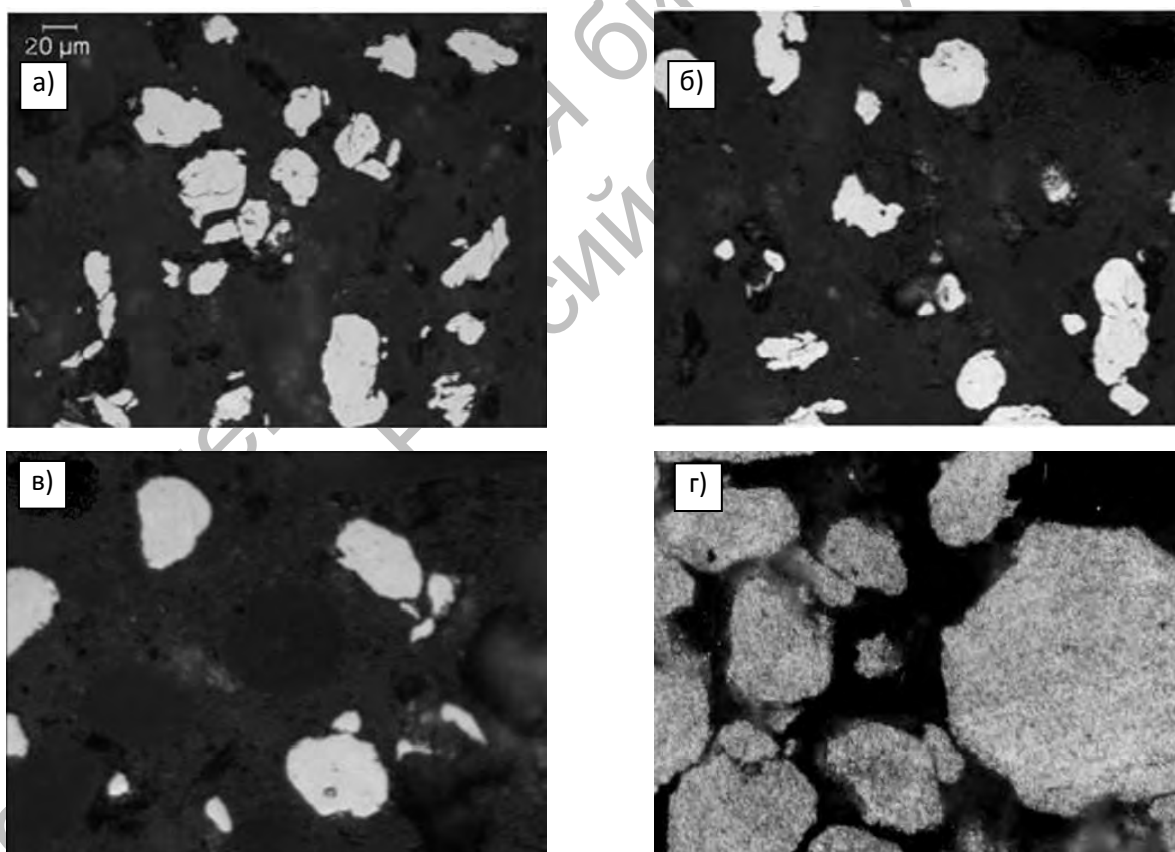
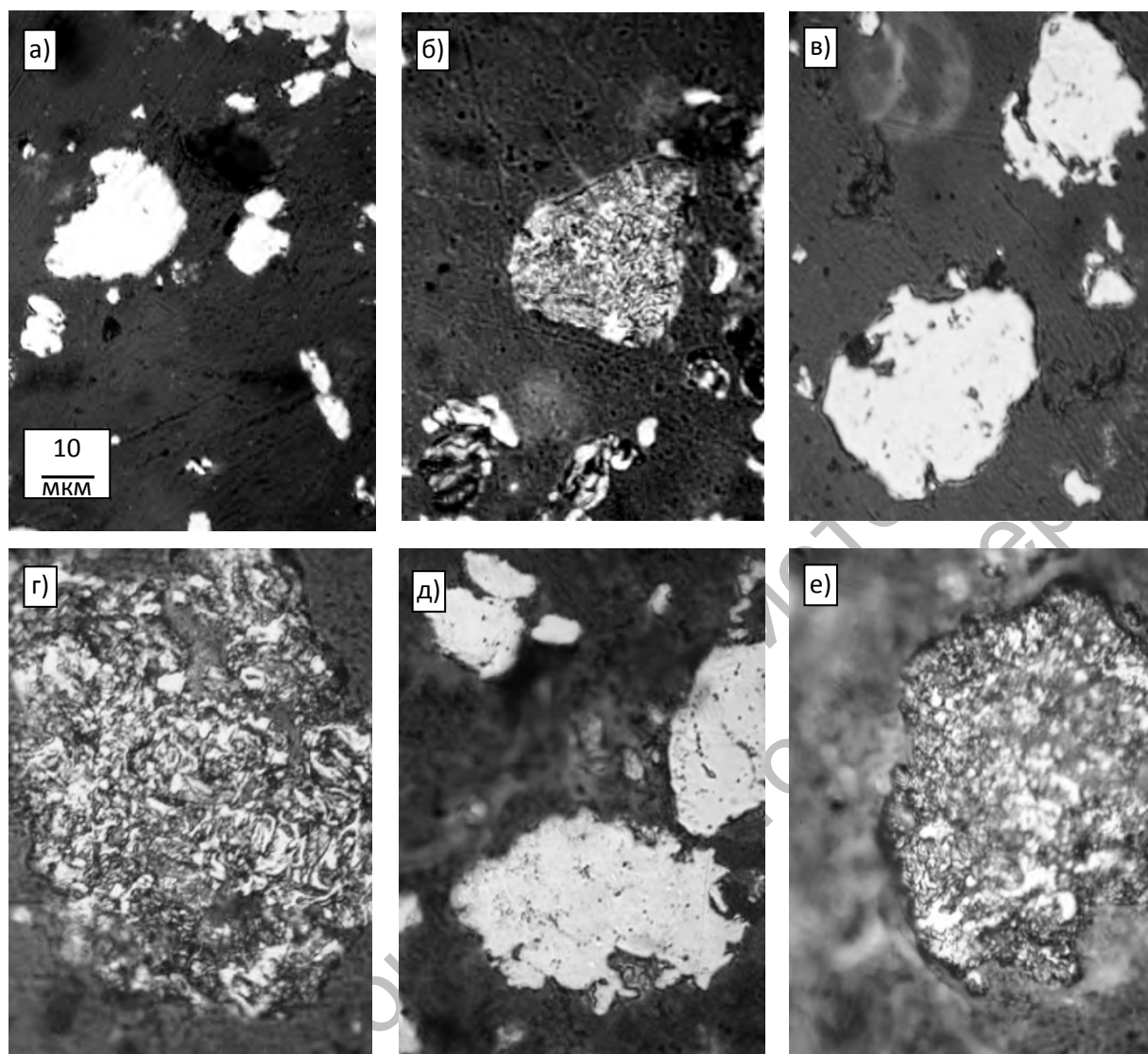


Рисунок 3.6 – График зависимости объемной массы композиции от продолжительности обработки в механореакторе



а–в – не травленные; г – после травления

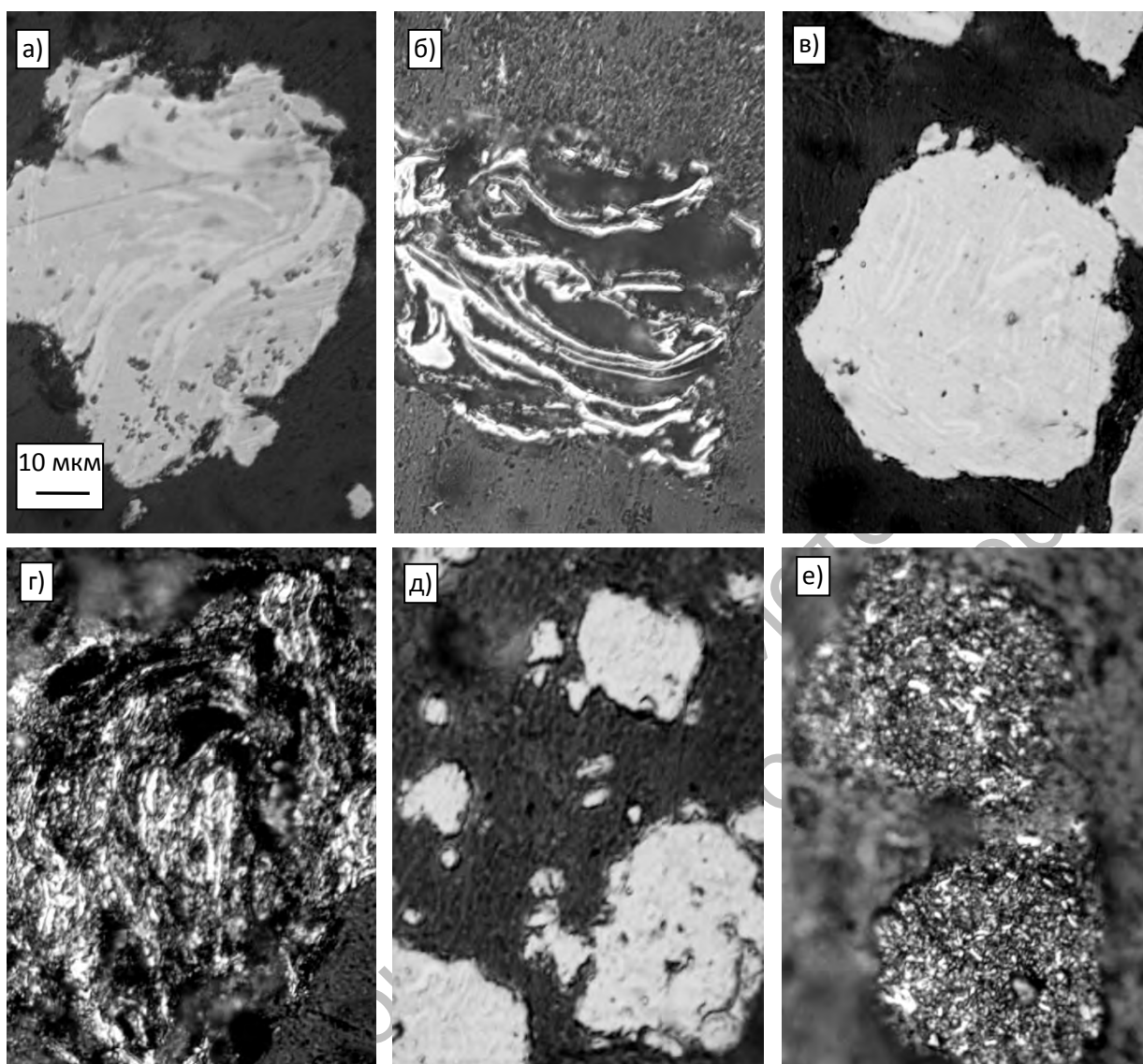
Рисунок 3.7 – Форма и размер гранул механически легированных (6 ч) композиций на основе железа: 15X11МФ (а); 15X2Н4 (б); 15X18Н10-ДУ (в); 15X18Н10Т (г)



а, в, д – нетравленные; б, г, е – травленные

Рисунок 3.8 – Форма, размер и микроструктура гранул механически легированных (8 ч) композиций на основе железа: X9 (а, б); X6 (в, г), X3-ДУ (д, е)

На стабилизацию этих показателей после обработки в течение более 7 ч косвенно указывает постоянное значение объемной массы композиции (см. рисунок 3.6). Таким образом, основным механизмом роста гранул является «наваривание» на них мелких осколков, как правило, чешуйчатой формы. Наряду с этим, получает некоторое развитие собирательная грануляция. Последняя приводит к формированию относительно крупных композиционных частиц, образующихся путем сварки между собой нескольких гранул, каждая из которых сохраняет свою текстуру (рисунок 3.10). Величина этих частиц примерно в 2–3 раза превышает средний размер гранул.



а, в, д – нетравленные; б, г, е – травленные

Рисунок 3.9 – Форма, размер и микроструктура гранул механически легированных (а, б – 4 ч; в – е – 8 ч) композиций на основе никеля: ПХ20Н80 (а–г); ПХ20Н65Ю10М5 (д, е)

Массовая или объемная доля их достигает 5 %. При нормальном течении процесса механического легирования собирательная грануляция получает развитие на поздней стадии обработки ($\tau > 8$ ч).

Анализ результатов позволяет сделать **вывод**, что при одинаковых режимах обработки средний размер частиц после механически легированных композиций на основе железа и никеля не превышает 50 мкм. При этом никелевая шихта более склонна к грануляции и получаемые гранулированные композиции характеризуются большим средним размером частиц и большей равноосностью.

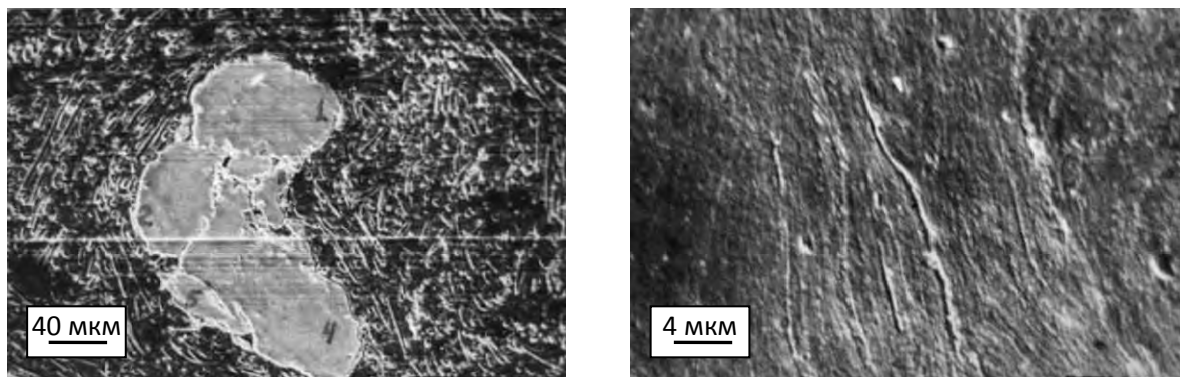


Рисунок 3.10 – Структура композиционной частицы ПХ20Н80, образованной в результате собирательной грануляции (СЭМ)

Вышеприведенные механизмы формирования композиционных гранул подтверждаются анализом топографии их поверхности, типичный вид которой представлен на рисунках 3.10–3.12.

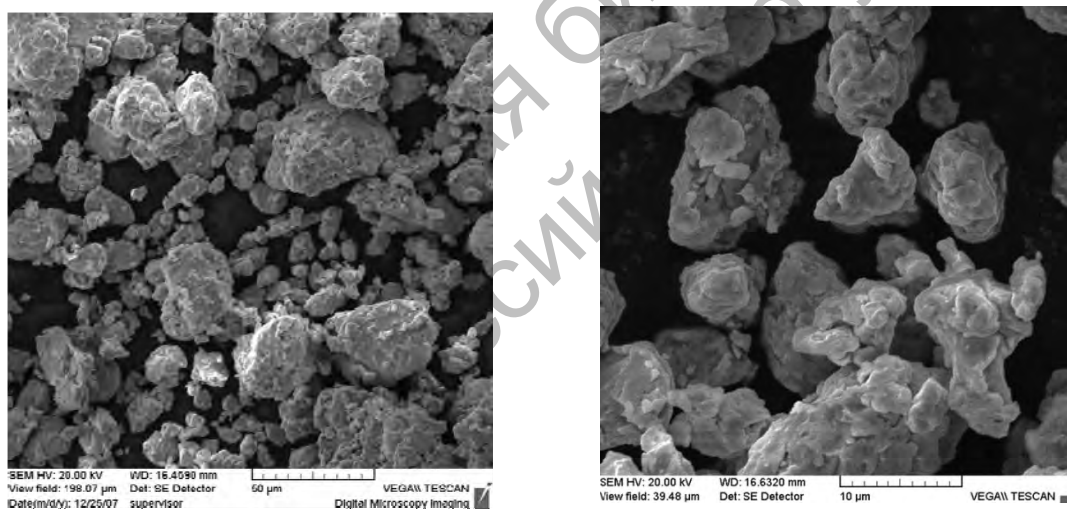


Рисунок 3.11 – Форма, размер механически легированных (8 ч) частиц Ni-ДУ и топография их поверхности (СЭМ)

Как и следовало ожидать, при обработке в механореакторе шихты на основе хрупких оксидов с относительно невысоким содержанием порошка легирующего металла (78 % Al_2O_3 – 12 % TiO_2 – 10 % Ni) разрушение частиц преобладает над грануляцией. Динамическое равновесие между этими процессами устанавливается после механического легирования в течение 6–7 ч. Как следует из данных сканирующей электронной микроскопии, представленных на рисунке 3.13, частицы

полученного композиционного порошка имеют осколочную форму, близкую к равноосной.

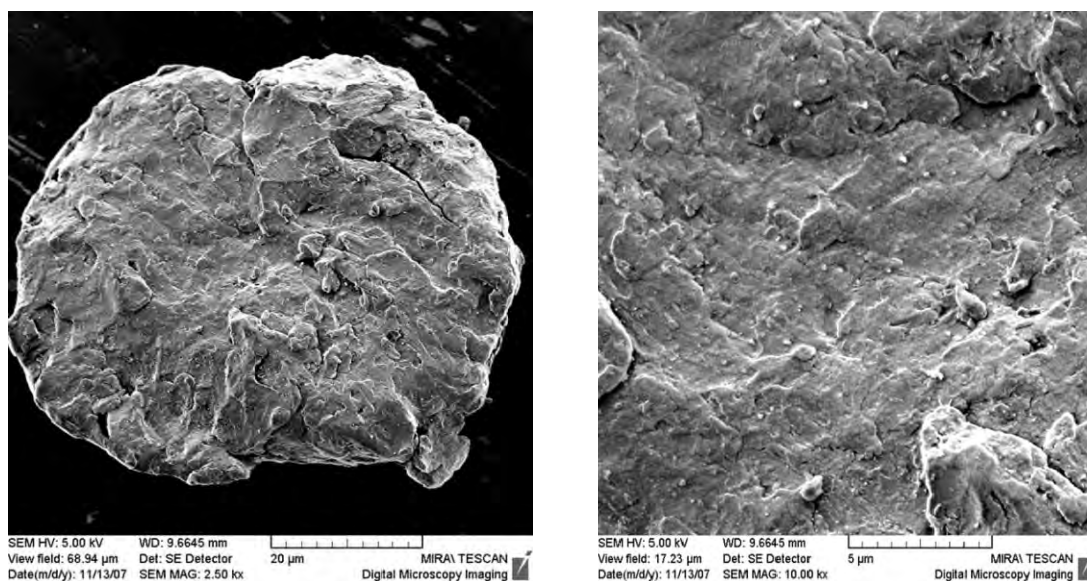


Рисунок 3.12 – Форма, размер механически легированной (8 ч) частицы ПН95Ю5 и топография ее поверхности (СЭМ)

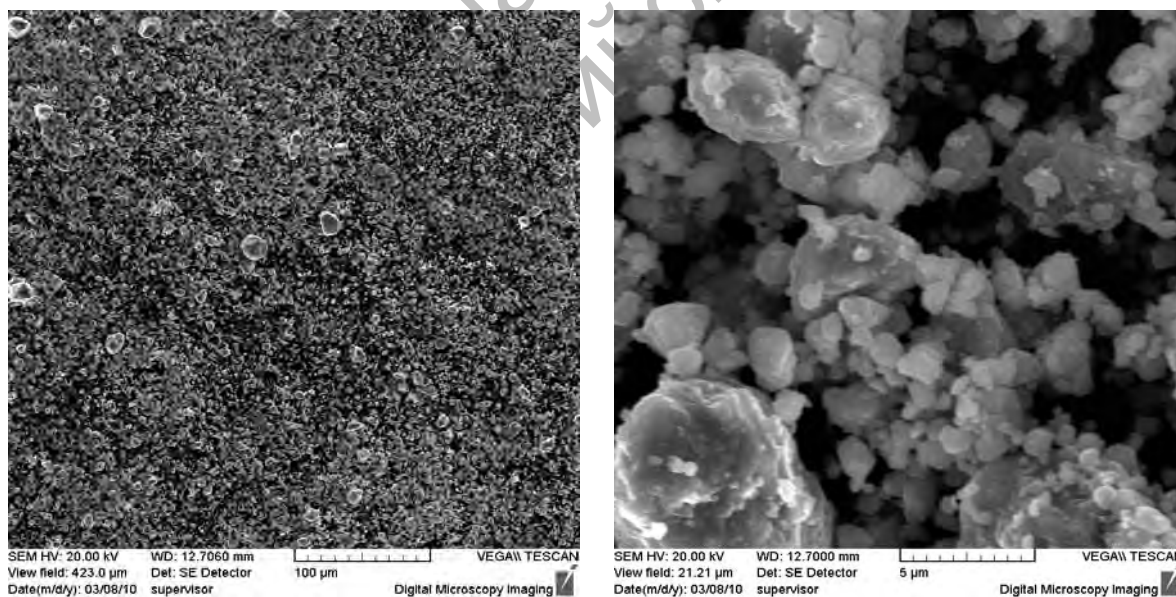


Рисунок 3.13 – Форма и размеры частиц механически легированного композиционного порошка состава 78 % Al_2O_3 – 12 % TiO_2 – 10 % Ni

Их средний диаметр не превышает 3 мкм, что примерно на порядок меньше исходного размера частиц основного компонента шихты – Al_2O_3 .

Однако в небольшом количестве встречаются частицы-конгломераты с размером поперечного сечения, достигающим 20 мкм. Малые размеры композиционных частиц, с одной стороны, оказывают положительное влияние на свойства покрытий, но, с другой, снижают текучесть порошка, что негативно сказывается на его подаче в питатель плазмотрона.

3.3 Структурные превращения, протекающие в порошковых композициях при реакционном механическом легировании

Микроструктура гранулированных композиций примерно одинакова. После обработки в течение более 5 ч они металлографически однородны – включения легирующих компонентов, а также границы зерен не выявляются. Последнее указывает на то, что компоненты или продукты их взаимодействия между собой или основой в пределах каждой гранулы распределены равномерно, композиция в целом металлографически гомогенна и имеет ультрадисперсное строение. Гранулы характеризуются высокой плотностью с отдельными порами и трещинами (см. рисунки 3.10–3.12, 3.14, 3.17, 3.20, 3.22, 3.23, 3.26).

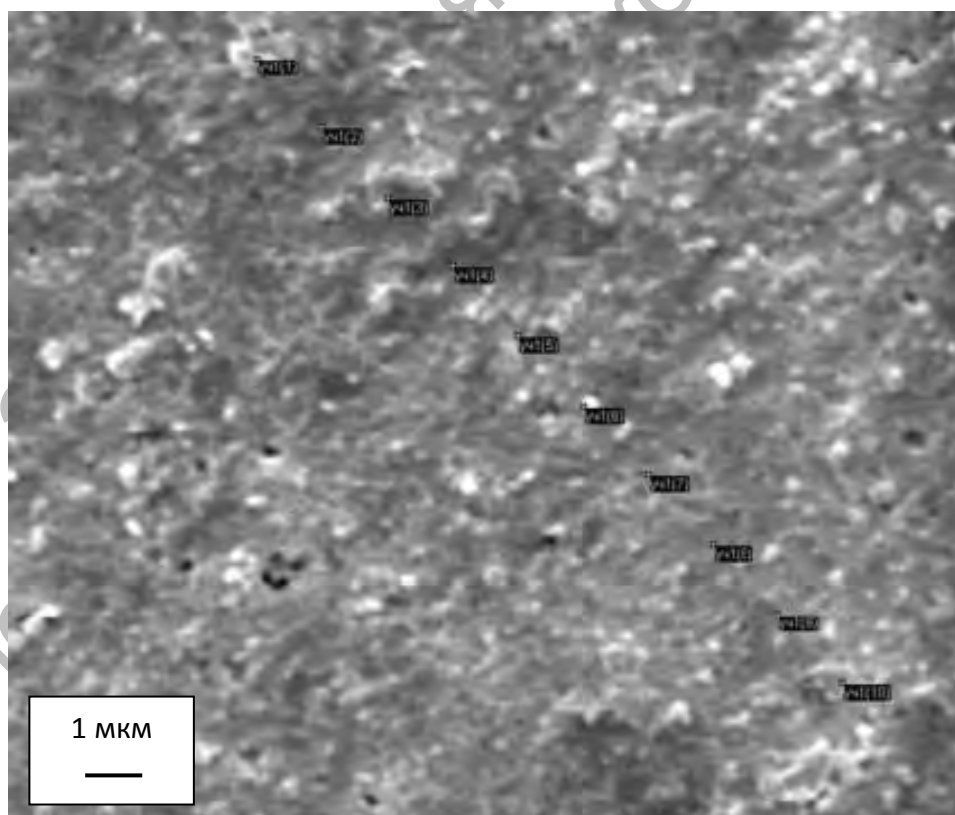


Рисунок 3.14 – Микроструктура гранулированной композиции 15X11MФ (СЭМ)

Выводы, сделанные по результатам оптической микроскопии, однозначно подтверждаются исследованиями, выполненными с помощью электронной микроскопии. По данным СЭМ, в материалах размер зерен основы и включений не превышает десятых долей микрометра (см. рисунки 3.10–3.12, 3.14, 3.17, 3.20, 3.22, 3.23, 3.26). При этом для композиции характерно равномерное распределение легирующих компонентов (рисунки 3.15, 3.16, 3.18, 3.19, 3.21, 3.24, 3.25, 3.27, таблица 3.3).

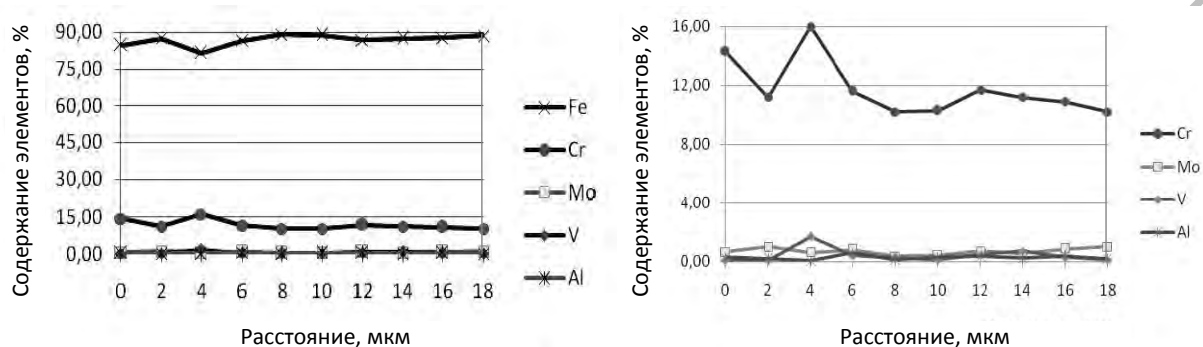


Рисунок 3.15 – Распределение железа (основа) и легирующих элементов по линии сканирования в гранулированной композиции 15X11MФ

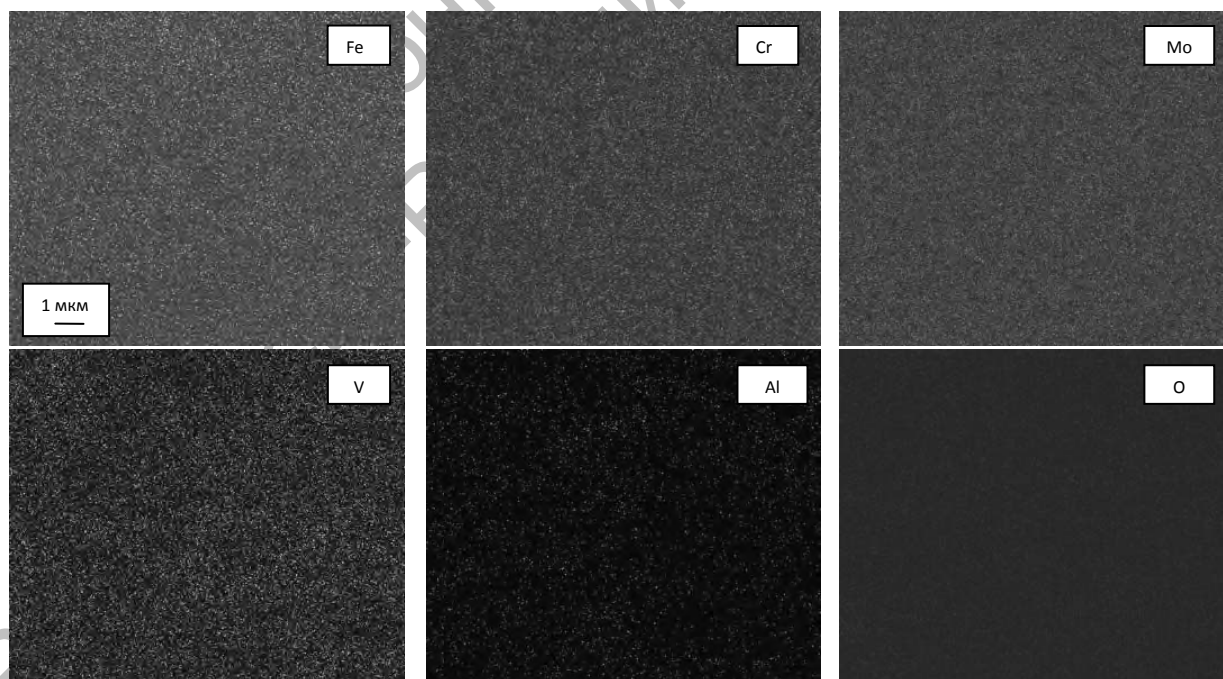


Рисунок 3.16 – Распределение интенсивности рентгеновского излучения основных элементов в гранулированной композиции 15X11MФ

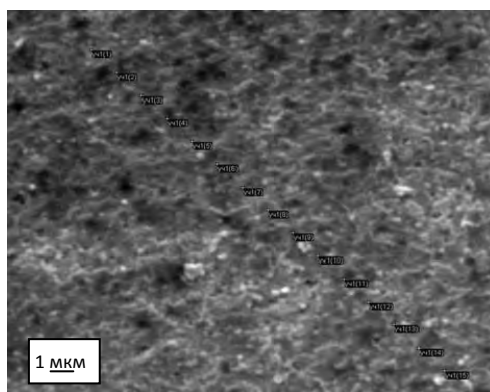


Рисунок 3.17 – Микроструктура гранулированной композиции 15X18H10Т (СЭМ)

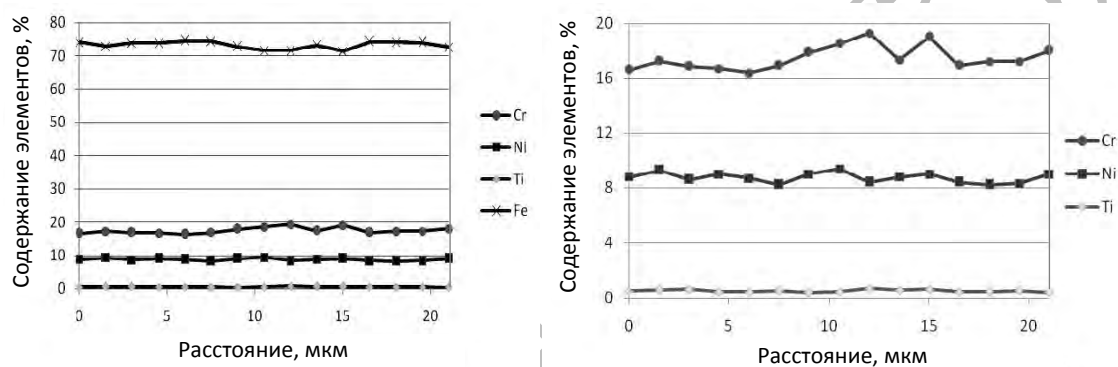


Рисунок 3.18 – Распределение железа и основных легирующих элементов по линии сканирования в гранулированной композиции 15X18H10Т

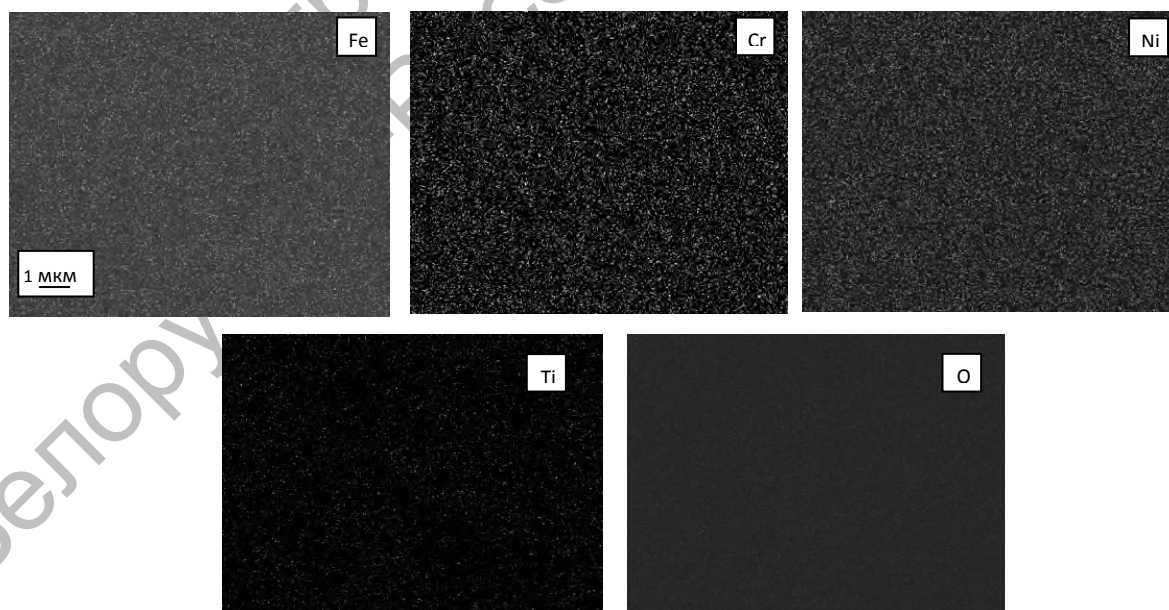


Рисунок 3.19 – Распределение интенсивности рентгеновского излучения железа (основа) и основных легирующих элементов в гранулированной композиции 15X18H10Т

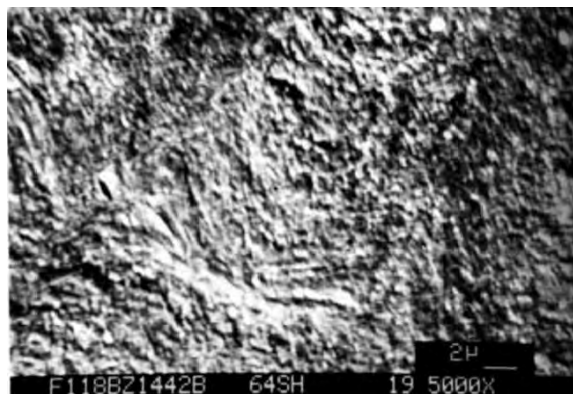


Рисунок 3.20 – Микроструктура гранулированной композиции 15X2H4 (СЭМ)

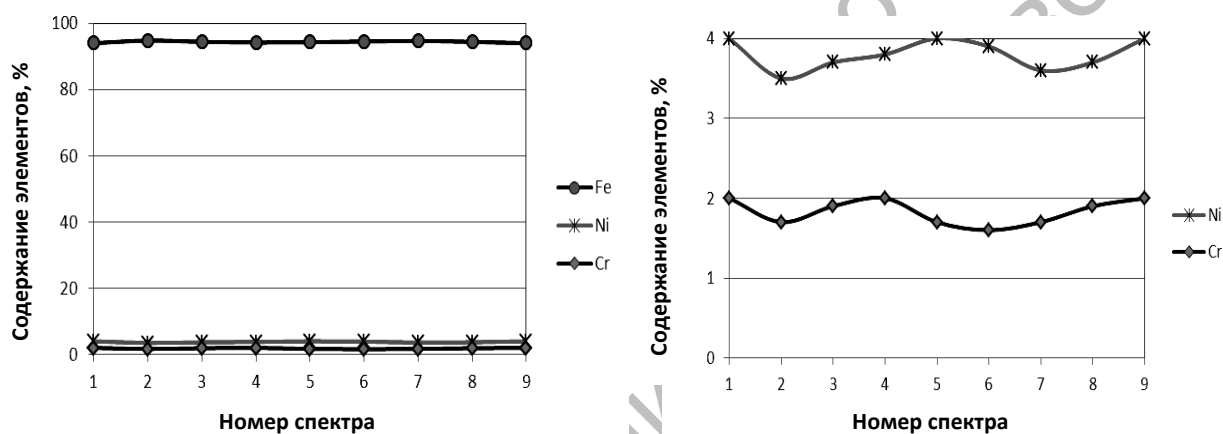


Рисунок 3.21 – Распределение железа (основа) и основных легирующих элементов по линии сканирования в гранулированной композиции 15X2H4

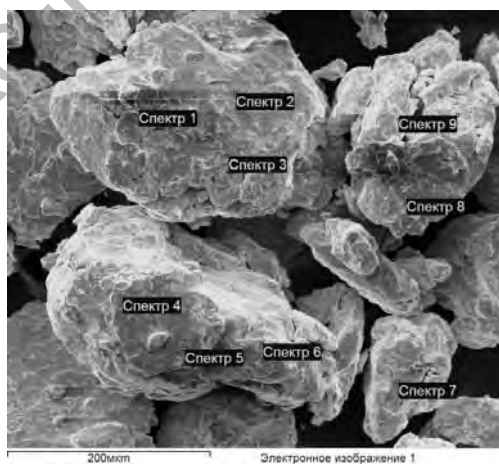


Рисунок 3.22 – Внешний вид крупных конгломерированных гранул композиции ПН95Ю5 (СЭМ), подвергнутых микрорентгеноспектральному анализу

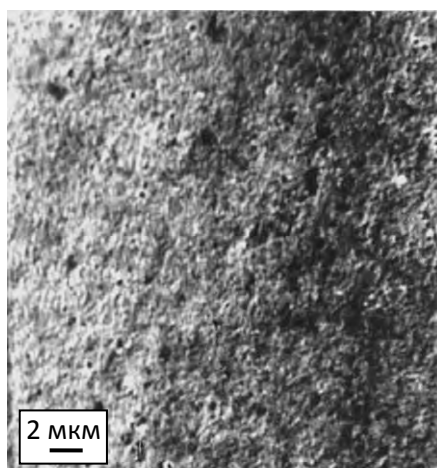


Рисунок 3.23 – Микроструктура гранулированной композиции ПН95Ю5 (СЭМ)

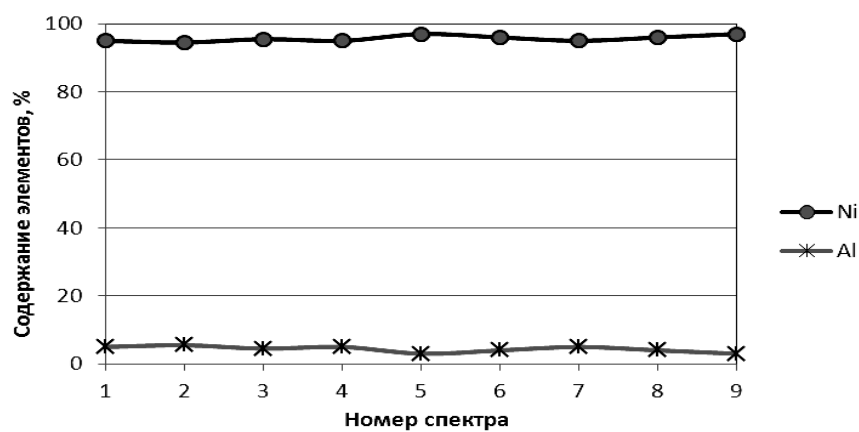


Рисунок 3.24 – Распределение основных элементов по линии сканирования в гранулированной композиции ПН95Ю5

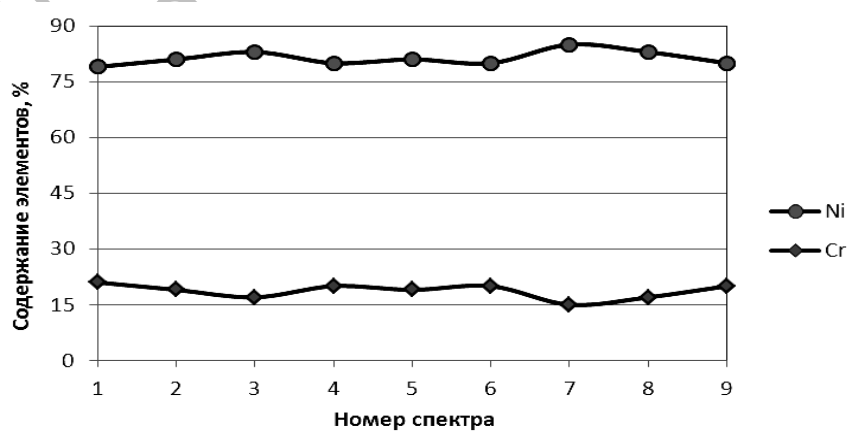


Рисунок 3.25 – Распределение основных элементов по линии сканирования в гранулированной композиции ПХ20Н80

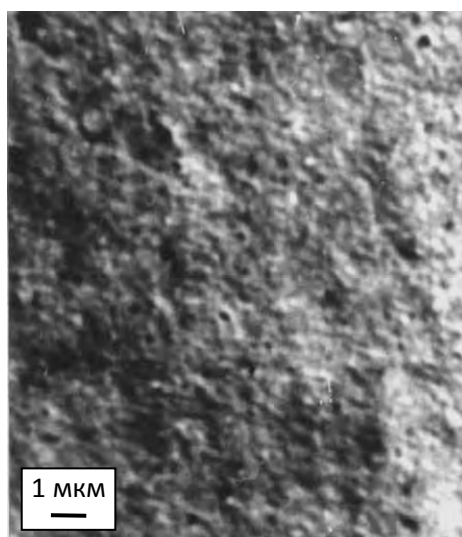


Рисунок 3.26 – Микроструктура гранулированной композиции ПХ20Н65Ю10М5 (СЭМ)

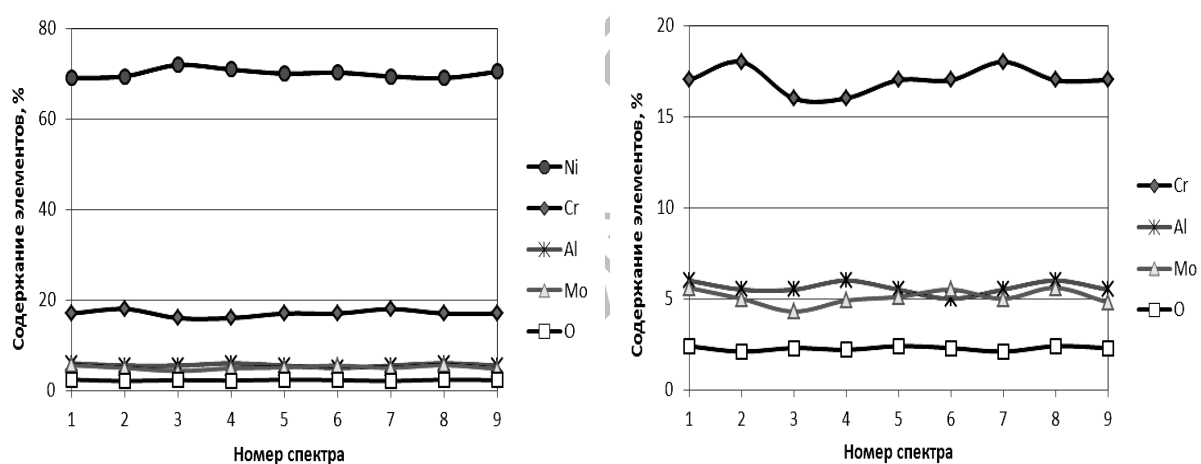


Рисунок 3.27 – Распределение никеля (основа) и основных элементов по линии сканирования в гранулированной композиции ПХ20Н65Ю10М5

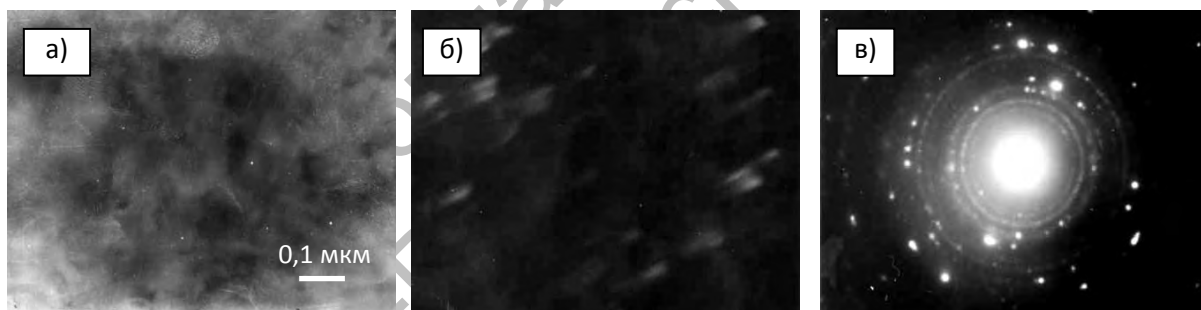
Таблица 3.3 – Массовые концентрации основных элементов композиции ПН95Ю5, полученные микрорентгеноспектральным анализом

В процентах

Элемент	Номер спектра								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ni	97,7	95,8	96	94,9	95,8	95,8	95	96,5	94,1
Al	2,26	4,25	4,03	5,13	4,16	4,16	5,02	3,46	5,88

Для установления основных закономерностей взаимодействия при механическом легировании между компонентами шихты и особенностей формирования фазового состава и структуры гранулированных композиций были использованы более тонкие методы исследования – рентгеноструктурный, микрорентгеноспектральный анализ и электронная микроскопия (ПЭМ, СЭМ).

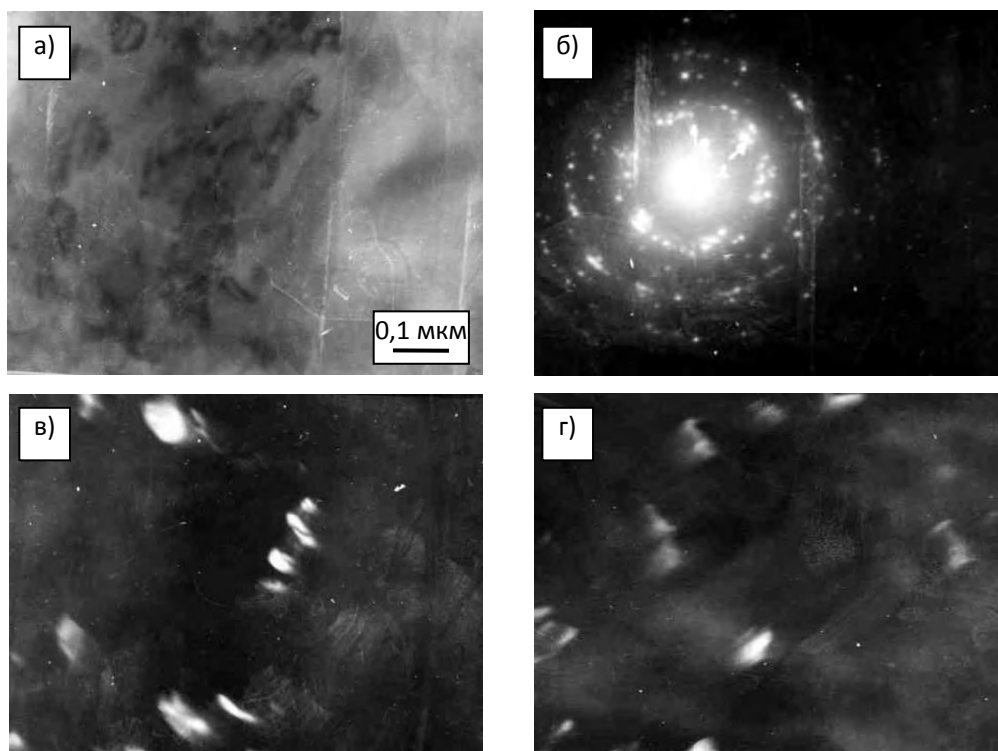
Исследования, выполненные с использованием СЭМ, позволили установить только порядок величины размера зерен основы и включений гранулированной композиции. Как отмечено выше, она не превышает десятых долей микрометра. К сожалению, применение ПЭМ также не дает однозначного ответа на вопрос, но позволяет более точно установить верхний предел этого параметра. Проблема обусловлена сложностью препарирования гранулированных композиций, размер которых не превышает 100 мкм, и получения реплик для проведения анализа. В связи с этим просвечиванию подвергались непосредственно гранулы, имеющие минимальную толщину, или их край, что обуславливает низкое качество светлопольного изображения (рисунки 3.28–3.31). Более полную информацию содержат темнопольные изображения и электронограммы (см. рисунки 3.28–3.31).



а – светлое поле; б – темное поле в рефлексах α -Fe + [111] α -Cr; в – электронограмма

Рисунок 3.28 – Микроструктура гранулированной композиции 15X11МФ (ПЭМ)

Анализ темнопольного изображения позволяет сделать вывод, что механически легированные композиции являются термодинамически неравновесными системами. На это указывает наличие отдельных включений исходных легирующих компонентов размером не более 0,1 мкм. Это подтверждают и результаты исследования электронограммы гранулированной композиции. Кольцевой характер электронограммы указывает на ультрадисперсное строение материала.



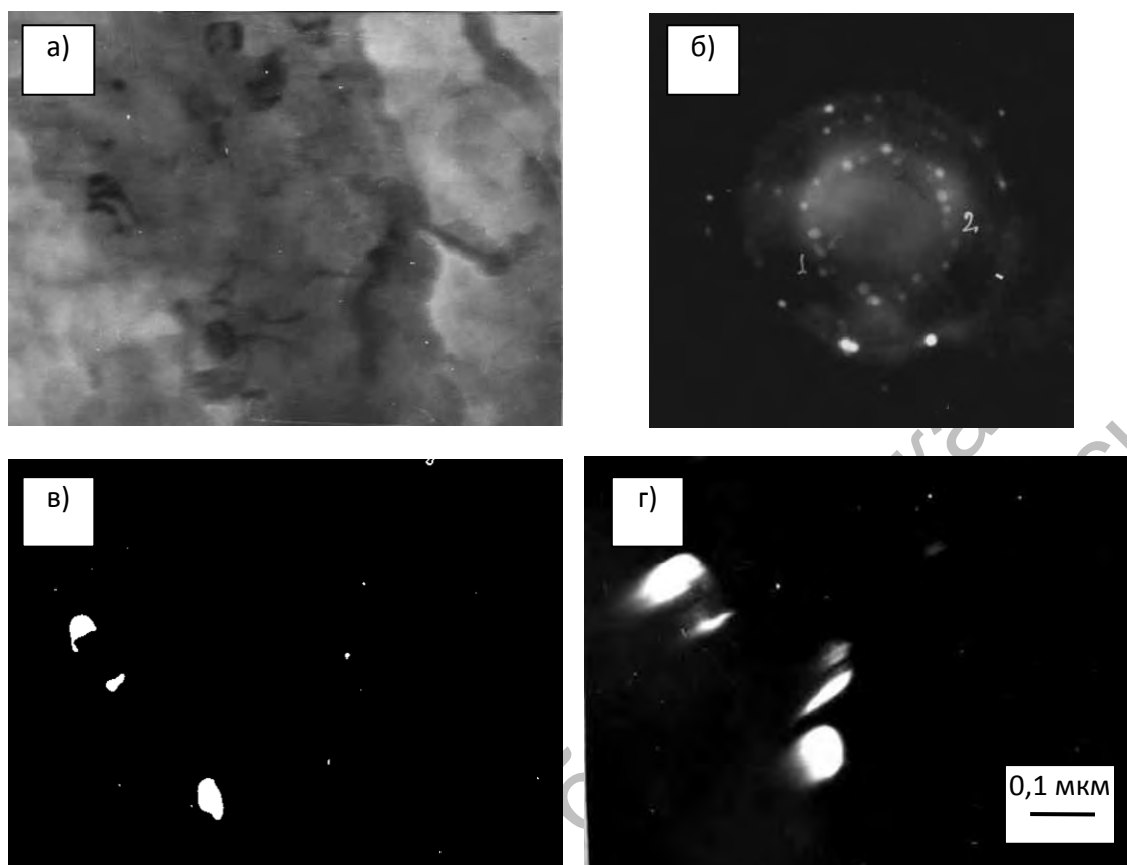
а – светлое поле; б – электронограмма; в – темное поле в рефлексах α -Fe + α -Cr; г – темное поле в рефлексах Ni

Рисунок 3.29 – Микроструктура гранулированной композиции 15X18H10T (ПЭМ)

Большая часть микродифракций содержит дискретные микро-рефлексы, принадлежащие основе. Число рефлексов, укладываемых в одно кольцо, достигает 50. В этом случае можно утверждать, что размер зерен и/или субзерен основы не превышает 40 нм [154]. Этот размер отвечает нанокристаллическому типу структуры. На электронограмме, кроме рефлексов основы, присутствуют рефлексы, принадлежащие легирующим элементам.

Исследование кинетики изменения параметров тонкой структуры основы гранулированных композиций, проведенное на типичных системах (рисунки 3.32 и 3.33), позволяет сделать вывод, что измельчение зерен при механическом легировании происходит в результате протекания процесса динамической рекристаллизации [1–3, 20, 21, 27].

На начальной стадии размол в частицах увеличивается дефектность кристаллического строения. В течение 1–2 ч обработки в механореакторе плотность дислокаций повышается до значений не ниже 10^{12} см⁻². Достигнув критической величины, они перестраиваются, образуя соответствующие субструктуры.

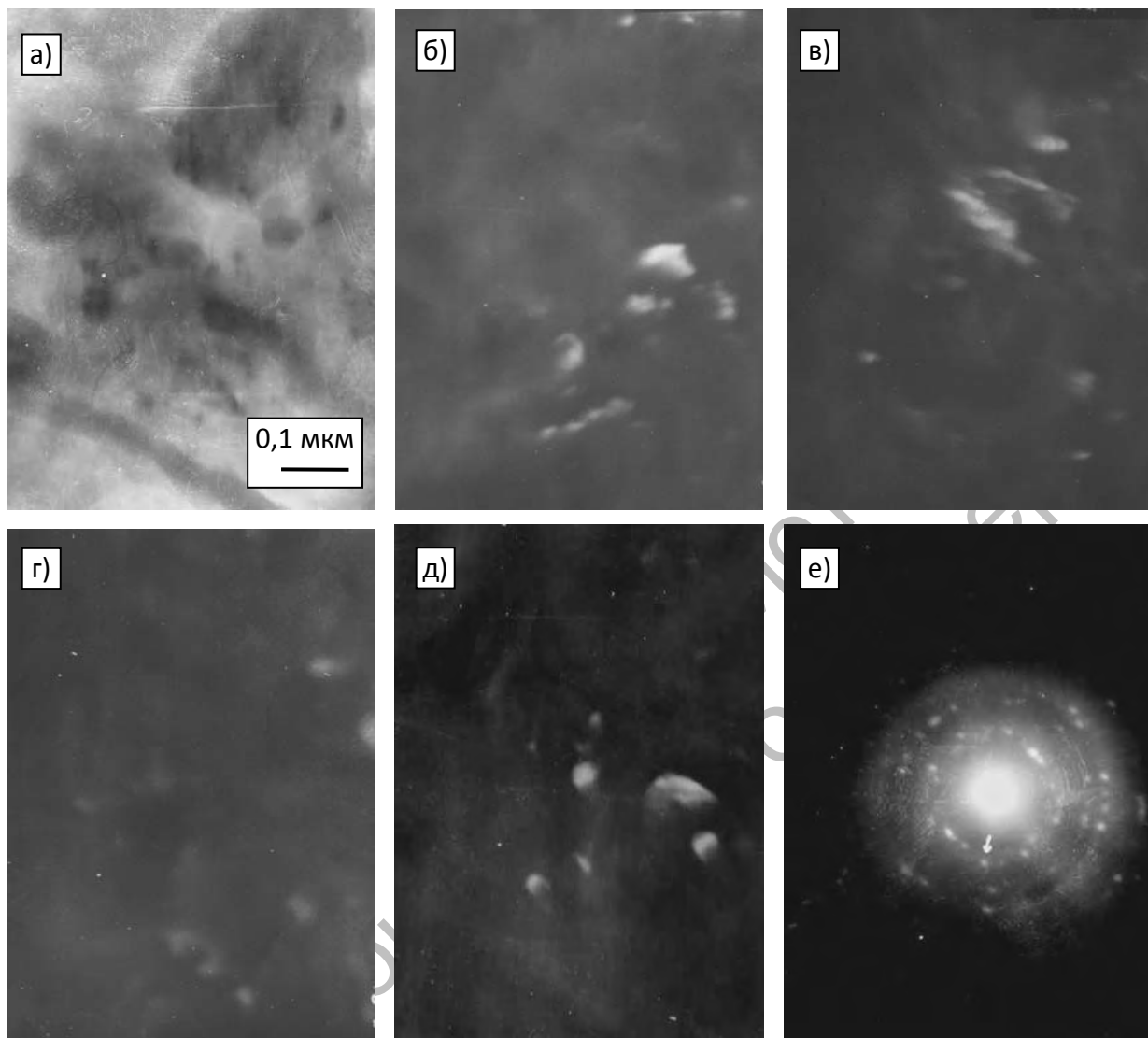


а – светлое поле; б – электронограмма; в–г – темное поле в рефлексах Al и Ni

Рисунок 3.30 – Микроструктура гранулированной композиции ПН95Ю5 (ПЭМ)

При большой плотности дефектов возникают фрагментированные зерна [155]. С увеличением степени деформации размер фрагментов уменьшается, а угол разориентировки между ними возрастает. Границы между фрагментами становятся большеугловыми. Фрагментация приводит к измельчению кристаллитов до значений, не превышающих нескольких десятков нанометров. Плотность дислокаций при этом уменьшается. По этой схеме происходит формирование тонкой структуры основы всех композиций, получаемых механическим легированием. Субмикроструктурная структура с большой протяженностью поверхности раздела между компонентами способствует образованию центров кристаллизации новых фаз и ускоряет процесс их формирования.

Вышеприведенные структурные и морфологические превращения, протекающие при реакционном механическом легировании в порошковых композициях на основе металлов, в значительной мере характерны и для систем на основе оксидов.



а – светлое поле; б–д – темное поле в рефлексах: б, в – Al и Ni; г, д – Cr; е – электронограмма

Рисунок 3.31 — Микроструктура гранулированной композиции ПХ20Н65Ю10М5 (ПЭМ)

Так, обработка в механореакторе шихты (**78 % Al_2O_3 – 12 % TiO_2 – 10 % Ni**) приводит к формированию однородных (на субмикрористаллическом уровне) по химическому составу композиционных частиц (рисунок 3.34). При этом тонкая структура измельчается. Размер ОКР основной структурной составляющей – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ уменьшается в 2,5 раза (с 63 до 24 нм), а плотность дислокаций увеличивается в 5 раз (с $2,7 \cdot 10^8$ до $1,2 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$). Имеет место также изменение параметров решетки фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, значения которых составляют: $a = 0,47620 \text{ нм}$ и $b = 1,3016 \text{ нм}$. Параметры решетки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ исходного порошка равнялись: $a = 0,4760 \text{ нм}$

и $b = 1,2995$ нм, что практически соответствует эталонным значениям: $a = 4,7580$ нм, $b = 1,2990$ нм [145].

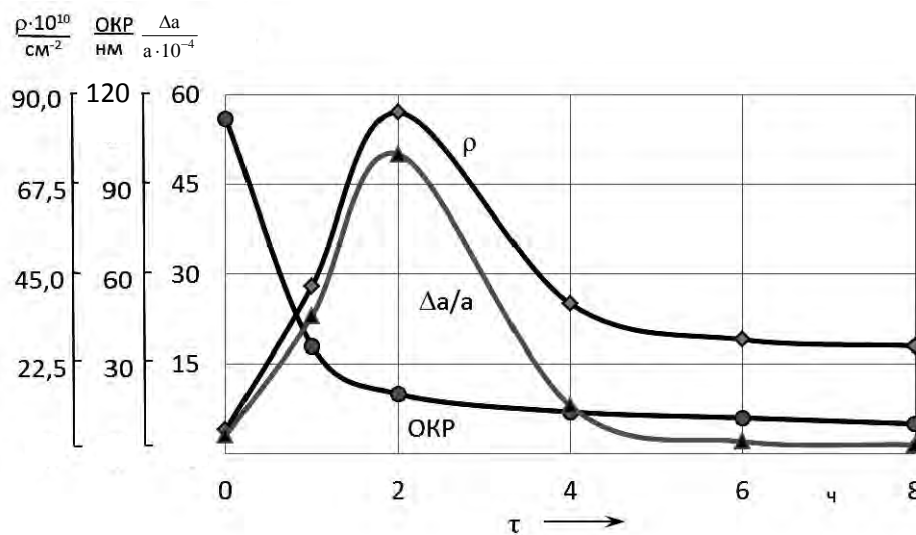


Рисунок 3.32 – Влияние продолжительности МЛ на параметры тонкой структуры гранулированной композиции Fe – Cr (18 %) – MoO₃ (6 %)

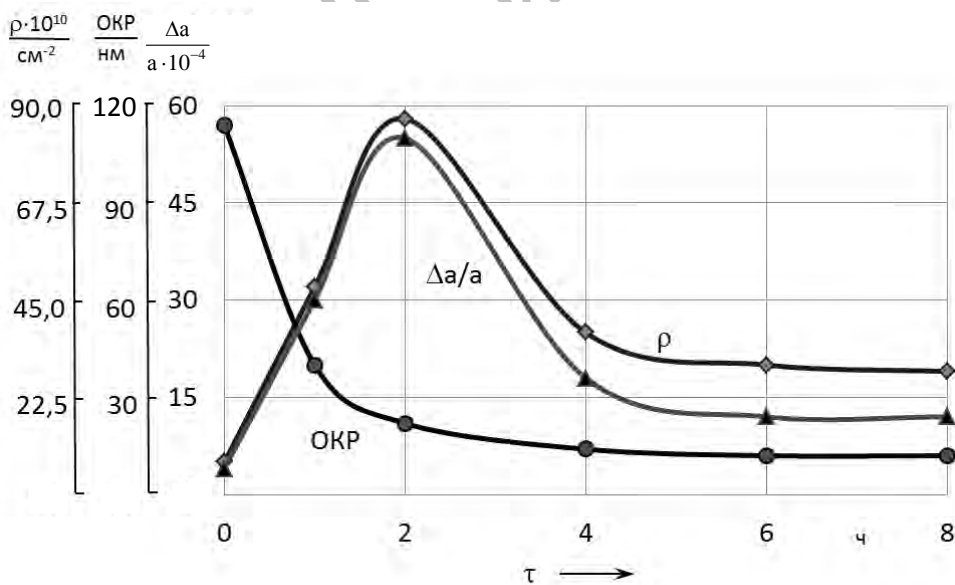


Рисунок 3.33 – Влияние продолжительности МЛ на параметры тонкой структуры гранулированной композиции Ni – Al (6 %) – MoO₃ (16 %)

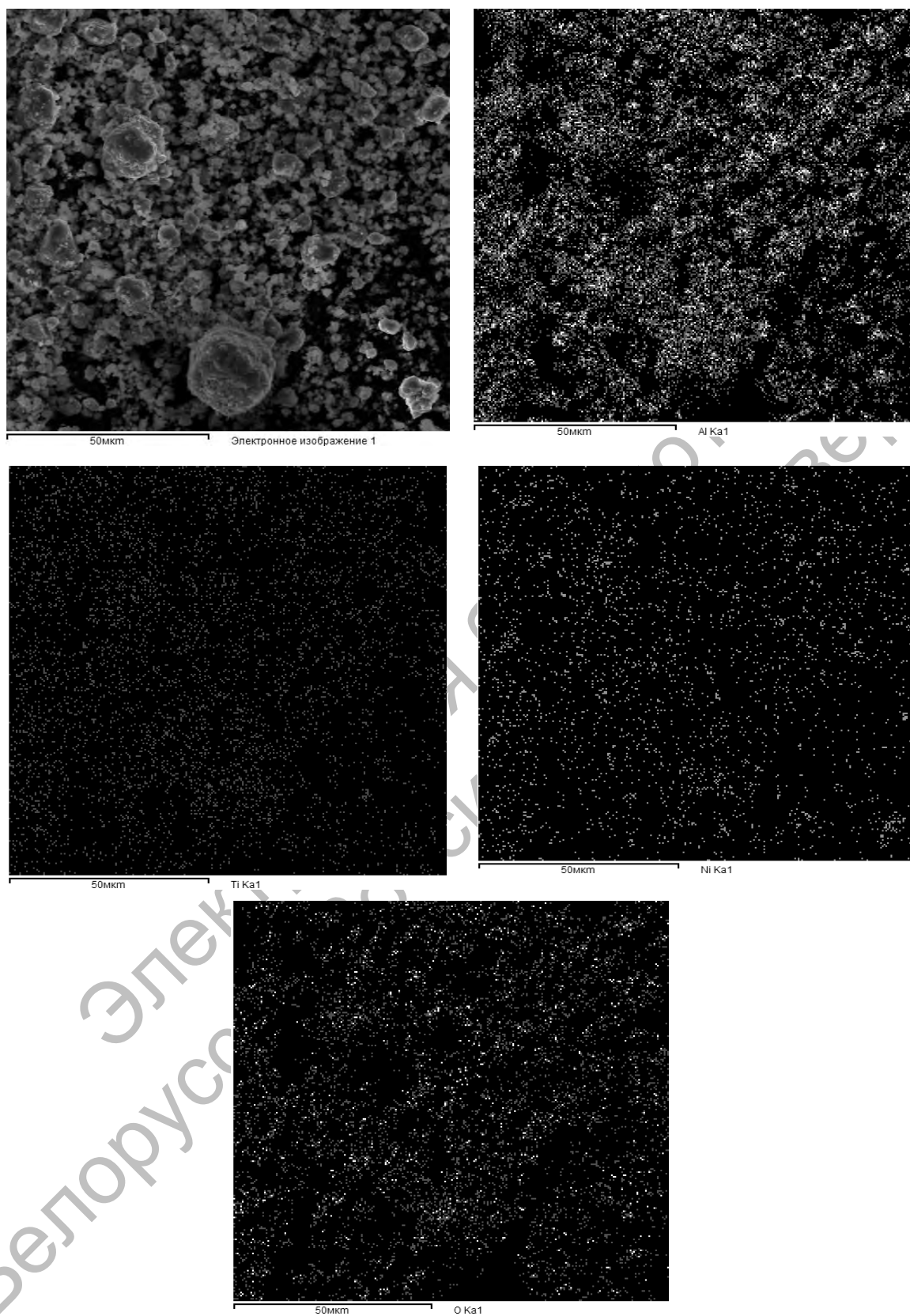


Рисунок 3.34 – Распределение элементов в металлизированном методом механического легирования порошке состава 78 % Al_2O_3 – 12 % TiO_2 – 10 % Ni

3.4 Фазовые превращения, протекающие в композициях при механическом легировании

Для установления механизма и природы механически активируемых фазовых превращений наиболее пригодны двойные системы. К сожалению, порошковые композиции, на которых были проведены исследования, к двухкомпонентным относятся условно, т. к. все исходные порошки содержат значительное количество примесей, основными из которых являются углерод и кислород. Как указывалось выше, концентрация последних в порошках железа (ПЖ2М2) и никеля (ПНК-ОТ2), являющихся основой композиций, достигает 0,15 и 0,45 % соответственно. Теоретические расчеты, представленные в [3], показывают, что во время периодической пластической деформации гранулированной композиции, имеющей место при МЛ, мгновенный коэффициент диффузии может повышаться на несколько порядков, приближаясь к значению в состоянии предплавления. Ускорение диффузионного массопереноса обусловлено совместным действием и конкуренцией ряда физических факторов: генерацией неравновесных вакансий во время деформации и их медленной релаксацией в объеме фаз в периодах между ударами; возрастанием собственных (диагональных) коэффициентов диффузии из-за наличия неравновесных вакансий; перекрестным влиянием потоков решеточных атомов и вакансий за счет недиагональных коэффициентов диффузии; взаимодействием диффузионных потоков атомов и вакансий с границей фаз.

Ускоренная диффузия и высокая концентрация дефектов приводят к формированию, наряду со стабильными, метастабильных фаз, например, пересыщенных твердых растворов, промежуточных соединений. Типичным механически активируемым фазовым превращением является образование твердых растворов. Согласно [3], оно характерно для большинства систем на основе алюминия, меди, железа и никеля.

Нижеприведенные исследования фазовых и структурных превращений проведены на порошковых композициях, условно названных **эталонными** и являющихся основой для создания большой группы механически легированных наноструктурных композиционных дисперсно-упрочненных материалов различного функционального назначения, включая и порошки для газотермических покрытий.

3.4.1 Превращения в железных системах.

Классические компоненты в порошках на основе железа – углерод, хром, никель. При реализации технологии реакционного механического легирования важным компонентом в ряде систем является алюминий. В качестве поставщика углерода использован технический углерод (сажа)

в количестве 0,2 %. Хром, никель и алюминий вводились в исходную шихту в виде элементарных порошков в количестве 13, 10 и 3 % соответственно.

3.4.1.1 Превращения в системе Fe-C. В системе Fe-C после МЛ установлено наличие двух фаз железа с объемно-центрированной и тетрагональной решетками (таблица 3.4, рисунок 3.35). Последняя фаза представляет собой пересыщенный твердый раствор углерода в α -железе (мартенсит). С увеличением продолжительности обработки в механо-реакторе количество второй фазы и концентрация углерода в ней возрастает. После МЛ в течение 16 ч максимальная концентрация углерода в мартенсите достигала 0,99 % ($C_{0,09}Fe_{1,91}$). Количество мартенситной фазы составляет 14,2 %. Наличие мартенсита косвенно подтверждает аномально высокая твердость гранулированной композиции, достигающая 900 HV и снижающаяся до 200 HV после отжига при 400 °С.

Таким образом, при МЛ в композициях на основе железа, содержащих углерод, имеют место превращения, подобные ТМО стали. Это подтверждают вышеприведенные теоретические расчеты по адиабатическому разогреву микрообъемов обрабатываемой композиции, испытывающей многократное ударное воздействие рабочих тел. Согласно расчетам, в результате ударного воздействия при скользящем ударе температура в микрообъемах гранулированной композиции превышает 1000 °С, что находится выше температуры $\alpha \leftrightarrow \gamma$ превращений. Это соответствует экспериментальным данным [30, 37], согласно которым температура в области контакта трущихся тел может достигать 1300 К. Время существования очага разогрева и релаксации температуры примерно одинаковы и находятся в пределах 10^{-4} – 10^{-3} с. Многократное ударное воздействие, вызывающее пластическую деформацию, разогрев микрообъемов с их последующим охлаждением создают условия для протекания фазовых превращений $Fe_{\alpha} + C \rightarrow Fe_{\gamma}(C) \rightarrow Fe_{\alpha}(C)$, результатом которых является наноразмерная мартенситная фаза, вызывающая эффект дисперсного упрочнения.

Решающая роль теплового фактора в протекании механически активируемых превращений подтверждается образованием при МЛ железа углеродом карбида $Fe_4C_{0,63}$, имеющего орторомбическую решетку и являющегося одним из «промежуточных» соединений в цепочке превращений, конечным продуктом которых выступает цементит (Fe_3C). С большой вероятностью можно утверждать, что образование $Fe_4C_{0,63}$ вызвано механически активируемым распадом мартенсита, подобным первому превращению при отпуске.

Таблица 3.4 – Результаты рентгеноструктурного анализа композиции 99,8 % Fe + 0,2 % C

2-Theta	D-Spacing	Intensity	Width	Phases
33,405	2,6802	1	0,268	Fe ₄ C _{0,63}
34,684	2,5842	2	0,300	Fe ₄ C _{0,63}
37,761	2,3804	4	0,363	Fe ₃ C
39,428	2,2835	3	0,272	Fe ₄ C _{0,63}
39,669	2,2702	6	0,600	Fe ₃ C
40,446	2,2284	7	0,325	Fe ₄ C _{0,63}
43,876	2,0618	85	0,500	C _{0,09} Fe _{1,91} , Fe ₄ C _{0,63}
44,684	2,0263	478	0,443	α-Fe, C _{0,09} Fe _{1,91}
45,514	1,9913	66	0,500	Fe ₄ C _{0,63}
45,877	1,9764	28	0,500	Fe ₄ C _{0,63}
50,446	1,8076	2	0,297	Fe ₄ C _{0,63}
51,945	1,7589	3	0,360	Fe ₄ C _{0,63}
58,383	1,5793	3	0,328	Fe ₄ C _{0,63}
65,052	1,4326	23	0,460	α-Fe, C _{0,09} Fe _{1,91}
66,138	1,4117	5	0,600	Fe ₃ C
69,501	1,3514	3	0,283	Fe ₄ C _{0,63}
70,432	1,3358	3	0,314	Fe ₄ C _{0,63}
71,918	1,3118	1	0,306	Fe ₄ C _{0,63}
76,898	1,2388	2	0,353	Fe ₄ C _{0,63}
80,235	1,1954	2	0,325	C _{0,09} Fe _{1,91}
81,029	1,1857	10	0,600	Fe ₃ C
82,406	1,1693	59	0,496	α-Fe, C _{0,09} Fe _{1,91} , Fe ₄ C _{0,63} , Fe ₃ C
87,413	1,1148	3	0,388	Fe ₄ C _{0,63}
88,855	1,1004	2	0,343	Fe ₄ C _{0,63}
96,425	1,0331	1	0,246	C _{0,09} Fe _{1,91}
99,306	1,0107	5	0,456	α-Fe, C _{0,09} Fe _{1,91}
115,454	0,9110	2	0,306	C _{0,09} Fe _{1,91}
136,556	0,8292	4	0,326	α-Fe
137,755	0,8258	2	0,306	α-Fe

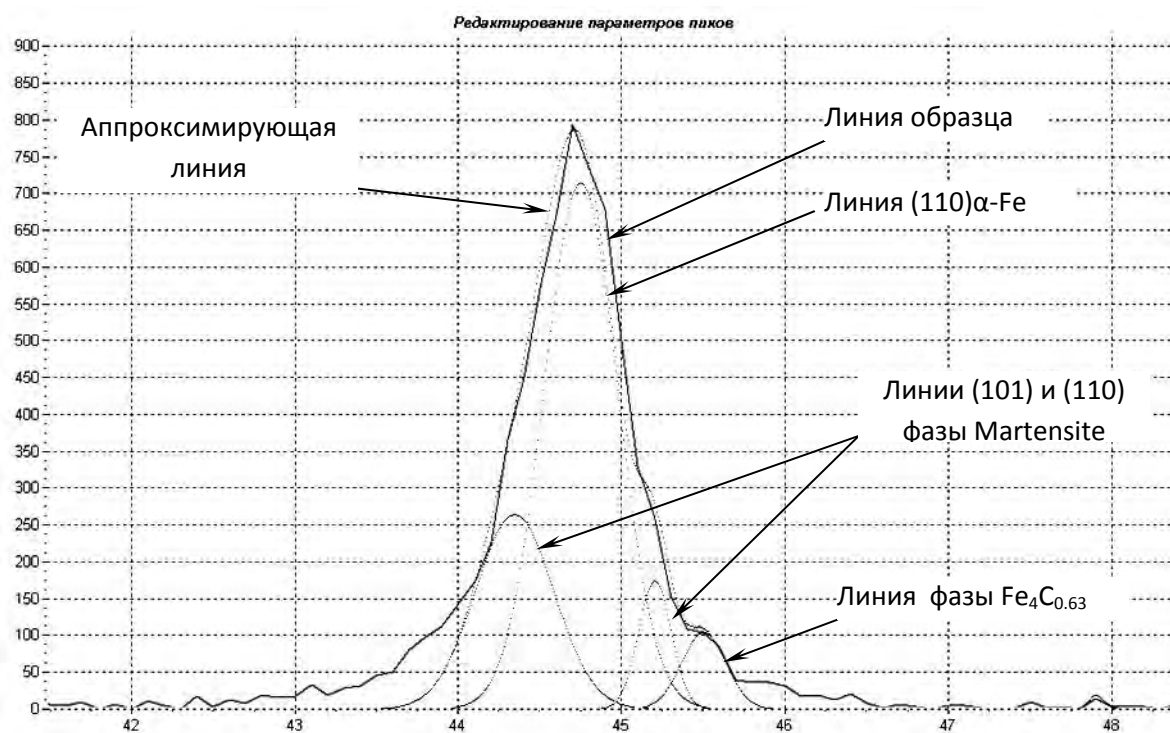


Рисунок 3.35 – Участок рентгенограммы гранулированной композиции состава 99,8 % Fe + 0,2 % C в интервале углов 42–48 °

Кроме перечисленных фаз в МЛ композиции, рентгеноструктурный анализ показывает наличие цементита в количестве 2 %. Следует отметить, что эта фаза в таком же количестве присутствует в исходном порошке.

После обработки в механореакторе в течение 16 ч параметр решетки основной фазы МЛ композиции α -Fe равен 0,2864 нм и примерно соответствует эталону (0,2866 нм). Функция физического уширения (ФФУ) $\beta_{1/2}$ равна 1,6698 рад, относительная среднеквадратическая микродеформация (ОСМД) $\sqrt{\langle \epsilon^2 \rangle} = 1,36 \cdot 10^{-3}$, плотность дислокаций в объеме кристалла $\rho = 1,2098 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$, распределение ОСМД в зависимости от расстояния в кристаллической решетке описывается степенной моделью, что указывает на образование дислокационных стенок и отсутствие хаоса в дислокационном строении.

3.4.1.2 Превращения в системе Fe-Cr. Исследования механически активируемых превращений в системе Fe-Cr проводились на композиции, содержащей 13 % Cr. Согласно двойной диаграмме (рисунок 3.36), хром неограниченно растворим в α -Fe и образует с последним промежуточное соединение (σ -фаза).

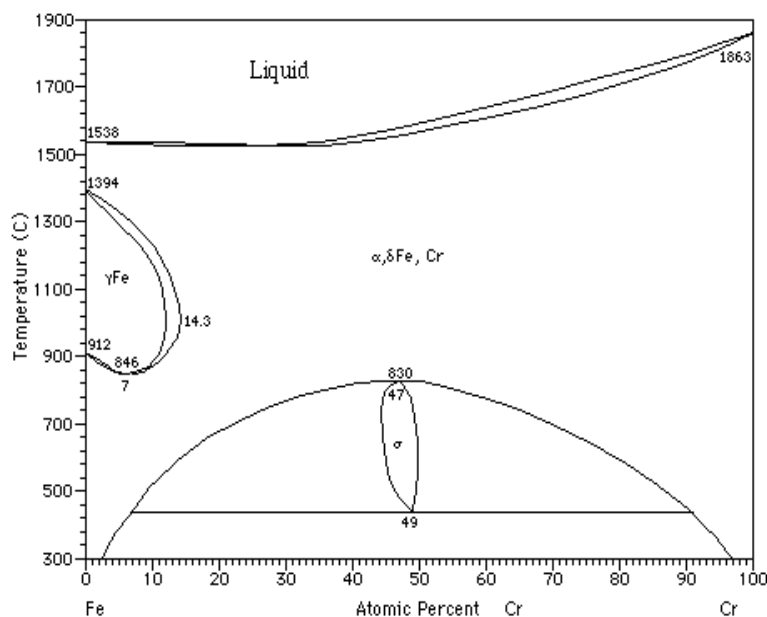


Рисунок 3.36 – Диаграмма состояния Fe-Cr [138]

Предельная растворимость хрома в γ -Fe достигает 13 %. Исследование механически активируемой растворимости Cr в α -Fe рентгеноструктурным методом, применявшимся в работе, затруднено в связи с тем, что они имеют одинаковый тип и близкие значения параметра кристаллической решетки – 0,2866 нм (α -Fe) и 0,2893 нм (Cr). Параметр кристаллической решетки γ -Fe (912–1394 °C), полученный экстраполяцией на комнатную температуру, равен 0,3564 нм [157]. После обработки в механореакторе в течение 16 ч шихты, состоящей из порошков железа (ПЖ2М2) и технически чистого хрома, рентгеноструктурным анализом МЛ композиции установлено наличие следующих фаз: феррита, промежуточного соединения железа и хрома, имеющего примитивную кубическую решетку РМЗМ, аустенита, мартенсита, цементита. Содержание феррита составляет 64 %, промежуточного соединения – 22 %, аустенита – 6 %, мартенсита – 6 %, цементита – 2 %. Карбид железа ($\text{Fe}_4\text{C}_{0,63}$) с орторомбической решеткой, наличие которого установлено в МЛ композиции Fe-C, в данном случае не идентифицирован, что обусловлено малым содержанием мартенсита, продуктом распада которого он является. Промежуточное соединение с примитивной кубической решеткой – это, вероятно, одна из «разновидностей» σ -фазы. Следует заметить, что тип кристаллической решетки σ -фазы в классических сплавах до настоящего времени не установлен. По данным, приведенным в [158], она может быть кубической, тетрагональной, ромбической и др. Содержание углерода в мартенсите составляет 0,99 % ($\text{C}_{0,09}\text{Fe}_{1,91}$). Источником его

являлся порошок железа ПЖ2М2. Несомненно, все установленные фазы содержат хром. Однако определить количественное распределение последнего между фазами не представляется возможным.

Широкий спектр фаз в МЛ композиции указывает на активное протекание механохимических превращений, а наличие аустенита и мартенсита подтверждает превалирующую роль теплового механизма их формирования.

После обработки в механореакторе в течение 16 ч параметр решетки основной фазы МЛ композиции α -Fe равен 0,2864 нм и примерно соответствует эталону (0,2866 нм). ФФУ $\beta_{1/2}$ равна 2,0513 рад, ОСМД $\sqrt{\langle E^2 \rangle} = 0,559 \cdot 10^{-3}$, плотность дислокаций в объеме кристалла $\rho = 2,0352 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, распределение ОСМД в зависимости от расстояния в кристаллической решетке описывается степенной моделью, что указывает на образование дислокационных стенок и отсутствие хаоса в дислокационном строении.

3.4.1.3 Превращения в системе Fe-Ni. Согласно равновесной диаграмме Fe-Ni (рисунок 3.37), никель обладает ограниченной растворимостью в $\alpha(\delta)$ -железе, достигающей 6 %, и неограниченной – в γ -железе. Повышение концентрации никеля в твердом растворе приводит к увеличению периода кристаллической решетки основы. Кроме того, в этой системе образуется промежуточное соединение (сверхструктура) FeNi_3 .

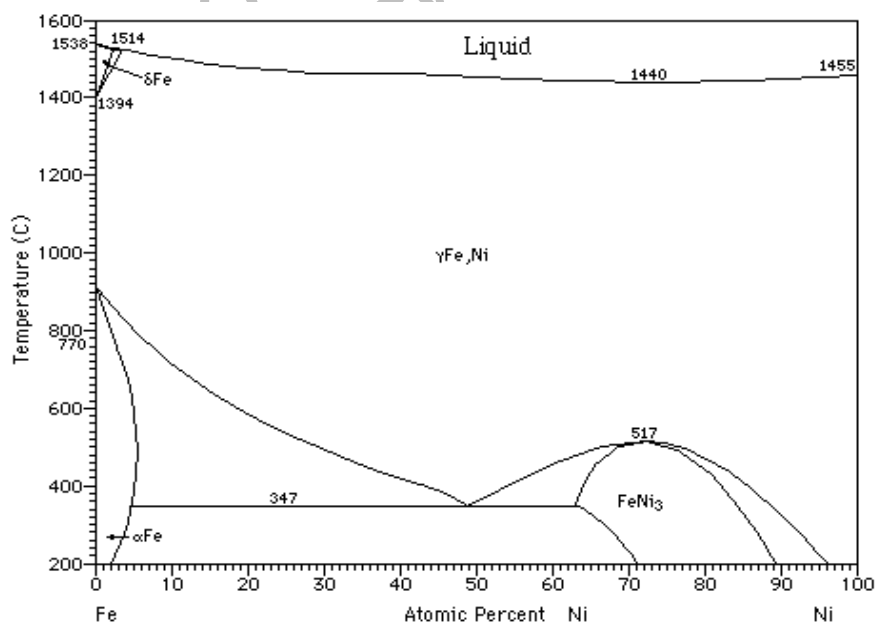


Рисунок 3.37 – Диаграмма состояния Fe-Ni [138]

Как и в системе Fe-Cr, МЛ железа никелем приводит к механически активируемому растворению легирующей добавки в железе. После обработки шихты, состоящей из порошков железа ПЖ2М2 (90 %) и никеля ПНК-ОТ2 (10 %), в механореакторе в течение 16 ч основой композиции является фаза α -Fe(Ni), содержание которой составляет 86 %. Растворение никеля в железе ведет к увеличению параметра кристаллической решетки с 0,28664 до 0,28681 нм. На высокое значение температур, возникающих в микрообъемах обрабатываемой композиции в момент воздействия рабочих тел, и последующее быстрое охлаждение указывает наличие мартенсита $C_{0,08}Fe_{1,92}$ с концентрацией углерода 0,89 %, содержание которого составляет 5 %, а также аустенита γ -Fe(Ni) в количестве 6 %. Присутствие аустенитной фазы, обусловленное высоким содержанием никеля в ней, указывает на существование твердых растворов с разной концентрацией легирующего элемента, что, с одной стороны, подтверждает вышеприведенный механизм формирования этих фаз, а с другой – указывает на незавершенность процесса гомогенизации композиции. Кроме твердых растворов, установлено наличие промежуточного соединения (сверхструктуры) $FeNi_3$, содержание которого составляет 3 %.

Структурообразование при МЛ в большой степени лимитируется скоростью протекания диффузионных процессов. В системе Fe-Ni, наряду с деформационно и термически активируемой диффузией никеля в α -железе, ускорение процесса растворения никеля в основе должно происходить в результате многократно повторяющихся термически активируемых превращений $Fe_{\alpha}(Ni) \leftrightarrow Fe_{\gamma}(Ni)$, вызванных пластической деформацией микрообъемов обрабатываемой композиции рабочими телами. Как и в случае непрерывного нагрева и охлаждения при термической обработке литых железоникелевых сплавов [134], превращения $Fe_{\alpha}(Ni) \leftrightarrow Fe_{\gamma}(Ni)$, имеющие место при МЛ, протекают по бездиффузионному (мартенситному) механизму, что вызывает дополнительное измельчение структуры основы и повышает ее твердость. Следует отметить, что вероятность реализации этого механизма при МЛ значительно выше, чем при традиционной термической обработке. Наноструктурные включения мартенсита и $FeNi_3$ являются одним из факторов, вызывающих дисперсионное упрочнение. Твердость МЛ композиции достигает 680 HV.

3.4.1.4 Превращения в системе Fe-Al. В соответствии с равновесной диаграммой Fe-Al (рисунок 3.38) алюминий относится к элементам, повышающим точку A_3 и понижающим точку A_4 железа, и характеризуется ограниченной растворимостью как в α -железе (≈ 28 %), так и в γ -железе

(< 1 %). Кроме твердых растворов, алюминий с железом образуют ряд соединений и сверхструктур (FeAl , FeAl_2 , Fe_2Al_5 , FeAl_3). Железо в алюминии не растворяется.

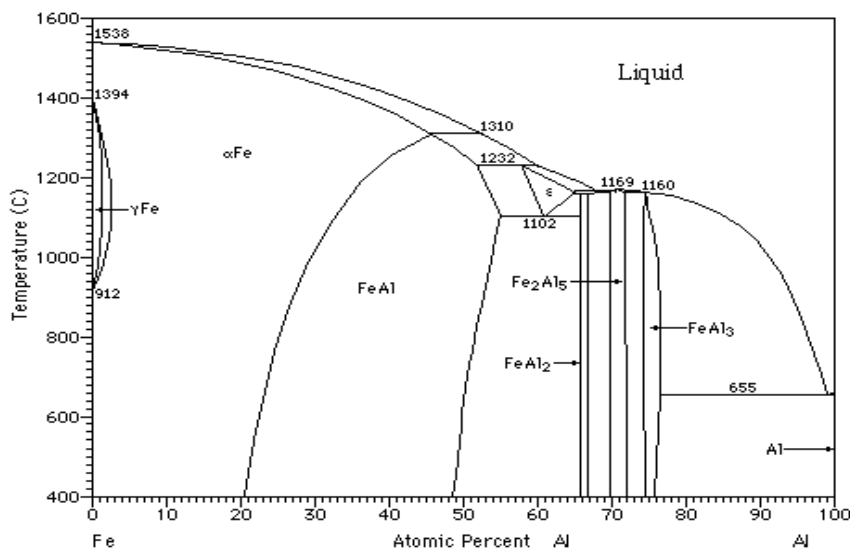


Рисунок 3.38 – Диаграмма состояния Fe-Al [138]

Исследованию подвергалась гранулированная композиция, полученная обработкой в механореакторе в течение 16 ч шихты, состоящей из порошков ПЖ2М2 (97 %) и ПА4 (3 %).

Согласно рентгеноструктурному анализу основным фазовым превращением при МЛ является растворение алюминия в α -железе, на что однозначно указывает увеличение параметра кристаллической решетки железа с 0,28664 до 0,28778 нм ($\Delta a/a = 3,977 \cdot 10^{-3}$). Уширение интерференционных линий, уменьшение интенсивности, их асимметричность указывают на неоднородность твердого раствора по химическому составу. Кроме этого, в углах 2Θ , равных 44,39, 64,54 и 81,58, имеются слабые линии, которые принадлежат промежуточному соединению FeAl. Так, в углах 2Θ , равных 38,68, 44,47 и 64,82, присутствуют малоинтенсивные пики, принадлежащие алюминию. Так же, как и в предыдущих системах, материал характеризуется высокой плотностью дислокаций в объеме кристалла $\rho = 1,0218 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Распределение ОСМД в зависимости от расстояния в кристаллической решетке описывается степенной моделью, что позволяет сделать вывод об образовании дислокационных стенок и формировании блочной структуры. МЛ композиция характеризуется высокой твердостью, достигающей 710 НВ.

Отжиг при температуре 1000 °С приводит к снижению твердости примерно в 2,4 раза, но при этом она остается достаточно высокой (290 HV), что однозначно указывает на наличие фаз, обеспечивающих дисперсное упрочнение, наиболее вероятные из которых – наноразмерные оксиды алюминия.

3.4.2 Превращения в никелевых системах.

Наиболее важными легирующими элементами в классических никелевых сплавах являются хром и алюминий. В связи с этим механически активируемые фазовые превращения исследованы на двойных системах Ni-Cr и Ni-Al. Содержание в шихте хрома составляло 20 %, алюминия – 6 %.

3.4.2.1 Превращения в системе Ni-Cr. Согласно равновесной диаграмме Ni-Cr (рисунок 3.39), никель и хром обладают ограниченной растворимостью друг в друге. Максимальная растворимость хрома в никеле достигает 46 %, а никеля в хrome – 35 %. При температурах ниже 590 °С в системе существует промежуточное соединение (сверхструктура) CrNi₃.

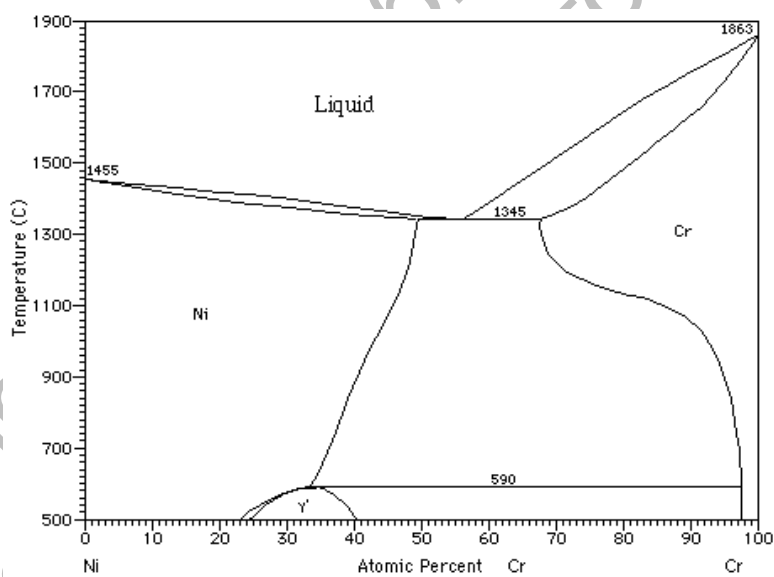


Рисунок 3.39 – Диаграмма состояния Ni-Cr [138]

После обработки в механореакторе в течение 16 ч шихты, состоящей из порошков никеля ПНК-ОТ2 и технически чистого хрома, рентгеноструктурным анализом установлено наличие двух фаз, представляющих собой твердые растворы на основе никеля и хрома. На механически активируемую растворимость указывает изменение размера кристаллической решетки. Растворение хрома в никеле приводит к уменьшению

параметра решетки ГЦК с 0,35238 до 0,35149 нм, а никеля в хrome – к увеличению параметра решетки ОЦК с 0,28834 до 0,28925 нм. $\Delta a/a$ в первом случае составляет $2,247 \cdot 10^{-3}$, во втором – $3,155 \cdot 10^{-3}$. Содержание в МЛ композиции первой фазы равно 93 %, второй – 7 %. Основная фаза характеризуется следующими показателями: функция физического уширения (ФФУ) $\beta_{1/2}$ равна 1,1184 рад, относительная средне-квадратическая микродеформация $\sqrt{\langle E^2 \rangle} = 3,370 \cdot 10^{-3}$, плотность дислокаций в объеме кристалла $\rho = 6,7935 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, распределение ОСМД в зависимости от расстояния в кристаллической решетке описывается степенной моделью. Таким образом, при обработке в механореакторе в композиции Ni-Cr имеет место механически активируемое растворение элементов друг в друге, при этом фазовое равновесие не достигается. Структура характеризуется высокой плотностью дислокаций и блочным строением кристаллов, что определяет высокую твердость гранулированной композиции, достигающей 500 HV.

3.4.2.2 Превращения в системе Ni-Al. В равновесных условиях алюминий растворяется в никеле в количестве 10 % и образует с ним ряд промежуточных и химических соединений: Ni_3Al , NiAl , Ni_2Al_3 и NiAl_3 (рисунок 3.40).

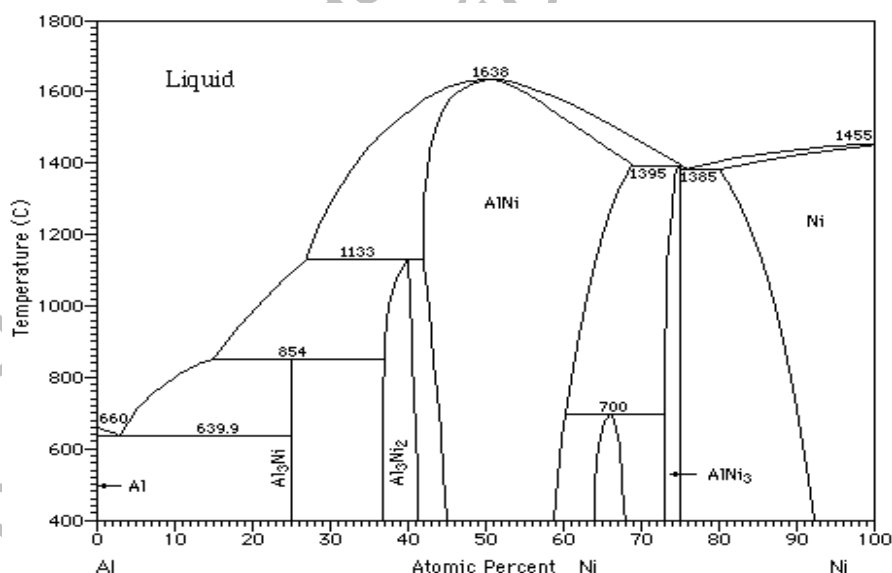


Рисунок 3.40 – Диаграмма состояния Ni-Al [138]

После обработки в механореакторе в течение 16 ч шихты, состоящей из порошков никеля ПНК-ОТ2 (97 %) и алюминия ПА4 (3 %), в МЛ ком-

позиции установлено наличие следующих фаз: твердого раствора алюминия в никеле, Ni_3Al и NiAl . Растворение алюминия в никеле приводит к увеличению параметра решетки ГЦК с 0,35236 до 0,35392 нм. $\Delta a/a$ составляет $4,427 \cdot 10^{-3}$. Фаза NiAl обеднена алюминием и описывается формулой $\text{Al}_{0,9}\text{Ni}_{1,1}$. Параметр решетки данного соединения (кубическая примитивная) равен 0,2881 нм. Содержание основной фазы – твердого раствора $\text{Ni}(\text{Al})$ – 87 %, алюминидов Ni_3Al и NiAl – 4 и 9 % соответственно.

3.5 Механически активируемые фазовые превращения в многокомпонентных системах

Основная фаза характеризуется следующими параметрами: функция физического уширения (ФФУ) $\beta_{1/2}$ равна 0,7746 рад, относительная среднеквадратическая микродеформация ОСМД $\sqrt{\langle E^2 \rangle} = 2,158 \cdot 10^{-3}$, плотность дислокаций в объеме кристалла $\rho = 3,8824 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, распределение ОСМД в зависимости от расстояния в кристаллической решетке описывается степенной моделью.

Таким образом, в процессе обработки в механореакторе в композиции Ni-Al имеет место механически активируемое растворение алюминия в никеле, при этом фазовое равновесие не достигается. Отличие установленного фазового состава от равновесного заключается в наличии в структуре избыточных фаз Ni_3Al и NiAl , которые, наряду с высокой плотностью дислокаций и блочным строением кристаллов, обуславливают высокое упрочнение гранулированной композиции – 520 HV.

Исследования выполнены на композициях, относящихся к системам «основной металл (сплав) – легирующий металл, имеющий высокое сродство к O, N и/или C – химическое соединение с низкой термодинамической стабильностью, содержащее O, N и/или C». При реализации технологического процесса в этом случае происходят механически и/или термически активируемые взаимодействия между легирующим металлом, с одной стороны, и кислородом, углеродом и/или азотом, с другой. Одними из продуктов реакции в этом случае являются оксиды, карбиды и/или нитриды, имеющие большую термодинамическую стабильность и высокое значение модуля сдвига.

3.5.1 Превращения в системах на основе железа.

Выбор компонентов для получения композиционных дисперсно-упрочненных порошков для газотермических покрытий определялся следующими факторами [3]:

– основными элементами, позволяющими получать стальные порошки различных классов (перлитный, мартенситный, аустенитный, ферритный), являются углерод, хром и никель;

– высокая прочность материалов в широком интервале температур обеспечивается сочетанием дисперсного (оксидного) и дисперсионного (карбидного и интерметаллидного) упрочнений;

– перспективной фазой для дисперсного упрочнения является оксид Al_2O_3 , образующийся в результате взаимодействия алюминия с легирующими оксидами железа, никеля, молибдена, имеющего место при реализации технологии, основанной на реакционном механическом легировании;

– дисперсионное упрочнение эффективно обеспечивают карбиды железа, хрома и молибдена, а также интерметаллиды.

Механически активируемые фазовые превращения исследованы на типовых композициях, состав которых приведен в таблице 3.5. Они служат основой для создания широкого круга жаропрочных сталей различного функционального назначения.

Таблица 3.5 – Фазовый состав многокомпонентных гранулированных композиций на основе железа

Легирующий компонент, %	Фазовый состав материала	
	после МЛ	равновесный
Cr(13); C(0,2)	Fe_α ; $Fe_\alpha(C)$; $Fe_\gamma(C)$; (Fe,Cr); Fe_2C	$Fe_\alpha(Cr)$; Cr_7C_3
Cr(13); MoO ₃ (6)	Fe_α ; $Fe_\alpha(C)$; $Fe_\gamma(C)$; (Fe,Cr); Fe_3Mo ; Fe_2C	$Fe_\alpha(Cr,Mo)$; Cr_2O_3 ; Cr_7C_3
Cr(13); Al(3); MoO ₃ (6)	Fe_α ; $Fe_\alpha(C)$; $Fe_\gamma(C)$; (Fe,Cr); Fe_3Mo ; FeAl; Fe_2C	$Fe_\alpha(Cr,Mo)$; Al_2O_3 ; Cr_2O_3 ; Cr_7C_3
Al(3); MoO ₃ (6)	Fe_α ; $Fe_\alpha(C)$; Fe_3Mo ; FeAl	$Fe_\alpha(Mo,Al)$; Al_2O_3
Cr(18); Ni(10)	$Fe_\gamma(Cr,Ni)$; $Fe_\alpha(Ni)$; $Fe_\alpha(C)$; (Fe,Cr); $FeNi_3$; Fe_2C ; Ni	$Fe_\gamma(Cr,Ni)$; Cr_7C_3
Cr(18); Ni(10); MoO ₃ (6)	$Fe_\gamma(Cr,Ni)$; $Fe_\alpha(Ni)$; $Fe_\alpha(C)$; (Fe,Cr); Fe_3Mo ; $FeNi_3$; Fe_2C ; Ni	$Fe_\gamma(Cr,Ni,Mo)$; Cr_2O_3 ; Cr_7C_3
Cr(18); Ni(10); Al(3); MoO ₃ (6)	$Fe_\gamma(Cr,Ni)$; $Fe_\alpha(Ni)$; $Fe_\alpha(C)$; (Fe,Cr); Fe_3Mo ; $FeNi_3$; Ni_3Al ; Fe_2C ; Ni	$Fe_\gamma(Cr,Ni,Mo)$; Al_2O_3 ; Cr_2O_3 ; Cr_7C_3

3.5.1.1 Превращения в системе Fe – Cr (13 %) – C (0,2 %). Дополнительное введение в шихту, состоящую из порошков железа и технического хрома, 0,2 % порошка технического углерода ПМ-100 не оказывает принципиального влияния на механически активируемые превращения, протекающие при обработке композиции в механореакторе, что указывает на одинаковый механизм их протекания. Как и в МЛ композиции, состоящей из порошков железа и хрома (п. 3.4.1.2), установлено наличие

феррита, мартенсита, аустенита, промежуточного соединения (Fe, Cr) и цементита. Содержание углерода в мартенсите достигает $\approx 1\%$ ($C_{0,09}Fe_{1,91}$). Кроме того, установлено наличие карбида Fe_2C . Количественная оценка содержания фаз указывает на увеличение в тройной композиции по сравнению с двойной концентрации мартенсита с 6 до 21 %, аустенита с 6 до 8 % и уменьшение количества феррита. Увеличение количества остаточного аустенита объясняется влиянием углерода на положение точек M_n и M_k мартенситной диаграммы.

После обработки в механореакторе в течение 16 ч параметр решетки основной фазы – феррита равен 0,2863 нм, что несколько меньше, чем у эталона (0,2866 нм). Функция физического уширения (ФФУ) $\beta_{1/2}$ равна 2,0626 рад, относительная среднеквадратическая микродеформация ОСМД $\sqrt{\langle E^2 \rangle} = 0,679 \cdot 10^{-3}$, плотность дислокаций в объеме кристалла $\rho = 3,3745 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Степенное распределение ОСМД позволяет сделать вывод о формировании блочной структуры.

МЛ композиции характеризуются высокой твердостью (таблица 3.6), достигающей 780 HV. Высокая стойкость против отжига (395 HV) при температурах, достигающих 1000 °С, указывает на наличие дисперсного упрочнения. Наиболее вероятной упрочняющей фазой является оксид Cr_2O_3 , находящийся в наноструктурном рентгеноаморфном состоянии.

Таблица 3.6 – Твердость многокомпонентных гранулированных композиций на основе железа

Легирующий компонент, %	Твердость HV после	
	МЛ	МЛ и отжига (1000 °С, 2 ч)
Cr(13); C(0,2)	780	395
Cr(13); MoO ₃ (6)	710	420
Cr(13); Al(3); MoO ₃ (6)	720	500
Al(3); MoO ₃ (6)	670	460
Cr(18); Ni(10)	620	410
Cr(18); Ni(10); MoO ₃ (6)	640	450
Cr(18); Ni(10); Al(3); MoO ₃ (6)	700	490

3.5.1.2 Превращения в системе Fe – Cr (18 %) – Ni (10 %). Согласно данным рентгеноструктурного анализа, гранулированная композиция, полученная обработкой в механореакторе шихты, состоящей из порошков железа, хрома (18 %) и никеля (10 %), имеет сложный фазовый состав, включающий твердые растворы легирующих элементов в железе – феррит, мартенсит, аустенит; сверхструктуру – (Fe,Cr); интерметаллид –

FeNi₃; карбид – Fe₂C; никель. Количество феррита составляет примерно 35 %. Эта фаза легирована никелем и, вероятно, хромом. На растворение никеля в α-железе указывает увеличение параметра кристаллической решетки с 0,28664 до 0,28693 нм. Аустенит легирован как никелем, так и хромом, и описывается формулой Cr_{0,19}Fe_{0,7}Ni_{0,11}. Растворение никеля и хрома в γ-железе приводит к уменьшению параметра кристаллической решетки с 0,35911 (эталон) до 0,35765 нм. Количество аустенита составляет ≈ 40 %. Содержание мартенсита с концентрацией углерода около 0,9 % достигает 15 %. Сверхструктура – σ-фаза (Fe,Cr), интерметаллид – FeNi₃, элементарный никель присутствуют примерно в равных количествах.

Плотность дислокаций, распределение которых описывается степенной моделью, составляет $2,0427 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Гранулированная композиция имеет высокую микротвердость, равную 620 HV, снижающуюся до 410 HV после отжига при 1000 °С. Высокая стойкость против длительного высокотемпературного воздействия обусловлена наличием дисперсного упрочнения, связанного с образованием наноструктурных включений оксидов хрома, находящихся в рентгеноаморфном состоянии.

3.5.1.3 Превращения в композициях системы «Fe – легирующий металл, обладающий высоким сродством к кислороду (Cr и/или Al), – MoO₃ (6 %)». Составы исследованных композиций приведены в таблице 3.5. Оксид MoO₃ во всех случаях вводился в композицию в качестве поставщика кислорода. При этом, исходя из равновесной термодинамики, он должен взаимодействовать с металлом, имеющим высокое сродство к кислороду (Cr и/или Al). Один из продуктов этого взаимодействия – термодинамически стабильный оксид (Cr₂O₃, Al₂O₃) – является основной упрочняющей фазой.

Основное отличие фазового состава МЛ композиций с MoO₃ заключается в наличии фазы Fe₃Mo, количество которой зависит от состава шихты и находится в пределах 4–8 %. В случае полного восстановления молибдена из оксида MoO₃ и при взаимодействии его с железом с образованием Fe₃Mo количество последнего должно составлять примерно 11 %. Минимальное содержание Fe₃Mo находится в композициях, легированных хромом, максимальное – хромом и алюминием. Присутствие этой фазы однозначно указывает на протекание механически активируемых окислительно-восстановительных (ОВ) превращений с образованием оксида металла, имеющего высокое сродство к кислороду, и молибдена с последующим взаимодействием его с железом.

Более полное протекание механически активируемых ОВ-превращений в композициях с алюминием по сравнению с композициями, легированными хромом, обусловлено меньшим значением энергии

Гиббса образования оксида Al_2O_3 , чем Cr_2O_3 , что полностью соответствует ранее приведенной закономерности влияния термодинамического фактора на скорость превращений при МЛ.

Наряду с взаимодействием с оксидом MoO_3 , некоторая часть алюминия растворяется в α -железе и образует с последним соединение FeAl . В композициях, содержащих никель, вместо алюминида железа образуется алюминид никеля Ni_3Al .

Во всех МЛ композициях с MoO_3 , так же как и без него, присутствуют феррит, аустенит и мартенсит. Основные фазы (феррит и аустенит) характеризуются высокой плотностью дислокаций, находящейся в пределах $8 \cdot 10^{11}$ – $2 \cdot 10^{12}$ см^{-2} . Исходя из распределения ОСМД в кристаллитах, описываемого степенной зависимостью, зерна этих фаз имеют блочное строение. Гранулированные композиции обладают высокой микротвердостью (см. таблицу 3.6), находящейся в пределах 640–720 HV. Минимальную твердость имеют материалы, легированные хромом и никелем с преобладающим содержанием в структуре аустенита. Гранулированные композиции характеризуются высокой жаропрочностью. После отжига при 1000 °С их микротвердость находится в пределах 410–500 HV. Высокая жаропрочность композиций обусловлена дисперсным упрочнением наноразмерными частицами оксидов хрома и алюминия, синтезирующихся в процессе реализации технологии.

При прочих равных условиях легирование алюминием приводит к увеличению жаропрочности, что объясняется более полным протеканием ОВ-превращений, а также большей термодинамической и «механической» стабильностью оксида Al_2O_3 по сравнению с оксидами хрома.

3.5.2 Превращения в системах на основе никеля.

Факторы, определяющие выбор легирующих элементов при создании жаропрочных никелевых сплавов, подобны вышеприведенным для сталей. Для установления закономерностей протекания механически активируемых фазовых превращений исследования выполнены на типичных комплексно легированных никелевых композициях, приведенных в таблице 3.7.

3.5.2.1 Превращения в системе Ni – Cr (20 %) – Al (3 %). В тройной системе Ni – Cr (20 %) – Al (3 %), как и в двойной Ni-Cr (20 %), основной фазой является твердый раствор хрома в никеле. Образование твердого раствора приводит к уменьшению параметра кристаллической решетки ГЦК с 0,35238 до 0,35161 нм. Количество этой фазы примерно равно 89 %. Наряду с твердым раствором хрома, в никеле существует твердый раствор никеля в хrome с большим (0,28919 нм), чем у эталона (0,28834 нм) параметром решетки, в количестве примерно 4 %. Как и в двойной

системе Ni-Al (3 %), алюминий связан в соединения с никелем: Ni₃Al и NiAl. Причем фаза NiAl обеднена алюминием и описывается формулой Ni_{1,1}Al_{0,9}. Количество Ni₃Al и Ni_{1,1}Al_{0,9} составляет примерно 4 и 3 % соответственно.

Таблица 3.7 – Фазовый состав многокомпонентных гранулированных композиций на основе никеля

Легирующий компонент, %	Фазовый состав материала	
	после МЛ	равновесный
Cr(20); Al(3)	Ni(Cr); Cr(Ni); Ni ₃ Al; AlNi	Ni(Cr,Al)
Al(3); MoO ₃ (6)	Ni(Al); Ni ₃ Al; NiAl; Ni _{0,76} Mo _{1,24}	Ni(Mo); Al ₂ O ₃
Cr(20); MoO ₃ (6)	Ni(Cr); Cr(Ni); Ni _{0,76} Mo _{1,24}	Ni(Cr,Mo); Cr ₂ O ₃
Cr(20); Al(3); MoO ₃ (6)	Ni(Cr); Cr(Ni); Ni ₃ Al; NiAl; Ni _{0,76} Mo _{1,24}	Ni(Cr,Mo); Cr ₂ O ₃ ; Al ₂ O ₃

Расчетное содержание алюминия, связанного в алюминиды, составляет 1,4 %. Большая часть оставшегося алюминия растворена в никеле, а также связана в наноразмерные рентгеноаморфные включения оксида, образующегося в результате взаимодействия легирующего элемента с кислородом шихты. Наиболее вероятными кислородосодержащими соединениями в шихте являются оксиды никеля.

Зерна основы имеют блочное строение. Плотность дислокаций составляет $8,3774 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Твердость гранул достигает 540 HV (таблица 3.8). МЛ композиция стойка против отжига при температурах, достигающих 1100 °С (см. таблицу 3.8), что объясняется дисперсным упрочнением, вызванным наличием оксидов алюминия и хрома.

Таблица 3.8 – Твердость многокомпонентных гранулированных композиций на основе никеля

Легирующий компонент, %	Твердость HV после	
	МЛ	МЛ и отжига (1100 °С, 2 ч)
Cr(20); Al(3)	540	380
Al(3); MoO ₃ (6)	570	430
Cr(20); MoO ₃ (6)	510	330
Cr(20); Al(3); MoO ₃ (8)	560	400

3.5.2.2 Превращения в композициях системы «Ni – легирующий металл, обладающий высоким сродством к кислороду, – MoO₃ (6 %)». В никелевые композиции, так же как и в железные, оксид молибдена

вводился в качестве поставщика кислорода, необходимого для образования упрочняющих фаз – оксидов хрома и алюминия.

По дислокационному строению комплексные МЛ никелевые композиции подобны вышеприведенным. Они характеризуются высокой плотностью дислокаций, расположенных по границам блоков. Значение плотности дислокаций находится в пределах $9 \cdot 10^{11}$ – $3 \cdot 10^{12}$ см⁻².

Основным отличием фазового состава МЛ никелевых композиций с MoO₃ от систем без него является наличие во всех случаях соединения Ni_{0,76}Mo_{1,24}, образующегося в количестве 2–4 % при взаимодействии восстановленного из оксида молибдена с никелем. В минимальном количестве фаза Ni_{0,76}Mo_{1,24} находится в композиции без алюминия. Легирование последним увеличивает полноту протекания ОВ-реакции, что повышает концентрацию восстановленного молибдена, наличие которого в шихте является необходимым условием образования Ni_{0,76}Mo_{1,24}.

Развитие механически активируемых ОВ-превращений в композиции определяет содержание фаз, вызывающих дисперсное упрочнение материалов, – оксидов хрома и алюминия. Повышение твердости и стойкости против отжига (см. таблицу 3.8) композиций с алюминием обусловлено большей завершенностью этих процессов. МЛ гранулированные композиции являются жаропрочными. Температура рекристаллизации их превышает 1100 °С.

Во всех исследованных «реакционноспособных» МЛ композициях независимо от их состава электронной микроскопией однозначно выявляются равномерно распределенные включения исходных компонентов шихты размером менее 0,1 мкм. Содержание их, как правило, не превышает 20 % от исходного.

3.5.2.3 Превращения в композициях с большой концентрацией компонентов окислительно-восстановительных реакций. Исследование проведено на композициях Fe – Al (10 %) – Fe₂O₃ (17 %), Ni – Al (10 %) – NiO (19 %) с предельно допустимым содержанием реагирующих компонентов (алюминия и оксидов, взятых в стехиометрическом соотношении), превышение которого может вызывать частичное протекание механически активируемого окислительно-восстановительного превращения в режиме СВС. Основным методом изучения фазовых и структурных превращений являлся рентгеновский анализ. Определенное представление о механически активируемых фазовых превращениях дает сравнение дифрактограмм композиций до и после механического легирования (рисунки 3.41–3.44).

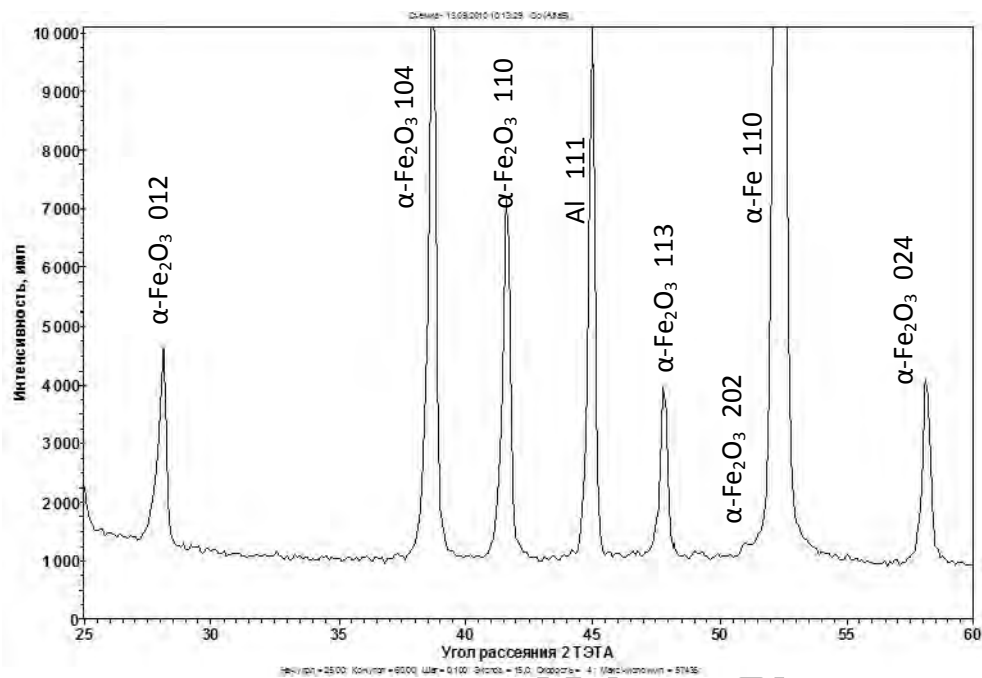


Рисунок 3.41 – Фрагмент дифрактограммы порошка состава 73 % Fe – 17 % Fe₂O₃ – 10 % Al в исходном состоянии

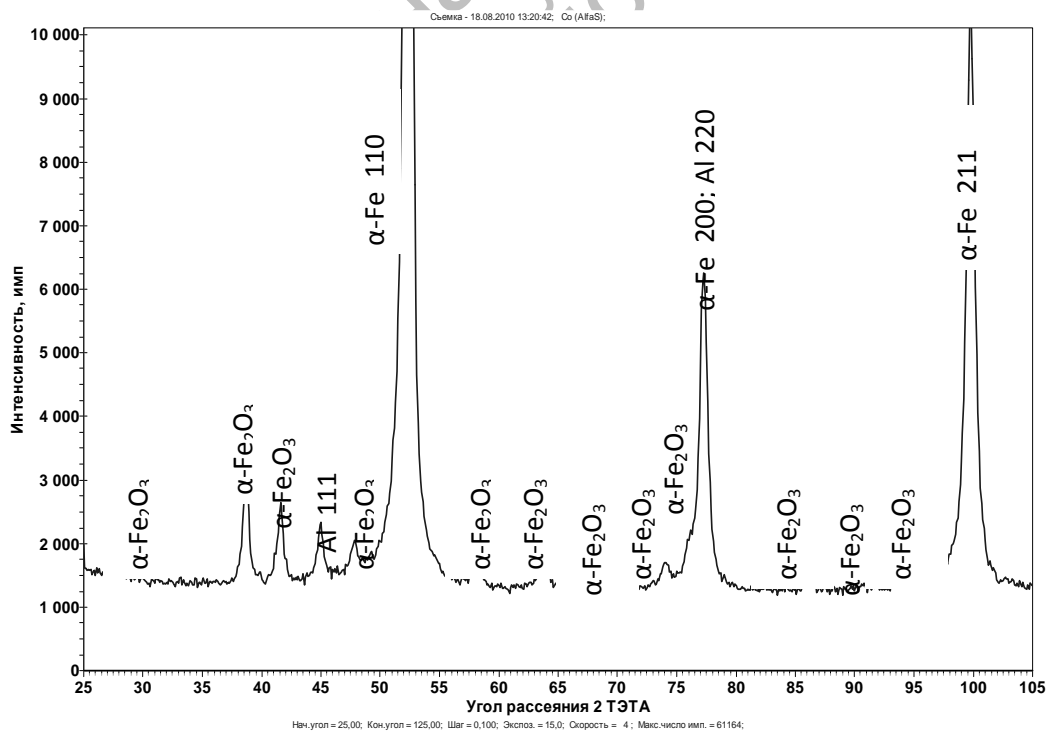


Рисунок 3.42 – Фрагмент дифрактограммы механически легированного в течение 8 ч порошка состава 73 % Fe – 17 % Fe₂O₃ – 10 % Al

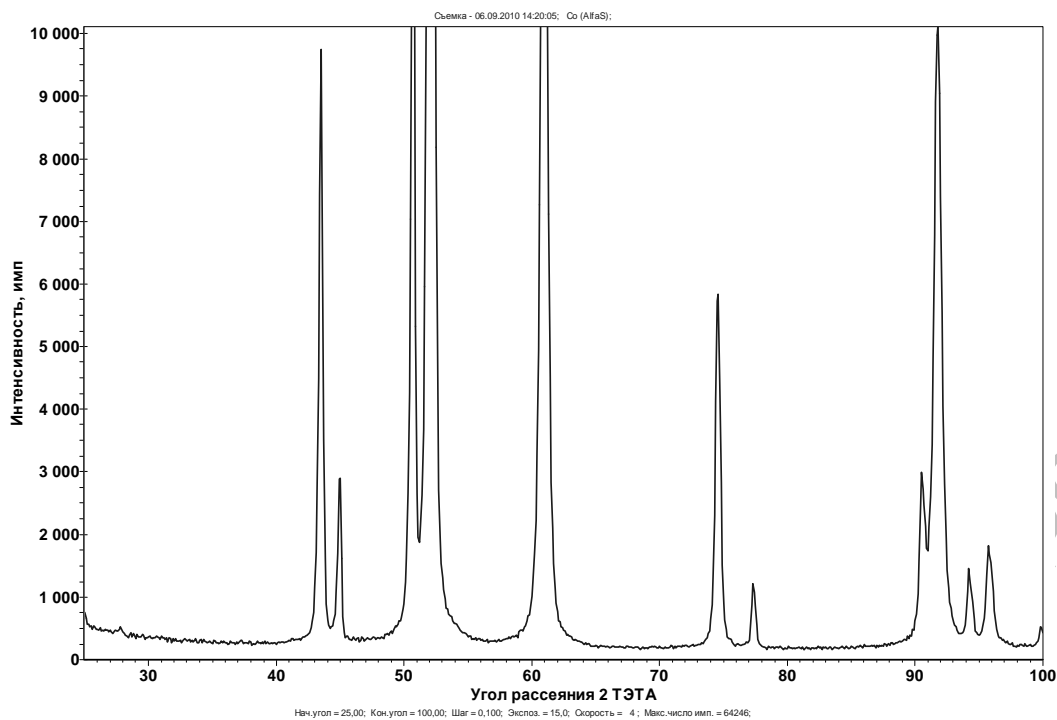


Рисунок 3.43 – Фрагмент дифрактограммы порошка состава 73 % Ni – 17 % NiO – 10 % Al в исходном состоянии

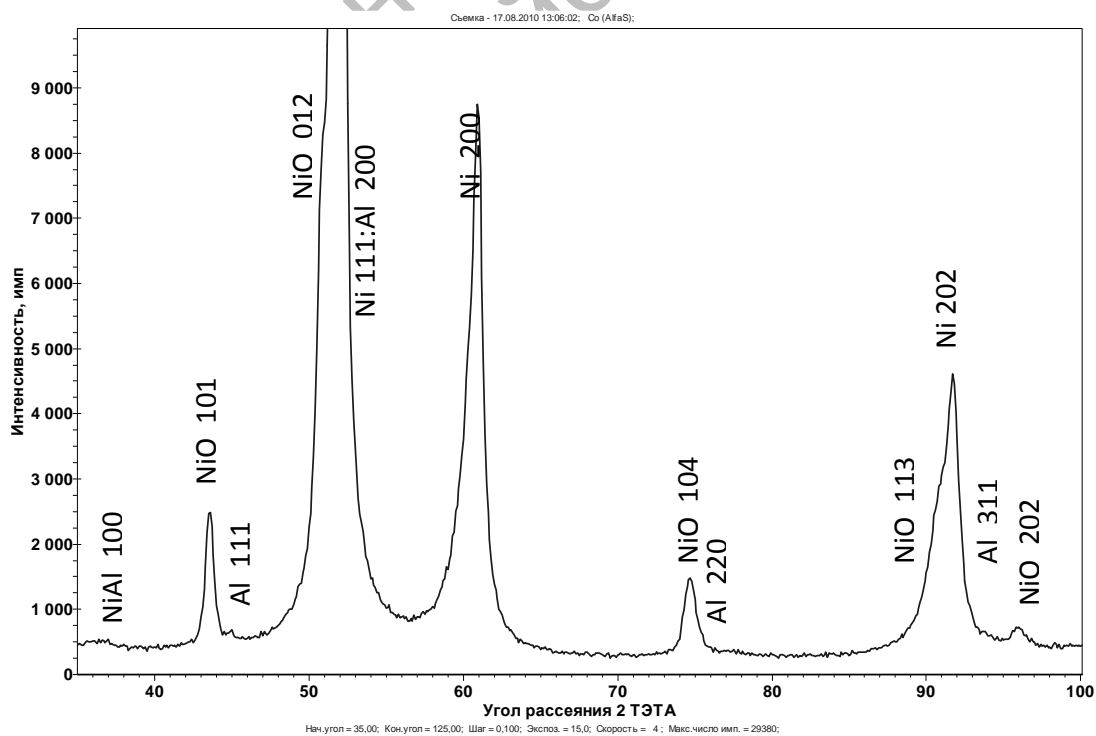


Рисунок 3.44 – Фрагмент дифрактограммы механически легированного в течение 8 ч порошка состава 71 % Ni – 19 % NiO – 10 % Al

Как и в ранее исследованных системах, присутствуют рефлексы всех исходных компонентов, однако интенсивность их существенно снижается, а размытость увеличивается.

Композиция 73 % Fe – 17 % Fe₂O₃ – 10 % Al. Согласно данным, приведенным на рисунке 3.41, в композиции, находящейся в исходном состоянии, оксид железа представлен гематитом – α -Fe₂O₃. Распределение интенсивности в дифракционных линиях всех составляющих этой шихты соответствует эталону, что свидетельствует об отсутствии ее текстурированности. Постоянная решетки α -Fe $a = 0,40513$ нм. Значения физического уширения β дифракционных линий α -Fe и α -Fe₂O₃ представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Значения физического уширения дифракционных линий компонентов композиции состава 73 % Fe – 17 % Fe₂O₃ – 10 % Al

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

Как и в ранее исследованных системах, обработка шихты в механореакторе не вносит существенных качественных изменений фазового состава композиции (см. рисунок 3.42). На дифрактограмме присутствуют рефлексы всех исходных компонентов.

Однако механическое легирование приводит к существенному снижению интенсивности дифракционных линий, принадлежащих легирующим компонентам, что однозначно указывает на уменьшение количества α -Fe₂O₃ и алюминия в элементарном состоянии, обусловленное их механически активируемым взаимодействием между собой, продуктом которого являются оксиды алюминия, находящиеся в наноразмерном (кластерном) и рентгеноаморфном состоянии [3]. Кроме этого, в результате протекания при механическом легировании процессов динамической рекристаллизации размер блоков основы и оксида железа уменьшается до 15–25 нм, на что однозначно указывает физическое уширение дифракционных линий (см. таблицу 3.9).

Композиция 71 % Ni – 19 % NiO – 10 % Al. Анализ результатов рентгеноструктурного исследования, представленных на рисунках 3.43 и 3.44, а также в таблице 3.10, показывает, что превращения, протекающие при обработке в механореакторе шихты на основе никеля, аналогичны

вышеприведенным для систем на основе железа. Согласно оценке исследования, 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 [159, 160]. Кроме того, установлено наличие интерметаллида NiAl в ультрадисперсном виде.

Таблица 3.10 – Значения физического уширения дифракционных линий компонентов композиции состава 71 % Ni – 19 % NiO – 10 % Al

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

3.5.2.4 *Превращения в композициях на основе железа.* Фазовый состав механически легированных порошков **на основе железа**, полученных из базовых композиций, установленный рентгеновским анализом, представлен в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Фазовый состав композиций на основе железа

Обозначение	Исходный состав, % масс.	Фазовый состав	
		равновесный	механически легированной композиции
1	2	3	4
X	1 % C + 0,45 % O + + 1 % Cr + Fe (ост.)	14 % Fe ₃ C + 1,45 % Cr ₂ O ₃ + + α -Fe (ост.)	α -Fe, α -Fe (Cr, C), γ -Fe (Cr, C), Fe ₃ C, Fe ₂ C
X3	1 % C + 0,45 % O + + 3 % Cr + Fe (ост.)	12 % Fe ₃ C + 2,2 % Cr ₇ C ₃ + + 1,45 % Cr ₂ O ₃ + + α -Fe (ост.)	α -Fe, α -Fe (Cr, C), γ -Fe (Cr, C), Fe ₃ C, Fe ₂ C
X6	1 % C + 0,45 % O + + 6 % Cr + Fe (ост.)	7,5 % Fe ₃ C + 5,5 % Cr ₇ C ₃ + + 1,45 % Cr ₂ O ₃ + + α -Fe (ост.)	α -Fe, α -Fe (Cr, C), γ -Fe (Cr, C), Fe ₃ C, Fe ₂ C
X9	1 % C + 0,45 % O + + 9 % Cr + Fe (ост.)	3 % Fe ₃ C + 8,8 % Cr ₇ C ₃ + + 1,45 % Cr ₂ O ₃ + + α -Fe (ост.)	α -Fe, α -Fe (Cr, C), γ -Fe (Cr, C), Fe ₃ C, Fe ₂ C
X3-ДУ	1 % C + 0,9 % O + + 3 % Cr + 1 % Al + + 0,9 % Mo + Fe (ост.)	13,5 % Fe ₃ C + 1,1 % Cr ₇ C ₃ + + 1,9 % Al ₂ O ₃ + + α -Fe (Mo) ост.	α -Fe, α -Fe (Cr, C), γ -Fe (Cr, C), Fe ₃ C, Fe ₂ C

Окончание таблицы 3.11

1	2	3	4
15X2H4	0,15 % C + 0,45 % O + + 2,0 % Cr + 4,0 % Ni + + Fe (ост.)	1,45 % Cr ₂ O ₃ + 0,86 % Cr ₃ C ₂ + + 0,40 % Cr ₇ C ₃ + α-Fe (Ni)ост.	α-Fe, α-Fe (Ni, Cr, C), Ni, γ-Fe (Ni, Cr, C), Fe ₃ C, Fe ₂ C
15X11MФ	0,15 % C + 0,45 % O + + 11 % Cr + 0,7 % Mo + + 0,3 % V + Fe (ост.)	1,45 % Cr ₂ O ₃ + 0,88 % Cr ₇ C ₃ + + 0,37 % VC + + α-Fe (Cr, Mo)ост.	α-Fe, α-Fe (Cr, Mo, V, C), γ-Fe (Cr, Mo, V, C), Fe ₃ C, Fe ₂ C
15X18H10T	0,15 % C + 0,45 % O + + 18 % Cr + 10 % Ni + + 0,5 % Ti + Fe (ост.)	0,80 % Ti ₂ O ₃ + 0,65 % Cr ₂ O ₃ + + 1,6 % Cr ₇ C ₃ + + γ-Fe(Cr, Ni)ост.	γ-Fe (Ni, Cr, Ti, C), α-Fe, α-Fe (Ni, Cr, Ti, C), Ni, Fe ₃ C
15X18H10T-ДУ	0,15 % C + 0,9 % O + + 1 % Al + 18 % Cr + + 10 % Ni + 0,5 % Ti + + 0,9 % Mo + Fe (ост.)	1,9 % Al ₂ O ₃ + 0,63 % TiC + + 0,13 % Cr ₇ C ₃ + + γ-Fe (Cr, Ni)ост.	γ-Fe (Ni, Cr, Ti, C), α-Fe, α-Fe (Ni, Cr, Ti, C), Ni, Fe ₃ C
ЖА	0,4 % C + 0,4 % O + + 30 % Al + Fe (ост.)	6 % Fe ₃ C + 0,85 % Al ₂ O ₃ + + FeAl (ост.)	α-Fe, α-Fe (C, Al), Fe ₃ Al, FeAl, Al, Fe ₃ C
ЖА-ДУ	0,4 % C + 2,8 % O + + 30 % Al + Fe (ост.)	6 % Fe ₃ C + 5,95 % Al ₂ O ₃ + + FeAl (ост.)	α-Fe, α-Fe (C, Al), Fe ₃ Al, FeAl, Fe ₂ O ₃ , Al, Fe ₃ C

Как и следовало ожидать, механически активируемые фазовые и структурные превращения в этих композициях подобны протекающим в эталонных системах. В процессе обработки шихты в механореакторе фазовые превращения не завершаются. Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, фазовый состав механически легированных композиций принципиально отличается от равновесного, и они находятся в термодинамически неравновесном состоянии. В механически легированных системах присутствуют практически все фазы, содержащиеся в исходных компонентах в количестве более 1 %. Основными из них являются легированные феррит и цементит, а в порошках 15X18H10T, 15X18H10T-ДУ, ЖА, ЖА-ДУ – никель и алюминий соответственно.

Как и при обработке шихты эталонных композиций, в базовых системах многократное ударное воздействие вызывает пластическую деформацию сформировавшихся стальных композиционных частиц, сопровождающуюся разогревом микрообъемов до температур выше A_{c1} с их последующим охлаждением ниже M_n , что приводит к протеканию фазовых превращений $Fe_\alpha + C + \text{легирующие металлы (л. м.)} \rightarrow Fe_\gamma (C, \text{л. м.}) \rightarrow Fe_\alpha (C, \text{л. м.}) + Fe_\gamma (C, \text{л. м.})_{\text{ост.}}$, в результате которых образуются наноразмерные включения мартенситной фазы, вызывающие дисперсионное упрочнение. Одним из результатов протекания вышеописанных процессов является наличие в структуре $Fe_\gamma (C, \text{л. м.})_{\text{ост.}}$ – аустенита остаточного – и легированных карбидов типа $Fe_4C_{0,63}$, Fe_2C . Последние могут являться как

продуктами механически активируемого распада мартенсита, так и взаимодействия между исходными компонентами.

Образование в результате механической активации композиций специальных оксидов и карбидов (Cr_2O_3 , Al_2O_3 , Cr_7C_3 , Cr_3C_2 , VC, TiC), которое должно иметь место в соответствии с рассчитанными равновесными фазовыми составами, рентгеноструктурным и электронно-микроскопическим методами не установлено, что не исключает наличия их переходных форм в материале. На это однозначно указывает большая твердость механически легированных композиций с относительно высоким расчетным содержанием специальных оксидов и карбидов, сохраняющаяся при нагреве до температур, превышающих $0,7 T_{\text{пл}}$ (таблица 3.12).

Таблица 3.12 – Микротвердость $H_{\square 0,196}$ (HRC) гранулированной композиции

Обозначение	Микротвердость исходная $H_{\square 0,196}$ (HRC)	Микротвердость $H_{\square 0,196}$ (HRC) после отжига, °C				
		300	500	700	900	1000
15X2H4	790 (61)	370 (38)	280 (29)	256 (26)	245 (24)	230 (22)
15X11MФ	840 (62)	680 (57)	630 (54)	600 (53)	520 (49)	445 (44)
15X18H10T	680 (56)	560 (51)	510 (48)	470 (46)	440 (44)	415 (42)
15X18H10T-ДУ	760 (60)	710 (58)	630 (55)	600 (53)	550 (51)	430 (50)
ХЗ	860(63)	760 (60)	710 (58)	680 (57)	590 (53)	550 (51)
ХЗ-ДУ	880(63)	800 (61)	710 (58)	690 (57)	640 (55)	590 (53)
Х9	910 (64)	860 (63)	770 (60)	710 (58)	630 (55)	580 (52)

Исследования большого количества систем на основе алюминия, меди, железа и никеля, результаты которых представлены в [1–3, 20–24], однозначно указывают на образование при обработке в механореакторе композиций, содержащих металл с высоким сродством к кислороду и/или углероду, с одной стороны, и кислородо- и/или углеродосодержащее вещество, с другой, наноструктурных рентгеноаморфных фаз, являвшихся промежуточными соединениями цепочки образования термодинамически стабильных оксидов и карбидов. Формирование их завершается после отжига механически легированных композиций при температурах выше $0,5T_{\text{пл}}$.

Исследования влияния термической обработки на фазовый состав механически легированных систем на основе железа полностью подтвердили универсальность вышеприведенной закономерности. После отжига при температурах выше $0,5T_{\text{пл}}$ железа в композициях установлено наличие всех равновесных фаз, содержание которых превышало 1 % масс. Более низкая концентрация находилась за пределами разрешающей

способности применяемых методов исследования. При низкой концентрации более сильных, чем железо, карбидообразующих элементов наличие специальных карбидов не установлено. Эти элементы вероятнее всего легируют цементит. В высоколегированных системах (15X11МФ, 15X18Н10Т, 15X18Н10Т-ДУ) на рентгенограммах выявляются один–два пика малой интенсивности наиболее сильных интерференционных линий, принадлежащих легирующим металлам (Cr, Cr и Ni соответственно), что является дополнительным подтверждением ранее сделанного вывода о неравновесности фазового состава механически легированных композиций.

3.5.2.5 Превращения в композициях на основе никеля. Исходные составы базовых и эталонных композиций **на основе никеля** качественно идентичны. По составу исходных компонентов (порошков) шихты они делятся на четыре системы: ПНК-ОНТ2 – ПА4; ПНК-ОНТ2 – ПА4 – МоО₃; ПНК-ОНТ2 – Cr (20 %); ПНК-ОНТ2 – Cr (20 %) – ПА4; ПНК-ОНТ2 – Cr (20 %) – ПА4 – МоО₃. Как следует из данных, приведенных выше (а также в таблицах 3.2 и 3.13), различие между базовыми и эталонными композициями, относящимися к одной системе, состоит в количественном содержании легирующих добавок, которое, согласно данным рентгеновского анализа, не оказывает влияния на качественный фазовый состав механически легированных порошков.

Таблица 3.13 – Фазовый состав композиций на основе никеля

Обозначение	Исходный состав, % масс.	Фазовый состав	
		равновесный	механически легированной композиции
ПН95Ю5	5 % Al, 0,45 % O, 0,15 % C, Ni (ост.)	30,6 % Ni ₃ Al + 0,95 % Al ₂ O ₃ + + 0,6 % Al ₄ C ₃ + Ni (ост.)	Ni(Al), Al, <u>Ni₃Al</u> , <u>NiAl</u>
ПН85Ю15	15 % Al, 0,45 % O, 0,15 % C, Ni (ост.)	98,45 % Ni ₃ Al + 0,95 % Al ₂ O ₃ + + 0,6 % Al ₄ C ₃	Ni(Al), Al, <u>Ni₃Al</u> , <u>NiAl</u>
Ni-ДУ	1 % Al, 0,9 % O, 0,9 % Mo, 0,15 % C, Ni (ост.)	1,9 % Al ₂ O ₃ + 0,96 % Mo ₂ C + + 0,09 % C + Ni (ост.)	Ni(Al, Mo)
ПН84Ю8-ДУ	8 % Al, 3 % O, 5 % Mo, 0,15 % C, Ni (ост.)	37,0 % Ni ₃ Al + 6,4 % Al ₂ O ₃ + + 0,96 % Mo ₂ C + Ni (Mo) ост.	Ni(Al, Mo), Al, <u>Ni₃Al</u> , <u>NiAl</u>
ПХ20Н80	20 % Cr, 0,45 % O, 0,15 % C, Ni (ост.)	1,45 % Cr ₂ O ₃ + 1,35 % Cr ₇ C ₃ + + Ni (Cr) ост.	Ni(Cr), Cr(Ni)
ПХ20Н70Ю10	20 % Cr, 10 % Al, 0,45 % O, 0,15 % C, Ni (ост.)	45,05 % Ni ₃ Al + 0,95 % Al ₂ O ₃ + + 0,6 % Al ₄ C ₃ + Ni (Cr) ост.	Ni(Cr), Cr(Ni), Al, <u>Ni₃Al</u> , <u>NiAl</u>
ПХ20Н65Ю10-ДУ	20 % Cr, 10 % Al, 3 % O, 5 % Mo, 0,15 % C, Ni (ост.)	31,5 % Ni ₃ Al + 6,4 % Al ₂ O ₃ + + 0,6 % Al ₄ C ₃ + + Ni (Cr, Mo) ост.	Ni(Cr, Mo), Cr(Ni), Al, <u>Ni₃Al</u> , <u>NiAl</u>

Во всех композициях протекают механически активируемые фазовые превращения, направленные на уменьшение свободной энергии системы. Образования термодинамически запрещенных фаз не установлено. Одним из наиболее распространенных фазовых превращений, имеющих место во всех исследованных никелевых системах, является формирование твердых растворов на основе матричного металла. Определенное наглядное представление о кинетике протекания этого процесса дает сравнение рентгенограмм, полученных при одинаковых условиях съемки одной из типичных никелевых композиций ПНК-ОНТ2 – Cr (20 %), подвергнутой обработке в механореакторе в течение 0,1; 6,0 и 16,0 ч. Увеличение продолжительности обработки приводит к уменьшению интенсивности основных интерференционных линий металла основы – никеля и практически исчезновению слабых. При этом ширина наиболее сильной линии (111) возрастает (рисунок 3.45, таблица 3.14). После механического легирования в течение 16 ч наличие хрома в композиции выявляется с трудом.

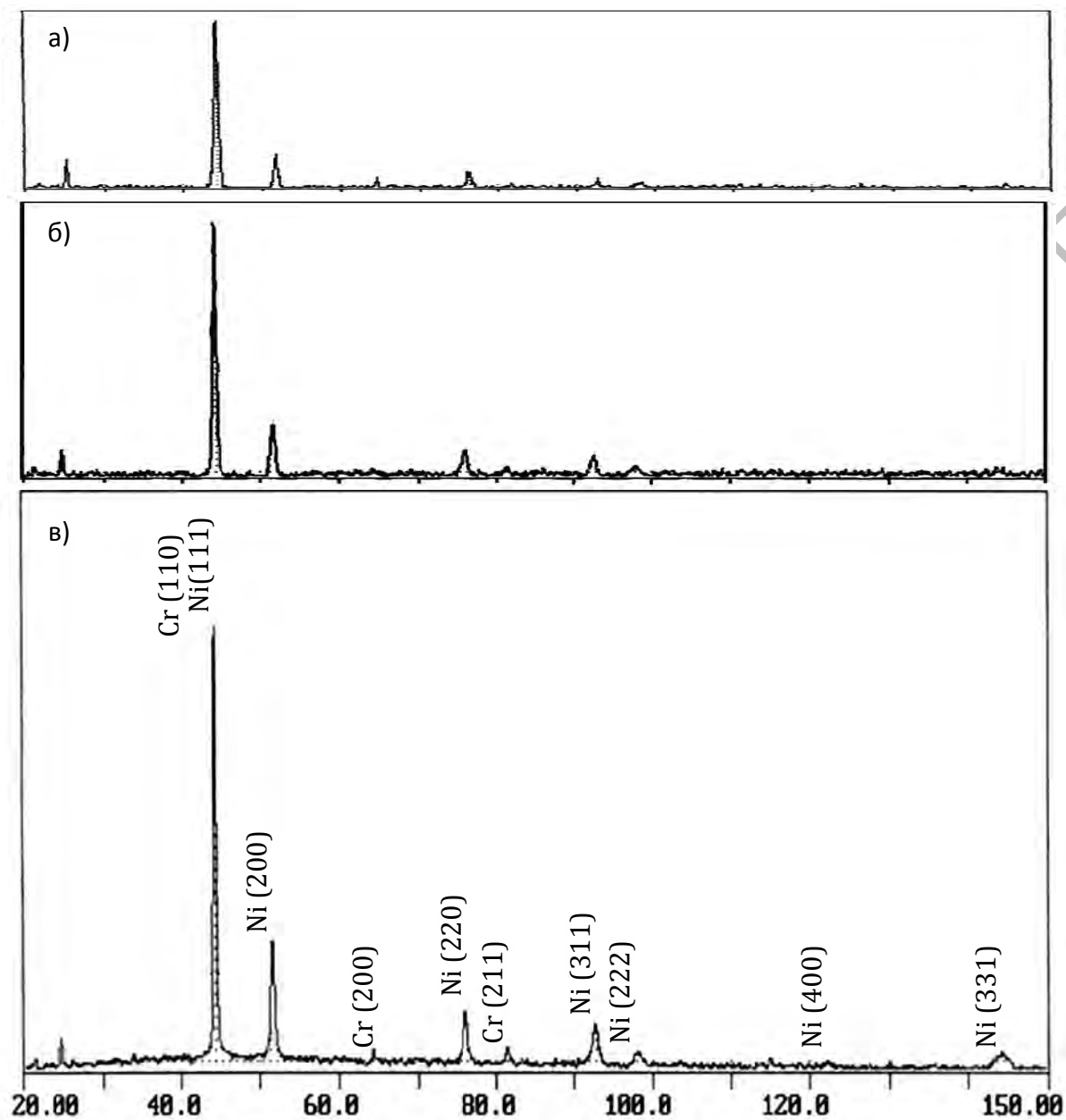
Таблица 3.14 – Изменение интенсивности, полуширины и площади основных пиков никеля на рентгенограммах порошка нихрома ПХ20Н80 в зависимости от продолжительности обработки шихты в механореакторе

2 θ	Интенсивность			Полуширина			Площадь		
	Продолжительность обработки шихты в механореакторе, ч								
	0,1	6	16	0,1	6	16	0,1	6	16
44,20	4973	2760	1613	0,37	0,47	0,53	1902	1341	887
51,52	1393	607	320	0,55	0,60	0,62	801	377	159
76,06	613	287	153	0,67	0,80	0,20	427	240	31
92,66	493	227	–	0,80	0,60	–	410	142	–

При содержании алюминия в исходной шихте в количестве 5 % и более на рентгенограммах механически легированных систем присутствуют слабые линии, характерные для соединений Ni₃Al, NiAl.

Фазовый состав композиций независимо от продолжительности обработки в механореакторе, достигающей 16 ч, является неравновесным. Однозначно установлено присутствие металлов (Ni, Cr, Al). Кроме того, в никелевых системах, как и в композициях на основе железа, механически активируемое образование оксидов (Al₂O₃, Cr₂O₃) и карбидов (Al₄C₃, Cr₇C₃) рентгеноструктурным анализом не выявлено, что не исключает формирования их кластерных или наноразмерных промежуточных соединений, находящихся в рентгеноаморфном состоянии. На присутствие

этих фаз указывает высокая твердость гранулированных композиций (таблица 3.15), сохраняющаяся до температур, превышающих 1100 °С.



а – 16 ч; б – 6 ч; в – 0,1 ч

Рисунок 3.45 – Рентгенограммы порошка нихрома ПХ20Н80, полученного механическим легированием

Наличие всех равновесных фаз установлено после отжига при температурах выше $0,5 T_{пл. основы}$. Это дополнительно подтверждает ранее сделанный вывод [2, 3] о термодинамической неравновесности меха-

нически легированных композиций и последующем протекании в них при нагреве термически активируемых фазовых и структурных превращений.

Таблица 3.15 – Микротвердость порошков на основе никеля, полученных механическим легированием в течение 8 ч

Обозначение	Микротвердость HV порошков после	
	механического легирования	механического легирования и отжига при 1100 °С в течение 2 ч
ПН95Ю5	500	390
ПН85Ю15	530	400
Ni-ДУ	520	410
ПН84Ю8-ДУ	580	450
ПХ20Н80	490	310
ПХ20Н70Ю10	520	390
ПХ20Н65Ю10-ДУ	570	430

Согласно результатам термогравиметрического анализа, в зависимости от состава механически легированных композиций тепловой эффект термически активируемых превращений составляет 40–80 % от его значения, вызванного протеканием экзотермических реакций при отжиге шихты, полученной смешиванием в классических порошковых смесителях. Для систем, содержащих алюминий и легко восстанавливаемые оксиды, величина данного показателя находится на нижнем уровне и составляет 40–50 %. Приведенные данные дают примерное представление о степени завершения фазовых превращений в механически легированных системах. Тепловой эффект, вызванный протеканием экзотермических реакций в напыляемых механически легированных композиционных порошках, следует учитывать при нанесении покрытий, и при правильной реализации процесса он должен оказывать положительное влияние на их формирование и свойства. Это является одним из факторов, показывающих перспективность применения технологии, основанной на реакционном механическом легировании, для получения термореагирующих порошков для газотермических покрытий.

3.5.2.6 Превращения в термонеutralных композициях на основе оксидов. Исследование проведено на базовой композиции **78 % Al₂O₃ – 12 % TiO₂ – 10 % Ni**. Основным методом изучения фазовых и структурных превращений в системе являлся рентгеновский анализ. С целью более полного выявления процессов, протекающих при механическом легировании термонеutralных систем на основе термодинамически стабильных оксидов, изучению подвергались композиции, полученные

обработкой в механореакторе и порошковом смесителе типа «пьяная бочка».

Фазовый состав порошка, полученного смешиванием в «пьяной бочке». Дифрактометрические данные рентгеновской съемки композиции, полученной смешиванием исходных компонентов в «пьяной бочке», представлены на рисунке 3.46. Сравнение полученной рентгенограммы со стандартными (рисунок 3.47) показывает, что композиция состоит из α -Al₂O₃ – Corundum, TiO₂ – Rutile и Ni.

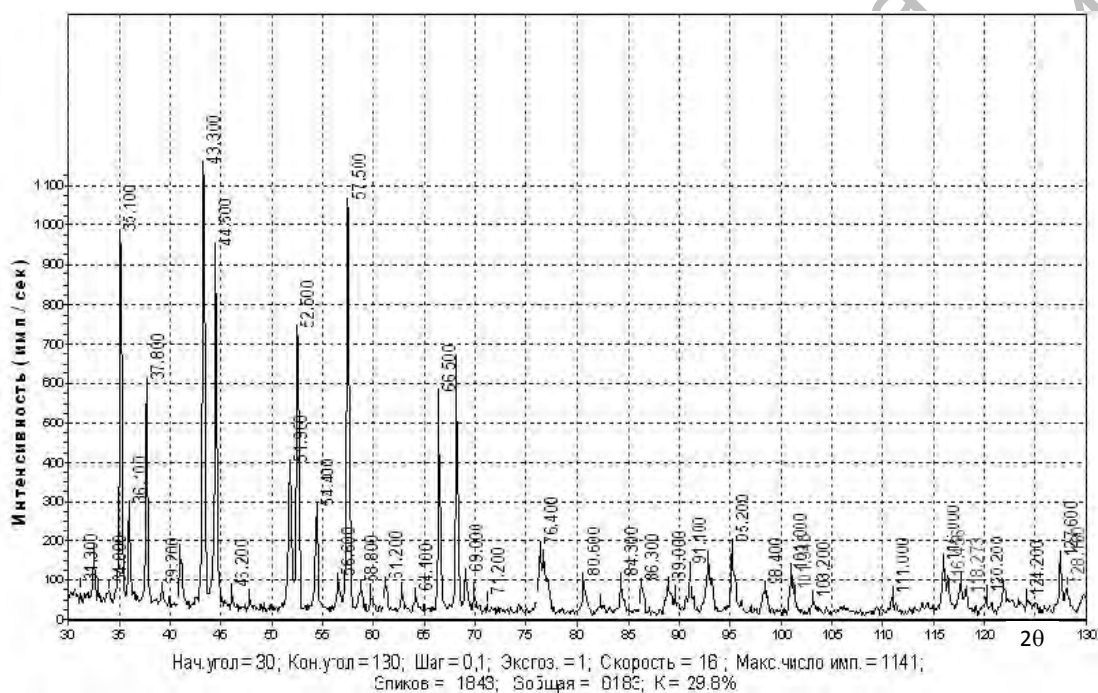


Рисунок 3.46 – Фрагмент дифрактограммы композиции, полученной смешиванием исходных компонентов в «пьяной бочке»

Обработкой результатов анализа линии (104) в интервале углов 33–37° (рисунок 3.48, а) и линий (214) и (300) в интервале углов 65–70° (рисунок 3.48, б) в программе SPLIT LINE (дублет удален) определены значения 2θ , I , β , d , позволившие установить параметры тонкой структуры основной фазы – α -Al₂O₃. Полуширина линии (104) составляет 0,1877. Размер ОКР, рассчитанный по этой линии, – 39,5 нм. Функция физического уширения линии (300) – 0,1688, а относительная среднеквадратическая микродеформация (ОСМД) $\sqrt{\langle \epsilon^2 \rangle} = 3,9 \cdot 10^{-4}$. Экспоненциальное распределение деформаций указывает на однородный характер распределения дислокаций, плотность которых в объеме кристалла составляет $2,687 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$. Параметры кристаллической решетки основы α -Al₂O₃:

$a = 0,4760$ нм и $b = 1,2995$ нм (что практически соответствует эталонным значениям: $a = 0,4758$ нм и $b = 1,2990$ нм) – являются одним из факторов, указывающим на отсутствие превращений в системе.

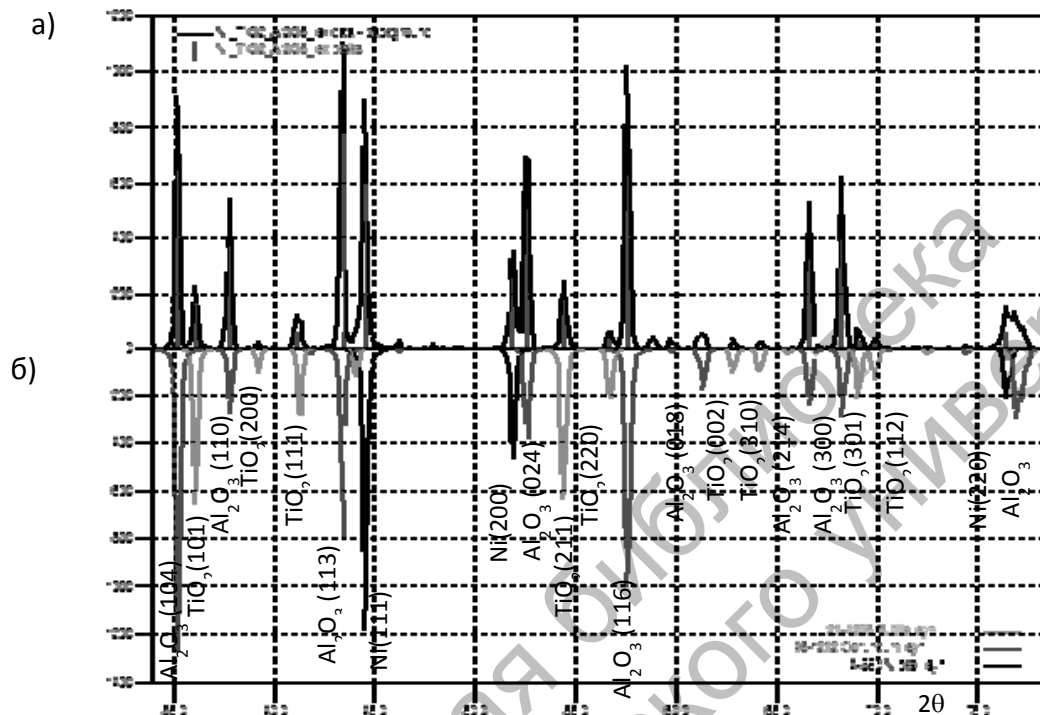
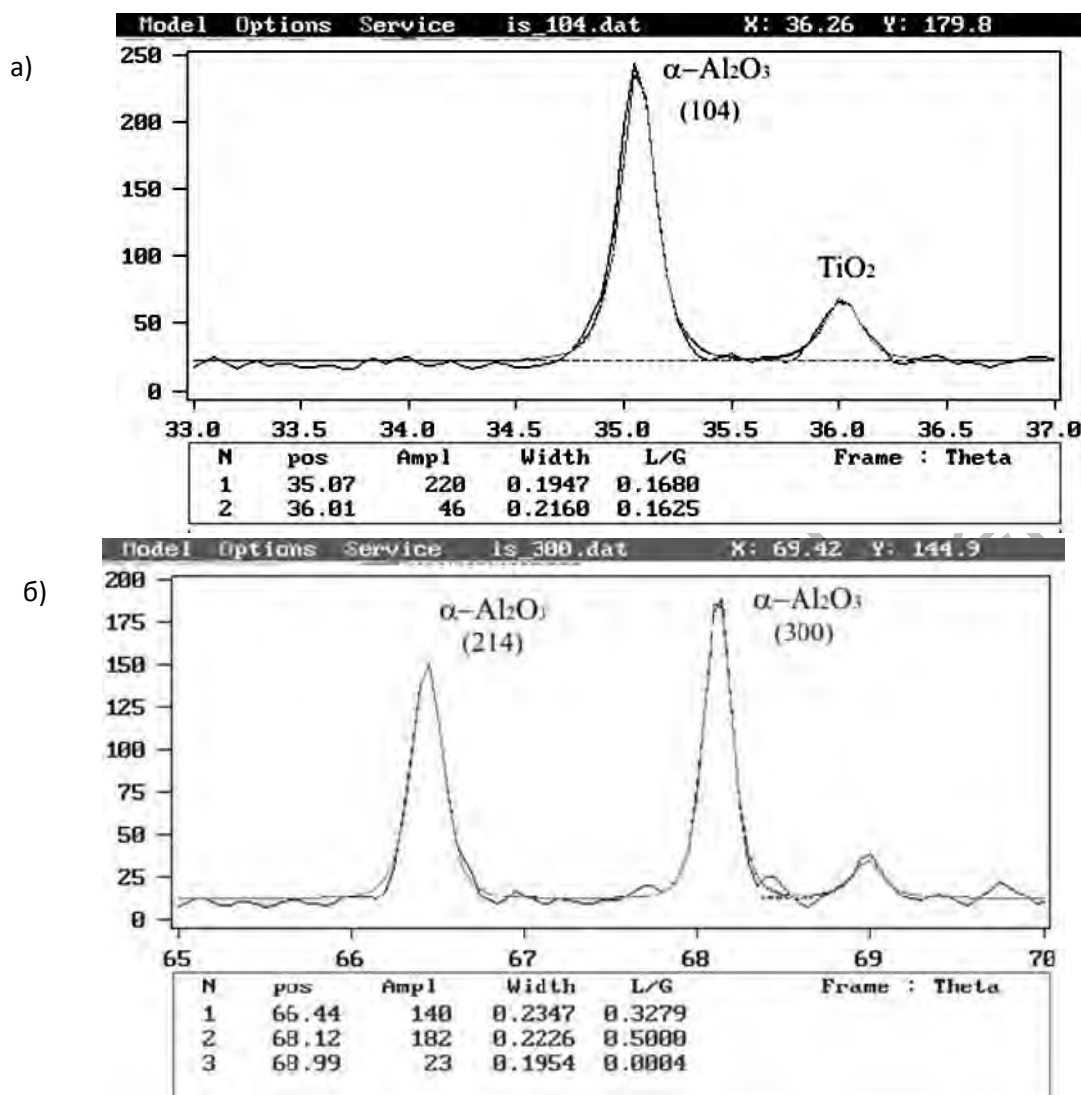


Рисунок 3.47 – Сравнение рентгенограмм композиции, полученной смешиванием исходных компонентов в «пьяной бочке», и эталонов

Сравнение значений полученных величин углов, интенсивности рефлексов, идентификация фаз со справочными данными, а также анализ параметров тонкой структуры позволяют сделать однозначный вывод, что композиция после обработки в смесителе типа «пьяная бочка» в течение 8 ч не приводит к фазовым и структурным превращениям и представляет собой смесь исходных компонентов.

Сопоставление рентгенограмм порошковых композиций, полученных смешиванием в «пьяной бочке» и механическим легированием (рисунок 3.49), позволяет сделать однозначный вывод о протекании во втором случае механически активируемых фазовых и структурных превращений. На это указывает уменьшение интенсивности и уширение дифракционных линий. Первое явление наиболее характерно для пиков, принадлежащих рутилу и никелю, и, как показано ниже, обусловлено прежде всего снижением количества этих фаз; второе – для α - Al_2O_3 и никеля и вызвано уменьшением размеров ОКР.



а – линия (104) в интервале углов 33–37°; б – линии (214) и (300) в интервале углов 65–70° после обработки в программе SPLIT LINE (дублет удален)

Рисунок 3.48 – Дифрактограммы профиля линий фазы корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) композиции, полученной смешиванием порошков 78 % Al_2O_3 – 12 % TiO_2 – 10 % Ni в «пьяной бочке»

Согласно данным фрагмента дифрактограммы механически легированного композиционного порошка, представленной на рисунке 3.50, основными фазами, идентифицированными рентгенофазовым анализом, являются $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – Corundum, TiO_2 – Rutile и никель. Количество последних уменьшается примерно в 2 раза и составляет 4 и 9 % соответственно. Кроме этого, установлено, что обработка в механореакторе активирует механохимические превращения и приводит к образованию новой фазы –

сложного оксида Al_2TiO_5 в количестве порядка 7 %. Отмечаются также слабые линии, которые могут быть отнесены к соединению $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$.

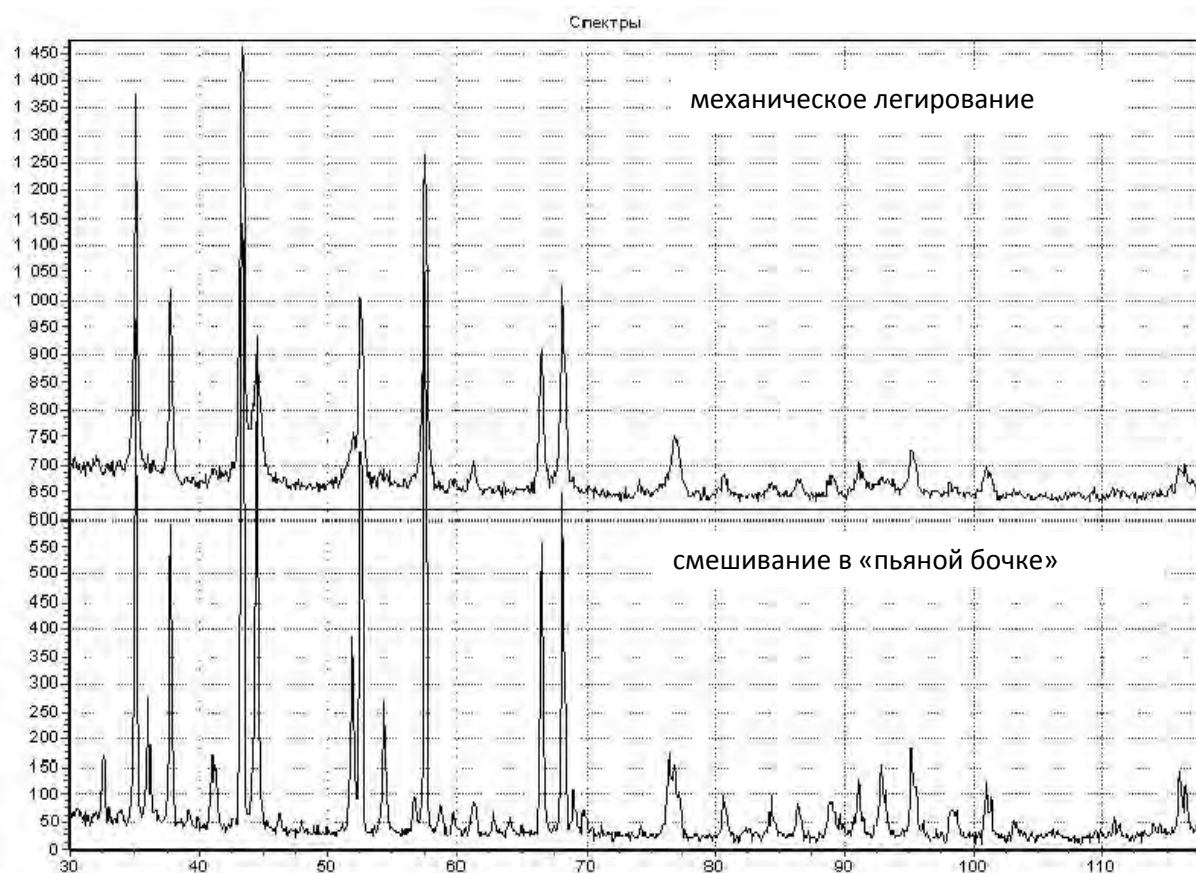


Рисунок 3.49 – Рентгенограммы порошков, полученных механическим легированием исходных компонентов состава 78 % Al_2O_3 – 12 % TiO_2 – 10 % Ni и смешиванием их в «пьяной бочке»

Расчеты, выполненные по вышеприведенной методике для фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, показали, что обработка шихты в механореакторе приводит к увеличению плотности дислокаций примерно в 5 раз, и ее значение достигает $1,2 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$. Одновременно имеет место их перераспределение. Хаотическое распределение сменяется упорядоченным – по границам субзерен, что вызывает уменьшение размера ОКР примерно в 2,5 раза, и его величина составляет 24 нм. Изменяются также параметры решетки фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, значения которых $a = 0,4762 \text{ нм}$ и $b = 1,3016 \text{ нм}$.

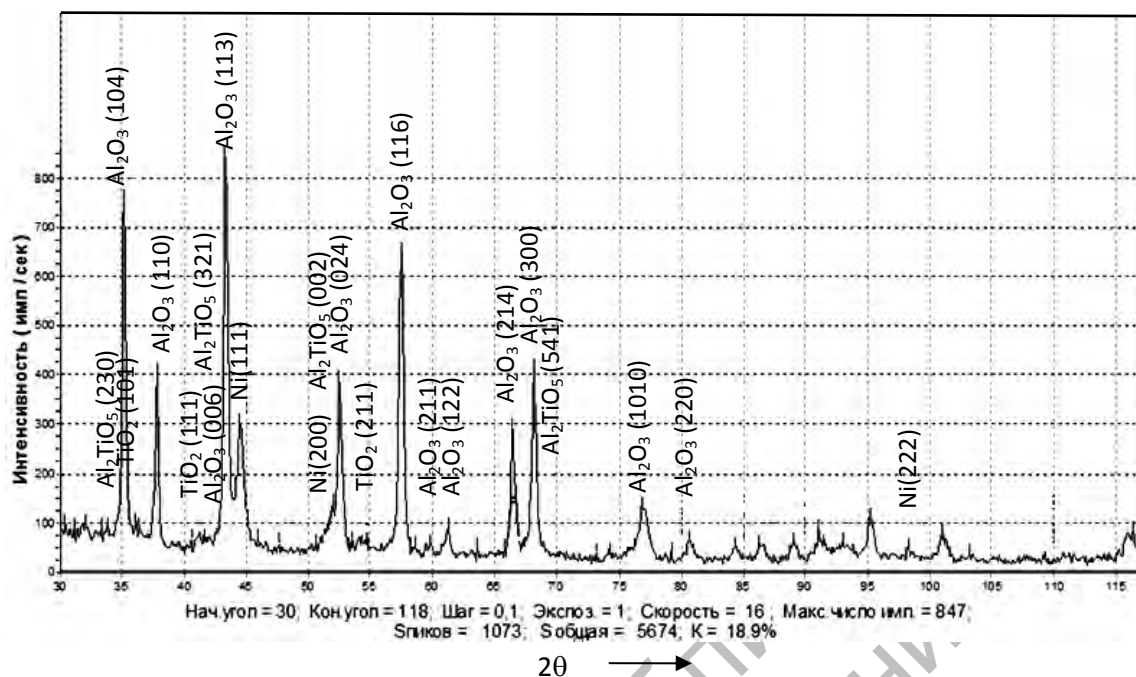


Рисунок 3.50 – Фрагмент дифрактограммы металлизированного методом механического легирования термонейтрального порошка состава 78 % Al_2O_3 – 12 % TiO_2 – 10 % Ni

Таким образом, анализ вышеприведенных данных позволяет установить общие закономерности формирования фазового состава, структуры и свойств механически легированных порошков на основе железа, никеля и оксида алюминия для газотермических покрытий различного функционального назначения, заключающиеся в следующем.

1 Составы исследованных порошковых композиций обеспечивают получение широкого круга экономно легированных, дешевых порошков для износостойких жаропрочных покрытий: для упрочнения инструмента и конструктивных изделий, работающих при больших нагрузках в условиях интенсивного износа – X, X3, X6, X9, X3-ДУ; коррозионно-стойких – 15X18H10T, 15X18H10T-ДУ; жаропрочных – 15X11MФ; для восстановления конструктивных изделий общего назначения – 15X2H4. Область применения разрабатываемых порошков на основе никеля и оксида алюминия подобна аналогам.

2 Продуктом обработки в механореакторе порошковых смесей на основе железа и никеля являются композиционные порошки со средним размером частиц 30–60 мкм, формирование которых происходит в результате многократно повторяющихся процессов разрушения частиц, адгезии, агломерации и сварки осколков. На первом этапе продолжи-

тельностью около 2–3 ч превалирует разрушение частиц, в дальнейшем – сварка осколков. Динамическое равновесие между процессами разрушения и сварки устанавливается после обработки в течение 6–7 ч.

3 Формирование структуры основы происходит в результате протекания процессов, подобных динамической рекристаллизации. На начальной стадии размола в частицах имеет место увеличение дефектности кристаллического строения. В течение 1–2 ч обработки в механореакторе плотность дислокаций повышается до значений не ниже 10^{12} см⁻². Достигнув критической величины, они перестраиваются, образуя соответствующие фрагментированные зерна. С увеличением степени деформации размер фрагментов уменьшается, а угол разориентировки между ними возрастает. Границы между фрагментами становятся большеугловыми. Фрагментация приводит к измельчению кристаллитов до значений, не превышающих 100 нм. Плотность дислокаций при этом уменьшается.

4 При механическом легировании в композициях, содержащих кислород, углерод и металлы, имеющие высокое сродство к этим элементам, протекают механически активируемые фазовые превращения, заключающиеся в образовании твердых растворов, интерметаллидов, термически и химически стабильных фаз типа Cr₂O₃, Al₂O₃, Cr₇C₃, Cr₃C₂ и др. или промежуточных соединений на пути их формирования, имеющих высокое значение модуля сдвига, с размером частиц, не превышающим 10 нм, обеспечивающих дисперсное упрочнение, определяющее высокую твердость, сохраняющуюся после отжига при температурах, достигающих 1100 °С.

5 В стальных порошках перлитного, перлитомартенситного и мартенситного классов в результате многократного ударного воздействия рабочих тел на частицы, вызывающего пластическую деформацию, разогрев микрообъемов с их последующим охлаждением, основа испытывает фазовые превращения $Fe_{\alpha} + Fe_3C \rightarrow Fe_{\gamma}(C) \rightarrow Fe_{\alpha}(C)$, конечным продуктом которых является неравновесная фаза, подобная мартенситу, с толщиной пластин в несколько атомных периодов. Дисперсионное упрочнение, вызванное мартенситным превращением, снимается при нагреве до температур 500–600 °С.

6 Механически легированные композиционные порошки имеют однородное распределение элементов, нанокристаллический тип структуры с размером зерен основы менее 100 нм, состоящих из субзерен величиной менее 50 нм, стабилизированных дисперсными включениями упрочняющих фаз. Они, как правило, имеют комплексное упрочнение,

сочетающее твердорастворное, дисперсионное, зернограничное и дисперсное при решающей роли двух последних, и являются неравновесными системами, в которых, наряду с равновесными фазами, существуют промежуточные соединения и исходные легирующие компоненты.

7 Фазовый состав порошков достигает равновесного состояния после термического воздействия при температурах выше $0,5 T_{\text{пл. основы}}$. При этом они сохраняют наноразмерный тип структуры, являются жаропрочными и по твердости в интервале температур 20–1000 °С существенно превосходят аналоги, что позволяет сделать вывод о перспективности технологии, основанной на реакционном механическом легировании, для получения порошков для газотермических износостойких жаропрочных покрытий, работающих в жестких температурно-силовых условиях.

4 Оптимизация процессов получения механически легированных композиционных порошков и плазменных покрытий из них

4.1 Оптимизация процесса получения механически легированных композиционных порошков

4.1.1 Схема реакционного механического легирования.

Результаты исследований, приведенные в разделе 3, показывают, что при обработке в механореакторе шихты базовых составов протекают многообразные процессы. Основными из них являются пластическая деформация, накопление дефектов кристаллического строения, разрушение и сварка частиц по ювенильным поверхностям. Это приводит к формированию металлографически однородных по структуре и химическому составу композиционных частиц (гранул), упрочненных механически синтезированными наноразмерными фазами. Образование и рост новых фаз предполагает массоперенос на атомном или близком к нему уровнях. Известны концепции деформационного и диффузионного перемешивания при механическом легировании [35, 36, 46–48]. Первое существенно на начальной стадии, когда сдвиговая деформация приводит в контакт свежие поверхности [29, 30, 41, 45]. Определяющую роль в фазообразовании играет диффузия. Ускорение диффузии при механическом легировании связано с генерацией неравновесных дефектов [47, 51–53] и термическим эффектом [29, 37, 50, 56] при пластической деформации. Существенный вклад может вносить разогрев при протекании экзотермических реакций. Проведенные исследования явились основой для разработки схемы реакционного механического легирования, описывающей основные процессы, имеющие место при обработке шихты в механореакторе и вызывающие протекание механически активируемых морфологических, структурных и фазовых превращений в композиции (рисунок 4.1).

Соотношение между скоростями измельчения и грануляции зависит от суммарного воздействия ряда взаимосвязанных факторов, выделить количественный вклад каждого из которых практически невозможно. Основными факторами, оказывающими влияние на процесс, являются природа обрабатываемых материалов и энергонапряженность режима обработки. Они определяют характер и развитие механически активируемых превращений, влияющих как на кинетику упрочнения композиционных частиц, так и на его предельное значение.

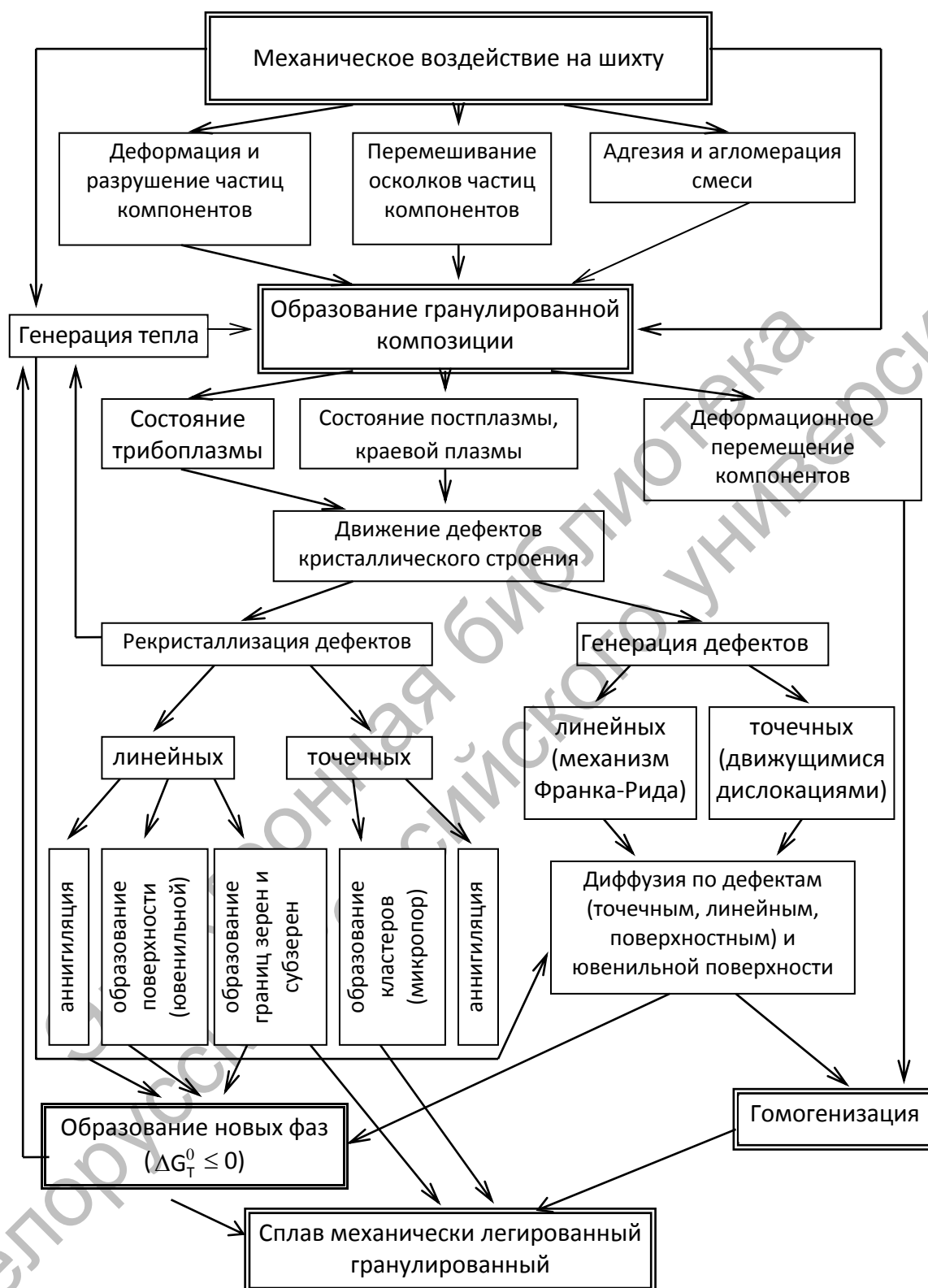


Рисунок 4.1 – Схема процесса реакционного механического легирования

В свою очередь, способность к пластической деформации – величина, обратная упрочнению, – является одним из основных свойств, определяющих интенсивность протекания адгезии и сварки осколков, а следовательно, и кинетику изменения размера гранул. В зависимости от последней системы, подвергаемые механическому легированию, делятся на три группы.

К первой группе относятся прежде всего композиции, в которых механически активируемые фазовые превращения большого развития не получают. Упрочнение в них происходит в основном за счет измельчения структуры основы и частиц легирующего компонента, величина которого относительно невелика.

Во второй группе композиций получают заметное развитие механохимические превращения, вызывающие образование наноразмерных упрочняющих фаз. Эффект упрочнения в этом случае достаточно высок.

Для третьей группы характерно высокое упрочнение механически легированных гранулированных композиций, обусловленное механохимическими превращениями и сочетающее, как правило, дисперсное, дисперсионное и твердорастворное.

Анализ результатов ранее проведенных исследований, представленных в [1, 3, 161], показывает, что вышеприведенная схема формирования гранулированных композиций в наибольшей мере характерна для систем второй группы. В композициях первой группы, к которым относятся прежде всего системы на основе мягких и пластичных металлов, например, алюминий, медь, с небольшим количеством низкоактивных легирующих добавок, первая стадия процесса – измельчение исходных компонентов – может не проявляться. В этом случае сварка превалирует над разрушением, и размер образовавшихся композиционных гранул непрерывно увеличивается. Особенностью формирования механически легированных композиций третьей группы является то, что после первичной грануляции разрушение начинает превалировать над сваркой и размер гранул уменьшается, стабилизируясь на определенном этапе обработки. Причина этого процесса – интенсивное протекание механохимических превращений, вызывающих «чрезмерное» упрочнение материала, в результате которого он переходит в хрупкое состояние. Следует отметить, что при одинаковой основе материала между твердостью и размером гранул существует обратная зависимость, близкая к линейной.

На основании вышеприведенных данных можно сделать вывод, что увеличение продолжительности стадии измельчения и более тонкое диспергирование компонентов при обработке в механореакторе должны

активизировать механохимические реакции, приближающие систему к термодинамически стабильному состоянию.

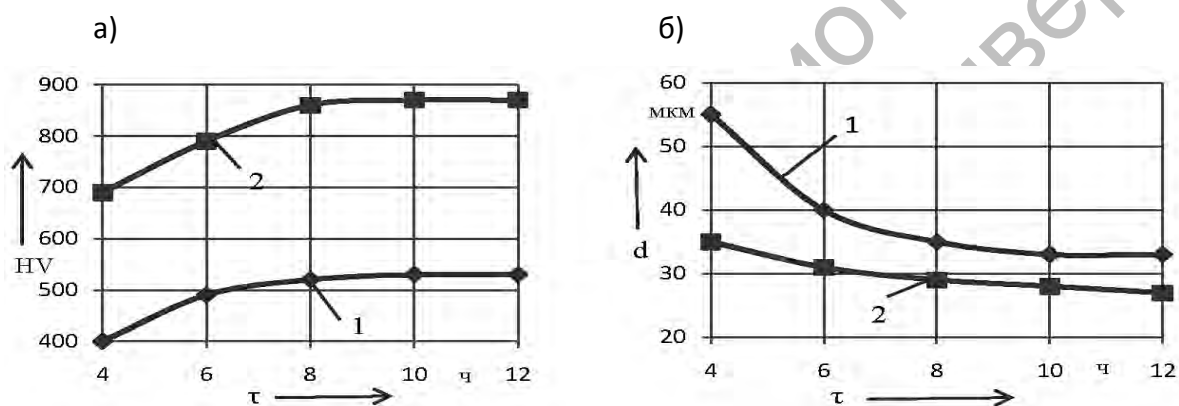
4.1.2 Оптимизация процесса получения механически легированных композиционных порошков.

Исследование выполнено на базовых композициях, состав которых приведен в таблицах 3.1 и 3.2, и направлено на установление влияния основных технологических факторов обработки шихты в механореакторе, включающих время обработки, ускорение рабочих тел (шаров), степень заполнения помольной камеры рабочими телами, отношение объемов рабочих тел и шихты, на средний размер и твердость композиционных порошков. Оптимизация технологии получения механически легированных металлизированных порошков осуществлялась методом однофакторного эксперимента. Ниже для наиболее типичных систем на основе железа Fe-Cr-C (аналог X9), Fe-Cr-Ni-Al-MoO₃ (аналог 15X18H10-ДУ) и никеля Ni-Al (аналог ПХ20Н80), Ni-Al-MoO₃ (аналог Ni-ДУ) приведены зависимости параметров оптимизации от технологических факторов обработки шихты в механореакторе – энергонапряженной вибромельнице. Значения факторов варьировались в следующих пределах: время обработки $\tau = 4\text{--}12$ ч; ускорение рабочих тел $a_n = 120\text{--}160$ м·с⁻²; степень заполнения помольной камеры рабочими телами $\varepsilon = 50\text{--}90$ %; отношение объемов рабочих тел (шаров) и шихты $k = 6\text{--}14$.

Анализ полученных результатов, представленных на рисунках 4.1–4.8, показывает, что состав композиций не оказывает влияния на качественный характер изменения исследуемых параметров от технологических факторов. Зависимости твердости и среднего размера механически легированных композиционных порошков от их технологических факторов во всех случаях носят противоположный характер. Это обусловлено тем, что повышение твердости порошковой композиции интенсифицирует процессы ее измельчения.

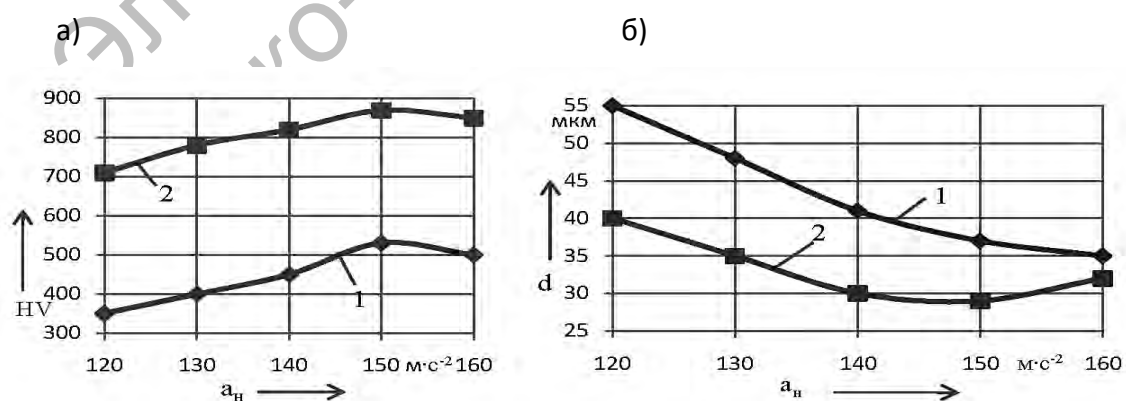
Изменение твердости механически легированных материалов от таких факторов обработки в механореакторе, как ускорение рабочих тел a_n и степень заполнения помольной камеры рабочими телами ε , определяющими энергонапряженность режима обработки, описывается кривыми с максимумом. Повышение их до значений, увеличивающих энергонапряженность процесса до 0,15–0,20 Дж/г, приводит к линейному возрастанию твердости, обусловленному более полным протеканием механохимических превращений, включающих как структурные, так и фазовые. Максимальная величина этих характеристик мало зависит от состава композиции и находится в интервале $a_n = 140\text{--}150$ м·с⁻², $\varepsilon = 70\text{--}80$ %.

Дальнейшее увеличение a_n вызывает аномальное повышение среднего значения нормальной составляющей ударного нагружения примерно в 1,5 раза и снижение его частоты примерно в 2–3 раза, что приводит к нарушению процесса механического легирования. Снижение скорости механохимических превращений, негативно влияющее на твердость, при заполнении помольной камеры рабочими телами более 85 % обусловлено самоторможением загрузки и малым расстоянием свободного пробега перед столкновением элементов загрузки между собой или стенками помольной камеры, что приводит к резкому снижению усилия ударного воздействия элементов загрузки между собой или стенками помольной камеры [3].



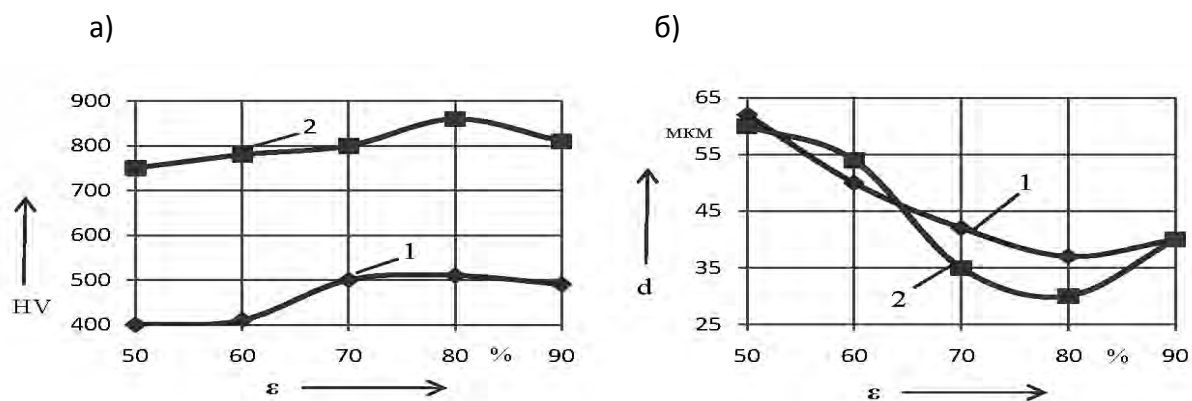
1 – 15X18H10-ДУ; 2 – X9 от времени обработки композиции в механореакторе

Рисунок 4.1 – Зависимость твердости (а) и среднего размера гранул (б) механически легированных порошков



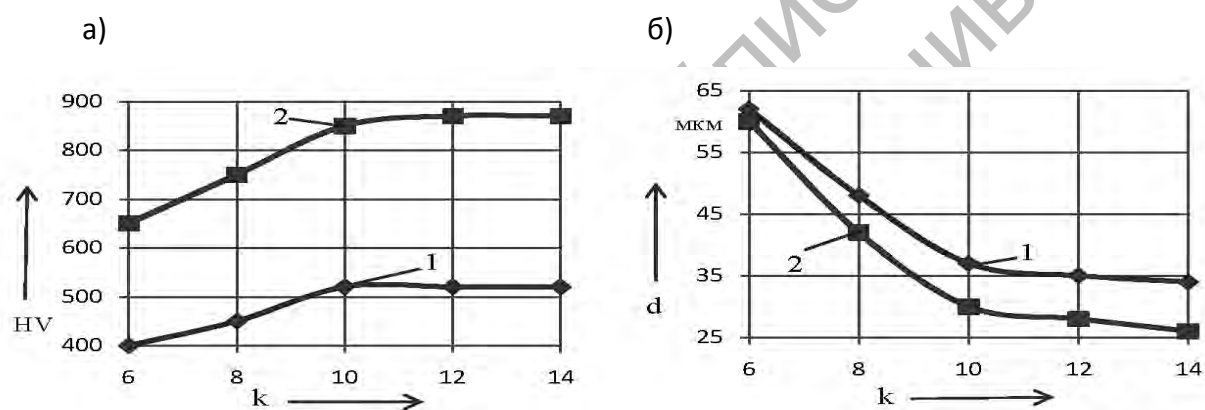
1 – 5X18H10-ДУ4; 2 – X9 от ускорения рабочих тел при обработке композиции в механореакторе

Рисунок 4.2 – Зависимость твердости (а) и среднего размера гранул (б) механически легированных порошков



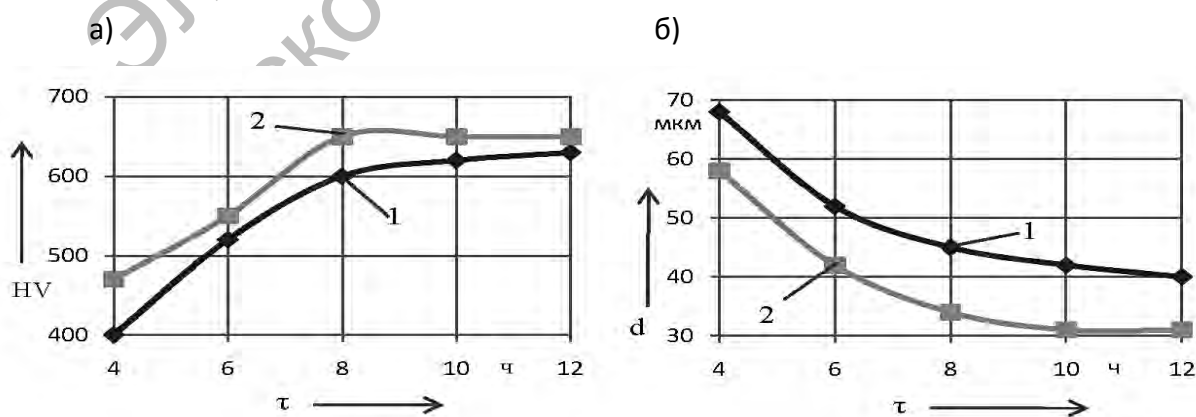
1 – 5X18H10-ДУ; 2 – X9 от степени заполнения помольной камеры рабочими телами

Рисунок 4.3 – Зависимость твердости (а) и среднего размера гранул (б) механически легированных порошков



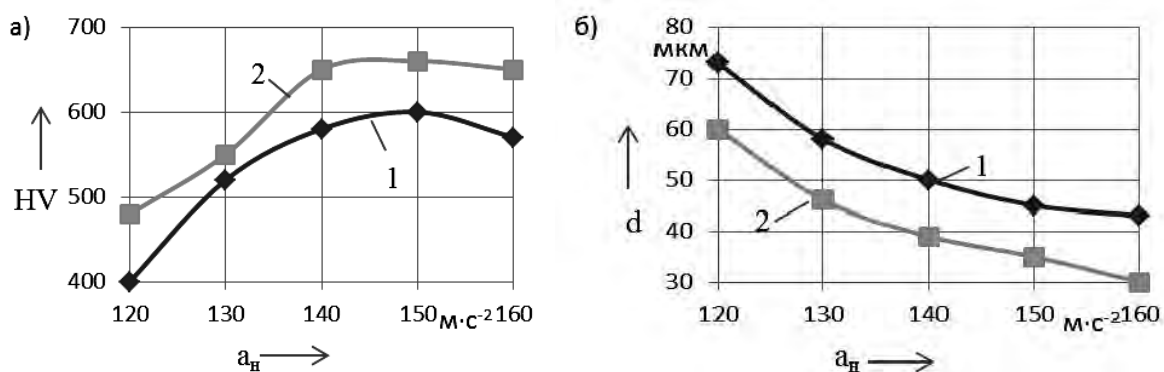
1 – 5X18H10-ДУ; 2 – X9 от отношения объемов рабочих тел и шихты

Рисунок 4.4 – Зависимость твердости (а) и среднего размера гранул (б) механически легированных порошков



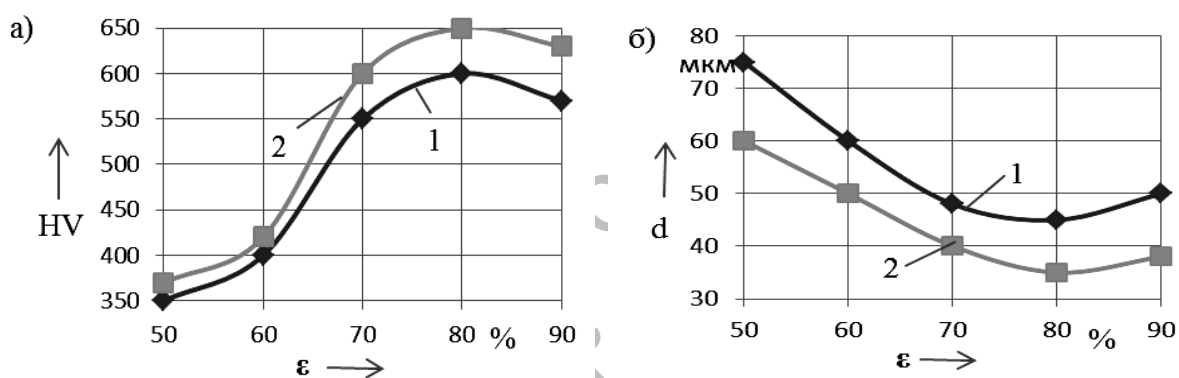
1 – ПХ20Н80; 2 – Ni-ДУ от времени обработки композиции в механореакторе

Рисунок 4.5 – Зависимость твердости (а) и среднего размера гранул (б) механически легированных порошков



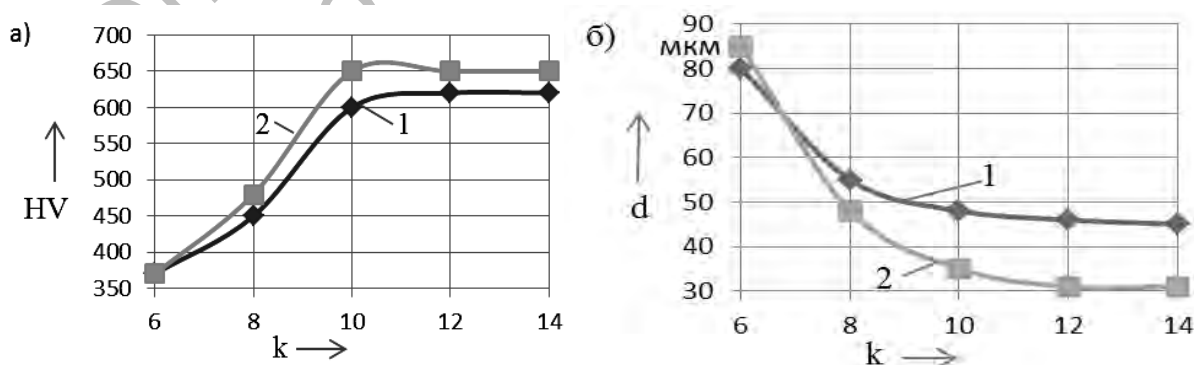
1 – PX20H80; 2 – Ni-ДУ от ускорения рабочих тел при обработке композиции в механореакторе

Рисунок 4.6 – Зависимость твердости (а) и среднего размера гранул (б) механически легированных порошков



1 – PX20H80; 2 – Ni-ДУ от степени заполнения помольной камеры рабочими телами

Рисунок 4.7 – Зависимость твердости (а) и среднего размера гранул (б) механически легированных порошков



1 – PX20H80; 2 – Ni-ДУ от отношения объемов рабочих тел и шихты

Рисунок 4.8 – Зависимость твердости (а) и среднего размера гранул (б) механически легированных порошков

Зависимость твердости от отношения объемов рабочих тел и шихты и продолжительности обработки в механореакторе близка к параболической.

Следует отметить, что оптимальные значения технологических факторов механического легирования в энергонапряженной вибромельнице, обеспечивающие максимальную твердость композиционных порошков на основе железа и никеля для конструкционных материалов [3] и газотермических покрытий независимо от их состава, примерно одинаковы и находятся в пределах: ускорение рабочих тел – 135–145 м·с⁻²; отношение объемов рабочих тел и шихты – 10–12; степень заполнения помольной камеры рабочими телами – 75–80 %; время обработки в механореакторе – 8–10 ч.

4.2 Оптимизация технологии плазменного нанесения покрытий

4.2.1 Термодинамическое моделирование физико-химических процессов плазменного нанесения покрытий.

Одним из условий, обеспечивающим необходимый комплекс физико-механических свойств газотермических покрытий, включая и плазменные, в большинстве случаев является их высокая плотность. Для ее достижения напыляемые частицы при столкновении с обрабатываемой деталью должны обладать хорошей пластичностью и достаточной скоростью. Это имеет место при их полном или частичном расплавлении в плазменном потоке. С другой стороны, обработка не должна приводить к нагреву поверхности детали до температур, изменяющих ее структуру и свойства. Одним из путей решения проблемы является применение терморреагирующих композиционных порошков, разогрев которых в плазменной струе инициирует экзотермические реакции, обеспечивающие поддержание высокой температуры частиц на большем расстоянии от сопла, что позволит повысить качество покрытий при одновременном снижении температуры нагрева детали высокотемпературными газами. При этом, как правило, используют конгломерированные и/или плакированные порошковые композиции, содержащие оксиды с высоким значением термодинамического потенциала образования, например, WO₃, MoO₃, Fe₂O₃, NiO, CuO, Cu₂O и металлы, один из которых имеет высокое сродство к кислороду. В качестве последнего наиболее часто применяется алюминий. При стехиометрическом соотношении реагирующих веществ в вышеприведенных системах расчетная адиабатическая температура ($T_{ад} = Q/C_p$) окислительно-восстановительной реакции $2/nMe_mO_n + 4/3Al = 2m/nMe + 2/3Al_2O_3 + Q$ достигает 3000–3500 К. Одним

из методов повышения прочности конгломерированных частиц систем «алюминий – оксид», в значительной мере определяющей полноту взаимодействия между компонентами и технологичность процесса нанесения покрытий, является их плакирование металлами. В качестве последних чаще всего используется никель. Дополнительную активацию процесса вызывает введение в шихту на стадии её конгломерирования ряда хлоридов и фторидов, создающих при их разложении в капсуле из плакирующей оболочки избыточное давление. В этом случае экзотермические реакции, включая и взаимодействие алюминия с металлом оболочки, в основном заканчиваются в плазменной струе на дистанции 40–80 мм. Однако во всех композициях, в т. ч. и системах стехиометрического состава, фазовый состав полученных покрытий отличается от равновесного прежде всего наличием исходных компонентов. Это обусловлено недостатками, характерными для применяющихся способов конгломерирования и плакирования, определяющих низкую прочность связи конгломерированной частицы как с плакирующим покрытием, так и между ее компонентами, а также неоднородность по химическому составу, высокую остаточную пористость, отсутствие ювенильного контакта между составляющими композиционной частицы. Кроме того, приведенная технология получения термореагирующих композиционных порошков является сложной, дорогостоящей и экологически вредной. Несмотря на это, она нашла некоторое промышленное применение. Наиболее известными являются композиции на основе систем Al-WO₃-Ni, Al-Al₂O₃-Ni [12].

Как следует из данных, приведенных в предыдущих разделах, механически легированные композиционные термореагирующие порошки и технология их получения практически лишены этих недостатков. Кроме того, наряду с универсальностью, простой и экологической безопасностью, метод механического легирования обеспечивает получение многокомпонентных порошков, позволяющих в широких пределах регулировать экзотермический эффект, фазовый состав, структуру и свойства покрытий. Полнота протекания механически активируемых фазовых превращений определяется как природой реагирующих компонентов, так и условиями обработки шихты в механореакторе и может регулироваться в широких пределах. При этом процесс взаимодействия между компонентами в процессе обработки в механореакторе, как правило, не завершается и механически легированные композиции являются термодинамически неравновесной системой. Нагрев приводит к протеканию в них термически активируемых превращений.

Сформировавшиеся композиционные частицы однородны по химическому составу. Размер исходных компонентов или продуктов их взаимодействия не превышает 0,1 мкм. Величина механически синтезированных фаз составляет 5–20 нм, и они, как правило, находятся в аморфизированном состоянии. Частицы порошка представляют собой наноструктурные композиционные дисперсно-упрочненные материалы. Они являются устойчивыми образованиями и не разрушаются в процессе получения покрытий газотермическими методами, включая плазменный. При этом структура и фазовый состав механически легированных порошков в значительной мере наследуются газотермическими покрытиями, получаемыми из них [3].

Результаты теоретического исследования [162], направленного на установление зависимости фазового состава и температуры разогрева (с учетом протекания экзотермических реакций) композиционных частиц механически легированных терморреагирующих порошков от температуры их нагрева в плазменной струе, служат основой для определения оптимальных условий нанесения покрытий. При реализации этого процесса следует принимать во внимание, что оптимальное значение температуры напыляемых частиц, обеспечивающее высокое качество покрытий при минимальном нагреве поверхности обрабатываемого изделия, соответствует температуре ликвидус матрицы порошка. С учетом того, что основными видами упрочнения, обеспечивающими высокий комплекс физико-механических свойств разрабатываемых покрытий на основе железа и никеля, являются дисперсное и связанное с ним зернограничное, за предельную температуру разогрева T_{ad} композиционных частиц принята температура начала плавления основной упрочняющей фазы.

Как следует из данных, приведенных в предыдущих разделах, для получения механически легированных терморреагирующих дисперсно-упрочненных порошков наибольший интерес представляют системы «основной металл – O, C, N в комплексе или в отдельности – металл, имеющий высокое сродство к O, C, N», в которых в процессе реализации технологии на стадиях механического легирования и нанесения покрытия происходит ряд механически и термически активируемых превращений, конечными продуктами которых являются оксиды, карбиды, нитриды – соединения, обладающие высокими значениями термодинамической стабильности и модуля сдвига. При этом наиболее эффективны оксиды. В данном случае в качестве металла, имеющего высокое сродство к кислороду и кислородосодержащим соединениям, перспективны алюминий и оксиды железа, никеля, молибдена [3].

Исследование проведено на наиболее типичных системах на основе железа и никеля, а также композиции, состоящей из порошков оксидов алюминия и титана. Исходные составы порошковых композиций представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Исходные составы реакционноспособных порошковых систем и равновесный фазовый составы при высоких температурах по данным термодинамического моделирования

Номер системы	Исходный состав, % масс.	Равновесный состав при T_{ad}	Матрица
<i>Системы на основе железа</i>			
1	$(1-x)Fe + x(74,745\% Fe_2O_3 + 25,255\% Al \rightarrow 52,28\% Fe + 47,72\% Al_2O_3); x = 0,3$	$Fe(s,m) + Al_2O_3(s,m)$	Железо
2	$(1-x)[(72 - 52,28x/(1-x))\% Fe + 10\% Ni + 18\% Cr] + x(74,745\% Fe_2O_3 + 25,255\% Al \rightarrow 52,28\% Fe + 47,72\% Al_2O_3); x = 0,27$	$\underline{Fe-Ni-Cr}(s,m) + Al_2O_3(s,m)$	Сталь типа 12X18H10
<i>Системы на основе никеля</i>			
3	$(1-x)Ni + x(75,4\% Ni_2O_3 + 24,6\% Al \rightarrow 53,52\% Ni + 46,48\% Al_2O_3); x = 0,2$	$Ni(m) + Al_2O_3(s,m)$	Никель
4	$(1-x)[(80 - 53,52x/(1-x))\% Ni + 20\% Cr] + x(75,4\% Ni_2O_3 + 24,6\% Al \rightarrow 53,52\% Ni + 46,48\% Al_2O_3); x = 0,18$	$\underline{Ni-Cr}(s,m) + Al_2O_3(s,m)$	Нихром типа X20H80
<i>Система на основе оксида алюминия</i>			
5	$78\% Al_2O_3 + 12\% TiO_2 + 10\% Ni$	$Al_2O_3(s,m) + TiO_2(s,m) + Ni(s,m)$	Al_2O_3
Примечание – s – твердый (solid); m – расплав (melt); подчеркнут металл-основа матрицы			

Система 5 (см. таблицу 4.1) перспективна для создания керамических покрытий, недостатки которых – плохая сцепляемость со сталью и высокая хрупкость – могут быть устранены применением композиционных порошков, содержащих никель.

В композициях на основе металлов соотношение в исходной шихте между реагирующими компонентами – алюминием и оксидом – при условии образования оксида алюминия Al_2O_3 соответствует стехиометрическому. На данном этапе исследования за базовые принимались композиции с суммарным содержанием компонентов x (см. таблицу 4.1), при превышении которого в процессе обработки шихты в механореакторе в индивидуальных частицах теоретически возможно протекание экзотермического взаимодействия в режиме теплового взрыва. С учетом того, что согласно экспериментальным исследованиям, концентрация

реагирующих элементов в системах с образованием Al_2O_3 без риска возникновения СВС-процесса может быть увеличена по отношению к расчетной минимум в 5 раз (см. раздел 2), базовые системы являются основой для создания терморреагирующих порошков, состав которых может изменяться в широком интервале.

Термодинамическое моделирование осуществлялось с использованием универсальной программы АСТРА-4. При этом рассчитывались равновесное состояние систем и максимальная адиабатическая температура T_{ad} экзотермических реакций в порошковых частицах с учетом нагрева исходной шихты в плазменной струе до различных температур T_0 , величина которых варьировалась в пределах 300–2800 К.

В случае, когда при высоких температурах образуется многокомпонентный расплав, для термодинамического моделирования применялась так называемая модель идеального раствора продуктов взаимодействия [163, 164]. Расчеты показали, что в рассматриваемых системах равновесный состав и адиабатическая температура изменяются незначительно по сравнению со случаями, когда эта модель не использовалась.

4.2.1.1 Результаты расчетов и их обсуждение.

Системы на основе железа (составы 1 и 2). Результаты термодинамического моделирования для составов на основе железа показаны на рисунках 4.9 и 4.10.

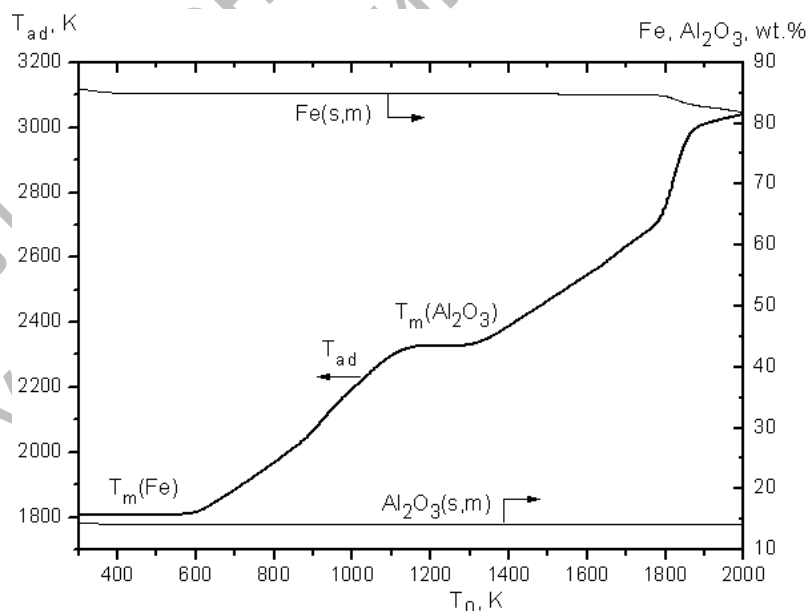


Рисунок 4.9 – Результаты термодинамического моделирования для композиции 1: зависимость адиабатической температуры частиц T_{ad} и равновесного состава при T_{ad} от температуры подогрева T_0

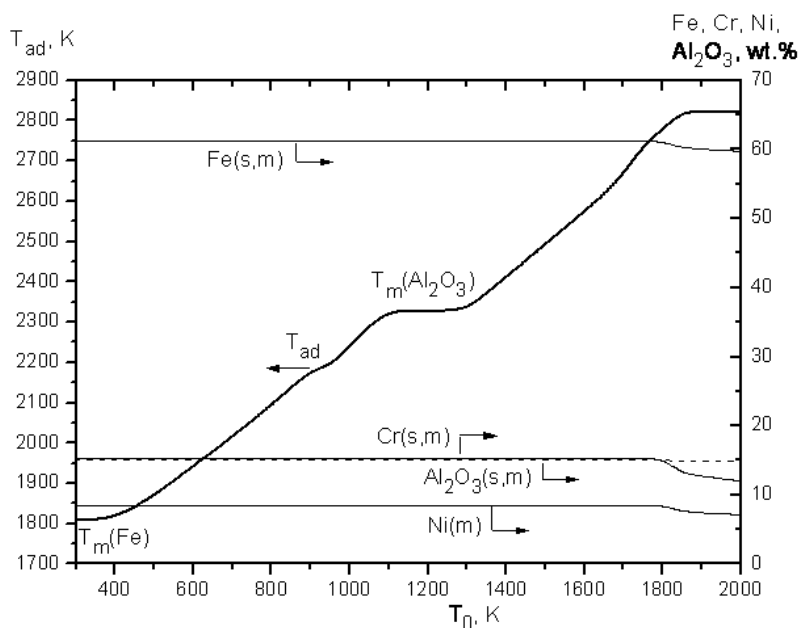


Рисунок 4.10 – Результаты термодинамического моделирования для композиции 2: зависимость адиабатической температуры частиц T_{ad} и равновесного состава при T_{ad} от температуры подогрева T_0

Для состава 1 (см. рисунок 4.9) в системе протекает экзотермическая реакция $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \rightarrow 2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$. Без подогрева, т. е. при $T_0 = 298 \text{ K}$, адиабатическая температура взаимодействия соответствует точке плавления железа. При этом на кривой зависимости T_{ad} от T_0 наблюдается плато до $T_0 = 600 \text{ K}$, что связано с затратой энтальпии системы на плавление железа. После полного расплавления с увеличением T_0 происходит рост адиабатической температуры взаимодействия. Следующее плато, при $T = T_m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2327 \text{ K}$, обусловлено плавлением продукта реакции – оксида алюминия. Дальнейшее повышение температуры возможно только после полного расплавления Al_2O_3 . При $T_{ad} > 2900 \text{ K}$ (при $T_0 > 1850 \text{ K}$) имеет место испарение жидкого железа из расплава $\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$. Это приводит к изменению не только фазового, но и химического состава напыляемого материала, что делает процесс неуправляемым и является недопустимым.

Результаты термодинамического моделирования композиции 2 приведены на рисунке 4.10. В ней протекает экзотермическая термитная реакция $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \rightarrow 2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$. При малой температуре подогрева, $T_0 = 298\text{--}400 \text{ K}$, адиабатическая температура соответствует точке плавления железа, при этом никель ($T_m(\text{Ni}) = 1728 \text{ K} < T_m(\text{Fe}) = 1809 \text{ K}$) уже находится в жидком состоянии. После полного расплавления железа повышение T_0

приводит к подъему адиабатической температуры системы T_{ad} . Перегиб на кривой $T_{ad}(T_0)$ при $T_0 = 900$ К связан с затратой энтальпии системы на плавление хрома при $T = T_m(\text{Cr}) = 2180$ К, т. е. выше этой температуры в равновесном состоянии находятся температура расплава на основе железа и твердых включений Al_2O_3 . Дальнейший нагрев приводит к появлению плато на линии $T_{ad}(T_0)$ при $T = T_m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2327$ К, что обусловлено расходом теплоты на плавление оксида алюминия, и при $T_0 > 1300$ К в системе имеется многокомпонентный расплав $\text{Fe-Ni-Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3$. Выполаживание на зависимости T_{ad} от T_0 при высоких температурах ($T_0 \geq 1850$ К, при этом $T_{ad} = 2821$ К) связано с интенсивным испарением компонентов металлического расплава, что требует значительного расхода энтальпии системы. Таким образом, для предотвращения потери части металлической матрицы из-за высокотемпературного испарения температура подогрева частиц композиционного порошка в плазменной струе не должна превышать 1800 К (т. е. максимальная температура частиц должна быть ниже 2820 К).

Следует отметить, что при термодинамическом моделировании в адиабатическом режиме не учитывается теплообмен с газовой струей. Как отмечено выше, на начальном (прилегающем к соплу плазмотрона) участке происходит нагрев частиц, который приводит к инициации экзотермической реакции в частицах, а на более далеких участках из-за теплопотерь в окружающую среду газовая струя остывает. Вследствие высокого коэффициента теплообмена между газовой фазой и частицами происходит остывание последних. Гетерогенные экзотермические реакции в частицах в неизотермических условиях протекают не мгновенно, а лимитируются кинетикой диффузии через прослойку твердого продукта (когда температура не превышает точку плавления наиболее легкоплавкого компонента) или диффузией в расплаве и кристаллизацией зерен тугоплавкого продукта из многокомпонентной жидкой фазы [112–115]. Следовательно, реагирование и, соответственно, тепловыделение в частице протекают по мере ее движения в плазменной струе. В связи с этим открывается возможность подобрать параметры процесса (мощность плазмотрона, скорость струи, расход газа и порошка) так, чтобы максимальная температура частиц (но не выше указанных пределов) достигалась непосредственно перед столкновением с подложкой, а нагрев последней самой газовой струей был бы небольшим.

Системы на основе никеля (составы 3 и 4). В композиции 3 (см. таблицу 4.1) источником внутреннего тепловыделения в частицах является реакция восстановления закиси никеля алюминием: $\text{Ni}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \rightarrow 2\text{Ni} + \text{Al}_2\text{O}_3$. При незначительном внешнем подогреве

($T_0 = 298\text{--}400\text{ K}$) адиабатическая температура равна точке плавления никеля: $T_{ad} = T_m(\text{Ni}) = 1728\text{ K}$ (рисунок 4.11). Дальнейшее повышение T_{ad} с ростом T_0 происходит после полного расплавления никеля. При последующем нагреве выше 1300 K имеется плато на зависимости T_{ad} от T_0 ($T_{ad} = T_m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2327\text{ K}$), которое обусловлено плавлением оксида алюминия, и после его полного расплавления происходит дальнейшее повышение температуры частицы (см. рисунок 4.11). При высоких температурах ($T_{ad} > 3100\text{ K}$, т. е. при $T_0 > 2100\text{ K}$) начинается испарение жидкого никеля, что выражается в замедлении роста адиабатической температуры. Таким образом, по данным термодинамического моделирования, для данной композиции температура нагрева частиц в плазменной струе не должна быть выше 3100 K , чтобы предотвратить испарение никеля.

Следует отметить, что для состава 3 результаты термодинамического моделирования приблизительно описывают поведение системы, поскольку в справочной литературе [126–128, 130, 131, 165–167] отсутствуют данные температурной зависимости теплоемкости закиси никеля Ni_2O_3 , и при расчетах она принята постоянной. Однако это соединение стабильно лишь при относительно низких температурах, поэтому данное допущение оказывает малое влияние на результаты термодинамического моделирования.

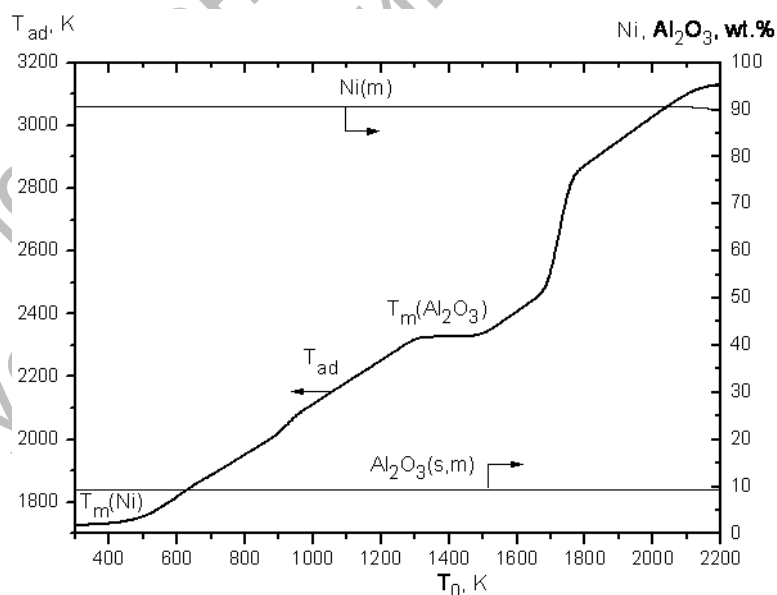


Рисунок 4.11 – Результаты термодинамического моделирования для композиции 3: зависимость адиабатической температуры частиц T_{ad} и равновесного состава при T_{ad} от температуры подогрева T_0

Результаты термодинамического моделирования для композиции 4 (см. таблицу 4.1) приведены на рисунке 4.12. В этом случае, как и в составе 3, источником внутреннего тепловыделения в частицах является гетерогенная реакция $\text{Ni}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \rightarrow 2\text{Ni} + \text{Al}_2\text{O}_3$. Наблюдаемые горизонтальные площадки на кривых, показывающих зависимость T_{ad} от T_0 , соответствуют температурам плавления никеля ($T_m(\text{Ni}) = 1728 \text{ K}$ при $T_0 = 288\text{--}400 \text{ K}$), хрома ($T_m(\text{Cr}) = 2180 \text{ K}$ при $T_0 \approx 1100\text{--}1200 \text{ K}$) и оксида алюминия ($T_m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2327 \text{ K}$ при $T_0 \approx 1450\text{--}1620 \text{ K}$). При высокой температуре частицы ($T_{\text{ad}} > 2850 \text{ K}$, что соответствует $T_0 > 2000 \text{ K}$) наблюдается плато на зависимости T_{ad} от T_0 , которое обусловлено испарением хрома и никеля из металлического расплава.

Исходя из этого, максимальная температура композиционных частиц в плазменной струе не должна превышать 2800 K , чтобы предотвратить испарение металлических компонентов из расплавленной частицы и изменение состава получаемого покрытия.

Таким образом, согласно результатам исследования, максимальная температура разогрева T_{ad} в плазменной струе частиц порошков на основе железа и никеля, превышение которой приводит к интенсивному испарению компонентов металлического расплава и нежелательному изменению составов получаемых покрытий, составляет $2800\text{--}3100 \text{ K}$, что имеет место при температуре подогрева T_0 напыляемого материала в плазме $1800\text{--}2100 \text{ K}$.

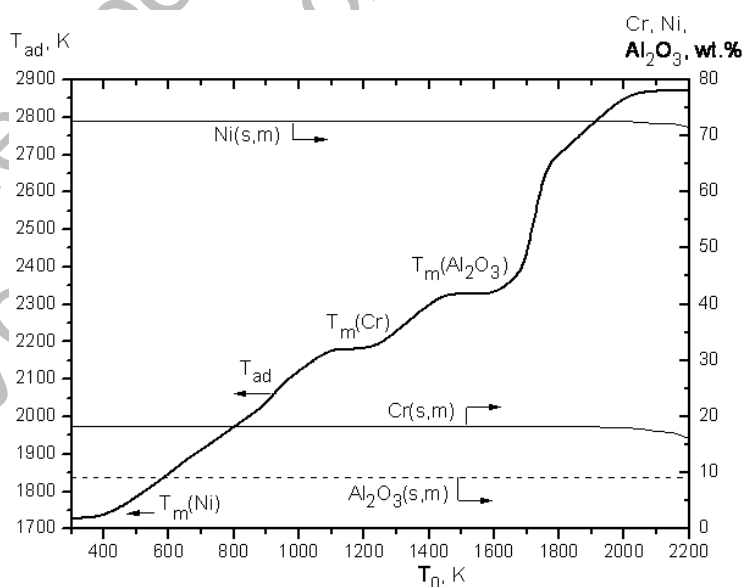


Рисунок 4.12 – Результаты термодинамического моделирования для композиции 4: зависимость адиабатической температуры частиц T_{ad} и равновесного состава при T_{ad} от температуры подогрева T_0

В случае инициирования процесса взаимодействия между компонентами механически легированных композиционных порошков вышеприведенных систем тепловой эффект экзотермических окислительно-восстановительных реакций, вызывающих образование Al_2O_3 , приводит к повышению температуры до значений, достигающих температуры плавления основы (железа или никеля), что теоретически исключает необходимость подогрева напыляемой композиции в плазме. В то же время в изотермических условиях (при отжиге) минимальное значение температуры, необходимое для инициирования в механически легированных композициях термически активируемых фазовых превращений, достигает $0,5 T_{\text{пл. основы}}$. С учетом того, что экспериментально установленный тепловой эффект термически активируемых экзотермических превращений в механически легированных композициях, содержащих алюминий и легко восстанавливаемые оксиды, составляет 40–50 % от его общей величины, обоснованно можно принять, что реальное значение $T_{\text{ад}}$ составляет примерно 0,4–0,5 от расчетного. Исходя из этого, температура подогрева порошка в плазме T_0 может изменяться в пределах 900–1600 К.

Система на основе оксида алюминия (состав 5). В данной системе (см. таблицу 4.1), по данным термодинамического моделирования, в широком интервале температуры отсутствует экзотермическое взаимодействие, и зависимость $T_{\text{ад}}(T_0)$ вплоть до $T = 2200$ К представляет собой прямую линию (рисунок 4.13).

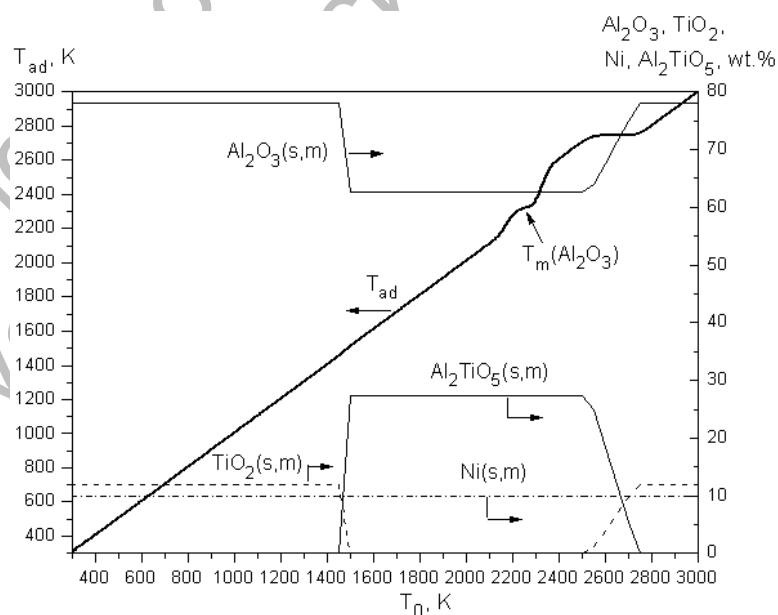


Рисунок 4.13 – Результаты термодинамического моделирования для композиции 5: зависимость адиабатической температуры частиц $T_{\text{ад}}$ и равновесного состава при $T_{\text{ад}}$ от температуры подогрева T_0

При $T > 1473$ К происходит образование твердой фазы $\text{Al}_2\text{TiO}_5 = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$, которая, согласно равновесной диаграмме состояния $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ [168], существует при $T = 1200\text{--}1860$ °С ($1473\text{--}2133$ К). Соответственно, уменьшается равновесная концентрация Al_2O_3 и полностью исчезает соединение TiO_2 .

Однако изменение энтальпии системы при этом незначительно. Образование сложного оксида NiAl_2O_4 , который имеется в базе данных АСТРА-4, не происходит – оно термодинамически невыгодно в данной системе. При $T > T_m(\text{Al}_2\text{TiO}_5) = 2133$ К наблюдается расплав состава Al_2TiO_5 . При плавлении Al_2O_3 имеется ступенька на линии $T_{\text{ad}}(T_0)$, связанная с затратой энтальпии. При дальнейшем повышении температуры подогрева T_0 жидкость состава Al_2TiO_5 исчезает, т. е. при высоких температурах термодинамически выгодно существование расплава $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$, а не Al_2TiO_5 . При этом на кривой $T_{\text{ad}}(T_0)$ имеется ступенька при $T_{\text{ad}} = 2740$ К, связанная с распадом расплава состава Al_2TiO_5 на Al_2O_3 и TiO_2 . Заметного испарения компонентов расплава в данных условиях не происходит, т. е. нет ограничения на температуру нагрева частиц в плазменной струе.

4.2.2 Краткий анализ моделей нагрева и движения частиц в плазменной струе при напылении.

Работы по моделированию тепловых процессов при плазменном напылении [169–175] основаны на молекулярно-кинетической теории газов и теории конвективного теплообмена. Однако во всех случаях результаты расчетов существенно расходятся с экспериментальными данными.

В [172, 173] для моделирования нагрева и ускорения в плазменной струе частиц различных веществ использованы упрощенные модели, в которых рассмотрен только конвективный и радиационный теплообмен между газовой фазой и частицами и не учитываются теплотери в окружающую среду. Так, в [172] применены аналитические формулы для оценки максимальной скорости частиц и температуры нагрева. При этом полученное выражение для текущей температуры частицы в каждой точке оси X зависит только от начальной температуры T_0 (на выходе из сопла). Скорость частиц u_p в данной точке оси OX связана только со скоростью газовой фазы на выходе из сопла U_0 и не зависит от текущей скорости газовой струи. Это утверждение справедливо при неявном допущении о том, что масса ускоряемых частиц в струе мала по сравнению с массой газа (так называемое приближение одиночной частицы). Для давлений меньше атмосферного в [172, 173] при использовании молекулярно-

кинетической теории газов [174, 175] получены упрощенные уравнения для температуры и скорости частиц, не учитывающие теплотери в окружающую среду, что является неявно принятым приближением к одиночной частице. Согласно результатам расчетов [172], для нагрева частиц Al_2O_3 диаметром 40 мкм в плазменной струе с начальной температурой $T_0 = 12000$ К и начальной скоростью $U_0 = 400$ м/с при массовом расходе порошка 32 г/мин температура частиц на расстоянии 22,5 см от среза сопла составляет 3500 К, а их скорость u_p равна 220 м/с. При этом скорость монотонно возрастает с координатой X , а температура частиц достигает максимального значения на расстоянии около 10 см от среза сопла и далее остается на постоянном уровне (≈ 3500 К).

Более точная модель, построенная в [173], дает аналогичные результаты. Так, частицы Al_2O_3 диаметром 50–63 мкм в струе плазмотрона мощностью $W = 30$ кВт при токе анода 6500 А с расходом порошка 19,7 г/мин нагреваются до температуры плавления (2327 К) на расстоянии около 10 см от среза сопла. Далее их температура остается постоянной. При этом скорость частиц непрерывно возрастает, достигая 240–260 м/с на расстоянии $X = 22$ см.

Однако из физических соображений следует, что из-за конвективных и радиационных потерь тепла в окружающую среду как температура, так и скорость частиц в струе должны достигать некоторого максимума и далее снижаться. Это косвенно подтверждается экспериментальными данными по профилю температуры вдоль оси струи для плазмотрона с силой тока дуги 500 А (мощность не указана) при расходе аргона $1,8$ м³/ч. По мере удаления от сопла температура незагруженной плазменной струи резко падает и на расстоянии $X = 10$ см составляет около 1273 К [172]. Тогда, из-за высокого коэффициента теплообмена между частицами и газовой фазой, температура частиц также должна снижаться.

В [176–178] предложена более строгая модель теплопереноса, течения газовой фазы и движения частиц в плазменной струе применительно не к напылению покрытий, а к плазмохимическому реактору, когда струя движется внутри трубы. Как и при напылении, твердые частицы подаются в плазменную струю вблизи сопла плазмотрона и ускоряются в струе. При этом, в отличие от [172, 173], учитываются конвективные и радиационные теплотери в окружающую среду (в данной ситуации – на внутреннюю стенку реактора). Более строго рассмотрен радиационный теплоперенос как для газа, так и для частиц – учитывается двумерная задача переноса излучения. Кроме того, принято во внимание, что масса частиц в струе может быть соизмерима с массой

газа. Таким образом, в [176–178] авторы отошли от приближения одиночной частицы, обычно применяемого в теории плазменного напыления [169–173]. При этом на нагрев частиц порошка расходуется существенная доля энтальпии плазменной струи, что может привести к снижению температуры последней. В этом, более общем, случае использовано также уравнение сохранения импульса, где учитывается торможение частиц из-за гидродинамического сопротивления, обусловленного трением между газом и частицами. Торможение возникает вследствие разницы скоростей газа и частиц в каждой точке оси X. Нелинейная сопряженная тепловая и гидродинамическая задача решалась численно в полной постановке без использования упрощающих допущений, сделанных в [172, 173].

Результаты компьютерного моделирования для различных вариантов модели показали [177], что при прочих равных условиях учет воздействия частиц порошка на газовый поток приводит к существенному снижению как максимальной температуры частиц (на расстоянии 10 см от сопла), так и температуры на расстоянии 20–40 см от среза сопла плазмотрона (типичное расстояние до поверхности детали при плазменном напылении) в 1,2–1,4 раза по сравнению с приближением одиночной частицы. Учет этого фактора обеспечивает также заметное падение скорости движения частиц в 1,4–1,5 раза. Снижение температуры газа и частиц по сравнению с температурой, приведенной для одиночной частицы, обусловлено следующими теплофизическими факторами. В начальной зоне (вблизи среза сопла) происходит нагрев и ускорение порошковых частиц, вводимых в плазменную струю. Высокая скорость нагрева частиц обусловлена большим значением коэффициента конвективного теплообмена между газом и частицами. Далее из-за конвективных и радиационных теплопотерь в окружающую среду (в данном случае – на стенку реактора) происходит остывание как газовой фазы, так и частиц. При этом температура частиц оказывается несколько выше, чем газа, что связано с более высокой теплоемкостью твердых или жидких веществ по сравнению с газовой фазой. Поскольку при загрузке струи порошком на нагрев последнего расходуется значительная часть энтальпии газовой струи, снижение температуры как газа, так и порошка (из-за высокого коэффициента теплообмена) при теплопотерях в окружающую среду происходит сильнее, чем в одиночной частице. Такой тепловой профиль струи качественно согласуется с экспериментальными данными, приведенными в [172].

Таким образом, наиболее распространенные приближенные модели, используемые для расчетов процессов плазменного напыления защитных покрытий [172, 173], дают существенно завышенные значения температуры и скорости частиц по сравнению с более сложной моделью [177], учитывающей больше физических факторов. Кроме того, из результатов расчетов [177, 178] следует, что, поскольку при плазменном напылении покрытий имеет место остывание как газовой фазы, так и частиц по мере удаления от среза сопла, в ряде случаев целесообразно создать дополнительный источник тепловыделения внутри порошковых частиц путем введения в них веществ, способных к экзотермическому реагированию при нагреве.

Исходя из анализа вышеприведенных моделей, можно сделать вывод, что результаты теоретических исследований не являются надежной основой для установления оптимальных условий реализации технологического процесса нанесения плазменных покрытий. В связи с этим в работе задача решалась экспериментальным методом.

4.2.3 Оптимизация процесса плазменного напыления.

Композиционные порошки для покрытий получали обработкой в механореакторе по оптимальному режиму [3] шихты, составы которой приведены в таблице 4.1. Результаты исследования механически активируемых структурных и фазовых превращений, имеющих место в порошковых композициях, приведены в [3, 144, 145, 179–182]. Продуктом обработки в механореакторе порошковых смесей на основе железа и никеля является гранулированная композиция, средний размер частиц которой зависит от состава исходной шихты и находится в пределах 30–50 мкм. Средний размер композиционных частиц на основе оксида алюминия не превышает 5 мкм. Все механически легированные порошки независимо от состава имеют однородное распределение элементов, нанокристаллический тип структуры с размером зерен основы менее 100 нм, состоящих из субзерен величиной менее 50 нм, стабилизированных дисперсными включениями упрочняющих фаз. Порошки являются неравновесными системами, в которых, наряду с равновесными фазами, существуют промежуточные соединения и исходные легирующие компоненты.

В отличие от композиционных порошков на основе металлов, механически легированные порошки на основе оксида алюминия перед напылением дополнительно подвергались газотермической конгломерации с последующим спеканием, цель которых – увеличение среднего размера частиц до 25 мкм, обеспечивающее их высокую текучесть.

Нанесения покрытий на образцы из стали 40Х, подвергнутой улучшению, осуществлялось на плазматроне оригинальной конструкции (аналог ПУН-1), работающем на воздушно-пропановой плазмообразующей смеси. Основные параметры процесса изменялись в следующих пределах: сила тока – 220–260 А, напряжение – 170–220 В, соотношение воздух/пропан – стехиометрическое, дистанция напыления – 250–300 мм, диаметр трубки – 2,2–3,3 мм, расстояние от среза сопла до выходного отверстия – 3–7 мм. Параметрами оптимизации являлись износостойкость и плотность покрытий. Испытания покрытий на износ проводились на модернизированной машине СМТ-1, оснащенной SCKD-системой для компьютерной обработки данных в условиях трения скольжения в минеральном масле с добавкой абразива Al_2O_3 (корунд) фракции 10 мкм в количестве 10 % об. Контртелом служил диск диаметром 45 мм и толщиной 10 мм из стали ШХ15, подвергнутый закалке и низкому отпуску (62 HRC). К образцу площадью 2 см² прикладывалась нагрузка, равная 120 Н. Скорость вращения контртела равнялась 500 об/мин. Путь испытания составлял 5000 м.

Согласно результатам проведенного исследования, значения факторов реализации процесса плазменного напыления механически легированных композиционных терморреагирующих порошков на основе железа и никеля, обеспечивающих максимальную износостойкость покрытий, составляют: сила тока – 240–250 А, напряжение – 190–200 В, мощность – 45–49 кВт, дистанция напыления – 250–300 мм, диаметр трубки – 3,1–3,3 мм, расстояние от среза сопла до выходного отверстия – 4–5 мм. При получении покрытий из механически легированных композиционных порошков на основе оксида алюминия, в отличие от вышеприведенных значений, оптимальная дистанция напыления составляет 100–150 мм, диаметр трубки – 2,2–2,3 мм, расстояние от среза сопла до выходного отверстия – 6–7 мм.

Дальнейшие исследования проведены на покрытиях, полученных плазменным напылением по вышеуказанным режимам, которые приняты в качестве оптимальных.

Таким образом, анализ результатов проведенного исследования, направленного на установление оптимальных условий и покрытий из них, позволяет сделать научно обоснованные выводы.

1 Оптимальные значения технологических факторов механического легирования в механореакторе – энергонапряженной вибромельнице, обеспечивающие максимальную твердость композиционных порошков на основе железа, никеля и оксида алюминия для газотермических покрытий

независимо от их состава, находятся в пределах: ускорение рабочих тел – 135–145 м·с⁻², отношение объемов рабочих тел и шихты – 10–12, степень заполнения помольной камеры рабочими телами – 75–80 %, время обработки в механореакторе – 8–10.

2 С учетом снижения величины теплового эффекта термически активируемых экзотермических превращений в механически легированных композициях, содержащих алюминий и легко восстанавливаемые оксиды, на 50–60 % от расчетного, обусловленного протеканием на стадии их обработки в механореакторе механически активируемых превращений, температура подогрева в плазме T_0 композиционных порошков на основе железа и никеля может изменяться в пределах 900–1600 К. Отсутствие существенных экзотермических превращений в системе на основе оксида алюминия (78 % Al_2O_3 + 12 % TiO_2 + 10 % Ni) обуславливает близость значений T_{ad} и T_0 , и их величина достигает 2200 К.

3 Математические модели, используемые для расчетов процессов плазменного напыления защитных покрытий, существенно завышают значения температуры и скорости частиц, и их результаты не являются надежной основой для установления оптимальных условий реализации технологического процесса нанесения плазменных покрытий.

4 Согласно результатам экспериментальных исследований, значения факторов плазменного напыления механически легированных композиционных терморезирующих порошков на основе железа и никеля, обеспечивающих максимальную износостойкость покрытий, составляют: сила тока – 240–250 А, напряжение – 190–200 В, мощность – 45–49 кВт, дистанция напыления – 250–300 мм, диаметр трубки – 3,1–3,3 мм, расстояние от среза сопла до выходного отверстия – 4–5 мм. Оптимальные условия получения покрытий композиционных порошков на основе оксида алюминия находятся в пределах: дистанция напыления – 100–150 мм, диаметр трубки – 2,2–2,3 мм, расстояние от среза сопла до выходного отверстия – 6–7 мм.

5 Оптимизация состава шихты для механически легированных порошков; фазовый состав, структура и свойства газопламенных износостойких покрытий

Работа по оптимизации состава шихты выполнена на перспективных композициях (см. таблицы 3.1 и 3.2), обеспечивающих получение порошков на основе железа, никеля и оксида алюминия для газотермических износостойких, жаропрочных покрытий различного функционального назначения. Исходными данными при их выборе служили результаты исследования, приведенные в разделах 2 и 3, основной вывод из анализа которых заключается в следующем. Разрабатываемые механически легированные порошки независимо от их состава являются композиционными материалами, имеют однородное распределение элементов, нанокристаллический тип структуры с размером зерен основы менее 100 нм, состоящих из субзерен величиной менее 50 нм, стабилизированных дисперсными включениями упрочняющих фаз, обладают комплексным упрочнением, сочетающим твердорастворное, дисперсионное, зернограничное и дисперсное (при решающей роли двух последних), и представляют собой неравновесные системы, в которых, наряду с равновесными фазами, существуют промежуточные соединения и исходные легирующие компоненты. Фазовый состав порошков достигает равновесного состояния после термического воздействия при температурах выше $0,5 T_{пл. основы}$. При этом порошки сохраняют наноразмерный тип структуры, являются жаропрочными, по твердости в интервале температур 20–1000 °С существенно превосходят аналоги и перспективны в качестве материалов для газотермических износостойких покрытий различного функционального назначения.

На этапе оптимизации состава шихты получение механически легированных порошков и нанесение покрытий из них осуществлялось по оптимальным режимам, условия реализации которых представлены в четвертом разделе. В качестве параметров, определяющих оптимальный состав шихты для механически легированных порошков, выбраны твердость HV и относительная износостойкость $I_{отн}$ покрытий, полученных из этих порошков. Оптимизация производилась в два этапа. На первом этапе методом однофакторного эксперимента определялось оптимальное содержание легирующих компонентов в исходной шихте, на втором – с применением центрального композиционного ортогонального планирования второго порядка проводилось математическое описание области оптимума. При этом результаты первого этапа исследования использовались для установления граничных значений факторов. Фазовый состав

и структура покрытий, полученных из порошков оптимального состава, определялись с применением стандартных методик рентгеноструктурного, металлографического и электронно-микроскопического методов.

5.1 Оптимизация состава исходной шихты для механически легированных порошков на основе железа

5.1.1 Влияние состава исходной шихты для механически легированных порошков на основе железа на твердость и износостойкость покрытий из них.

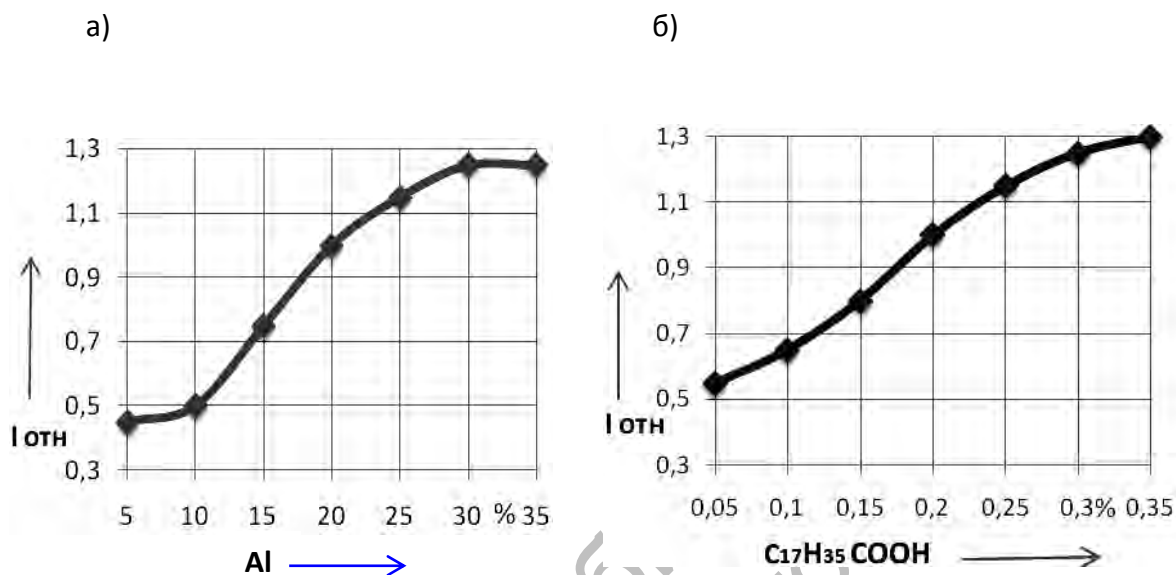
Базовые композиции на основе железа представляли собой системы порошков: Fe-Al (ЖА); Fe-Al-Fe₂O₃ (ЖА-ДУ); Fe-Cr-C (Х6); Fe-Cr-Ni-Al-MoO₃ (15X18H10Т-ДУ); Fe-Cr-Ni (15X2H4). Предполагалось, что они обеспечат получение композиционных порошков для газотермических износостойких жаропрочных покрытий следующего функционального назначения: для упрочнения инструмента и конструкционных изделий, работающих при больших нагрузках в условиях интенсивного износа (Х6, ЖА, ЖА-ДУ); для изготовления изделий, работающих в агрессивных средах (15X18H10Т-ДУ, ЖА, ЖА-ДУ); для восстановления конструкционных изделий общего назначения (15X2H4). Состав базовых композиций и их обозначение (марка) соответствуют приведенным в таблице 3.1.

Следует отметить, что законченные и систематизированные результаты исследований, направленные на создание технологии производства, установление закономерностей формирования фазового состава, структуры и свойств механически легированных композиционных порошков на основе нижеприведенных систем и получение газотермических покрытий из них, кроме сведений, представленных в [3, 144, 179, 181, 183], отсутствуют.

При определении влияния на параметры оптимизации содержания в исходной шихте легирующих компонентов независимыми переменными являлись: Fe-Al (алюминий и стеариновая кислота); Fe-Al-Fe₂O₃ (алюминий и оксид железа (Fe₂O₃)); Fe-Cr-C (ПХ30 и белый чугун); Fe-Cr-Ni-Al-MoO₃ (алюминий и оксид молибдена (MoO₃)); Fe-Cr-Ni-C ((15X2H4) – хром и углерод). Результаты исследования представлены на рисунках 5.1–5.5.

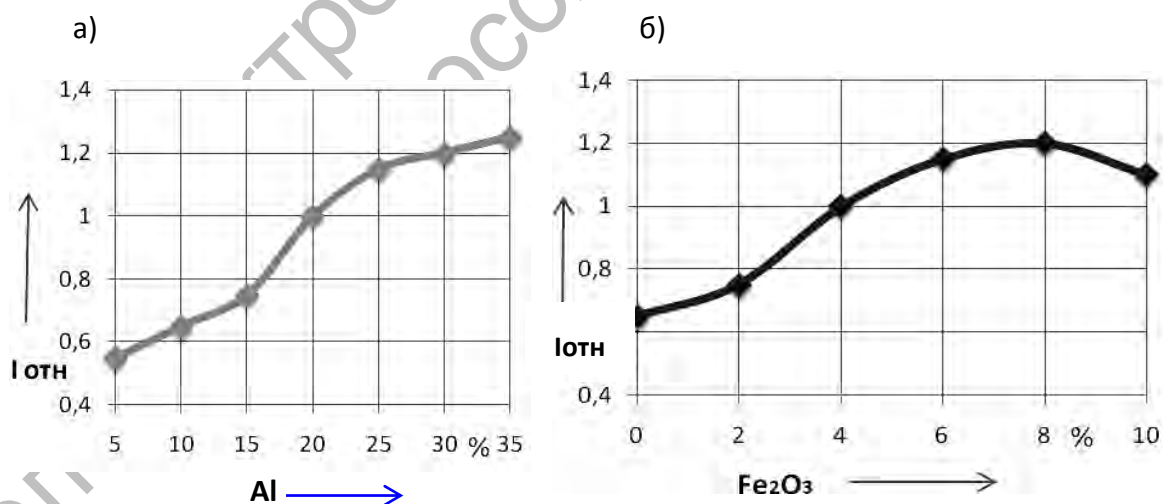
В системах **Fe-Al** и **Fe-Al-Fe₂O₃** (см. рисунки 5.1 и 5.2) возрастание износостойкости покрытий с повышением содержания в исходной шихте алюминия и стеариновой кислоты обусловлено увеличением в структуре количества интерметаллидов Fe₃Al, FeAl, а также мартенсита и степени его пересыщения. В композиции Fe-Al-Fe₂O₃ имеет место дополнительное упрочнение наноразмерными включениями оксида алюминия Al₂O₃,

образующимися в результате механически и термически активируемых окислительно-восстановительных реакций между алюминием и оксидом железа, протекающих при получении композиционных порошков и нанесении покрытий из них.



а – 0,20 % $C_{17}H_{35}COOH$; б – 20 % Al

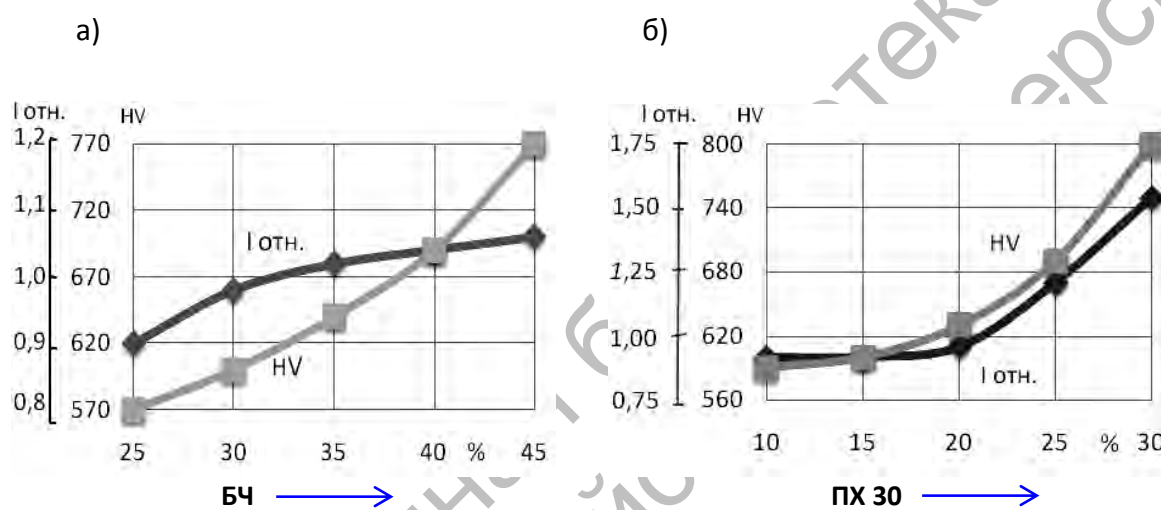
Рисунок 5.1 – Влияние содержания в шихте алюминия (а) и стеариновой кислоты (б) на относительную износостойкость покрытий из механически легированных порошков системы Fe-Al



а – 4 % Fe_2O_3 ; б – 20 % Al

Рисунок 5.2 – Влияние содержания в шихте алюминия (а) и оксида железа (б) на относительную износостойкость покрытий из механически легированных порошков системы Fe-Al- Fe_2O_3

В системе **Fe-Cr-C** увеличение в исходной шихте количества белого чугуна (БЧ) и железохромового сплава ПХ30, являющихся поставщиками углерода и хрома соответственно, приводит к росту твердости и износостойкости покрытий, получаемых из механически легированных композиционных порошков (см. рисунок 5.3). Это обусловлено повышением концентрации углерода и хрома в мартенсите – основе структуры покрытия – и увеличением содержания в ней наноразмерных включений синтезированных в процессе реализации технологии карбидов хрома, вызывающих дисперсное упрочнение.

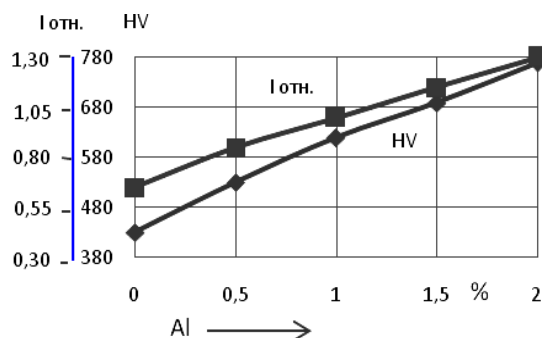


а – 20 % ПХ30; б – 35 % БЧ

Рисунок 5.3 – Влияние содержания в шихте порошков белого чугуна (а) и железохромового сплава ПХ30 (б) на твердость и относительную износостойкость покрытий из механически легированных порошков системы Fe-Cr-C

Увеличение содержания алюминия и оксида молибдена в исходной шихте при производстве порошков системы **Fe-Cr-Ni-Al-MoO₃** для напыления коррозионно-стойкого жаропрочного покрытия типа 15X18H10-ДУ приводит к росту его твердости и относительной износостойкости (см. рисунок 5.4). Это объясняется тем, что в процессе реакционного механического легирования и последующего газоплазменного напыления покрытия происходит механически и термически активируемое взаимодействие между компонентами шихты, приводящее к образованию наноразмерных фаз, например оксида алюминия, способных эффективно упрочнять и стабилизировать структуру материала, препятствуя протеканию рекристаллизационных процессов.

а)



б)

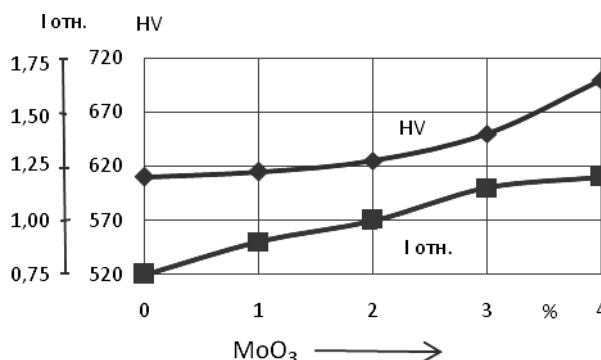
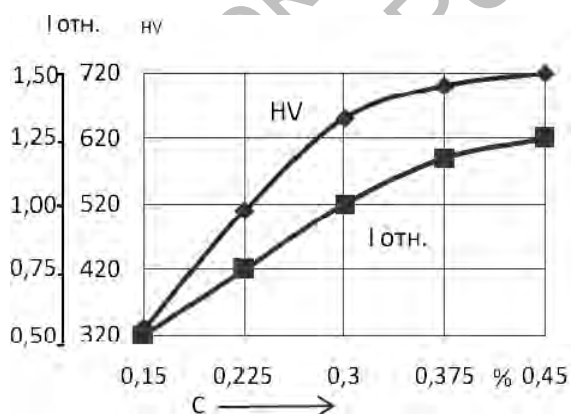
а – 2 % MoO₃; б – 1 % Al

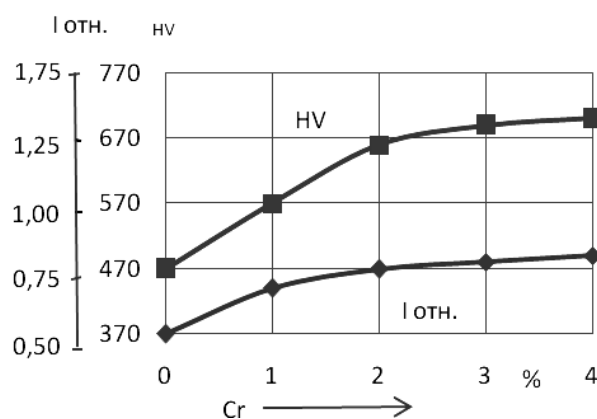
Рисунок 5.4 – Влияние содержания в шихте алюминия (а) и MoO₃ (б) на твердость и относительную износостойкость покрытий из механически легированных порошков системы Fe-Cr-Ni-Al-MoO₃

Повышение содержания углерода и хрома в исходной шихте при изготовлении механически легированных порошков для напыления конструкционных покрытий системы Fe-Cr-Ni-C (15X2H4) приводит к увеличению их твердости и относительной износостойкости (см. рисунок 5.5), обусловленному ростом количества карбидов и мартенсита и степени легированности последнего.

а)



б)



а – 2 % Cr; б – 0,3 % C

Рисунок 5.5 – Влияние содержания в шихте углерода (а) и хрома (б) на твердость и относительную износостойкость покрытий из механически легированных порошков системы Fe-Cr-Ni-C

5.1.2 Описание области оптимума состава шихты для механически легированных порошков на основе железа.

Описание области оптимума направлено на установление совместного влияния компонентов шихты на свойства покрытий. Для решения этой задачи реализован центральный композиционный ортогональный план второго порядка.

Композиции Fe-Al, Fe-Al-Fe₂O₃. В системе **Fe-Al** независимыми факторами являлись содержание в исходной шихте алюминия (x_1) и стеариновой кислоты (x_2); в системе **Fe-Al-Fe₂O₃** – алюминия (x_1) и оксида железа Fe₂O₃ (x_2). Матрицы планирования, результаты экспериментов и статистической обработки экспериментальных данных при описании области оптимума для системы приведены в таблицах 5.1–5.4.

Таблица 5.1 – Матрица планирования и результаты эксперимента при оптимизации состава механически легированных порошков системы Fe-Al из шихты ПЖ2М2-ПА4-ПАВ

Характеристика	Фик- тив- ная	Фактор					Параметры оптимизации	
		основной		производный			Относительная износостойкость	
		Al, %	ПАВ, %					
Основной уровень	пере- мен- ная	20	0,20					
Интервал		10	0,10					
Верхний уровень		30	0,30					
Нижний уровень		10	0,10					
Код	x_0	x_1	x_2	x_1x_2	$x_1^1 = x_1^2 - 2/3$	$x_2^1 = x_2^2 - 2/3$	Экспе- римент	Расчет
Опыты								
1 (10)	+1	-1	1	+1	+1/3	+1/3	0,35	0,32
2 (11)	+1	-1	+1	-1	+1/3	+1/3	0,65	0,66
3 (12)	+1	+1	+1	+1	+1/3	+1/3	1,45	1,50
4 (13)	+1	+1	-1	-1	+1/3	+1/3	0,80	0,80
5 (14)	+1	+1	0	0	+1/3	-2/3	1,25	1,21
6 (15)	+1	-1	0	0	+1/3	-2/3	0,50	0,55
7 (16)	+1	0	+1	0	-2/3	+1/3	1,25	1,21
8 (17)	+1	0	-1	0	-2/3	+1/3	0,65	0,69
9 (18)	+1	0	0	0	-2/3	-2/3	1,00	1,01

Таблица 5.2 – Результаты статистической обработки экспериментальных данных при описании области оптимума

Параметры	Результат статистической обработки								
	b_0'	b_0	b_1	b_2	b_{12}	b_{11}	b_{22}	$\Delta b_0'$	Δb_0
$I_{\text{отн}}$	0,88	1,01	0,33	0,26	0,09	-0,13	-0,06	$\pm 0,023$	$\pm 0,1$

Продолжение таблицы 5.2

Параметры	Результат статистической обработки								
	Δb_i	Δb_{ij}	Δb_{ii}	S_y^2	$S_{ад}^2$	f_1	f_2	$F_{0,05}^{\text{расч}}$	$F_{0,05}^{\text{табл}}$
$I_{\text{отн}}$	$\pm 0,03$	$\pm 0,04$	$\pm 0,06$	0,0026	0,0024	9	3	1,0	3,9

Таблица 5.3 – Матрица планирования и результаты эксперимента при оптимизации состава механически легированных порошков системы Fe-Al-Fe₂O₃ из шихты ПЖ2М2-ПА4-Fe₂O₃-0,30 % ПАВ

Характеристика	Фик- тив- ная пере- мен- ная	Фактор					Параметры оптимизации	
		основной		производный			Относительная износостойкость	
		Al, %	Fe ₂ O ₃ , %	$x_1 x_2$	$x_1^1 = x_1^2 - 2/3$	$x_2^1 = x_2^2 - 2/3$		
Основной уровень Интервал варьирования (I) Верхний уровень Нижний уровень	пере- мен- ная	20 10	4 4					
		30 10	8 0					
Код	x_0	x_1	x_2	$x_1 x_2$	$x_1^1 = x_1^2 - 2/3$	$x_2^1 = x_2^2 - 2/3$	Экспе- римент	Расчет
Опыты								
1 (10)	+1	-1	-1	+1	+1/3	+1/3	0,45	0,43
2 (11)	+1	-1	+1	-1	+1/3	+1/3	0,95	0,97
3 (12)	+1	+1	+1	+1	+1/3	+1/3	1,35	1,35
4 (13)	+1	+1	-1	-1	+1/3	+1/3	0,75	0,81
5 (14)	+1	+1	0	0	+1/3	-2/3	1,20	1,18
6 (15)	+1	-1	0	0	+1/3	-2/3	0,80	0,85
7 (16)	+1	0	+1	0	-2/3	+1/3	1,20	1,19
8 (17)	+1	0	-1	0	-2/3	+1/3	0,65	0,65
9 (18)	+1	0	0	0	-2/3	-2/3	1,00	1,02

Таблица 5.4 – Результаты статистической обработки экспериментальных данных при описании области оптимума

Параметры	Результат статистической обработки								
	b_0'	b_0	b_1	b_2	b_{12}	b_{11}	b_{22}	$\Delta b_0'$	Δb_0
$I_{\text{отн}}$	0,93	1,02	0,19	0,27	0,01	-0,03	-0,10	$\pm 0,03$	$\pm 0,11$

Продолжение таблицы 5.4

Параметры	Результат статистической обработки								
	Δb_i	Δb_{ij}	Δb_{ii}	S_y^2	$S_{\text{ад}}^2$	f_1	f_2	$F_{0,05}^{\text{расч}}$	$F_{0,05}^{\text{табл}}$
$I_{\text{отн}}$	$\pm 0,03$	$\pm 0,04$	$\pm 0,06$	0,0030	0,0021	9	5	0,7	5,2

В результате статистической обработки экспериментальных данных получены математические модели, адекватно представляющие результаты экспериментов.

Установленные зависимости имеют следующий вид:

– система Fe-Al

$$I_{\text{отн}} = 1,01 + 0,33 x_1 + 0,26 x_2 + 0,09 x_1 x_2 - 0,13 x_1 - 0,06 x_2^2; \quad (5.1)$$

– система Fe-Al-Fe₂O₃

$$I_{\text{отн}} = 1,02 + 0,19 x_1 + 0,27 x_2 - 0,10 x_2^2. \quad (5.2)$$

Графическая интерпретация полученных моделей представлена на рисунке 5.6.

Согласно анализу полученных результатов, в исследованном интервале изменения факторов наибольшую износостойкость имеют покрытия из механически легированных композиций, полученных из шихты с максимальным содержанием легирующих компонентов. Дополнительно проведенные исследования показали, что дальнейшее увеличение их содержания создает технологические проблемы как на стадии получения порошка, так и при нанесении покрытия.

Композиция Fe-Cr-C. Матрица планирования и результаты эксперимента для покрытия, полученного из порошка системы «Fe – белый чугун – ПХ30», приведены в таблице 5.5. В роли факторов выступало количество белого чугуна и порошка ПХ30, вводимых в исходную шихту.

В результате статистической обработки экспериментальных данных (таблица 5.6) получены математические модели, адекватно представляющие результаты экспериментов:

– твердость покрытия

$$HV = 637 + 87x_1 + 110x_2 + 33x_1^2 + 44x_2^2; \quad (5.3)$$

– относительная износостойкость

$$I_{\text{отн}} = 1,07 + 0,09x_1 + 0,31x_2 - 0,21x_1x_2 - 0,13x_1^2 + 0,13x_2^2. \quad (5.4)$$

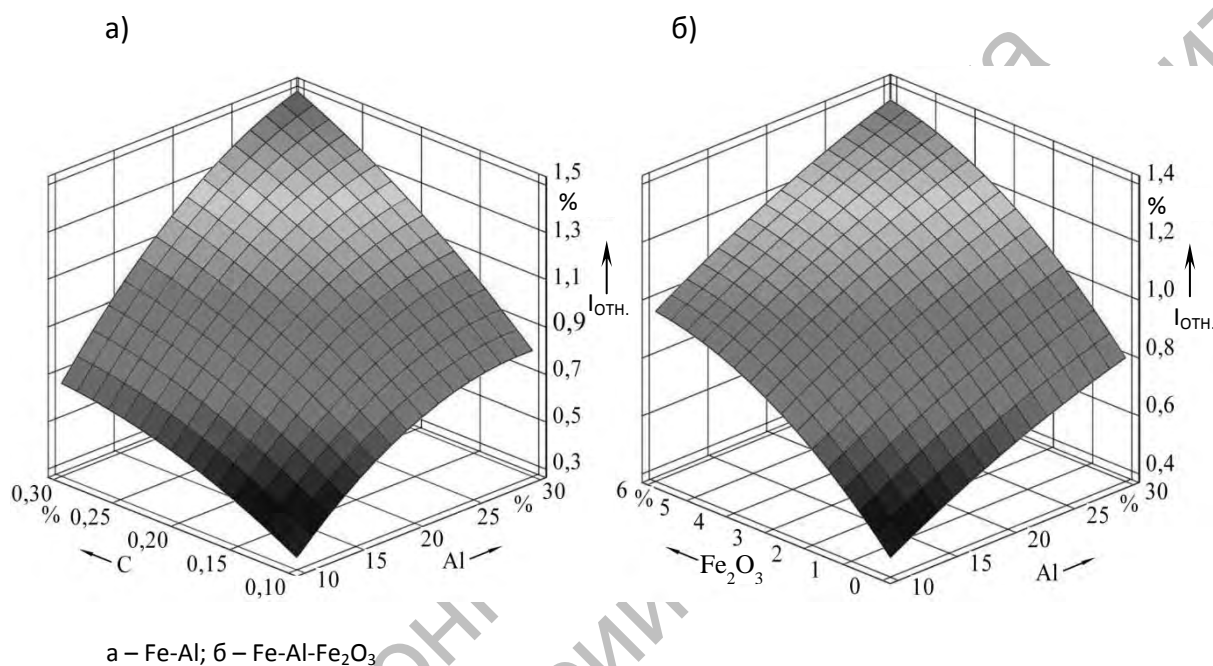


Рисунок 5.6 – Зависимость относительной износостойкости покрытий из механически легированных композиций систем от содержания легирующих компонентов в исходной шихте

Графическая интерпретация полученных моделей представлена на рисунке 5.7.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что максимальное значение твердости имеют покрытия, полученные из механически легированных порошков с содержанием в исходной шихте 30 % ПХ30 и 45 % отходов белого чугуна; износостойкости – 30 % ПХ30 и 30 % отходов белого чугуна. По химическому составу эта композиция близка к материалу марки X9 (см. таблицу 5.1).

Композиция Fe-Cr-Ni-Al-MoO₃. Матрица планирования и результаты эксперимента для покрытия типа 15X18H10 приведены в таблице 5.7. Факторами являлось количество алюминия и оксида молибдена (VI), вводимых в исходную шихту.

Таблица 5.5 – Матрица планирования и результаты эксперимента при оптимизации состава покрытий из механически легированных композиций системы «Fe – белый чугун – ПХЗ0»

Характеристика	Фик- тив- ная пере- мен- ная	Фактор					Параметры оптимизации			
		основной		производный	Твердость	Относи- тельная износо- стойкость	HV _{эксп.}	HV _{расч.}	Экспе- римент	Рас- чет
		БЧ, %	ПХЗ0, %							
Основной уровень Интервал варьирования (I) Верхний уровень Нижний уровень	35 10 45 25	20 10 30 10								
Код	x ₀	x ₁	x ₂	x ₁ x ₂	x ₁ ¹ = x ₁ ² - 2/3	x ₂ ¹ = x ₂ ² - 2/3				
Опыты										
1 (10)	+1	-1	-1	+1	+1/3	+1/3	520	517	0,46	0,46
2 (11)	+1	-1	+1	-1	+1/3	+1/3	740	737	1,45	1,50
3 (12)	+1	+1	+1	+1	+1/3	+1/3	910	911	1,25	1,24
4 (13)	+1	+1	-1	-1	+1/3	+1/3	690	691	1,10	1,08
5 (14)	+1	+1	0	0	+1/3	-2/3	760	757	1,05	1,03
6 (15)	+1	-1	0	0	+1/3	-2/3	580	583	0,95	0,85
7 (16)	+1	0	+1	0	-2/3	+1/3	790	791	1,60	1,50
8 (17)	+1	0	-1	0	-2/3	+1/3	570	571	0,90	0,90
9 (18)	+1	0	0	0	-2/3	-2/3	640	637	1,00	1,07

Таблица 5.6 – Результаты статистической обработки экспериментальных данных при описании области оптимума

Параметры	Результат статистической обработки								
	b ₀ '	b ₀	b ₁	b ₂	b ₁₂	b ₁₁	b ₂₂	Δb ₀ '	Δb ₀
HV	688	637	87	110	0	33	44	±5	±19
I _{отн}	1,07	1,07	0,09	0,31	-0,21	-0,13	0,13	-	±0,05

Продолжение таблицы 5.6

Параметры	Результат статистической обработки								
	Δb _i	Δb _{ij}	Δb _{ii}	S _y ²	S _{ад} ²	f ₁	f ₂	F _{0,05} ^{расч}	F _{0,05} ^{табл}
HV	±6	±8	±11	91	25	9	4	0,27	-
I _{отн}	±0,06	±0,07	±0,10	0,0089	0,0190	9	3	2,1	3,9

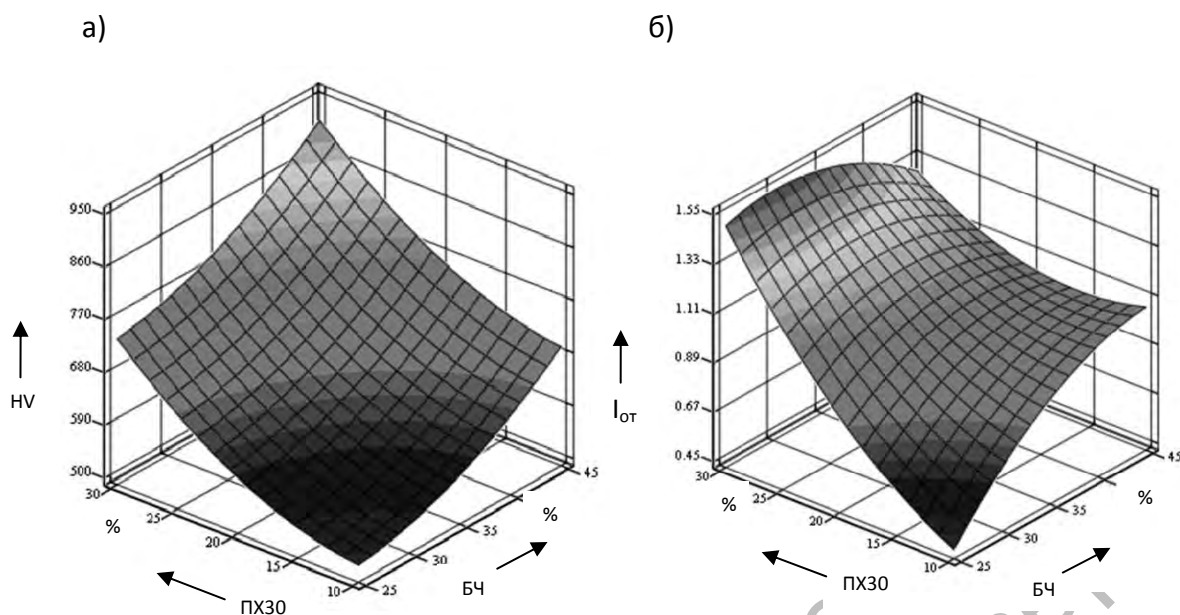


Рисунок 5.7 – Зависимость твердости (а) и относительной износостойкости (б) покрытий из порошка типа Х6 от количества белого чугуна и порошка ПХ30 в исходной шихте

В результате статистической обработки экспериментальных данных (таблица 5.8) получены математические модели, адекватно представляющие результаты экспериментов:

– твердость покрытия

$$HV = 620 + 161x_1 + 43x_2 - 23x_1x_2 - 35x_1^2 + 20x_2^2; \quad (5.5)$$

– относительная износостойкость

$$I_{отн} = 1,09 + 0,28x_1 + 0,17x_2 + 0,11x_1x_2 - 0,12x_1^2 - 0,15x_2^2. \quad (5.6)$$

Графическая интерпретация полученных моделей представлена на рисунке 5.8.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что максимальное значение твердости и износостойкости имеют покрытия типа 15Х18Н10-ДУ, полученные из механически легированных порошков с содержанием в исходной шихте 1,2 % алюминия и 3,25 % оксида молибдена (VI).

Композиция Fe-Cr-Ni-C. Матрица планирования и результаты эксперимента для покрытия типа 15Х2Н4 приведены в таблице 5.9. Факторами являлось количество углерода и хрома, вводимых в исходную шихту.

Таблица 5.7 – Матрица планирования и результаты эксперимента при оптимизации состава покрытий типа 15X18H10-ДУ

Характеристика	Фик- тив- ная пере- мен- ная	Фактор					Параметры оптимизации			
		основной		производный			Твердость		Относи- тельная износо- стойкость	
		Al, %	MoO ₃ , %							
Основной уровень		0,60	1,62							
Интервал варьирования (I)		0,60	1,62							
Верхний уровень		1,2	3,24							
Нижний уровень		0	0							
Код	x ₀	x ₁	x ₂	x ₁ x ₂	$x_1^1 = x_1^2 - 2/3$	$x_2^1 = x_2^2 - 2/3$	HV _{эксп.}	HV _{расч.}	Экспе- римент	Рас- чет
Опыты										
1 (10)	+1	-1	-1	+1	+1/3	+1/3	390	373	0,50	0,47
2 (11)	+1	-1	+1	-1	+1/3	+1/3	520	518	0,60	0,59
3 (12)	+1	+1	+1	+1	+1/3	+1/3	790	795	1,3	1,37
4 (13)	+1	+1	-1	-1	+1/3	+1/3	750	756	0,75	0,81
5 (14)	+1	+1	0	0	+1/3	-2/3	770	756	1,35	1,24
6 (15)	+1	-1	0	0	+1/3	-2/3	430	434	0,65	0,68
7 (16)	+1	0	+1	0	-2/3	+1/3	700	693	1,15	1,11
8 (17)	+1	0	-1	0	-2/3	+1/3	610	607	0,80	0,77
9 (18)	+1	0	0	0	-2/3	-2/3	620	620	1,00	1,09

Таблица 5.8 – Результаты статистической обработки экспериментальных данных при описании области оптимума

Параметры	Результат статистической обработки								
	b ₀ '	b ₀	b ₁	b ₂	b ₁₂	b ₁₁	b ₂₂	Δb ₀ '	Δb ₀
HV	618	620	161	43	-23	-35	20	±8	±31
I _{отн}	0,9	1,09	0,28	0,17	0,11	-0,12	-0,15	±0,05	±0,022

Продолжение таблицы 5.8

Параметры	Результат статистической обработки								
	Δb _i	Δb _{ij}	Δb _{ii}	S _y ²	S _{ад} ²	f ₁	f ₂	F _{0,05} ^{расч}	F _{0,05} ^{табл}
HV	±10	±12	±17	240	288	9	3	1,2	3,9
I _{отн}	±0,07	±0,08	±0,12	0,0105	0,022	9	3	2,1	3,9

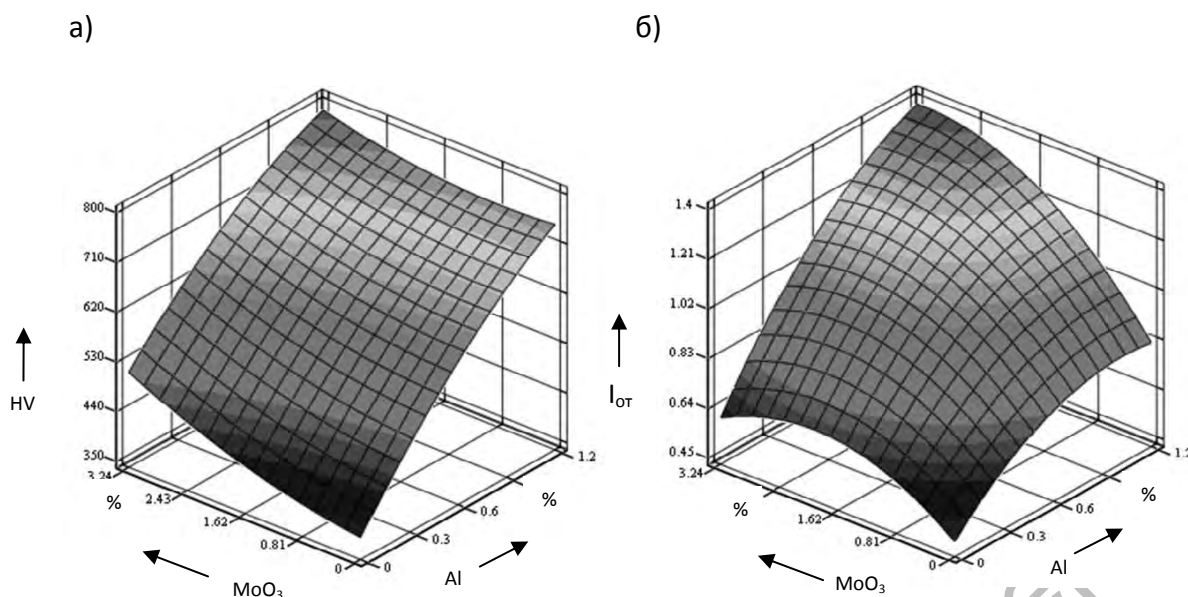


Рисунок 5.8 – Зависимость твердости (а) и относительной износостойкости (б) покрытий типа 15X18H10-ДУ от количества алюминия и оксида молибдена (VI) в исходной шихте

В результате статистической обработки экспериментальных данных (таблица 5.10) получены математические модели, адекватно представляющие результаты экспериментов:

– твердость покрытия

$$HV = 656 + 188x_1 + 110x_2 + 48x_1x_2 - 125x_1^2 - 60x_2^2; \quad (5.7)$$

– относительная износостойкость

$$I_{отн} = 1,02 + 0,38x_1 + 0,18x_2 + 0,06x_1x_2 - 0,13x_1^2 - 0,10x_2^2. \quad (5.8)$$

Графическая интерпретация полученных моделей представлена на рисунке 5.9.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что максимальное значение твердости и износостойкости имеют покрытия типа 15X2H4, полученные из механически легированных порошков с содержанием в исходной шихте 4 % хрома и 0,45 % углерода.

Таблица 5.9 – Матрица планирования и результаты эксперимента при оптимизации состава покрытий типа 15X2H4

Характеристика	Фик- тив- ная пере- мен- ная	Фактор					Параметры оптимизации			
		основной		производный			Твердость		Относи- тельная изно- стойкость	
		C, %	Cr, %							
Основной уровень		0,30	2							
Интервал варьирования (I)		0,15	2							
Верхний уровень		0,45	4							
Нижний уровень		0,15	0							
Код	x_0	x_1	x_2	x_1x_2	$x_1^1 = x_1^2 - 2/3$	$x_2^1 = x_2^2 - 2/3$	HV _{эксп.}	HV _{расч.}	Экспе- римент	Рас- чет
Опыты										
1 (10)	+1	-1	1	+1	+1/3	+1/3	240	221	0,30	0,29
2 (11)	+1	-1	+1	-1	+1/3	+1/3	340	345	0,55	0,53
3 (12)	+1	+1	+1	+1	+1/3	+1/3	810	817	1,40	1,41
4 (13)	+1	+1	-1	-1	+1/3	+1/3	510	501	0,90	0,93
5 (14)	+1	+1	0	0	+1/3	-2/3	720	719	1,30	1,27
6 (15)	+1	-1	0	0	+1/3	-2/3	330	343	0,50	0,51
7 (16)	+1	0	+1	0	-2/3	+1/3	720	706	1,10	1,10
8 (17)	+1	0	-1	0	-2/3	+1/3	460	486	0,75	0,74
9 (18)	+1	0	0	0	-2/3	-2/3	670	656	1,00	1,02

Таблица 5.10 – Результаты статистической обработки экспериментальных данных при описании области оптимума

Параметры	Результат статистической обработки								
	b_0'	b_0	b_1	b_2	b_{12}	b_{11}	b_{22}	$\Delta b_0'$	Δb_0
HV	533	656	188	110	48	-125	-60	± 11	± 41
$I_{отн}$	0,87	1,02	0,38	0,18	0,06	-0,13	-0,10	$\pm 0,027$	$\pm 0,101$

Продолжение таблицы 5.10

Параметры	Результат статистической обработки								
	Δb_i	Δb_{ij}	Δb_{ii}	S_y^2	$S_{ад}^2$	f_1	f_2	$F_{0,05}^{расч}$	$F_{0,05}^{табл}$
HV	$\pm 13,5$	$\pm 16,5$	± 23	432	1169	9	3	2,7	3,9
$I_{отн}$	$\pm 0,032$	$\pm 0,040$	$\pm 0,063$	0,0025	0,0020	9	3	0,8	8,9

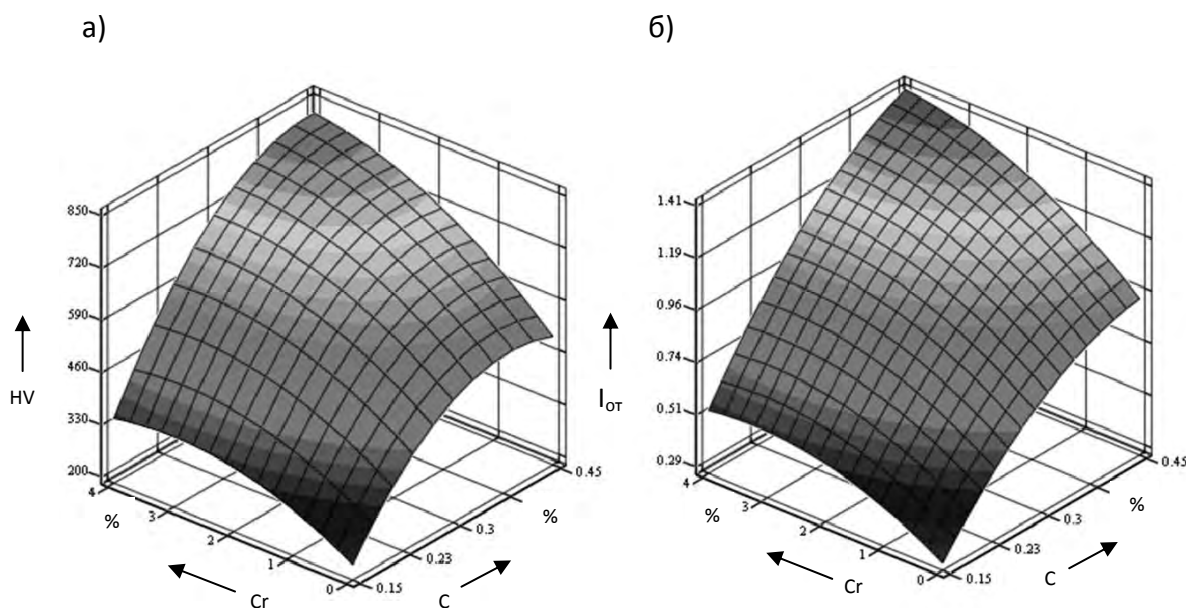


Рисунок 5.9 – Зависимость твердости (а) и относительной износостойкости (б) покрытий типа 15X2Н4 от количества хрома и углерода в исходной шихте

5.2 Оптимизация состава шихты для механически легированных порошков на основе никеля

5.2.1 Влияние состава исходной шихты механически легированных порошков на основе никеля на твердость и износостойкость покрытий.

Работа выполнена на композициях, состоящих из порошков Ni-Al, Ni-Al-MoO₃, Ni-Cr-Al-MoO₃. Исследованные системы и марки применявшихся порошков соответствуют приведенным в таблице 3.2. Как и в композициях на основе железа, в качестве параметров, определяющих оптимальный состав шихты для механически легированных порошков, выбраны твердость HV и относительная износостойкость I_{OT} покрытий, полученных из них. При оптимизации содержания компонентов, входящих в исходную шихту, состоящую из порошков Ni-Al, изучено влияние на эти параметры количества порошка алюминия; в системах Ni-Al-MoO₃ и Ni-Cr-Al-MoO₃ – количества алюминия и оксида молибдена (MoO₃).

Результаты оптимизации приведены на рисунках 5.10–5.12.

Анализ полученных результатов показывает, что повышение содержания алюминия в никелевых покрытиях приводит к росту их твердости и относительной износостойкости (см. рисунки 5.10, 5.11, а и 5.12, а). Однако при концентрации алюминия более 15 % твердость покрытий либо возрастает незначительно (см. рисунки 5.10 и 5.11, а), либо начинает снижаться (см. рисунок 5.12, а). Оптимальным с точки зрения

твердости покрытий является 2-процентное содержание оксида молибдена (см. рисунки 5.11, б и 5.12, б). Увеличение концентрации этого компонента в шихте для механически легированных порошков до 4 % оказывает положительное влияние на износостойкость.

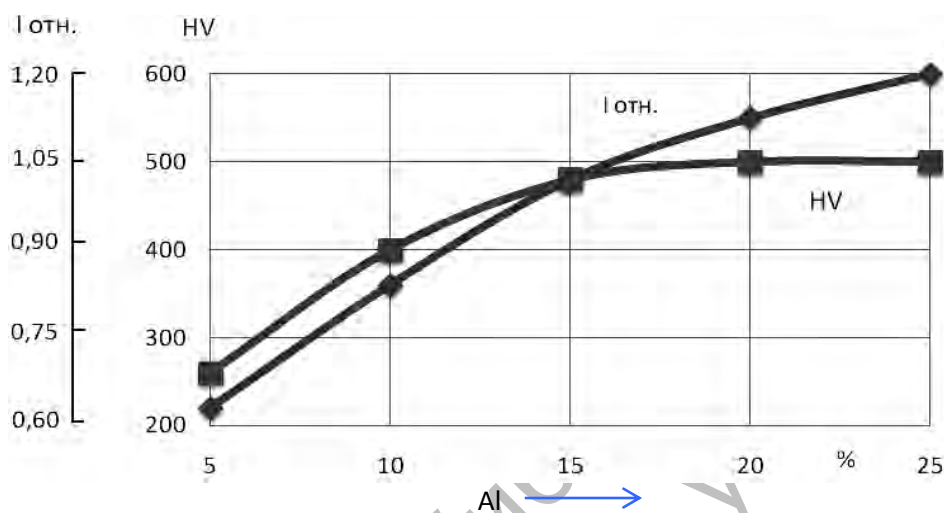
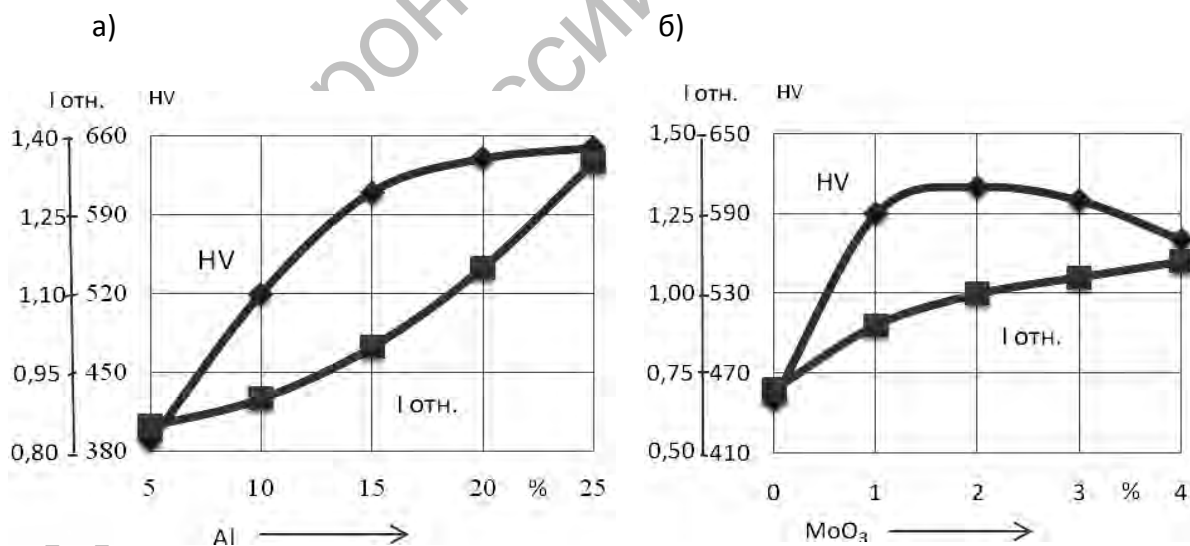
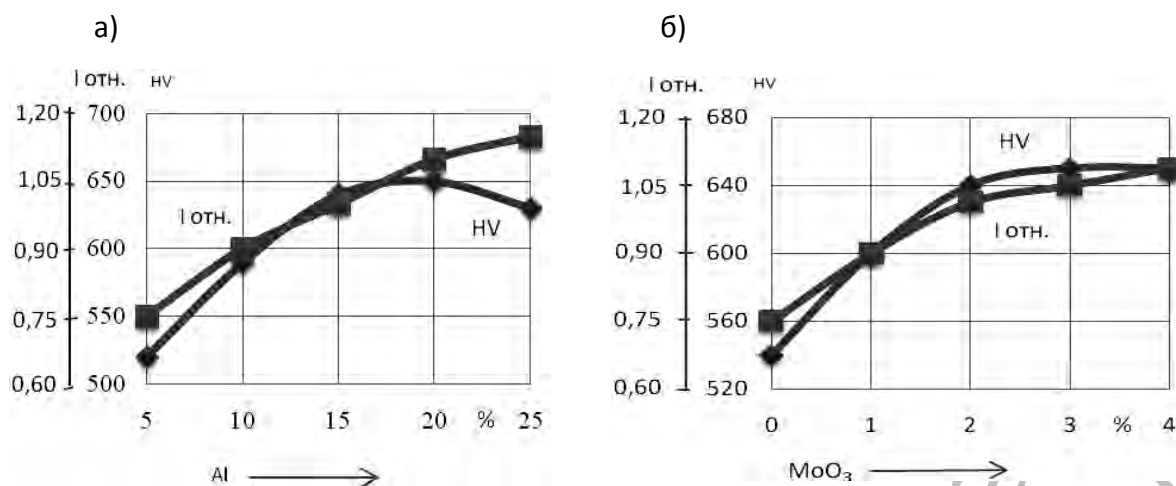


Рисунок 5.10 – Влияние количества Al, вводимого в исходную шихту при получении порошков, на твердость и относительную износостойкость покрытий системы Ni-Al



а – 2 % MoO₃; б – 15 % Al

Рисунок 5.11 – Влияние количества Al (а) и MoO₃ (б), вводимых в исходную шихту при получении порошков, на твердость и относительную износостойкость покрытий системы Ni-Al-MoO₃



а – 2 % MoO₃; б – 15 % Al

Рисунок 5.12 – Влияние количества Al (а) и MoO₃, вводимых в исходную шихту при получении порошков, на твердость и относительную износостойкость покрытий системы Ni – 30 % Cr – Al – MoO₃

5.2.2 Описание области оптимума составов шихты для механически легированных порошков на основе никеля.

Композиция Ni-Al. Матрица планирования и результаты эксперимента для покрытия, полученного из порошка системы Ni-Al, приведены в таблице 5.11. В роли факторов выступали количество алюминия и продолжительность процесса механического легирования. Это обусловлено тем, что последний фактор в значительной мере определяет степень завершенности механически активируемых превращений.

В результате статистической обработки экспериментальных данных (таблица 5.12) получены математические модели, адекватно представляющие результаты экспериментов:

– твердость покрытия

$$HV = 480 + 102x_1 + 60x_2 + 5x_1x_2 - 72x_1^2 - 60x_2^2; \quad (5.9)$$

– относительная износостойкость

$$I_{отн.} = 1,00 + 0,27x_1 + 0,11x_2 - 0,06x_1x_2 - 0,07x_1^2 - 0,05x_2^2. \quad (5.10)$$

Графическая интерпретация полученных моделей представлена на рисунке 5.13.

Покрытия, полученные из композиции порошков Ni-Al, имеют наибольшую твердость при содержании 15 % алюминия и времени

обработки 10 ч (см. рисунок 5.13, а) и относительную износостойкость при максимальном содержании алюминия (см. рисунок 5.13, б).

Таблица 5.11 – Матрица планирования и результаты эксперимента при оптимизации состава покрытий системы Ni-Al

Характеристика	Фик- тив- ная пере- мен- ная	Фактор					Параметры оптимизации			
		основной		производный			Твердость	Относи- тельная износо- стойкость		
		Al, %	τ , ч							
Основной уровень	пере- мен- ная	15	8							
Интервал		10	4							
Варьируемая (I)		25	12							
Верхний уровень		5	4							
Нижний уровень										
Код	x_0	x_1	x_2	$x_1 x_2$	$x_1^1 = x_1^2 - 2/3$	$x_2^1 = x_2^2 - 2/3$	HV _{эксп.}	HV _{расч.}	Экспе- римент	Рас- чет
Опыты										
1 (10)	+1	-1	-1	+1	+1/3	+1/3	210	186	0,45	0,44
2 (11)	+1	-1	+1	-1	+1/3	+1/3	320	306	0,80	0,78
3 (12)	+1	+1	+1	+1	+1/3	+1/3	520	510	1,20	1,20
4 (13)	+1	+1	-1	-1	+1/3	+1/3	390	390	1,10	1,10
5 (14)	+1	+1	0	0	+1/3	-2/3	500	510	1,20	1,20
6 (15)	+1	-1	0	0	+1/3	-2/3	280	306	0,65	0,66
7 (16)	+1	0	+1	0	-2/3	+1/3	490	480	1,05	1,06
8 (17)	+1	0	-1	0	-2/3	+1/3	370	360	0,85	0,84
9 (18)	+1	0	0	0	-2/3	-2/3	460	480	1,00	1,00

Таблица 5.12 – Результаты статистической обработки экспериментальных данных при описании области оптимума

Параметры	Результат статистической обработки								
	b_0'	b_0	b_1	b_2	b_{12}	b_{11}	b_{22}	$\Delta b_0'$	Δb_0
HV	392	480	102	60	5	-72	-60	± 11	± 42
$I_{\text{отн}}$	0,92	1,00	0,27	0,11	-0,06	-0,07	-0,05	$\pm 0,019$	$\pm 0,072$

Продолжение таблицы 5.12

Параметры	Результат статистической обработки								
	Δb_i	Δb_{ij}	Δb_{ii}	S_y^2	$S_{ад}^2$	f_1	f_2	$F_{0,05}^{\text{расч}}$	$F_{0,05}^{\text{табл}}$
HV	± 14	± 17	± 23	439	727	9	4	1,65	3,6
$I_{\text{отн}}$	$\pm 0,023$	$\pm 0,028$	$\pm 0,040$	0,00128	0,00082	9	3	0,64	8,9

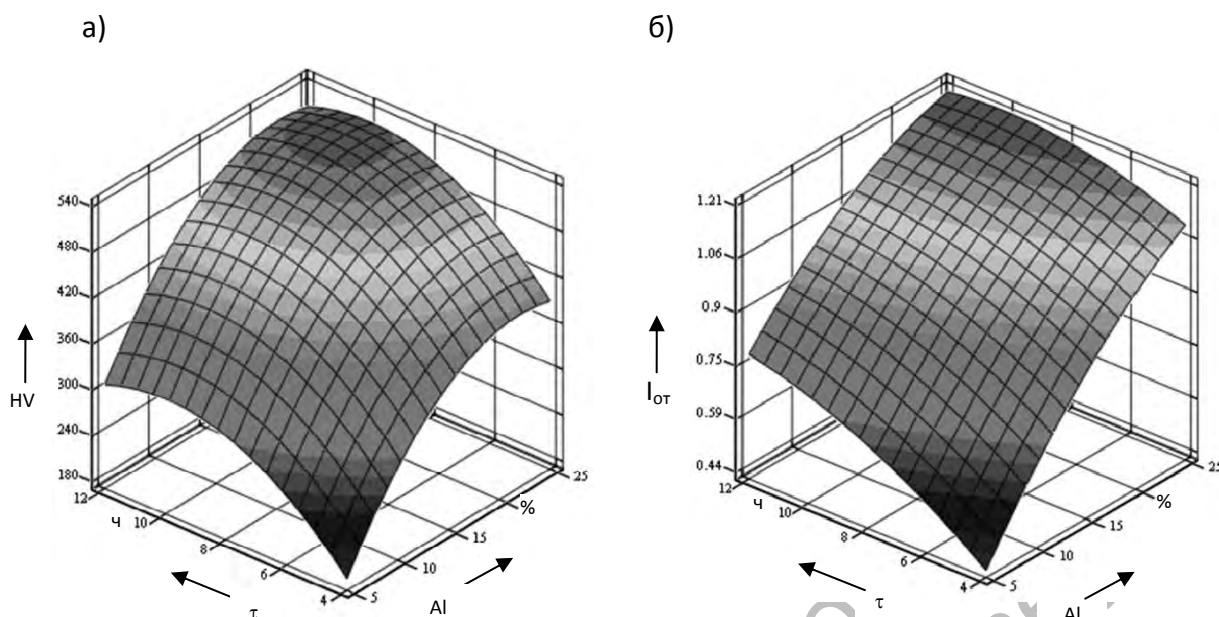


Рисунок 5.13 – Зависимость твердости (а) и относительной износостойкости (б) покрытий системы Ni-Al от количества Al в исходной шихте и времени обработки

Композиция Ni-Al-MoO₃. Матрица планирования и результаты эксперимента для покрытий системы Ni-Al-MoO₃ приведены в таблице 5.13. В роли факторов выступило количество алюминия и оксида молибдена (VI), вводимых в исходную шихту.

В результате статистической обработки экспериментальных данных (таблица 5.14) получены математические модели, адекватно представляющие результаты экспериментов:

– твердость покрытия

$$HV = 601 + 115x_1 + 55x_2 - 18x_1x_2 - 75x_1^2 - 82x_2^2; \quad (5.11)$$

– относительная износостойкость

$$I_{\text{отн}} = 0,99 + 0,23x_1 + 0,18x_2 - 0,13x_1x_2 + 0,12x_1^2 - 0,09x_2^2. \quad (5.12)$$

Графическая интерпретация полученных моделей представлена на рисунке 5.14.

Покрытия, полученные из композиции порошков «никель – алюминий – оксид молибдена», имеют наибольшую твердость при содержании 15 % алюминия и 2 % оксида молибдена (см. рисунок 5.14, а) Наибольшей относительной износостойкостью характеризуются материалы с максимальным содержанием алюминия (см. рисунок 5.14, б).

Таблица 5.13 – Матрица планирования и результаты эксперимента при оптимизации состава покрытий системы Ni-Al-MoO₃

Характеристика	Фик- тив- ная пере- мен- ная	Фактор					Параметры оптимизации			
		основной		производный			Твердость		Относи- тельная износо- стойкость	
		Al, %	MoO ₃ , %							
Основной уровень		15	2							
Интервал		10	2							
варьирования (I)		25	4							
Верхний уровень		5	0							
Нижний уровень										
Код	x ₀	x ₁	x ₂	x ₁ x ₂	x ₁ ¹ = x ₁ ² - 2/3	x ₂ ¹ = x ₂ ² - 2/3	HV _{эксп.}	HV _{расч.}	Экспе- римент	Рас- чет
Опыты										
1 (10)	+1	-1	-1	+1	+1/3	+1/3	270	256	0,50	0,48
2 (11)	+1	-1	+1	-1	+1/3	+1/3	410	402	1,10	1,10
3 (12)	+1	+1	+1	+1	+1/3	+1/3	590	596	1,30	1,30
4 (13)	+1	+1	-1	-1	+1/3	+1/3	520	522	1,20	1,26
5 (14)	+1	+1	0	0	+1/3	-2/3	650	641	1,35	1,34
6 (15)	+1	-1	0	0	+1/3	-2/3	390	411	0,85	0,90
7 (16)	+1	0	+1	0	-2/3	+1/3	570	574	1,10	1,07
8 (17)	+1	0	-1	0	-2/3	+1/3	450	464	0,70	0,74
9 (18)	+1	0	0	0	-2/3	-2/3	610	601	1,00	0,99

Таблица 5.14 – Результаты статистической обработки экспериментальных данных при описании области оптимума

Параметры	Результат статистической обработки								
	b ₀ '	b ₀	b ₁	b ₂	b ₁₂	b ₁₁	b ₂₂	Δb ₀ '	Δb ₀
HV	496	601	115	55	-18	-75	-82	±8	±29
I _{отн}	1,01	0,99	0,23	0,18	-0,13	0,12	-0,09	±0,025	±0,059

Продолжение таблицы 5.14

Параметры	Результат статистической обработки								
	Δb _i	Δb _{ij}	Δb _{ii}	S _y ²	S _{ад} ²	f ₁	f ₂	F _{0,05} ^{расч}	F _{0,05} ^{табл}
HV	±9	±11	±16	202	770	9	3	3,8	3,9
I _{отн}	±0,032	±0,038	±0,052	0,0022	0,0048	9	3	2,1	3,9

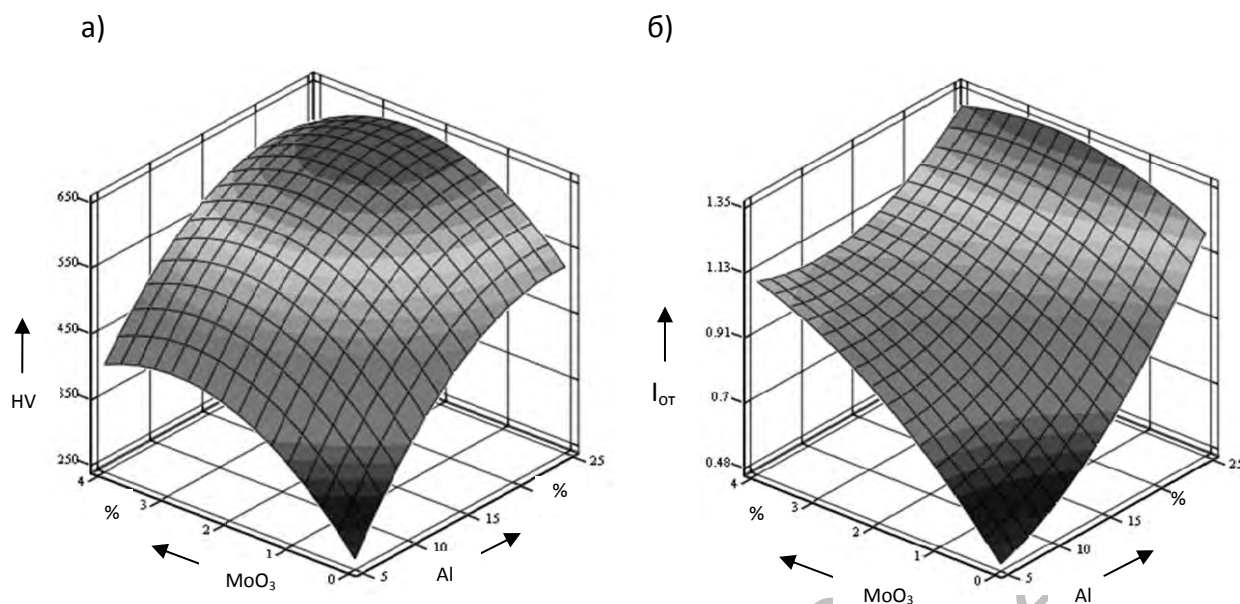


Рисунок 5.14 – Зависимость твердости (а) и относительной износостойкости (б) покрытий системы Ni-Al-MoO₃ от количества Al и MoO₃ в исходной шихте

Композиция Ni – 20 % Cr – Al – MoO₃. Матрица планирования и результаты эксперимента для покрытий системы Ni – 20 % Cr – Al – MoO₃ приведены в таблице 5.15. В роли факторов выступило количество алюминия и оксида молибдена (VI), вводимых в исходную шихту.

В результате статистической обработки экспериментальных данных (таблица 5.16) получены математические модели, адекватно представляющие результаты экспериментов:

– твердость покрытия

$$HV = 634 + 53x_1 + 53x_2 - 2,5x_1x_2 - 62x_1^2 - 42x_2^2; \quad (5.13)$$

– относительная износостойкость

$$I_{отн} = 1,01 + 0,18x_1 + 0,16x_2 - 0,07x_1x_2 - 0,07x_1^2 - 0,09x_2^2. \quad (5.14)$$

Графическая интерпретация полученных моделей представлена на рисунке 5.15.

Покрытия, полученные из композиции порошков Ni – 20 % Cr – Al – MoO₃, имеют наибольшую твердость при содержании 15 % алюминия и 2 % оксида молибдена (см. рисунок 5.15, а). Наибольшей относительной износостойкостью характеризуются материалы, содержащие 20 % алюминия и 2 % MoO₃ (см. рисунок 5.15, б).

Таблица 5.15 – Матрица планирования и результаты эксперимента при оптимизации состава покрытий системы Ni – 20 % Cr – Al – MoO₃

Характеристика	Фик- тив- ная пере- мен- ная	Фактор					Параметры оптимизации			
		основной		производный			Твердость		Относи- тельная износо- стойкость	
		Al, %	MoO ₃ , %							
Основной уровень		15	2							
Интервал		10	2							
варьирования (I)		25	4							
Верхний уровень		5	0							
Нижний уровень										
Код	x ₀	x ₁	x ₂	x ₁ x ₂	x ₁ ¹ = x ₁ ² - 2/3	x ₂ ¹ = x ₂ ² - 2/3	HV _{эсп.}	HV _{расч.}	Экспе- римент	Рас- чет
Опыты										
1 (10)	+1	-1	-1	+1	+1/3	+1/3	420	430	0,45	0,44
2 (11)	+1	-1	+1	-1	+1/3	+1/3	530	536	0,90	0,90
3 (12)	+1	+1	+1	+1	+1/3	+1/3	630	641	1,10	1,12
4 (13)	+1	+1	-1	-1	+1/3	+1/3	530	536	0,95	0,94
5 (14)	+1	+1	0	0	+1/3	-2/3	630	635	1,15	1,12
6 (15)	+1	-1	0	0	+1/3	-2/3	520	529	0,75	0,76
7 (16)	+1	0	+1	0	-2/3	+1/3	650	656	1,10	1,08
8 (17)	+1	0	-1	0	-2/3	+1/3	540	550	0,75	0,76
9 (18)	+1	0	0	0	-2/3	-2/3	640	634	1,00	1,01

Таблица 5.16 – Результаты статистической обработки экспериментальных данных при описании области оптимума

Параметры	Результат статистической обработки								
	b ₀ '	b ₀	b ₁	b ₂	b ₁₂	b ₁₁	b ₂₂	Δb ₀ '	Δb ₀
HV	565	634	53	53	-2,5	-62	-42	±8,07	±30,6
I _{отн}	0,90	1,01	0,18	0,16	-0,07	-0,07	-0,09	±0,019	±0,073

Продолжение таблицы 5.16

Параметры	Результат статистической обработки								
	Δb _i	Δb _{ij}	Δb _{ii}	S _γ ²	S _{ад} ²	f ₁	f ₂	F _{0,05} ^{расч}	F _{0,05} ^{табл}
HV	±9,9	±12,1	±17,1	232	365	9	4	1,7	3,6
I _{отн}	±0,023	±0,029	±0,041	0,00125	0,0015	9	3	1,2	3,9

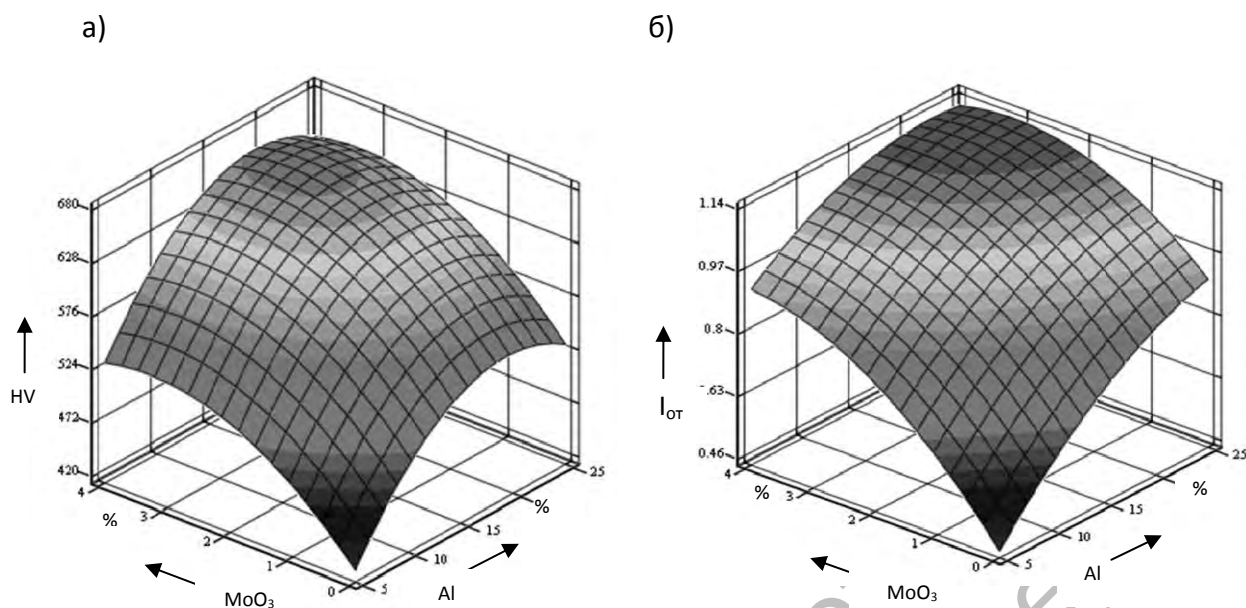


Рисунок 5.15 – Зависимость твердости (а) и относительной износостойкости (б) покрытий системы Ni – 20 % Cr – Al – MoO₃ от количества Al и MoO₃ в исходной шихте

5.3 Оптимизация состава порошковой шихты для металлизированной керамики

5.3.1 Повышение текучести дисперсных механически легированных композиционных порошков.

При оптимизации состава порошковой шихты для металлизированной механически легированной керамики базовой являлась система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ni}$. Как следует из данных, представленных в подразделе 3.2, частицы механически легированного порошка имеют осколочную форму, близкую к равноосной, и их средний размер находится в пределах 2–5 мкм. При реализации технологии плазменного напыления высокая дисперсность порошка положительно влияет на свойства покрытий, но негативно сказывается на его подаче в питатель плазмотрона. Основным показателем текучести порошковых материалов является угол естественного откоса у основания насыпанной из воронки конусообразной горки порошка – чем больше последний, тем хуже текучесть [184, 185]. В исследуемом порошке угол естественного откоса достигает 47° (рисунок 5.16, а), что однозначно указывает на его неудовлетворительную текучесть и необходимость ее улучшения. В связи с этим решение данной задачи предшествовало исследованию, направленному на оптимизацию состава порошковой шихты для металлизированной механически легированной керамики [145].

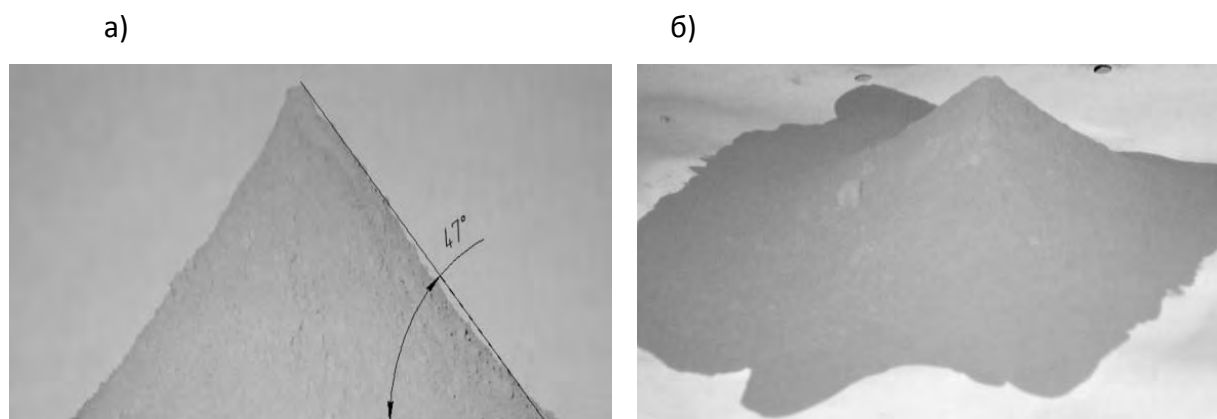


Рисунок 5.16 – Свободно насыпанный при 20 °С (а) и 160 °С (б) механически легированный композиционный порошок

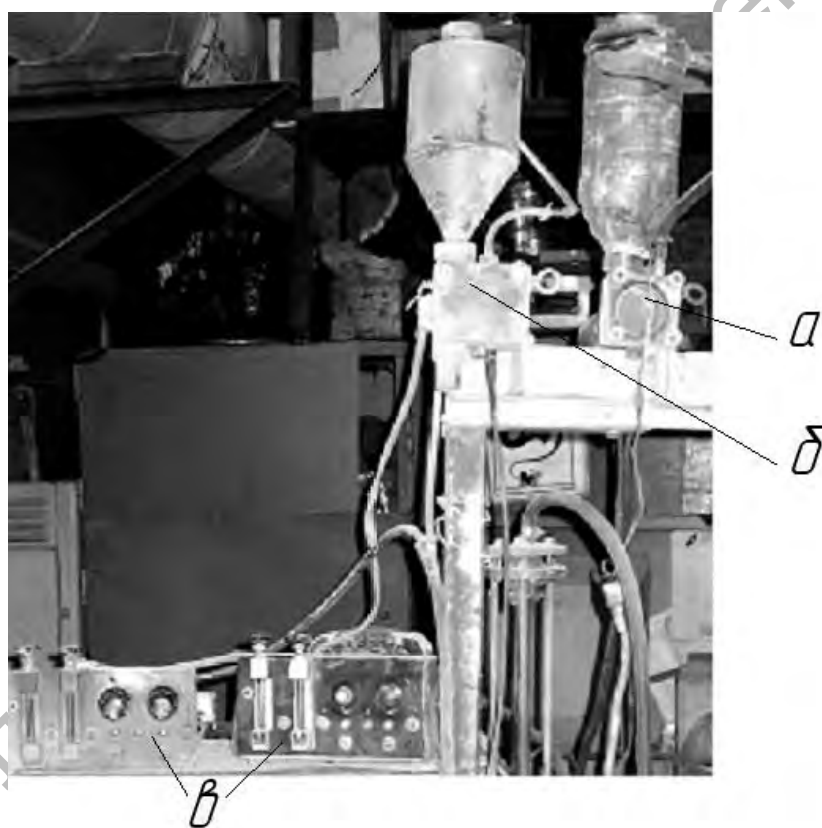
5.3.1.1 Способы повышения текучести дисперсных механически легированных композиционных порошков. Проведенные в работе экспериментальные исследования показали, что эффективными методами повышения текучести дисперсных механически легированных композиционных порошков являются изменения физико-химического состояния порошка и/или способа подачи его в дуговую плазму. В работе реализованы оба метода.

В первом случае повышение текучести тонких композиционных порошков на основе оксидов алюминия и титана, включая механически легированные, достигнуто их нагревом до температур, превышающих 150 °С. Характерная форма свободно насыпанного порошка при этих температурах представлена на рисунке 5.16, б. Указанное явление требует отдельного исследования; можно с большой достоверностью предположить, что основная причина явления – изменение электростатического состояния порошковой композиции.

Во втором случае повышение текучести достигнуто подачей порошка в дуговую плазму последовательными порциями путем пульсации транспортирующего воздуха. Сущность способа состоит в следующем. Для разрушения зависшего в бункере питателя порошка используется система клапанов, создающая перепады давления транспортирующего воздуха в верхней и нижней части бункера (под зависшим порошком и над ним). Это вызывает циркуляцию воздуха, приводящую к разрыхлению и обрушению порошка. Порция разрыхленного порошка вместе с потоком транспортирующего воздуха подается на срез плазматрона. Таким образом, периодическая равномерная подача трудно-текучего порошка на срез плазматрона происходит вследствие возникновения циклических перепадов давления воздуха в порошковом питателе.

Для реализации первого и второго методов спроектировано и изготовлено специальное оборудование. Применяющиеся питатели близки по конструкции к используемым в установке для плазменного напыления фирмы «Метко» (Metco). Основные отличия заключаются в том, что в первый питатель вмонтирован нагревательный элемент, обеспечивающий требуемую температуру порошка, второй питатель оснащен устройством для создания циклических перепадов давления в бункере и подачи порошка в пульсирующем режиме (рисунок 5.17).

Принцип действия питателя для подачи порошка в пульсирующем режиме иллюстрируется схемой, представленной на рисунке 5.18.

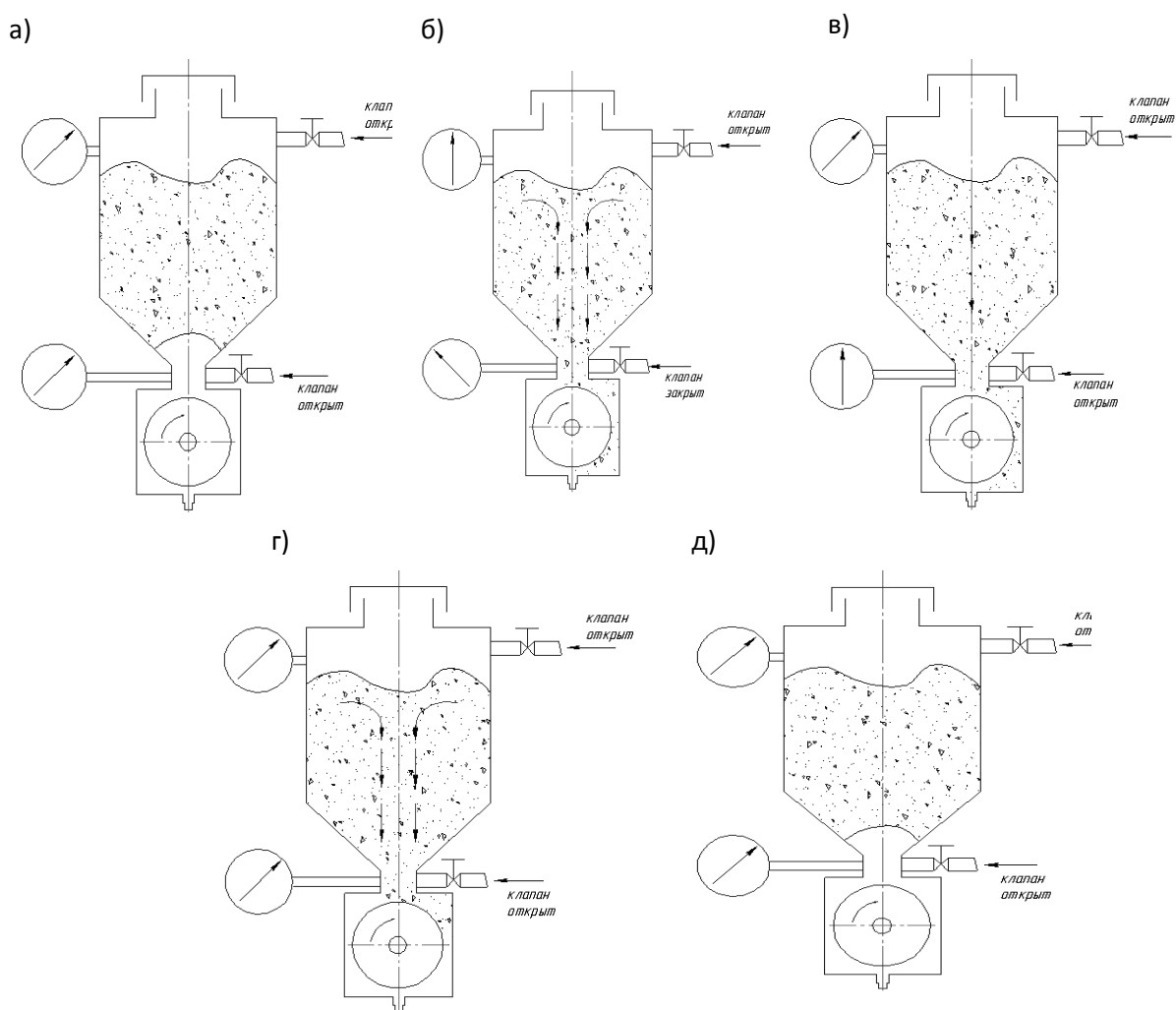


а – питатель с нагревательным элементом; б – питатель для пульсирующей подачи порошка; в – пульты управления

Рисунок 5.17 – Порошковые питатели

5.3.1.2 Результаты сравнительных исследований процессов напыления покрытий с пульсирующей и обычной подачей порошка. Напыление детали в пульсирующем режиме велось в два этапа с перерывом на охлаждение между ними в 2100 с. Продолжительность первого этапа равнялась 480 с, второго – 420 с. Общее время обработки

детали достигало 3000 с. Расход порошка составлял 2,1 кг. Средняя толщина покрытия – $0,633 \cdot 10^{-3}$ м; скорость нарастания покрытия за время напыления – $7,033 \cdot 10^{-7}$ м·с⁻¹.



а – зависание порошка в бункере (начало цикла пульсации); б – движение воздуха в бункере питателя; в – движение воздуха вместе с порошком; г – выравнивание давления, зависание порошка (конец цикла пульсации); д – начало нового цикла

Рисунок 5.18 – Работа питателя в режиме с пульсирующей подачей порошка

Нанесение покрытия в стандартном режиме с применением порошка, нагретого до 160 °С и обладающего высокой текучестью, проводилось в четыре этапа со средней длительностью каждого по 540 с с тремя перерывами на охлаждение между ними. Общее время обработки составило 8760 с. Расход порошка равнялся 2,55 кг. Средняя толщина покрытия – $0,528 \cdot 10^{-3}$ м; скорость нарастания покрытия – $2,444 \cdot 10^{-7}$ м·с⁻¹.

Для сравнения: на ОАО «Завод запасных частей» (г. Могилев) непрерывный процесс напыления покрытий толщиной $0,45 \cdot 10^{-3}$ м на детали с такими же размерами с использованием плазмотрона, работающего на аргоноазотной плазмообразующей смеси, занимает примерно 11000 с.

Рост производительности подачи порошка в поток дуговой плазмы и более высокая температура нагрева в нем в случае применения пульсирующего режима подтверждают данные, приведенные на рисунке 5.19.

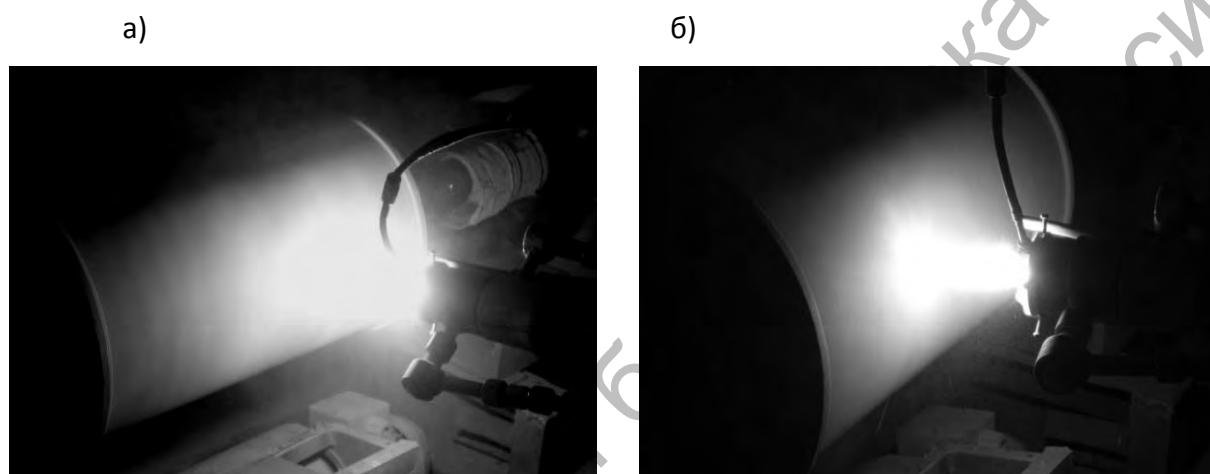


Рисунок 5.19 – Напыление покрытий с пульсирующей (а) и обычной (б) подачей порошкового материала в дуговую плазму

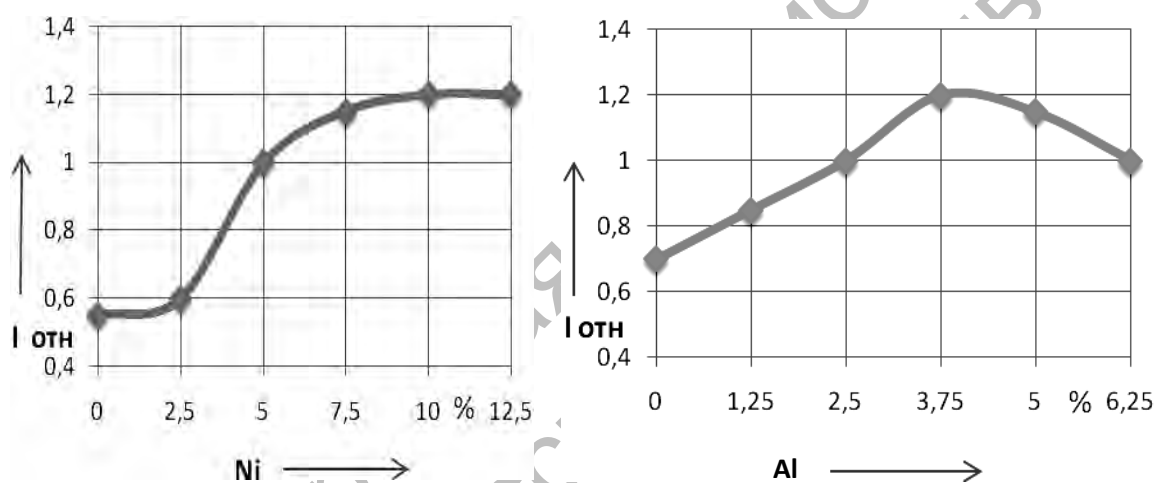
Является очевидным (см. рисунок 5.19), что рабочий поток плазмы при нанесении покрытий с подачей порошка в пульсирующем режиме занимает больший объем, чем в случае стандартной обработки с использованием порошка, нагретого до 160 °С и обладающего высокой текучестью.

Таким образом, приведенные результаты однозначно указывают на высокую эффективность разработанного способа получения покрытий из низкотекучих механически легированных композиционных порошков, основанного на их пульсирующей подаче в плазменную струю, обеспечивающего увеличение производительности процесса более, чем в 2,5 раза, и пропорционально этому снижающего энергетические затраты при реализации.

5.3.2 Влияние состава исходной шихты для порошков металлизированной керамики на износостойкость покрытий из них.

Предварительные исследования показали, что эффективным способом повышения износостойкости покрытий, полученных из порошков на основе базовой композиции $\text{Al}_2\text{O}_3 - 10\% \text{TiO}_2 - \text{Ni}$, является дополнительное легирование алюминием. В связи с этим на первом этапе оптимизации методом однофакторного эксперимента изучено влияние содержания в исходной шихте никеля и алюминия на относительную износостойкость покрытий. При этом содержание никеля изменялось в пределах 0–12,5 %, алюминия – 0–6,25 %.

Результаты исследования приведены на рисунке 5.20.



а – 2,5 % Al; б – 5 % Ni

Рисунок 5.20 – Влияние содержания в исходной шихте никеля (а) и алюминия (б) на относительную износостойкость покрытий

Анализ показывает, что в системах, содержащих 2,5 % алюминия, увеличение количества никеля от 0 до 10 % приводит к возрастанию относительной износостойкости покрытия из металлизированного композиционного порошка по сравнению с покрытием, полученным из обычно применяемой смеси порошков $\text{Al}_2\text{O}_3 - 10\% \text{TiO}_2$, в 2,1 раза. В системах с 5 % никеля при повышении концентрации алюминия в исходной шихте до 4 % параметр оптимизации увеличивается в 1,7 раза.

5.3.3 Описание области оптимума состава шихты для порошков металлизированной керамики.

Для установления совместного влияния компонентов шихты на свойства покрытий реализован центральный композиционный ортогональный план второго порядка. В роли факторов выступало количество порошка никеля и алюминия, вводимых в исходную шихту. Содержание первого изменялось в пределах от 0 до 10 %, второго – от 0 до 5 %. Дальнейшее увеличение этих металлов в шихте усложняет технологию реакционного механического легирования. Матрица планирования, результаты эксперимента и результаты статистической обработки экспериментальных данных при описании области оптимума приведены в таблицах 5.17 и 5.18.

Таблица 5.17 – Матрица планирования и результаты эксперимента при оптимизации состава механически легированных порошков для покрытий системы $Al_2O_3 - 10\% TiO_2 - Ni - Al$

Характеристика	Фиктивная переменная	Фактор					Параметры оптимизации	
		основной		производный			Относительная износостойкость	
		Ni, %	Al, %					
Основной уровень		5	2,5					
Интервал варьирования (I)		5	2,5					
Верхний уровень		10	5,0					
Нижний уровень		0	0					
Код	x_0	x_1	x_2	x_1x_2	$x_1^1 = x_1^2 - 2/3$	$x_2^1 = x_2^2 - 2/3$	Эксперимент	Расчет
Опыты								
1 (10)	+1	-1	-1	+1	+1/3	+1/3	0,40	0,37
2 (11)	+1	-1	+1	-1	+1/3	+1/3	0,60	0,61
3 (12)	+1	+1	+1	+1	+1/3	+1/3	1,30	1,33
4 (13)	+1	+1	-1	-1	+1/3	+1/3	0,85	0,85
5 (14)	+1	+1	0	0	+1/3	-2/3	1,20	1,17
6 (15)	+1	-1	0	0	+1/3	-2/3	0,55	0,57
7 (16)	+1	0	+1	0	-2/3	+1/3	1,15	1,11
8 (17)	+1	0	-1	0	-2/3	+1/3	0,70	0,75
9 (18)	+1	0	0	0	-2/3	-2/3	1,00	1,01

Математическая модель зависимости относительной износостойкости $I_{отн}$ покрытий от состава исходной шихты, адекватно представляющая результаты эксперимента, имеет следующий вид:

$$I_{\text{отн}} = 1,01 + 0,30 x_1 + 0,18 x_2 + 0,06 x_1 x_2 - 0,14 x_1 - 0,08 x_2^2. \quad (5.15)$$

Графическая интерпретация полученной модели представлена на рисунке 5.21.

Таблица 5.18 – Результаты статистической обработки экспериментальных данных при описании области оптимума

Параметры	Результат статистической обработки								
	b_0'	b_0	b_1	b_2	b_{12}	b_{11}	b_{22}	$\Delta b_0'$	Δb_0
$I_{\text{отн}}$	0,86	1,01	0,30	0,18	0,06	-0,14	-0,08	$\pm 0,03$	$\pm 0,11$

Продолжение таблицы 5.18

Параметры	Результат статистической обработки									
	Δb_i	Δb_{ij}	Δb_{ij}	S_y^2	$S_{\text{ад}}^2$	f_1	f_2	$F_{0,05}^{\text{расч}}$	$F_{0,05}^{\text{табл}}$	
$I_{\text{отн}}$	$\pm 0,03$	$\pm 0,04$	$\pm 0,06$	0,0028	0,0050	9	3	2,0	3,9	

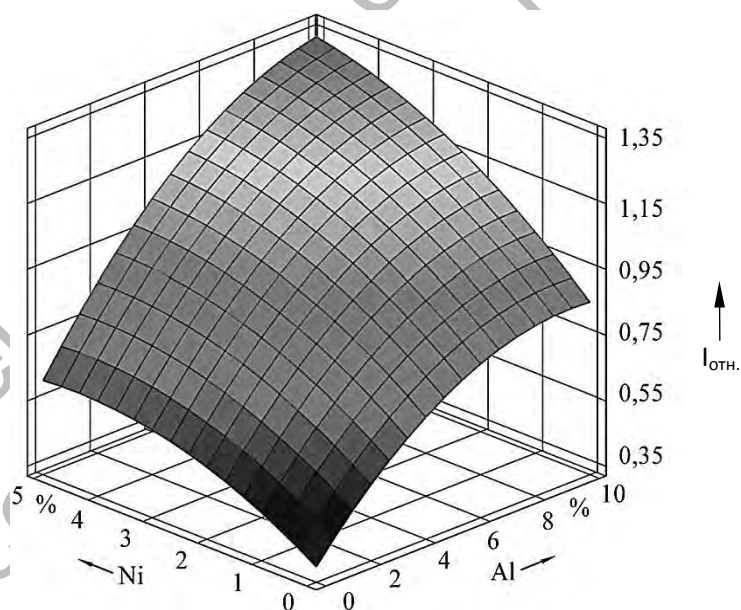


Рисунок 5.21 – Зависимость относительной износостойкости покрытий из порошка системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - 10\% \text{TiO} - \text{Ni} - \text{Al}$ от количества алюминия и никеля в исходной шихте

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что максимальное значение износостойкости имеют покрытия, полученные из порошков, изготовленных из шихты, содержащей в исходном состоянии 8–10 % никеля и 4–5 % алюминия. По износостойкости они в 2,5–3,0 раза

превосходят покрытия, полученные из стандартной композиции $\text{Al}_2\text{O}_3 - 10\% \text{TiO}_2$.

Принципиальное увеличение стойкости против износа обусловлено особенностями структуры и фазового состава покрытий, сравнительные результаты исследования которых представлены в подразделе 5.4.

5.4 Фазовый состав и структура плазменных износостойких покрытий из механически легированных порошков

Исследование проведено на покрытиях из порошков, полученных из наиболее типичных композиций оптимального состава.

5.4.1 Фазовый состав покрытий из порошков на основе металлов.

5.4.1.1 Фазовый состав покрытий из стальных порошков.

Покрытие из порошка Х9. Анализ дифрактометрических данных покрытия Х9, приведенных на рисунке 5.22, показывает, что регистрируемые дифракционные отражения относятся к пяти различным системам. Ряд интенсивных дифракционных максимумов принадлежит оксидам железа – магнетиту Fe_3O_4 и вюститу FeO , имеющим ГЦК-решетку с периодом, равным 0,8296 и 0,4307 нм соответственно.

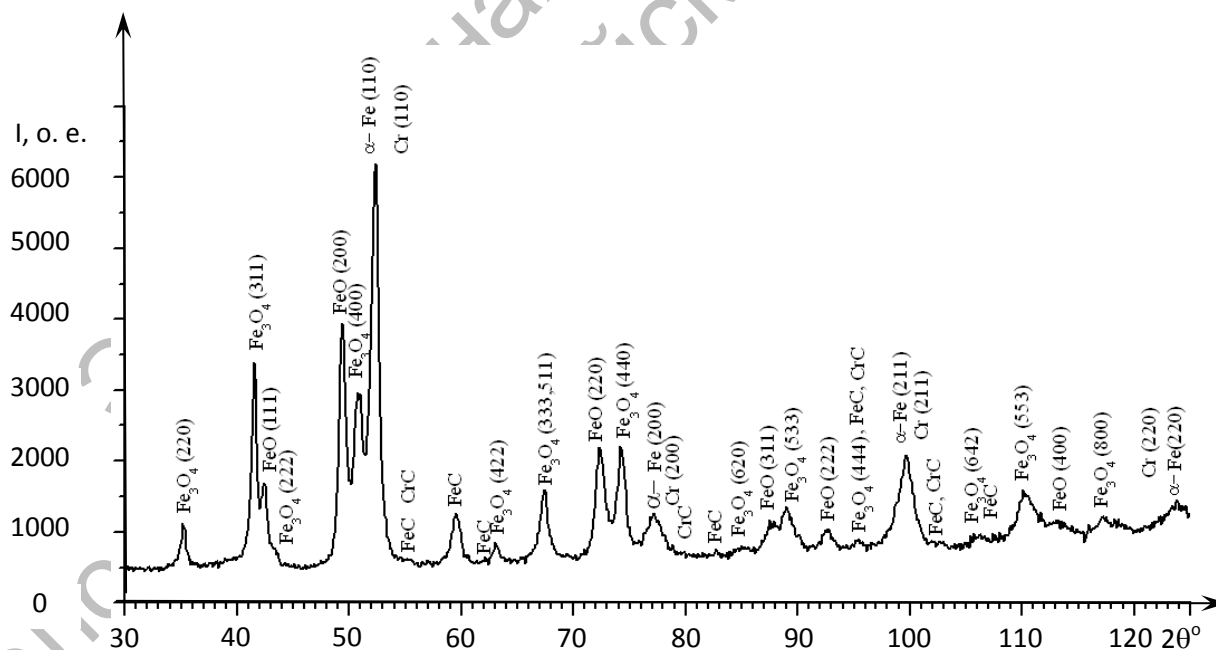


Рисунок 5.22 – Фрагмент дифрактограммы покрытия Х9

Размер частиц Fe_3O_4 и FeO не превышает нескольких нанометров. Присутствие в покрытии данных оксидов обусловлено интенсивно протекающими процессами окисления в процессе газотермического напыления. Наряду с межплоскостными расстояниями, принадлежащими отмеченным оксидам железа, на дифрактограмме регистрируются отражения с d/n (0,2031; 0,1436; 0,1173 нм), последовательность расположения которых характерна для ОЦК-системы.

Известно [159], что межплоскостное расстояние дифракционной линии (110) α -железа составляет 0,201 нм, хрома – 0,2052 нм, близкое к этим d/n , экспериментально регистрируемое, соответствует промежуточному значению, равному 0,2031 нм, что указывает на присутствие в покрытии α -Fe (мартенсит) и Cr. Как следует из сопоставительного анализа экспериментальных рентгенографических данных и данных литературы, слабые отражения (таблица 5.19), присутствующие на дифрактограмме, относятся к карбидам FeC, CrC. Дифракционные линии этих фаз характеризуются сильным размытием, связанным с предварительной механоактивацией исходного порошка, что указывает на высокую степень дисперсности их частиц. Как показали результаты, размер частиц FeC, CrC не превышает нескольких нанометров.

Таблица 5.19 – Экспериментальные и эталонные значения межплоскостных расстояний d/n FeC, CrC, присутствующих в покрытии X9

Межплоскостное расстояние d/n дифракционных линий, нм			
FeC		CrC	
Карточка 6-0686 [186]	Экспериментальное значение	Карточка 4-1424 [186]	Экспериментальное значение
0,2255	–	0,2330	–
0,2119	0,2140	0,2017	0,2017
0,2016	0,2017	0,1427	0,1421
0,1805	0,1807	0,1218	0,1210
0,1719	0,1720	0,1166	0,1150
0,1349	0,1360		
0,1203	0,1205		
0,1169	0,1168		
0,1151	0,1152		
0,1146	0,1147		
0,1113	–		
0,1111	0,1095		

Таким образом, фазовый состав покрытия Х9 представлен α -железом (мартенсит), хромом, оксидами железа Fe_3O_4 , FeO , карбидами FeC , CrC . Фазовый состав покрытий 15Х2Н4 подобен составу покрытия Х9, но имеет меньшее количество карбидов (в этом его существенное отличие).

Покрытие из порошка 15Х18Н10-ДУ. Основным фазовым компонентом структуры покрытия 15Х18Н10-ДУ является аустенит, период гранцентрированной кристаллической решетки которого $a = 0,36035$ нм. Это значение a ниже постоянной решетки γ -Fe, приведенной в источниках литературы, согласно которым оно равно $0,3631$ нм. Последнее свидетельствует об искажении решетки аустенита в процессе получения порошков и последующего напыления покрытия.

Это заключение подтверждается также и значительным уширением профиля дифракционных линий аустенита, что особенно ярко выражено для отражений, расположенных на дальних углах рассеяния 2θ . Вследствие этого эффекта отсутствует разрешение $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ – дублетов дифракционных максимумов – и регистрируются повышенные значения физического уширения. Так, значение β отражений (311) и (222) составляет $29,9 \cdot 10^{-3}$ и $33,7 \cdot 10^{-3}$ рад соответственно.

Как следует из полученных данных, возникающие пластические деформации аустенита инициируют $\gamma \rightarrow \alpha$ фазовое превращение. На дифрактограмме в исследуемом интервале углов рассеяния регистрируются все отражения мартенсита, а именно – (110), (200), (211), (220). Согласно анализу, доля мартенсита составляет примерно 40 %.

Наряду с вышеприведенными фазами, установлено также наличие сложных железохромового FeCr_2O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) и метастабильного никель-алюминиевого NiAlO_2 оксидов, а также оксида Cr_2O_3 . Фаза FeCr_2O_4 имеет ГЦК-решетку, период a которой равен $0,8364$ нм. Метастабильный оксид NiAlO_2 относится к моноклинной системе, периоды решетки которой $a = 0,9305$; $b = 0,5631$; $c = 0,12098$ нм; $\beta = 100,9$. Гексагональной сингонией обладает фаза Cr_2O_3 . В этом случае постоянные $a = 0,4954$; $c = 1,3584$ нм; $c/a = 2,74$.

Отсутствие молибдена и его соединений можно объяснить его растворением в аустените.

5.4.1.2 Фазовый состав и структура покрытий из никелевых порошков.

Покрытие из порошка никель-ДУ (Ni-ДУ). Фазовый состав дисперсно-упрочненного никелевого покрытия является сложным и представлен никелем, интерметаллидом Ni_3Al , оксидными фазами алюминия – высокотемпературным оксидом α - Al_2O_3 (корунд), низкотемпе-

ратурным γ - Al_2O_3 и незавершенной формой AlO . Покрытие характеризуется высокой плотностью дефектов кристаллической решетки основы, в частности, β дифракционных линий (311) и (222), расположенных в интервале углов рассеяния $2\theta = 108\text{--}125^\circ$, составляет $26,3 \cdot 10^{-3}$ и $26,0 \cdot 10^{-3}$ рад соответственно.

Наличие в структуре материалов, синтезированных в процессе механического легирования порошков и газотермического напыления покрытий, наноразмерных оксидов и интерметаллидов указывает на взаимодействие между исходными компонентами. Отсутствие молибдена и его соединений можно объяснить растворением этого элемента в основе (никеле).

Покрытие из порошка нихром-ДУ. В отличие от никель-ДУ порошок нихром-ДУ содержал хром в количестве 20 %. Фазовый состав дисперсно-упрочненного нихромового покрытия в значительной мере определяется характеристиками никеля, являющегося основным его компонентом. Никель имеет ГЦК-решетку, период которой, согласно полученным результатам, составляет 0,3556 нм. Это значение a заметно превышает эталонное ($a = 0,3530$ нм), что обусловлено растворением легирующих компонентов – хрома и алюминия в основе.

На высокую плотность дефектов кристаллической решетки никеля указывает регистрируемый эффект заметного уширения линий от поверхностных слоев никеля, в частности, β дифракционных линий (311) и (222), расположенных в интервале углов рассеяния $2\theta = 108\text{--}125^\circ$, составляет $47,7 \cdot 10^{-3}$ и $45,4 \cdot 10^{-3}$ рад соответственно.

Данные рентгенофазового анализа свидетельствуют о присутствии в материале таких оксидных фаз, как $\text{Ni} \cdot \text{Al}_2\text{O}_4$ ($\text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) и Cr_2O_3 , синтезированных на технологических этапах получения покрытия. Как и в вышеприведенных покрытиях, относительно невысокая интенсивность отражений механически и термически синтезированных фаз и их размытость указывает на наноразмерный тип этих включений.

5.4.2 Структура покрытий из порошков на основе металлов.

5.4.2.1 Структура покрытий из стальных порошков.

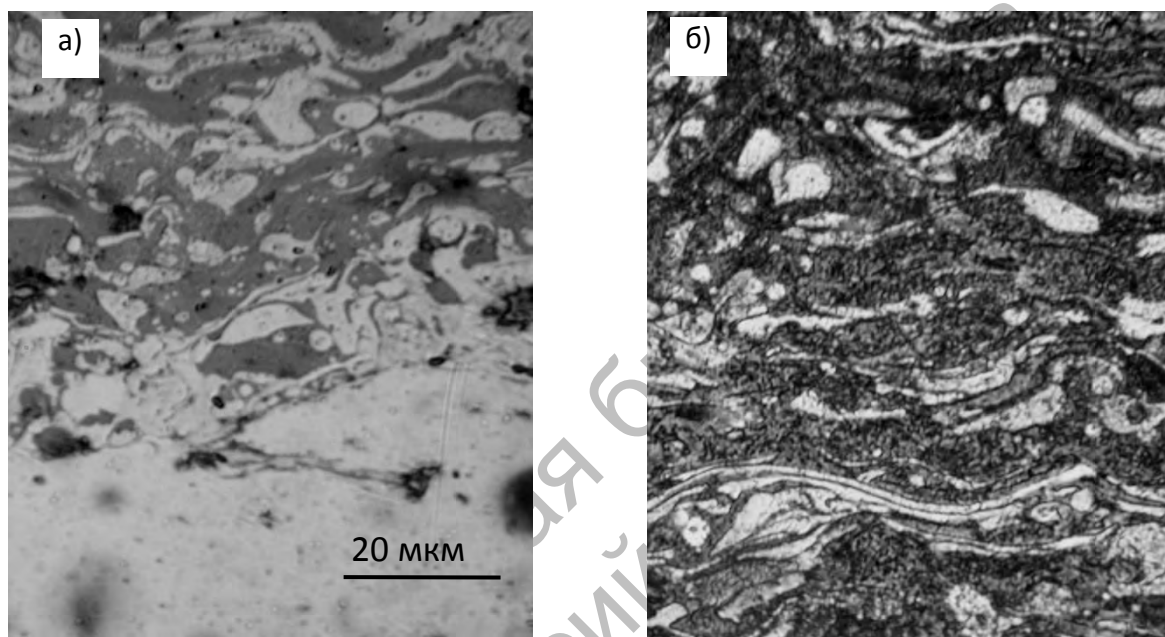
Покрытие из порошка Х9. Согласно металлографическому анализу, покрытие характеризуется хорошей сцепляемостью с поверхностью основного металла, а также отсутствием пор (рисунок 5.23).

Сформировавшиеся «пластинки» исходных порошков в длину имеют размер в несколько десятков микрометров, в ширину – 2–7 мкм. В покрытиях наследуется субмикро-/микроразмерная структура исходных порошков – размер зерен не превышает 1 мкм. Установленный

оптической микроскопией тип структуры покрытия подтверждают результаты сканирующей электронной микроскопии (рисунок 5.24).

Покрытия характеризуются дисперсным и равномерным распределением элементов – железа, хрома и углерода, что подтверждают результаты сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа, которые приведены на рисунке 5.25.

Покрытие из порошка 15X18H10-ДУ. Структура покрытия подобна приведенной для X9.



а – нетравленное; б – травленное

Рисунок 5.23 – Микроструктура покрытия X9

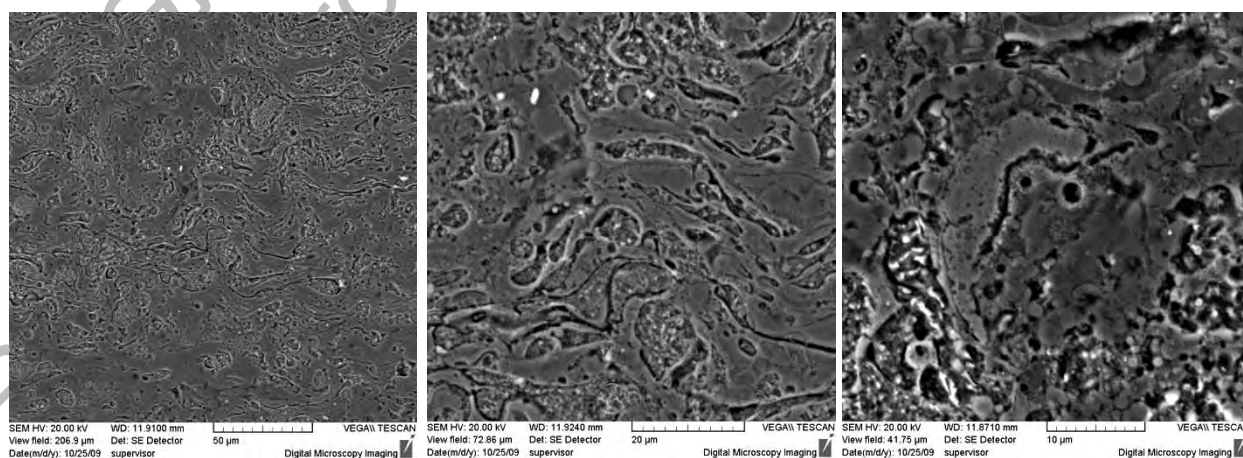
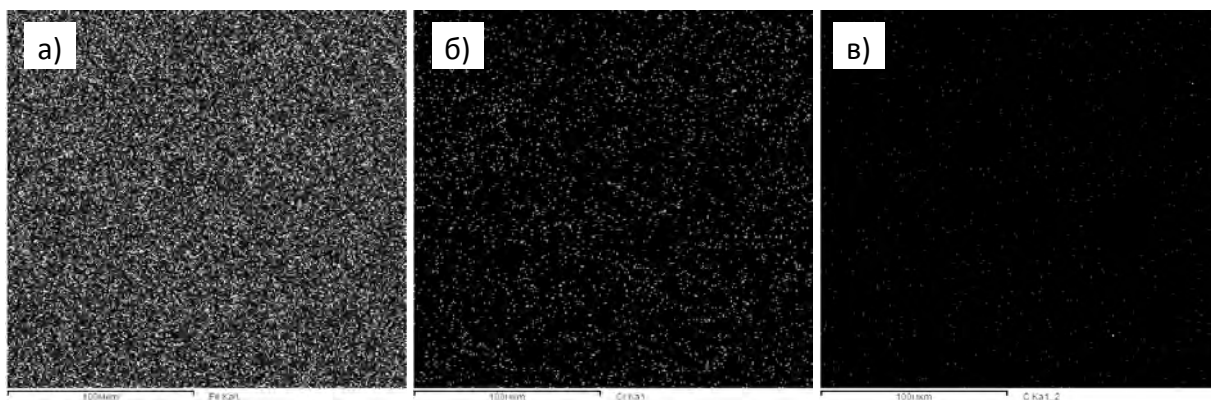


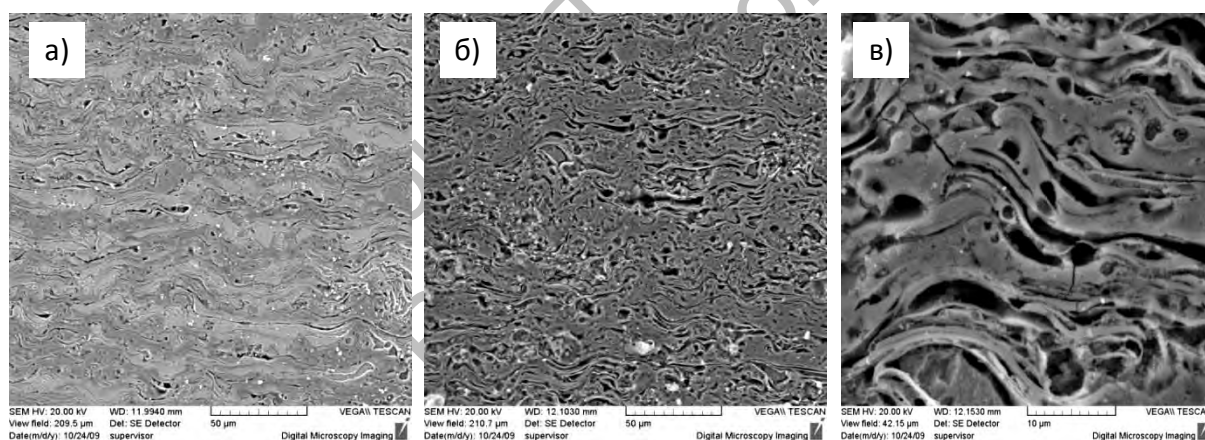
Рисунок 5.24 – Микроструктура покрытия X9 (СЭМ)



а – Fe; б – Cr; в – С

Рисунок 5.25 – Распределение элементов в покрытии X9 (МРСА)

Длина «пластинок», образовавшихся из исходных частиц порошка, составляет десятки, а толщина – менее трех микрон (рисунок 5.26). Покрытие характеризуется дисперсным и равномерным распределением легирующих элементов (рисунок 5.27).

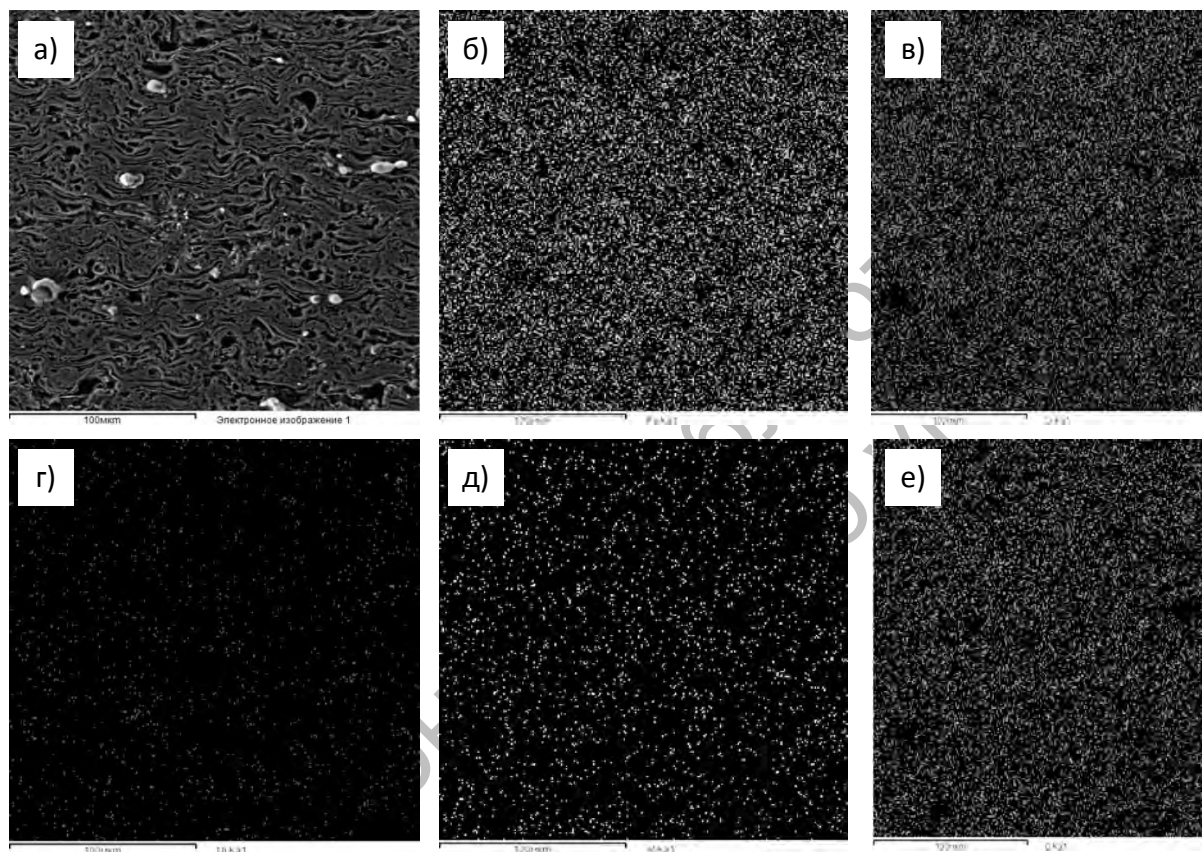


а – нетравленное; б, в – травленное

Рисунок 5.26 – Микроструктура покрытия 15X18H10-ДУ (СЭМ)

Таким образом, стальные покрытия, полученные из механически легированных порошков, наследуют субмикро-/микроструктурный тип структуры последних. Основой покрытия X9 является мартенсит, а 15X18H10-ДУ – аустенит с включениями мартенсита. Легирующие элементы имеют дисперсное и равномерное распределение в материале. Фазами, стабилизирующими и упрочняющими основу, имеющую высоко-

развитую границу зерен и субзерен, являются синтезированные в процессе производства порошков и напыления покрытия, наноразмерные включения карбидов, интерметаллидов и оксидов. Покрытия имеют комплексное упрочнение, сочетающее твердорастворное, зернограничное, дисперсионное и дисперсное.



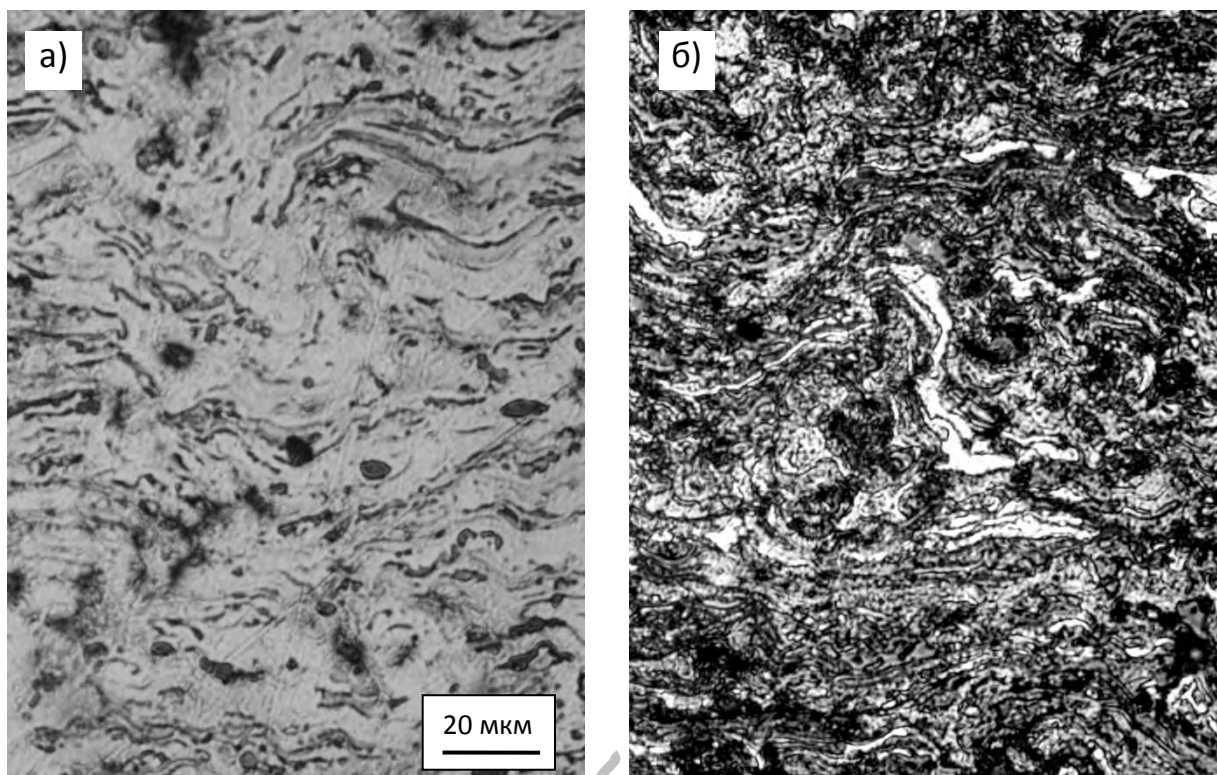
а – электронное изображение; б – Fe; в – Cr; г – Ni; д – Al; е – O

Рисунок 5.27 – Распределение элементов в покрытии 15X18H10 (MPCA)

5.4.2.2 Структура покрытий из никелевых порошков.

Покрытие из порошка никель-ДУ. Структура покрытия, полученного из порошка никель-ДУ (рисунок 5.28), аналогична ранее представленным для покрытий на основе железа: толщина «пластинок» не превышает двух микрометров, а протяженность составляет десятки микрометров. Покрытие является плотным и характеризуется отсутствием пор.

С целью более полного выявления структуры покрытия было проведено длительное травление материалов в «царской водке», в результате которого становится более очевидной «текстура» покрытия (рисунки 5.29 и 5.30).



а – нетравленное; б – травленное

Рисунок 5.28 – Микроструктура покрытия никель-ДУ

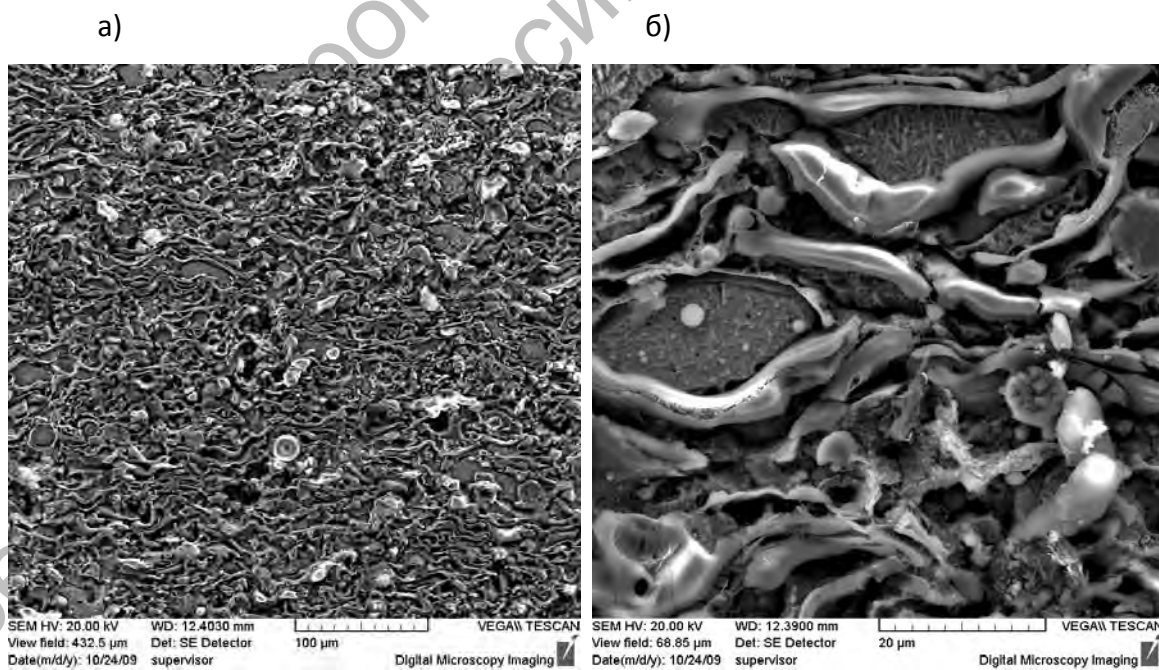
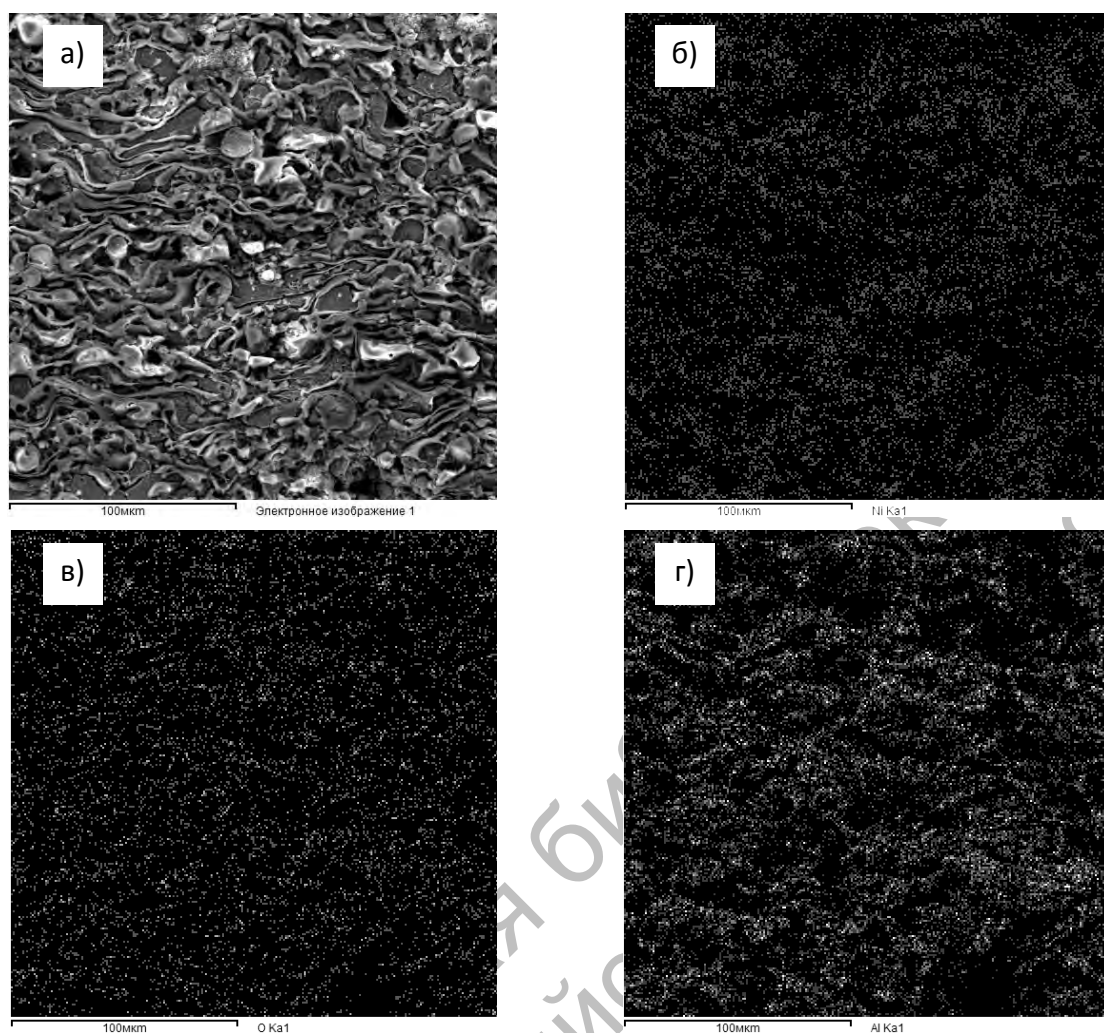


Рисунок 5.29 – Микроструктура покрытия никель-ДУ (СЭМ)



а – электронное изображение; б – Ni; в – O; г – Al

Рисунок 5.30 – Распределение элементов в покрытии нихром-ДУ (MPCA)

Оксид алюминия распределен по границам и в теле бывших гранул, трансформировавшихся в процессе напыления в пластины. Размер зерен в частицах составляет десятые доли микрометра (см. рисунок 5.29). Элементы в покрытии, как и в механически легированном порошке, распределены равномерно (см. рисунок 5.30). Исходя из анализа проведенных исследований можно утверждать, что структура основы покрытия относится к субмикроструктурному типу, а материал в целом является наноструктурным.

Покрытие из порошка нихром-ДУ. Как и в вышеприведенных материалах, структура покрытия относится к субмикро-/микроструктурному типу (рисунки 5.31 и 5.32).

Деформированные частицы исходного порошка, имеющие пластинчатое строение, состоят из зерен и субзерен размером в десятые доли

микрометра, что четко выявляется на больших увеличениях после длительного травления шлифов в «царской водке» (см. рисунок 5.32). Покрытия характеризуются дисперсным и равномерным распределением компонентов (рисунок 5.33).

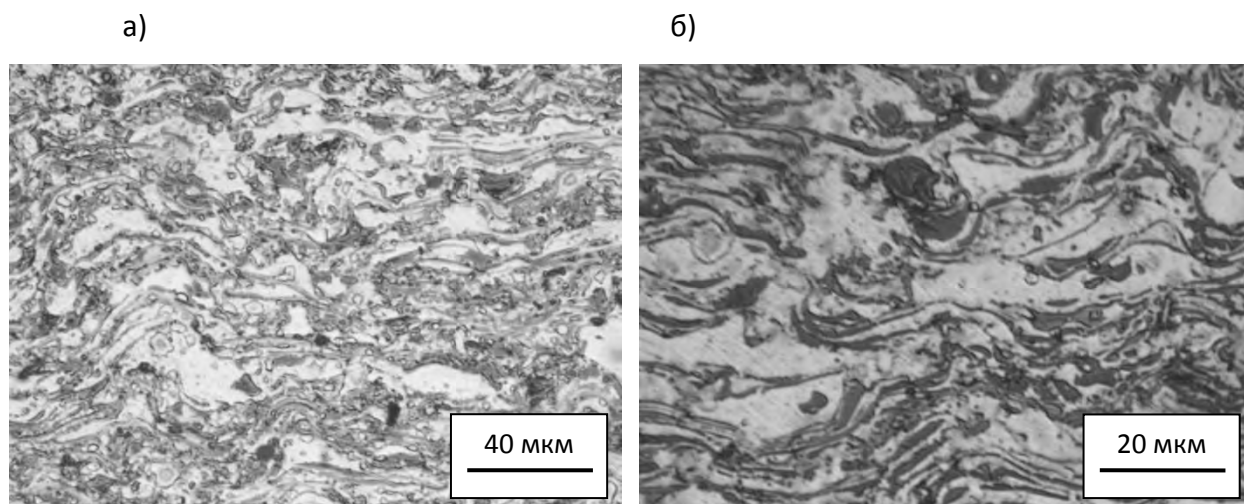


Рисунок 5.31 – Микроструктура покрытия из порошка нихром-ДУ

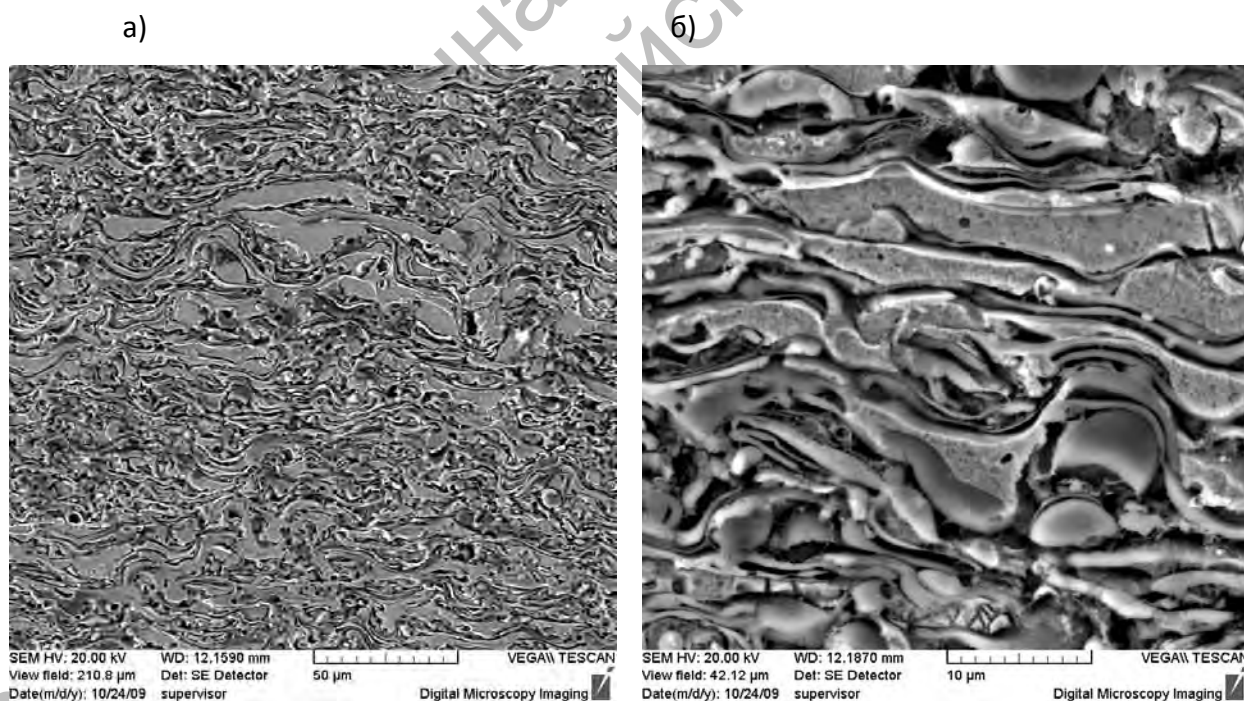
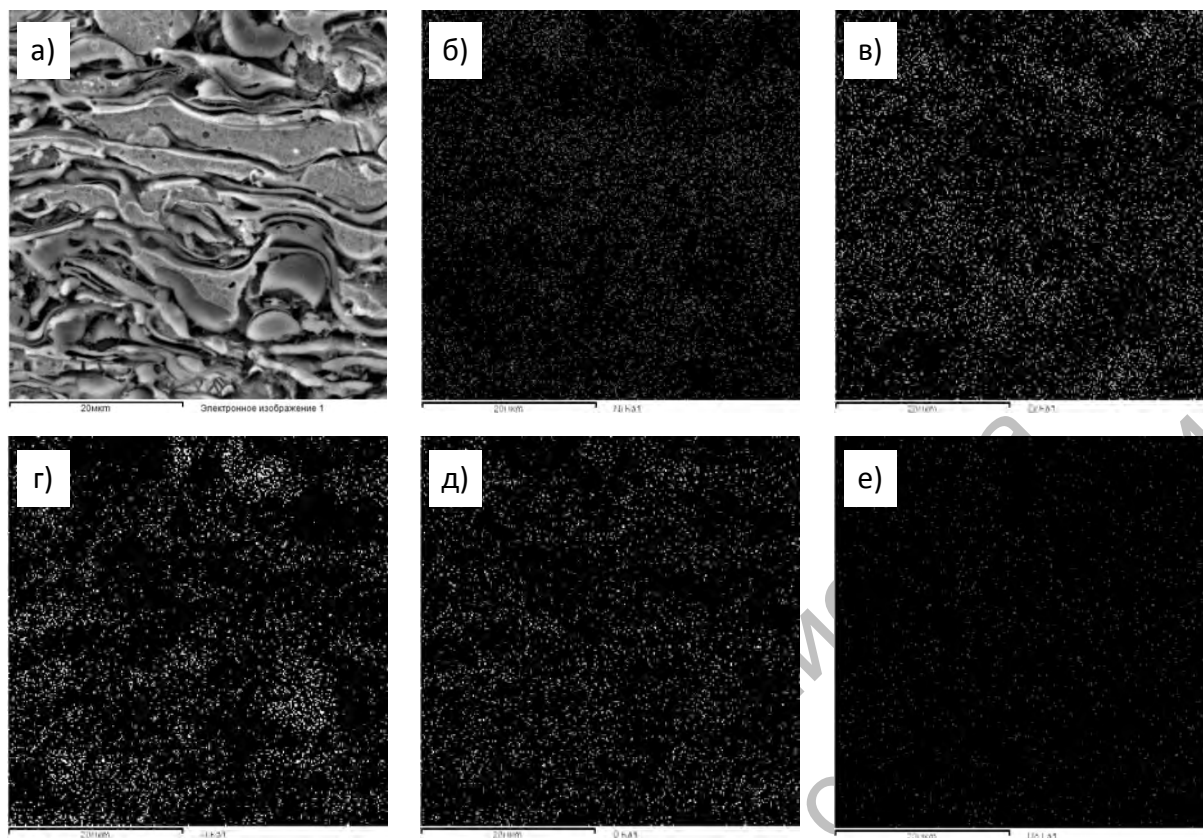


Рисунок 5.32 – Микроструктура покрытия из порошка нихром-ДУ (СЭМ)



а – электронное изображение; б – Ni; в – Cr; г – Al; д – O; е – Mo

Рисунок 5.33 – Распределение элементов в покрытии (MPCA)

Таким образом, никелевые покрытия, полученные из механически легированных дисперсно-упрочненных порошков никеля и нихрома, как и железные, имеют субмикро-/микроструктурный тип структуры основы, представляющей собой твердый раствор легирующих элементов в никеле с высокоразвитой поверхностью границ зерен и субзерен, стабилизированный наноразмерными включениями интерметаллидов и оксидов алюминия различных модификаций.

5.4.3 Фазовый состав и структура покрытий из порошков металлизированной керамики.

Исследование проведено на покрытиях из порошков, полученных из наиболее типичных композиций состава 78 % Al_2O_3 – 12 % TiO_2 – 10 % Ni.

Рентгенофазовым анализом (рисунки 5.34 и 5.35) установлено, что в покрытии основной фазой является $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, количество которой достигает 75 %. Содержание $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ составляет 10 %, $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$ – 9 %, Ni – 6 %. Последний располагается в виде прослоек толщиной не более 100 нм. Наличия рутила (TiO_2) в покрытии не установлено.

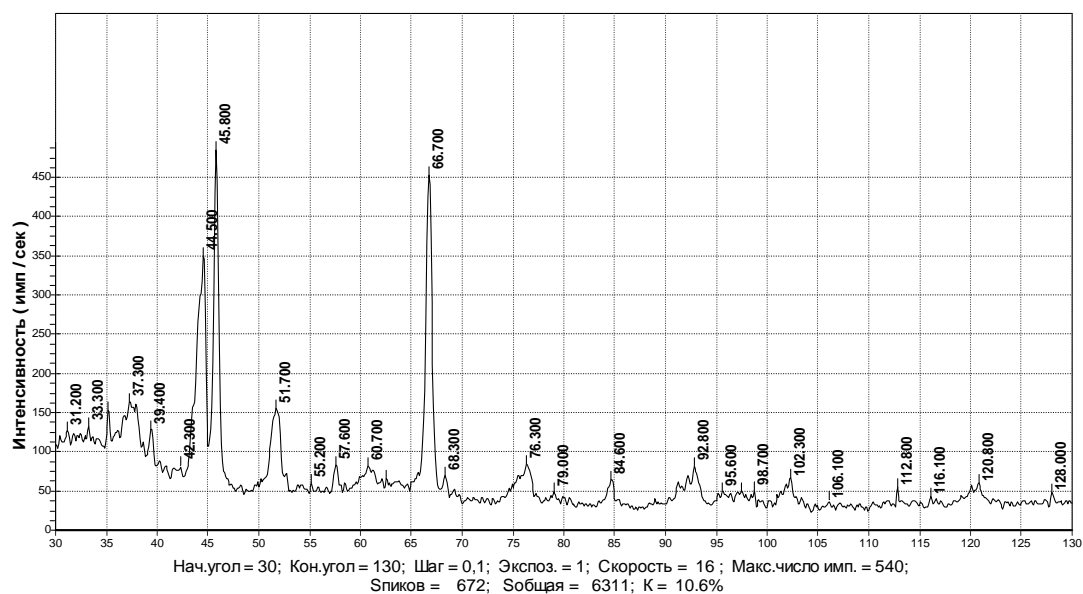
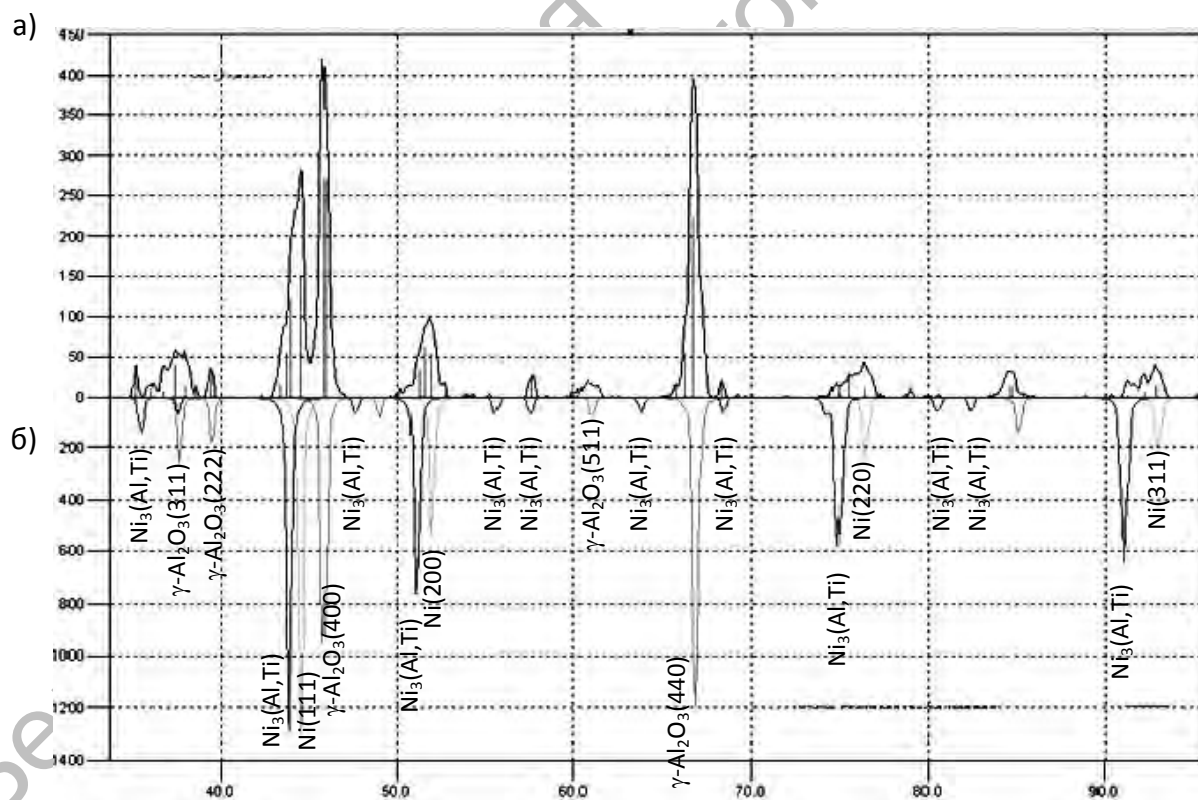


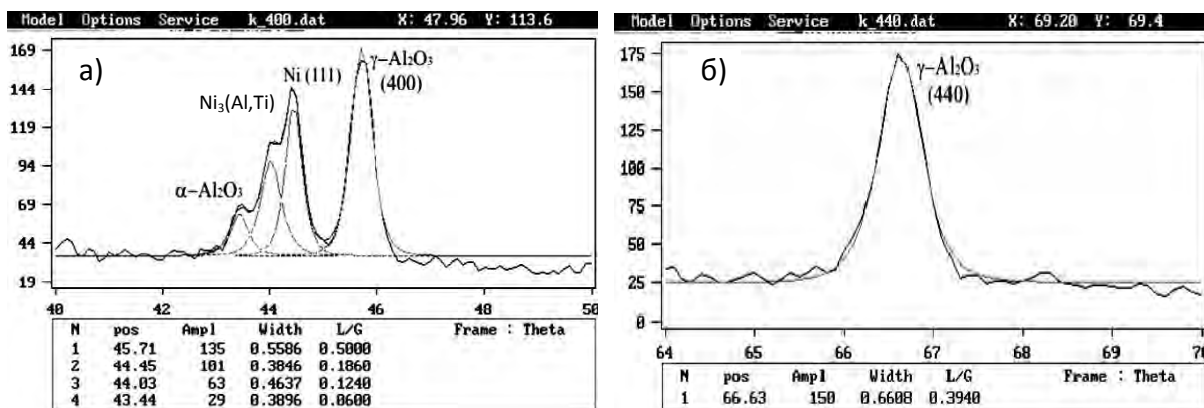
Рисунок 5.34 – Фрагмент дифрактограммы покрытия, полученного с применением металлизированного методом механического легирования термонейтрального порошка состава 78 % Al_2O_3 – 12 % TiO_2 – 10 % Ni



а – рентгенограмма исследуемого покрытия; б – эталон

Рисунок 5.35 – Сравнение рентгенограмм покрытия, полученного с применением металлизированного методом механического легирования термонейтрального порошка исходного состава 78 % Al_2O_3 – 12 % TiO_2 – 10 % Ni, и эталонов

Обработкой результатов анализа линии (400) в интервале углов 40–50° (рисунок 5.36, а) и в интервале углов 64–70° (рисунок 5.36, б) определены значения 2θ , I , β , d , позволившие установить параметры тонкой структуры основной фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.



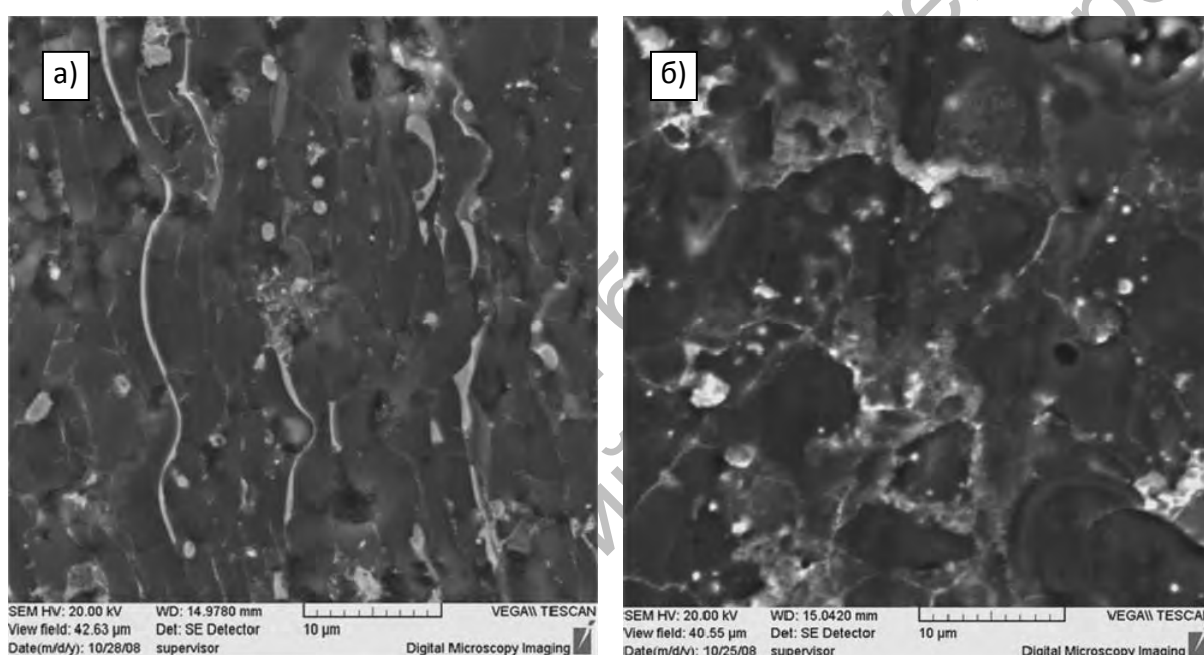
а – линия (400) в интервале углов 40–50°; б – линии (400) в интервале углов 64–70° после обработки в программе SPLIT LINE (дублет удален)

Рисунок 5.36 – Дифрактограммы профиля линий фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ покрытия, полученного с применением металлизированного методом механического легирования термонеutralного порошка исходного состава 78 % Al_2O_3 – 12 % TiO_2 – 10 % Ni

Полуширина линии (400) – 0,4785; размер ОКР, рассчитанный по линии (400), – $(137 \pm 3,75)$ Å; 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 $\rho = 4,2974 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$; распределение деформаций – степенное; коэффициент корреляции равен 1,000. Установлено, что параметр кубической гранецентрированной решетки фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ исследуемого покрытия равен 7,91988 Å, что несколько превышает эталонное значение: $a = 7,90$ Å. Для структуры покрытия характерно наличие 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 (рисунок 5.37). В продольном сечении частицы оксидов диаметром менее 10 мкм имеют форму, близкую к равноосной.

Таким образом, в покрытии, полученном плазменным напылением металлизированного методом механического легирования термонеutralного 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 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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; в образовании интерметаллидной фазы $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ti})$. Кроме того, процесс напыления вызывает увеличение (практически в 4 раза) плотности дислокаций, упорядоченное расположение которых (по границам блоков и субзерен) приводит к уменьшению размеров ОКР в 2 раза с 24 нм в порошке до 12 нм в покрытии.



а – поперечный шлиф; б – продольный шлиф

Рисунок 5.37 – Структура покрытия, полученного с применением металлизированного методом механического легирования термонейтрального порошка исходного состава 78 % Al_2O_3 – 12 % TiO_2 – 10 % Ni

В подразделе 5.3 показано, что применение металлизированных никелем или никелем и алюминием керамических порошков увеличивает износостойкость покрытий по сравнению со стандартными в 2,5–3,0 раза. Принципиальное увеличение стойкости против износа обусловлено особенностями структуры и фазового состава покрытий, определяющими их свойства.

Обычно применяемая смесь порошков оксида алюминия и оксида титана (78–80 % Al_2O_3 и 10–12 % TiO_2) широко применяется для получения плазменных износостойких жаропрочных покрытий, работающих при низких и безударных нагрузках. Большими недостатками этих покрытий являются слабая прочность сцепления с основой и высокая хрупкость. Для устранения первого используют нанесение подложки из материала на никелевой основе. При этом высокая хрупкость покрытий сохраняется и обуславливает образование сетки трещин, являющейся одной из причин очагового разрушения покрытий при эксплуатации. Типичная структура плазменного покрытия из широко применяющейся смеси порошков корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (88 %) и рутила TiO_2 (12 %) представлена на рисунке 5.38.

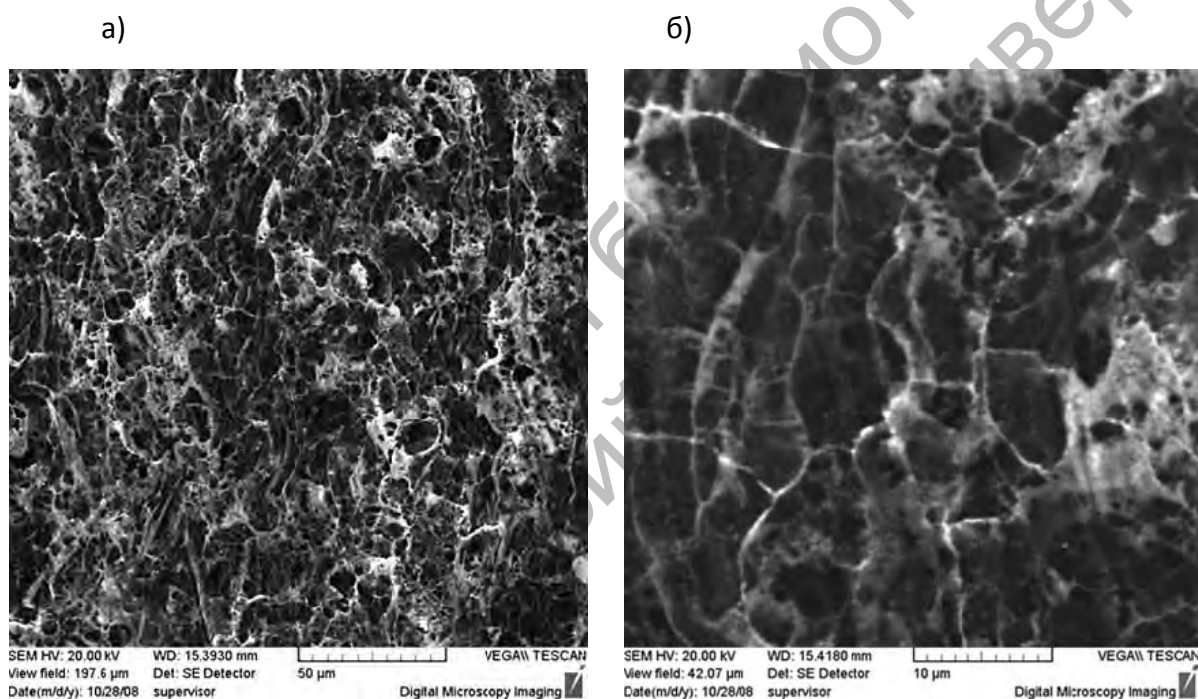


Рисунок 5.38 – Структура покрытия, полученного плазменным напылением смеси порошков Al_2O_3 (88 %) + TiO_2 (12 %)

Сравнение структур покрытий, полученных из порошков, подвергнутых металлизации и без нее (см. рисунки 5.37 и 5.38), позволяет сделать однозначный вывод о преимуществе первых, основанный прежде всего на отсутствии в них микротрещин. Более высокая вязкость покрытий этого типа объясняется наличием прослоек никеля, стабилизированных наноразмерными включениями $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ti})$. Они окаймляют зерна оксидов, поперечное сечение которых не превышает 1 мкм, что определяет их

высокую демпфирующую способность, предотвращающую растрескивание оксидных частиц основы.

Проведенные исследования показали, что по износостойкости покрытия из механически легированных порошков оптимального состава в 1,6–3,0 раза превосходят аналоги. Наиболее очевидные преимущества перед аналогами имеют покрытия из металлизированной керамики, далее следуют никелевые покрытия.

Результаты проведенных исследований явились основой для разработки технологий получения механически легированных композиционных дисперсно-упрочненных порошков и плазменных покрытий из них, внедренных в лаборатории по производству порошков для газотермического напыления и получения износостойких покрытий из них с опытным производством отдела инновационной и внешнеэкономической деятельности НИСа Белорусско-Российского университета, и используются при выполнении НИР как по хоздоговорной, так и бюджетной тематике.

Таким образом, основные результаты исследования, направленного на оптимизацию состава шихты наиболее перспективных систем, обеспечивающих получение порошков для газотермических износостойких жаропрочных покрытий различного функционального назначения, представленные в разделе 5, заключаются в следующем.

1 Максимальные значения износостойкости имеют покрытия из порошков, полученных из шихты с содержанием легирующих компонентов:

– системы на основе железа:

- а) Fe-Al-C₁₇H₃₅COOH (ЖА): C₁₇H₃₅COOH – 0,3 %, Al – 30 %;
- б) Fe-Al-Fe₂O₃ (ЖА-ДУ): Fe₂O₃ – 8 %, Al – 30 %;
- в) Fe-Cr-C (Х9): ПХ30 – 30 %, БЧ – 30 %;
- г) Fe – 18 % Cr – 10 % Ni-Al-MoO₃ (15X18H10-ДУ): MoO₃ – 3,2 %, Al – 1,2 %;
- д) Fe-Cr – 4 % Ni-C (15X2H4): Cr – 4 %, C – 0,45 % ;

– системы на основе никеля:

- а) Ni-Al (ПН85Ю15): Al – 5 %;
- б) Ni-Al-MoO₃ (никель-ДУ): Al – 25 %, MoO₃ – 2,5 %;
- в) Ni-Cr-Al-MoO₃ (нихром-ДУ): Al – 20 %, MoO₃ – 2 %;

– система на основе металлизированной керамики

- а) (80 % Al₂O₃ – 10 % TiO₂)-Ni-Al: Ni – 10 %, Al – 5 %.

2 По относительной износостойкости покрытия из разработанных механически легированных порошков оптимального состава в 1,6–3,0 раза превосходят аналоги; наиболее очевидные преимущества перед ними

имеют материалы из металлизированной керамики, далее следуют никелевые покрытия.

3 Принципиальное увеличение стойкости против износа обусловлено особенностями структуры и фазового состава покрытий, определяющими их свойства.

4 Независимо от состава покрытия, полученные из механически легированных порошков, наследуют субмикро-/микроструктурный тип структуры последних. Основой покрытий типа Х9 и 15Х2Н4 является мартенсит, Х18Н10-ДУ – аустенит с включениями мартенсита. Основа никелевых покрытий представляет собой твердый раствор легирующих элементов в матричном металле. Фазами, стабилизирующими и упрочняющими основу, имеющую высокоразвитую границу зерен и субзерен, служат синтезированные в процессе производства порошков и напыления покрытия, наноразмерные включения карбидов, интерметаллидов и оксидов.

5 Разработанные покрытия имеют комплексное упрочнение, сочетающее твердорастворное, зернограничное, дисперсионное, дисперсное и определяющее их высокую износостойкость и жаропрочность в широком интервале температур, верхнее значение которых превышает $0,7 T_{пл}$ основы.

6 Высокая износостойкость и относительно низкая хрупкость покрытий из порошков металлизированной керамики, полученных механическим легированием, обусловлены наличием в их структуре субмикроструктурных прослоек никеля, стабилизированных наноразмерными включениями $Ni_3(Al, Ti)$.

Заключение

1 Классические порошки для газотермического напыления являются сложными по химическому составу многокомпонентными системами, включающими дефицитные элементы. Промышленные технологии их получения требуют применения специального оборудования, они дорогостоящи, а химические, кроме того, экологически опасны.

2 Прогрессивным способом производства наноструктурных композиционных порошков является реакционное механическое легирование, при котором в процессе обработки реакционноспособной шихты в механореакторе происходит взаимодействие между исходными веществами (механохимический синтез). Эта технология, отличающаяся простотой и универсальностью, позволяет производить дисперсно-упрочненные порошки для газотермических износостойких покрытий различного функционального назначения, а также создает основу для уменьшения содержания легирующих элементов в них.

3 Для проектирования состава исходной многокомпонентной шихты и прогнозирования равновесного фазового состава материала эффективно термодинамическое моделирование с использованием программы АСТРА-4. Согласно его результатам, матрица механически легированных композиционных стальных порошков, химический состав которых близок к классическим аналогам, – твердый раствор углерода и легирующих элементов в железе, упрочняющими фазами служат оксиды, карбиды и алюминиды. Основу никелевых порошков составляют соединения Ni_3Al и/или $NiAl$, дополнительными фазами являются оксиды алюминия и титана, а также карбид титана.

4 Составы исследованных порошковых композиций на основе железа и никеля позволяют получить широкий круг экономно легированных, дешевых порошков для газотермических износостойких жаропрочных покрытий различного функционального назначения: для упрочнения инструмента и конструкционных изделий, работающих при больших нагрузках в условиях интенсивного износа – X, X3, X6, X9, X3-ДУ; для изделий, работающих в агрессивных средах, – 15X18H10T, 15X18H10T-ДУ; для восстановления конструкционных изделий общего назначения – 15X2H4. Область применения разрабатываемых никелевых порошков подобна аналогам; они перспективны для получения коррозионно-стойких, жаростойких, жаропрочных покрытий, температура эксплуатации которых может превышать $0,7T_{пл}$. Основой механически металлизированных композиционных керамических порошков является классическая шихта, состоящая из оксидов алюминия и титана; легирующими компонентами – никель и алюминий.

5 При обработке в механореакторе порошковых композиций, содержащих кислород, углерод, с одной стороны, и металлы, имеющие высокое сродство к этим элементам, с другой, протекают механически активируемые фазовые превращения, которые приводят к образованию твердых растворов, оксидов и карбидов или их промежуточных соединений, обеспечивающих дисперсионное и дисперсное упрочнение, сохраняющееся при нагреве до температур, достигающих 500 и 1000 °С соответственно.

6 В стальных порошках перлитного, перлитомартенситного и мартенситного классов в результате многократного ударного воздействия рабочих тел на частицы, вызывающего пластическую деформацию, разогрев микрообъемов с их последующим охлаждением, основа испытывает фазовые превращения $Fe_{\alpha} + Fe_3C \rightarrow Fe_{\gamma}(C) \rightarrow Fe_{\alpha}(C)$, конечным продуктом которых является неравновесная фаза, подобная мартенситу, с толщиной пластин в несколько атомных параметров. Упрочнение, вызванное мартенситным превращением, снимается при температурах 500–600 °С.

7 Формирование матричной структуры при обработке шихты на основе металлов имеет одинаковый механизм и происходит в результате протекания процесса динамической рекристаллизации. Продуктом механического легирования является гранулированная композиция со средним размером частиц 30–60 мкм. Механически легированные порошки характеризуются однородным распределением элементов, нанокристаллическим типом структуры с размером зерен основы менее 100 нм, состоящих из субзерен величиной менее 50 нм, стабилизированных наноразмерными включениями упрочняющих фаз. Такие порошки являются неравновесными системами, в которых, наряду с равновесными фазами, существуют промежуточные соединения и исходные легирующие компоненты.

Продукт механического легирования шихты 78 % Al_2O_3 – 12 % TiO_2 – 10 % Ni – металлизированная металлокерамика со средним размером порошковых частиц 3–5 мкм. Процесс сопровождается фазовыми и структурными превращениями, вызывающими образование сложного оксида Al_2TiO_5 и интерметаллида $Ni_3(Al,Ti)$, что приводит к снижению количества исходных компонентов (никеля и оксида титана) в 2 раза. Имеет место также изменение параметров решетки фазы $\alpha-Al_2O_3$. Обработка шихты в механореакторе вызывает увеличение плотности дислокаций примерно в 5 раз и уменьшение размера ОКР в 2,5 раза.

8 Отжиг механически легированных композиций приводит к превращениям, приближающим фазовый состав к равновесному, но не дости-

гающему его. Наличие большинства равновесных фаз выявляется при термическом воздействии выше 700 °С. После отжига композиционные порошки сохраняют наноразмерный тип структуры, остаются жаропрочными и по твердости в интервале температур 20–1000 °С существенно превосходят аналоги, что обусловлено комплексным характером их упрочнения, сочетающим твердорастворное, дисперсионное, зернограничное и дисперсионное (при решающей роли двух последних). Это позволяет сделать научно обоснованный вывод о перспективности технологии реакционного механического легирования для получения порошков для газотермических износостойких жаропрочных покрытий, работающих в жестких температурно-силовых условиях.

9 Оптимальные значения технологических факторов механического легирования в вибромельнице, обеспечивающие максимальную твердость композиционных порошков на основе железа, никеля и металлокерамики для газотермических покрытий независимо от их состава, примерно одинаковы и находятся в пределах: ускорение рабочих тел – 135–145 м·с⁻², отношение объемов рабочих тел и шихты – 10–12, степень заполнения помольной камеры рабочими телами – 75–80 %, время обработки в механореакторе – 8–10 ч.

10 Математические модели, используемые для расчетов процессов плазменного напыления защитных покрытий, существенно завышают значения температуры и скорости частиц, и их результаты не являются надежной основой для установления оптимальных условий нанесения плазменных покрытий. Согласно результатам экспериментальных исследований, значения факторов плазменного напыления механически легированных композиционных терморреагирующих порошков на основе железа и никеля, обеспечивающих максимальную износостойкость покрытий, составляют: сила тока – 240–250 А, напряжение – 190–200 В, мощность – 45–49 кВт, дистанция напыления – 250–300 мм, диаметр трубки – 3,1–3,3 мм, расстояние от среза сопла до выходного отверстия – 4–5 мм. Оптимальные условия получения покрытий композиционных порошков на основе оксида алюминия находятся в пределах: дистанция напыления – 100–150 мм, диаметр трубки – 2,2–2,3 мм, расстояние от среза сопла до выходного отверстия – 6–7 мм.

11 Максимальные значения износостойкости имеют покрытия из механически легированных порошков, полученных из шихты с содержанием легирующих компонентов:

– **системы на основе железа:**

- а) Fe-Al-C₁₇H₃₅COOH (ЖА): C₁₇H₃₅COOH – 0,3 %, Al – 30 %;
- б) Fe-Al-Fe₂O₃ (ЖА-ДУ): Fe₂O₃ – 8 %, Al – 30 %;

в) Fe-Cr-C (X9): ПХ30 – 30 %, БЧ – 30 %;

г) Fe – 18 % Cr – 10 % Ni-Al-MoO₃ (15X18H10-ДУ): MoO₃ – 3,2 %, Al – 1,2 %;

д) Fe-Cr – 4 % Ni-C (15X2H4): Cr – 4 %, C – 0,45% ;

– системы на основе никеля:

а) Ni-Al (ПН85Ю15): Al – 5 %;

б) Ni-Al-MoO₃ (никель-ДУ): Al – 25 %, MoO₃ – 2,5 %;

в) Ni-Cr-Al-MoO₃ (нихром-ДУ): Al – 20 %, MoO₃ – 2 %;

– система на основе металлизированной керамики

а) (80 % Al₂O₃ – 10 % TiO₂)-Ni-Al: Ni – 10 %, Al – 5 %.

12 По относительной износостойкости покрытия оптимального состава в 1,3–2,4 раза превосходят аналоги; наиболее очевидные преимущества перед аналогами имеют покрытия на основе никеля.

13 Покрытия, полученные из механически легированных порошков на основе металлов, наследуют субмикро-/микроструктурный тип структуры основы последних. Легирующие элементы имеют дисперсное и равномерное распределение в материале. Основой покрытия перлитного, перлитомартенситного и мартенситного классов (X, X3, X6, X9, 15X2H4) является мартенсит, аустенитного (15X18H10, 15X18H10-ДУ) – аустенит с включениями мартенсита. Фазами, стабилизирующими и упрочняющими стальную основу, имеющую высоко развитую границу зерен и субзерен, служат синтезированные в процессе производства порошков и напыления покрытия, наноразмерные включения карбидов, интерметаллидов и оксидов. Основа никелевых покрытий представляет собой твердый раствор легирующих элементов в матричном металле; упрочняющими фазами служат наноразмерные включения алюминидов никеля и оксидов алюминия различных модификаций. Разработанные покрытия имеют комплексное упрочнение, сочетающее твердорастворное, зернограничное, дисперсионное, дисперсное и определяющее их высокую износостойкость и жаропрочность в широком интервале температур, верхнее значение которых превышает 0,7T_{пл} основы.

14 При плазменном напылении металлизированной керамики имеет место частичное превращение α -Al₂O₃ в γ -Al₂O₃ и образование интерметаллида Ni₃(Al,Ti). Процессы, протекающие при напылении, вызывают увеличение плотности дислокаций и уменьшение размеров ОКР в 4 и 2 раза соответственно. Наличие в структуре материала прослоек никеля, стабилизированных наноразмерными включениями Ni₃(Al,Ti), окаймляющих зерна оксидов, повышает вязкость покрытия, что приводит к увеличению его износостойкости в 2,5–3,0 раза.

Список литературы

1 **Витязь, П. А.** Механически легированные сплавы на основе алюминия и меди / П. А. Витязь, Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко. – Минск : Беларус. навука, 1998. – 352 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 **Айзенкольб, Ф.** Успехи порошковой металлургии / Ф. Айзенкольб. – М. : Металлургия, 1969. – 540 с.

5 **Джонс, В. Д.** Производство металлических порошков / В. Д. Джонс. – М. : Мир, 1964. – 224 с.

6 **Кипарисов, С. С.** Порошковая металлургия / С. С. Кипарисов, Г. А. Либензон. – М. : Металлургия, 1980. – 495 с.

7 **Шведков, Е. Л.** Словарь-справочник по порошковой металлургии / Е. Л. Шведков, Э. Т. Денисенко, И. И. Ковенский. – Киев : Наукова думка, 1982. – 270 с.

8 **Хасуй, А.** Техника напыления / А. Хасуй. – М. : Машиностроение, 1975. – 288 с.

9 Порошки для газотермического напыления. Составы и рекомендации по выбору. – Киев : ИЭС им. Е. О. Патона, 1990. – 41 с.

10 **Барвинок, В. А.** Управление напряженным состоянием и свойства плазменных покрытий / В. А. Барвинок. – М. : Машиностроение, 1990. – 384 с.

11 Газотермическое напыление : учеб. пособие / Под общ. ред. Л. Х. Балдаева. – М. : Маркет ДС, 2007. – 344 с.

12 Газотермическое напыление композиционных порошков / А. Я. Кулик [и др.]. – Л. : Машиностроение, Ленингр. отделение, 1985. – 199 с.

13 Перспективные технологии плазменного напыления / О. П. Солоненко [и др.] // Машиностроитель. – 2005. – № 3. – С. 36–41.

14 **Аппен, А. А.** Температуроустойчивые неорганические покрытия / А. А. Аппен. – Л. : Химия, 1976. – 296 с.

15 Композиционные СВС-порошки для газотермического напыления покрытий / А. Ф. Ильющенко [и др.] // Материалы, оборудование и

ресурсосберегающие технологии : материалы Междунар. науч.-техн. конф. – Могилев : Белорус.-Рос. ун-т, 2006. – Ч. 1. – С. 215–216.

16 Порошковая металлургия и напыленные покрытия : учебник для вузов / В. А. Анциферов [и др.]. – М. : Металлургия, 1987. – 792 с.

17 **Свирский, Л. Д.** Жаростойкие и теплостойкие покрытия / Л. Д. Свирский, Э. Я. Зубова // Тр. V Всесоюзного совещания по жаростойким покрытиям. – Л. : Наука, 1969. – С. 262–269.

18 Газотермическое напыление покрытий : сб. руководящих техн. материалов. – Киев : ИЭС им. Е. О. Патона, 1990. – 176 с.

19 Газотермическое покрытие из порошковых материалов: справочник / Ю. С. Борисов [и др.]. – Киев : Наукова думка, 1987. – 544 с.

20 Новые ресурсосберегающие технологии и композиционные материалы / Ф. Г. Ловшенко [и др.]. – М. ; Гомель : Энергоатомиздат, 2004. – 350 с.

21 Наноконпозиционные машиностроительные материалы: опыт разработки и применения / Ф. Г. Ловшенко [и др.]. – Гродно : ГрГУ, 2006. – 403 с.

22 Трибохимические технологии функциональных композиционных материалов. Ч. 1 : Модельные представления / С. В. Авдейчик [и др.] ; под ред. В. А. Струка, Ф. Г. Ловшенко. – Гродно : ГГАУ, 2007. – 320 с.

23 Трибохимические технологии функциональных композиционных материалов. Ч. 2 : Технология и опыт применения / С. В. Авдейчик [и др.] ; под ред. В. А. Струка, Ф. Г. Ловшенко. – Гродно : ГГАУ, 2008. – 399 с.

24 50 лет порошковой металлургии в Беларуси. История, достижения, перспективы / Ф. Г. Ловшенко [и др.] ; ред. кол. : А. Ф. Ильющенко [и др.]. – Минск : ГНПО порошковой металлургии, 2010. – 632 с.

25 **Morris, M. A.** Microstructural refinement and associated strength of copper alloys obtained by mechanical alloying / M. A. Morris, D. G. Morris // Mater. Sci. and Eng. A. – 1989. – Vol. 111. – P. 115–127.

26 **Korb, G.** Iron-based oxide dispersion strengthened alloys resistant to oxidation and high temperatures a challenge for powder-metallurgy technology / G. Korb, A. Schwaiger // High temp. High Pres. – 1989. – Vol. 21, № 5. – P. 475–486.

27 Физико-химические процессы образования сплавов при механическом легировании. Стадия реакционного спекания гранул / Ф. Г. Ловшенко [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 1994. – № 6. – С. 121–125.

28 Физико-химические аспекты процесса образования сплавов при механическом легировании / Ф. Г. Ловшенко [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 1996. – № 5. – С. 121–127.

29 **Хайнике, Г.** Трибохимия : пер. с англ. / Г. Хайнике. – М. : Мир, 1987. – 584 с.

30 **Аввакумов, Е. Г.** Механические методы активации химических процессов / Е. Г. Аввакумов. – Новосибирск : Наука, 1986. – 306 с.

31 Механохимический синтез в неорганической химии : сб. науч. тр. / Под ред. Е. Г. Аввакумова. – Новосибирск : Наука, 1991. – 259 с.

32 **Барамбойм, Н. К.** Механохимия высокомолекулярных соединений / Н. К. Барамбойм. – М. : Химия, 1971. – 363 с.

33 **Гутман, Э. М.** Механохимия металлов и защита от коррозии / Э. М. Гутман. – М. : Металлургия, 1974. – 299 с.

34 **Петерс, К.** Механохимические реакции / К. Петерс // Сб. тр. Европейского совещания по измельчению. – М. : Изд-во лит-ры по стр-ву, 1966. – С. 80–103.

35 **Бутягин, П. Ю.** Разупорядочение структуры и механохимические реакции в твердых телах / П. Ю. Бутягин // Успехи химии. – 1984. – Т. 53, № 11. – С. 1769–1789.

36 **Бутягин, П. Ю.** Физические и химические пути релаксации упругой энергии в твердых телах. Механохимические реакции в неорганической химии / П. Ю. Бутягин // Механохимический синтез в неорганической химии : сб. науч. тр. – Новосибирск, 1991. – С. 32–52.

37 **Боуден, Ф. П.** Трение и смазка твердых тел : пер. с англ. / Ф. П. Боуден, Д. Тейбор. – М. : Машиностроение, 1960. – 151 с.

38 **Красулин, Ю. А.** Дислокации как активные центры в топохимических реакциях / Ю. А. Красулин // Теорет. и эксперим. химия. – 1967. – Т. 3, № 1. – С. 58–62.

39 **Боас, В.** Дефекты решетки в пластически деформируемых металлах / В. Боас // Дислокации и механические свойства кристаллов. – М. : Иностран. лит-ра, 1960. – 552 с.

40 **Schrader, R.** Untersuchungen an mechanisch aktivierten. XIII Festkörperstruktur und Katalytisches Verhalten von Nickel-pulver / R. Schrader, W. Stadter, H. Osttel // Z. Phys. Chem. – 1972. – Bd. 249. – S. 87–100.

41 **Бутягин, П. Ю.** Первичные активные центры в механохимических реакциях / П. Ю. Бутягин // Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева. – 1973. – Т. 18. – С. 90–95.

42 **Колбанев, И. В.** Исследование механохимических реакций с участием кварца методом ЭПР / И. В. Колбанев, П. Ю. Бутягин // Журнал физической химии. – 1974. – Т. 48. – С. 1158–1161.

43 **Бутягин, П. Ю.** Об иницировании химических реакций при разрушении твердых тел / П. Ю. Бутягин, А. В. Быстриков // Материалы

V Всесоюз. симпозиума по механоэмиссии и механохимии твердых тел. – Таллин, 1977. – Ч. 1. – С. 63–78.

44 **Clemens, B. M.** Solid-state reaction and structure in compositionally modulated zirconium-nickel and titanium-nickel films / B. M. Clemens // *Physical Review B*. – 1986. – Vol. 33, № 11. – P. 7615–7626.

45 **Бенсон, Г.** Поверхностная энергия и поверхностное натяжение кристаллических твердых тел / Г. Бенсон, К. Юн // *Межфазная граница газ – твердое тело* : сб. тр. – М. : Металлургия, 1970. – С. 172–299.

46 **Бутягин, П. Ю.** Молекулярная динамика деформационного перемешивания в смесях твердых веществ / П. Ю. Бутягин, В. С. Ющенко // *Кинетика и катализ*. – 1988. – Т. 29, № 5. – С. 1035–1039.

47 **Schwarz, R. B.** Formation of amorphous by the mechanical alloying of crystalline powders of pure metals and powders of intermetallics / R. B. Schwarz, C. C. Koch // *App. Phys. Lett.* – 1986. – Vol. 49, № 3. – P. 146–148.

48 **Иванов, Е. Ю.** Твердофазные реакции при механическом сплавлении металлов / Е. Ю. Иванов // *Механохимический синтез в неорганической химии* : сб. науч. тр. – Новосибирск, 1991. – С. 190–203.

49 **Образование и разложение фаз при механическом сплавлении / К. Б. Герасимов [и др.] // Механохимический синтез в неорганической химии** : сб. науч. тр. – Новосибирск, 1991. – С. 205–214.

50 **Болдырев, В. В.** Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ / В. В. Болдырев. – Новосибирск : Наука, 1983. – 65 с.

51 **Образование твердых растворов в системе Fe-Cr под влиянием механической активации / Ю. Т. Павлюхин [и др.] // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.** – 1981. – Вып. 6, № 14 (344). – С. 84–88.

52 **Неверов, В. В.** Особенности диффузионных процессов в пластически деформируемой смеси цинка и меди / В. В. Неверов, В. Н. Буров, А. И. Коротков // *Физика металлов и материаловедение*. – 1978. – Т. 46, № 5. – С. 978–983.

53 **Неверов, В. В.** Образование соединений и твердых растворов при пластической деформации двойных смесей элементов / В. В. Неверов, В. Н. Буров, П. П. Житников // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.* – 1983. – Вып. 5, № 12 (372). – С. 54–62.

54 **Хина, Б. Б.** Механизм твердофазных превращений при механическом легировании / Б. Б. Хина, Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко // *Механохимия и механическая активация* : докл. Междунар. науч. семинара. – СПб., 1995. – С. 18–22.

55 **Витязь, П. А.** Роль неравновесных дефектов деформационной природы в формировании структуры сплавов при механическом легиро-

вании / П. А. Витязь, Ф. Г. Ловшенко, В. А. Старенченко // Материалы, технологии, инструменты. – 1996. – № 4. – С. 88–91.

56 **Benjamin, J. S.** Fundamentals of mechanical alloying / J. S. Benjamin // Mechanical Alloying. Proc. Jnt. Symp. on Mechanical Alloying (Kyoto, May, 7–10, 1991) Trans. Tech. Publ. – Zurich, 1992. – P. 1–18.

57 **Козулин, Н. А.** Оборудование заводов лакокрасочной промышленности / Н. А. Козулин, И. А. Горловский. – Л. : Химия, 1968. – 630 с.

58 **Сиденко, П. М.** Измельчение в химической промышленности / П. М. Сиденко. – М. : Химия, 1977. – 382 с.

59 Химико-технологическая аппаратура с использованием физических методов. – 2-е изд., испр. и доп. – М. : ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ, 1983. – 95 с.

60 Справочник по обогащению руд. Подготовительные процессы / Под ред. О. С. Богдановича, В. А. Олевского. – 2-е изд., испр. и доп. – М. : Недра, 1982. – 366 с.

61 **Rose, H. E.** Vibration mills and vibration milling / H. E. Rose, R. M. S. Sullivan. – L., 1961. – 302 p.

62 **Логвиненко, Д. Д.** Интенсификация технологических процессов в аппаратах с вихревым слоем / Д. Д. Логвиненко, О. И. Шеляков. – Киев : Техника, 1976. – 144 с.

63 **Хинт, И. А.** Основы производства силикатных изделий / И. А. Хинт. – М. ; Л. : Госстройиздат, 1962. – 601 с.

64 **Акунов, В. И.** Струйные мельницы. Элементы теории и расчета / В. И. Акунов. – М. : Машиностроение, 1967. – 263 с.

65 **Блиничев, В. Н.** Влияние конструкторского оформления мельниц на удельные энергозатраты и механохимические превращения измельчаемых материалов / В. Н. Блиничев, С. И. Бобков, И. И. Гуюмджан // Докл. VII Всесоюз. симпозиума по механоэмиссии и механохимии твердых тел. – Ташкент, 1981. – Ч. 1. – С. 73–78.

66 **Ловшенко, Г. Ф.** Высокоэффективный аппарат для реакционного механического легирования металлических систем / Г. Ф. Ловшенко, З. М. Ловшенко, А. И. Хабибуллин // Вестн. Белорус.-Рос. ун-та. – 2007. – № 4. – С. 72–80.

67 **Кипарисов, С. С.** Оборудование предприятий порошковой металлургии / С. С. Кипарисов, О. В. Падалко. – М. : Металлургия, 1988. – 44 с.

68 Электронная микроскопия тонких кристаллов / П. Хирш [и др.]. – М. : Мир, 1968. – 574 с.

69 **Утевский, Л. М.** Дифракционная электронная микроскопия в материаловедении / Л. М. Утевский. – М. : Металлургия, 1973. – 583 с.

70 Практические методы в электронной микроскопии / Под ред. М. Одри, Л. Глоэра. – М. : Машиностроение, 1980. – 375 с.

71 Oxide dispersion strengthening / Ed. : G. S. Ansell // Proc. Second Bolton – Landing Conf. – N.-Y. : Gordon and Breach, 1966. – 910 p.

72 **Wilcox, B. A.** Creep of Thoriated Nickel Above and Below $0,5T_m$ / B. A. Wilcox, A. H. Clauer // Trans. AIME. – 1966. – Vol. 236, № 4. – P. 570–580.

73 Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства, области применения : справочник / И. М. Федорченко [и др.] ; отв. ред. И. М. Федорченко. – Киев : Наукова думка, 1985. – 624 с.

74 **Портной, К. И.** Дисперсно-упрочненные материалы / К. И. Портной, Б. Н. Бабич. – М. : Металлургия, 1974. – 200 с.

75 **Новиков, Н. П.** Термодинамический анализ реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Н. П. Новиков, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов // Проблемы горения в химической технологии и металлургии : сб. тр. – Черноголовка : ОИХФ, 1975. – С. 174–188.

76 **Koch, C. C.** The synthesis of non-equilibrium structures by ball-milling / C. C. Koch // Mechanical Alloying. Proc. Int. Symp. on Mechanical Alloying (Kyoto, May, 7–10, 1991) Trans. Tech. Publ. – Zurich, 1992. – P. 243–262.

77 **Ma, E.** Phase transformations induced by mechanical alloying in binary systems / E. Ma, M. Atzmon // Materials Chemistry and Physics. – 1995. – Vol. 39. – P. 249–267.

78 **Suryanarayana, C.** Mechanical alloying and milling / C. Suryanarayana // Progress in Materials Science. – 2001. – Vol. 46, № 1–2. – P. 1–184.

79 **Khina, B. B.** Modeling mechanical alloying : advances and challenges / B. B. Khina, F. H. Froes // Journal of Metals (JOM). – 1996. – Vol. 48, № 7. – P. 36–38.

80 Математическая теория горения и взрыва / Я. Б. Зельдович [и др.]. – М. : Наука, 1980. – 478 с.

81 **Moon, K. I.** Development of nanocrystalline Al-Ti alloy powders by reactive ball milling / K. I. Moon, K. S. Lee // Journal of Alloys and Compounds. – 1998. – Vol. 264, № 1–2. – P. 258–266.

82 **Lee, K. S.** Preparation of nitrides dispersed Al-Ti alloy by reactive ball milling in N_2 gas / K. S. Lee, M. S. Oh, K. I. Moon // Journal of Alloys and Compounds. – 1998. – Vol. 279, № 2. – P. 201–208.

83 Synthesis of Al_2O_3 -NbC by reactive milling and production of nanocomposites / E. M. J. A. Pallone [et al.] // Journal of Materials Processing Technology. – 2003. – Vol. 143–144. – P. 185–190.

84 Formation and environmental stability of nanocrystalline and amorphous hydrides in the 2Mg-Fe mixture processed by controlled reactive mechanical alloying (CRMA) / R. A. Varin [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2004. – Vol. 373, № 1–2. – P. 270–286.

85 **Song, Myoung Youp.** Development of hydrogen-storage alloys of Mg-Fe₂O₃ system by reactive mechanical grinding / Myoung Youp Song, Ik Hyun Kwon, Jong-Soo Bae // International Journal of Hydrogen Energy. – 2005. – Vol. 30, № 10. – P. 1107–1111.

86 **Schafter, G. B.** Combustion synthesis by mechanical alloying / G. B. Schafter, P. G. McCormick // Scripta Metallurgica. – 1989. – Vol. 23. – P. 835–838.

87 **Atzmon, M.** Characterization of AlNi formed by a self-sustaining reaction during mechanical alloying / M. Atzmon // Materials Science and Engineering. – 1991. – Vol. 134 A. – P. 1326–1329.

88 Evidence for self-sustained MoSi₂ formation during room-temperature high-energy ball milling of elemental powders / E. Ma [et al.] // Journal of Materials Research. – 1993. – Vol. 8. – P. 1836–1844.

89 Direct evidence for combustion reaction on TiNi/TiC composites formation by mechanical alloying / J. Y. Huang [et al.] // Metallurgical Transactions A. – 1995. – Vol. 26 A. – P. 2755–2759.

90 **Takacs, L.** Self-sustaining metal-sulfur reactions induced by ball milling / L. Takacs // Journal of Materials Synthesis and Processing. – 2000. – Vol. 8, № 3/4. – P. 181–188.

91 **Takacs, L.** Self-sustaining reactions induced by ball milling / L. Takacs // Progress in Materials Science. – 2002. – Vol. 47, № 4. – P. 355–414.

92 **Ловшенко, Г. Ф.** Оценка факторов, активирующих механохимические превращения при механическом легировании в вибромельнице / Г. Ф. Ловшенко, Б. Б. Хина // Трение и износ. – 2005. – Т. 26, № 4. – С. 434–445.

93 **Ловшенко, Ф. Г.** Локальный разогрев и пластическая деформация порошковой композиции упругим лобовым ударом при механическом легировании в вибромельнице / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко // Перспективные технологии, материалы и системы : сб. науч. тр. – Могилев : Беларус.-Рос. ун-т, 2005. – С. 184–192.

94 **Maurice, D. R.** The physics of mechanical alloying: a first report / D. R. Maurice, T. H. Courtney // Metallurgical Transactions A. – 1990. – Vol. 21, № 2. – P. 289–303.

95 **Ловшенко, Ф. Г.** Локальный разогрев и пластическая деформация порошковой композиции скользящим ударом при механическом легировании в вибромельнице / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко // Перс-

пективные технологии, материалы и системы : сб. науч. тр. – Могилев : Беларус.-Рос. ун-т, 2005. – С. 193–200.

96 **Urakaev, F. Kh.** Mechanism and kinetics of mechanochemical processes in comminuting devices : 1. Theory / F. Kh. Urakaev, V. V. Boldyrev // Powder Technology. – 2000. – Vol. 107, № 1. – P. 93–107.

97 **Urakaev, F. Kh.** Mechanism and kinetics of mechanochemical processes in comminuting devices: 2. Applications of the theory. Experiment / F. Kh. Urakaev, V. V. Boldyrev // Powder Technology. – 2000. – Vol. 107, № 3. – P. 197–206.

98 **Zhang, D. L.** Microstructural evolution during combustion reaction between CuO and Al induced by high energy ball milling / D. L. Zhang, J. J. Richmond // Journal of Materials Science. – 1999. – Vol. 34, № 4. – P. 701–706.

99 **Kwon, Young-Soon.** Ball temperatures during mechanical alloying in planetary mills / Young-Soon Kwon, K. B. Gerasimov, Sok-Keel Yoon // Journal of Alloys and Compounds. – 2002. – Vol. 346, № 1–2. – P. 276–281.

100 Effect of material characteristics on the ignition of the combustion reactions induced by ball milling / Ma Mingliang [et al.] // Journal of Materials Processing Technology. – 2001. – Vol. 116. – P. 124–127.

101 **Мержанов, А. Г.** Научные основы, достижения и перспективы развития процессов твердопламенного горения / А. Г. Мержанов // Изв. Акад. наук. – 1997. – № 1. – С. 8–32.

102 **Munir, Z. A.** Self-propagating exothermic reactions: the synthesis of high-temperature materials by combustion / Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini // Materials Science Reports. – 1989. – Vol. 3, № 7/8. – P. 277–365.

103 **Итин, В. И.** Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений / В. И. Итин, Ю. С. Найбороденко. – Томск : Томский гос. ун-т, 1989. – 214 с.

104 **Khusid, B. M.** Limits of the self-propagating high-temperature synthesis wave propagation in eutectic composite materials / B. M. Khusid, B. B. Khina, S. V. Demidkov // Journal of Materials Science. – 1994. – Vol. 29, № 8. – P. 2187–2191.

105 Макрокинетика структурных превращений при безгазовом горении смесей порошков титана и углерода / А. Г. Мержанов [и др.] // Физика горения и взрыва. – 1990. – Т. 26, № 1. – С. 104–119.

106 Combustion synthesis in the Ti-C-Ni-Mo system. Pt. I. Micro-mechanisms / J. C. LaSalvia [et al.] // Metallurgical and Materials Transactions A. – 1995. – Vol. 26, № 11. – P. 3001–3009.

107 **LaSalvia, J. C.** Combustion synthesis in the Ti-C-Ni-Mo system. Pt. II. Analysis / J. C. LaSalvia, M. A. Meyers // Metallurgical and Materials Transactions A. – 1995. – Vol. 26, № 11. – P. 3011–3019.

108 On the formation of MoSi_2 by self-propagating high-temperature synthesis / J. Sung-Won [et al.] // *Acta Materialia*. – 1996. – Vol. 44, № 11. – P. 4317–4326.

109 **Quncheng, Fan.** Dissolution-precipitation mechanism of self-propagating high-temperature synthesis of mononickel aluminide / Fan Quncheng, Chai Huifen, Jin Zhihao // *Intermetallics*. – 2001. – Vol. 9, № 7. – P. 609–619.

110 **Zhu, P.** Reaction mechanism of combustion synthesis of NiAl / P. Zhu, J. C. M. Li, C. T. Liu // *Materials Science and Engineering A*. – 2002. – Vol. 329–331, № 1–2. – P. 57–68.

111 Percolation combustion: is it possible in SHS? / O. S. Rabinovich [etc.] // *International Journal of SHS*. – 2002. – Vol. 11, № 3. – P. 257–270.

112 **Khina, B. B.** Limits of applicability of the «diffusion-controlled product growth» kinetic approach to modeling SHS / B. B. Khina, B. Formanek, I. Solpan // *Physica B: Physics of Condensed Matter*. – 2005. – Vol. 355, № 1–4. – P. 14–31.

113 **Khina, B. B.** Modeling nonisothermal interaction kinetics in the condensed state: a diagram of phase formation mechanisms for the Ni-Al system / B. B. Khina // *Journal of Applied Physics*. – 2007. – Vol. 101, № 6. – P. 47–55.

114 **Khina, B. B.** Modeling heterogeneous interaction during SHS in the Ni-Al system: a phase-formation-mechanism map / B. B. Khina, B. Formanek // *International Journal of SHS*. – 2007. – Vol. 16, № 2. – P. 51–61.

115 **Khina, B. B.** Interaction kinetics in SHS: is the quasi-equilibrium solid-state diffusion model valid? / B. B. Khina // *International Journal of SHS*. – 2005. – Vol. 14, № 1. – P. 21–32.

116 A direct view of the self-combustion behaviour of TiC system under milling / C. Deidda [et al.] // *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*. – 2003. – Vol. 15–16. – P. 215–220.

117 The self-combustion of structurally co-deformed powder mixtures: a direct view of the process / M. Monagheddu [et al.] // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2003. – Vol. 36, № 7. – P. 1917–1922.

118 **Mason, P.** Modeling thermodynamic processes / P. Mason, M. Mignanelli // *Advanced Materials and Processes*. – 1998. – Vol. 153, № 4. – P. 21–24.

119 **Gallagher, R.** Computer calculation of multicomponent phase equilibria / R. Gallagher, H.-D. Nussler, P. J. Spencer // *Physica B*. – 1981. – Vol. 103 B, № 1. – P. 8–20.

120 **Hillert, M.** Some viewpoints on the use of computer for calculating phase diagrams / M. Hillert // Physica B. – 1981. – Vol. 103 B, № 1. – P. 31–40.

121 **Белов, Г. В.** Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы / Г. В. Белов. – М. : Науч. мир, 2002. – 184 с.

122 **Рузинов, Л. П.** Равновесное превращение химической реакции / Л. П. Рузинов, Б. С. Гуляницкий. – М. : Metallurgia, 1975. – 416 с.

123 **Жоров, Ю. М.** Термодинамика нефтехимических процессов. Нефтехимический синтез, переработка нефти, угля и природного газа / Ю. М. Жоров. – М. : Химия, 1985. – 312 с.

124 Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов / Г. Б. Синярев [и др.]. – М. : Наука, 1982. – 264 с.

125 **Ватолин, Н. А.** Термодинамическое моделирование металлургических процессов / Н. А. Ватолин, Г. К. Моисеев, Б. Г. Трусов. – М. : Metallurgia, 1994. – 352 с.

126 **Кубашевски, О.** Металлургическая термохимия : пер. с англ. / О. Кубашевски, С. Б. Олкокк. – М. : Metallurgia, 1982. – 390 с.

127 **Barin, I.** Thermochemical Properties of Inorganic Substances / I. Barin, O. Knacke. – Berlin : Springer-Verlag, 1973. – 257 с.

128 **Barin, I.** Thermochemical Properties of Inorganic Substances. Supplement / I. Barin, O. Knacke, O. Kubaschewski. – Berlin : Springer-Verlag, 1977. – 243 с.

129 Термодинамические свойства неорганических веществ : справочник / У. Д. Верятин [и др.]. – М. : Атомиздат, 1965. – 460 с.

130 Термические константы веществ / Под ред. В. П. Глушко. – М. : ВИНТИ, 1979. – 197 с.

131 Термодинамические свойства индивидуальных соединений / Под ред. В. П. Глушко. – М. : Наука, 1982. – Т. 1–4.

132 JANAF Thermochemical Tables. – 2nd edition. – NSRDS-NBS, Washington : Government Printing Office, 1971. – 1141 p.

133 **Хина, Б. Б.** Термодинамическое моделирование многокомпонентной порошковой СВС-системы / Б. Б. Хина, А. Ф. Ильющенко, А. В. Беляев // Порошковая металлургия. – Минск : НАН Беларуси, 2003. – Вып. 26. – С. 35–42.

134 **Хансен, М.** Структуры двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко. – М. : Metallurgizdat, 1962. – Т. 1–2.

135 **Эллиот, Р. П.** Структуры двойных сплавов / Р. П. Эллиот. – М. : Metallurgia, 1968. – Т. 1–2.

136 **Шанк, Ф. А.** Структуры двойных сплавов / Ф. А. Шанк. – М. : Metallurgia, 1973. – 760 с.

137 **Кубашевски, О.** Диаграммы состояния двойных систем на основе железа : справочник : пер. с англ. / О. Кубашевски. – М. : Metallurgia, 1985. – 184 с.

138 Binary Alloy Phase Diagrams / Т. В. Massalski [et al.]. – ASM, Materials Park, OH, 1990. – 1824 p.

139 Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа : справочник / Под ред. О. А. Банных, М. Е. Дрица. – М. : Metallurgia, 1986. – 439 с.

140 **Kaufman, L.** Calculation of binary phase diagrams of iron, chromium, nickel and cobalt / L. Kaufman, H. Nesor // Z-t fur Metallkunde. – 1973. – Vol. 64, № 4. – P. 249–257.

141 **Kaufman, L.** Calculation of superalloy phase diagrams. Pt. 1 / L. Kaufman, H. Nesor // Metallurgical Transactions. – 1974. – Vol. 5, № 7. – P. 1617–1621.

142 **Могутнов, Б. М.** Термодинамика сплавов железа / Б. М. Могутнов, И. А. Томилин, Л. А. Шварцман. – М. : Metallurgia, 1984. – 207 с.

143 **Chuang, Y. Y.** A thermodynamic analysis of the nickel-chromium system / Y. Y. Chuang, Y. A. Chang // Z-t fur Metallkunde. – 1986. – Vol. 77, № 7. – P. 460–466.

144 **Ловшенко, Ф. Г.** Формирование фазового состава, структуры и свойств механически легированных композиционных порошков на основе системы «железо – алюминий» и покрытий из них / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко, А. С. Федосенко // Вестн. Белорус.-Рос. ун-та. – 2012. – № 1. – С. 36–49.

145 Повышение качества плазменных металлокерамических покрытий / Ф. Г. Ловшенко [и др.] // Вестн. Белорус.-Рос. ун-та. – 2011. – № 3. – С. 71–81.

146 **Пат. 1909781 ФРГ, МКИ В 22 1 / 00.** Metallpulver und Verfahren zu seiner Herstellung / J. S. Benjamin. – Заявл. 01.03.68 ; опубли. 07.06.71. – 24 с.

147 **Benjamin, J. S.** Mechanical alloying / J. S. Benjamin // Scientific American. – 1976. – № 5. – P. 40–48.

148 **Benjamin, J. S.** The mechanism of mechanical alloying / J. S. Benjamin, T. E. Volin // Metal. Trans. – 1974. – Vol. 5, № 8. – P. 1929–1934.

149 **Ребиндер, П. А.** Вибропомол – наиболее эффективный метод измельчения / П. А. Ребиндер // Строительные материалы. – 1956. – № 1. – С. 8–10.

150 **Моргулис, М. Л.** Вибрационное измельчение материалов / М. Л. Моргулис. – М. : Промстройиздат, 1957. – 106 с.

151 **Овчинников, П. Ф.** Виброреология / П. Ф. Овчинников. – Киев : Наукова думка, 1983. – 270 с.

152 **Шеламов, В. А.** Физико-химические основы получения полуфабрикатов из спеченных алюминиевых порошков / В. А. Шеламов, А. И. Литвинцев. – М. : Металлургия, 1970. – 278 с.

153 **Андреева, Н. Г.** О механизме образования металлического контакта в сплавах типа САП / Н. Г. Андреева, Э. Ф. Растригина // Порошковая металлургия. – 1966. – № 3. – С. 27–36.

154 **Иванов, Ю. Ф.** Электронно-микроскопический анализ нанокристаллических материалов / Ю. Ф. Иванов, А. В. Пауль, Н. А. Конева // Физика металлов и металловедение. – 1991. – № 7. – С. 206–208.

155 **Конева, Н. А.** Физическая природа стадийности пластической деформации / Н. А. Конева, Э. В. Козлов // Структурные уровни пластической деформации и разрушения. – Новосибирск : Наука, 1990. – С. 123–186.

156 **Смитлз, К. Дж.** Металлы / К. Дж. Смитлз. – М. : Металлургия, 1980. – 447 с.

157 **Фридлянский, Р. М.** Вакуумная плавка меди и ее сплавов / Р. М. Фридлянский, Ф. Н. Стрельцов, О. Д. Молдавский. – М. : Цветмет-информация, 1974. – 88 с.

158 **Лысак, Л. И.** Определение истинной ширины рентгеновских дифракционных линий с применением стандартного образца / Л. И. Лысак // Вопросы физики металлов и металловедения. – 1955. – № 6. – С. 40–53.

159 Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я. С. Уманский [и др.]. – М. : Металлургия, 1982. – 632 с.

160 **Захаров, М. В.** Жаропрочные сплавы / М. В. Захаров, А. М. Захаров. – М. : Металлургия, 1972. – 384 с.

161 **Ловшенко, Г. Ф.** Закономерности формирования дисперсно-упрочненных механически легированных композиций на основе металлов / Г. Ф. Ловшенко // Вестн. Белорус.-Рос. ун-та. – 2008. – № 4. – С. 85–95.

162 Термодинамическое моделирование физико-химических процессов и оптимизация технологии плазменного нанесения покрытий из механически легированных терморреагирующих порошков / Ф. Г. Ловшенко [и др.] // Литье и металлургия. – 2012. – № 2. – С. 116–128.

163 **Ильиных, Н. И.** Термодинамическое моделирование состава и термохимических характеристик расплавов железо–углерод / Н. И. Ильиных, Г. К. Моисеев, Н. А. Ватолин // Расплавы. – 1998. – № 5. – С. 3–12.

164 **Турчанин, М. А.** О применении теории идеального ассоциированного раствора для описания температурно-концентрационной зависимости термодинамических свойств бинарных расплавов / М. А.

Турчанин, И. В. Белокоonnenko, П. Г. Агравал // Расплавы. – 2001. – № 1. – С. 58–69.

165 **Chase, M. W. jr.** NIST-JANAF Thermochemical Tables / M. W. jr. Chase // Journal of Physics and Chemistry Reference Data. – 4th edition. – 1998. – 1951 p.

166 **Binnewies, M.** Thermochemical Data of Elements and Compounds / M. Binnewies, E. Milke. – Wiley-VCH Verlag GmbH : Weinheim, 2002. – 928 p.

167 **Туркдоган, Е. Т.** Физическая химия высокотемпературных процессов / Е. Т. Туркдоган. – М. : Metallurgia, 1985. – 344 с.

168 **Pena, P.** System $TiO_2-Al_2O_3$ / P. Pena, S. De Aza // Ceramica (Florence). – 1980. – Vol. 33, № 3. – P. 23–30.

169 Нанесение покрытий плазмой / В. В. Куудинов [и др.]. – М. : Наука, 1990. – 406 с.

170 **Донской, А. А.** Электропламенные процессы и установки в машиностроении / А. А. Донской. – М. : Машиностроение, 1990. – 221 с.

171 **Иванов, Е. М.** Инженерный расчет теплофизических процессов при пламенном напылении / Е. М. Иванов. – Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 1983. – 140 с.

172 Теория и практика нанесения защитных покрытий / П. А. Витязь [и др.]. – Минск : Беларус. наука, 1998. – 583 с.

173 Компьютерное моделирование процессов плазменного нанесения покрытий / С. П. Кундас [и др.]. – Минск : Бестпринт, 1998. – 212 с.

174 **Девиен, М.** Течение и теплообмен разреженных газов / М. Девиен. – М. : Мир, 1962. – 367 с.

175 **Гиршфельдер, Дж.** Молекулярная теория газов и жидкостей / Дж. Гиршфельдер. – М. : Мир, 1961. – 465 с.

176 **Гринчук, П. С.** Моделирование процесса восстановления железа из мелкодисперсного порошка окислы в электродуговом плазмотроне / П. С. Гринчук, Б. Б. Хина // VI Минский междунар. форум по тепло- и массообмену : тез. докл. – Минск : ИТМО им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2008. – Т. 2. – С. 244–246.

177 **Гринчук, П. С.** Моделирование процесса восстановления железа из мелкодисперсного порошка окислы в электродуговом плазмотроне / П. С. Гринчук, Б. Б. Хина // Тр. VI Минского междунар. форума по тепло- и массообмену ММФ-2008. – Минск : ИТМО им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2008. – № 8. – С. 87–101.

178 **Khina, B. B.** Modeling of iron oxide reduction in a plasma jet by the products of methane conversion / B. B. Khina, P. S. Grinchuk // Interaction

of Radiation with Solids : материалы 8-й Междунар. конф. – Минск : БГУ, 2009. – С. 15–17.

179 **Ловшенко, Ф. Г.** Композиционные механически легированные наноструктурные порошки на основе железа для газотермического напыления покрытий / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко // Современные методы и технологии создания и обработки материалов : материалы V Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 15–17 сент. 2010 г. – Минск : ФТИ НАН Беларуси, 2010. – Кн. 1. – С. 153–166.

180 **Ловшенко, Ф. Г.** Композиционные механически легированные металлокерамические термонейтральные порошки для газотермического напыления покрытий / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко // Современные методы и технологии создания и обработки материалов : материалы V Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 15–17 сент. 2010 г. – Минск : ФТИ НАН Беларуси, 2010. – Кн. 1. – С. 146–153.

181 **Ловшенко, Ф. Г.** Формирование фазового состава, структуры и свойств механически легированных стальных порошков и газопламенных покрытий из них / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко, З. М. Ловшенко // Композиционные материалы в промышленности : материалы 31-й Междунар. конф. – Ялта, 2011. – С. 191–195.

182 **Ловшенко, Ф. Г.** Получение, состав, структура и свойства механически легированных терморреагирующих никелевых порошков для газопламенных покрытий / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко, З. М. Ловшенко // Литье и металлургия. – 2011. – № 4. – С. 66–75.

183 **Ловшенко, Ф. Г.** Оптимизация состава композиционных механически легированных наноструктурных порошков на основе железа для газотермического напыления покрытий / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко, З. М. Ловшенко // Композиционные материалы в промышленности : материалы 30-й Юбилейной междунар. конф. – Ялта, 2010. – С. 344–349.

184 **Кудинов, В. В.** Нанесение плазмой тугоплавких покрытий / В. В. Кудинов, В. М. Иванов. – М. : Машиностроение, 1981. – 192 с.

185 **Каталымов, А. В.** Дозирование сыпучих и вязких материалов / А. В. Каталымов, В. А. Любартович. – Л. : Химия, 1990. – 240 с.

186 Powder diffraction file data cards. Inorganic Section // American Society for Testing Materials, Swarthmore. – 1978. – Sets 1–34. – P. 1948–1984.

Оглавление

Введение	3
1 Анализ способов получения порошков для газотермического напыления	6
1.1 Способы получения порошков металлов и сплавов.....	6
1.2 Составы порошков для износостойких покрытий на основе железа и никеля.....	8
1.3 Композиционные порошки и способы их получения.....	14
1.4 Перспективность механического легирования для получения наноструктурных композиционных порошков для напыления.....	30
2 Материалы, оборудование, приборы и методика исследования	35
2.1 Исходные компоненты для производства дисперсно-упрочненных механически легированных порошков.....	35
2.2 Оборудование и методика механического легирования.....	36
2.3 Приборы и методики исследований.....	38
2.4 Принципы подбора перспективных систем и композиций для производства композиционных дисперсно-упрочненных механически легированных порошков.....	40
2.5 Особенности кинетики механохимических превращений.....	43
2.6 Термодинамическое моделирование фазовых превращений при реакционном механическом легировании.....	46
2.7 Расчет максимальных концентраций реагирующих компонентов в шихте, подвергаемой реакционному механическому легированию.....	56
3 Исходные составы порошковых композиций для износостойких покрытий; механически активируемые фазовые и структурные превращения	66
3.1 Исходные составы порошковых композиций.....	66
3.2 Механизм формирования механически легированных порошков.....	70

3.3 Структурные превращения, протекающие в порошковых композициях при реакционном механическом легировании.....	79
3.4 Фазовые превращения, протекающие в композициях при механическом легировании	91
3.5 Механически активируемые фазовые превращения в многокомпонентных системах.....	101
4 Оптимизация процессов получения механически легированных композиционных порошков и плазменных покрытий из них.....	125
4.1 Оптимизация процесса получения механически легированных композиционных порошков.....	125
4.2 Оптимизация технологии плазменного нанесения покрытий.....	132
5 Оптимизация состава шихты для механически легированных порошков; фазовый состав, структура и свойства газопламенных износостойких покрытий.....	148
5.1 Оптимизация состава исходной шихты для механически легированных порошков на основе железа.....	149
5.2 Оптимизация состава шихты для механически легированных порошков на основе никеля.....	162
5.3 Оптимизация состава порошковой шихты для металлизированной керамики	170
5.4 Фазовый состав и структура плазменных износостойких покрытий из механически легированных порошков	178
Заключение.....	195
Список литературы.....	199

Научное издание

Ловшенко Федор Григорьевич
Ловшенко Григорий Федорович

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ НАНОСТРУКТУРНЫЕ МЕХАНИЧЕСКИ
ЛЕГИРОВАННЫЕ ПОРОШКИ ДЛЯ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ
ПОКРЫТИЙ**

Редактор Т. А. Рыжикова

Художественное оформление обложки И. А. Алексеюс

Технический редактор А. А. Подошевка

Компьютерный дизайн Н. П. Полевнича

Подписано в печать 22.03.2013. Формат 60×84/16. Бумага офсетная. Гарнитура Таймс.
Печать трафаретная. Усл.-печ. л. 12,55. Уч.-изд. л. 13,0. Тираж 100 экз. Заказ № 239.

Издатель и полиграфическое исполнение
Государственное учреждение высшего профессионального образования
«Белорусско-Российский университет»
ЛИ № 02330/0548519 от 16.06.2009.
Пр. Мира, 43, 212000, Могилев.