



Prospects of application of a reactionary mechanical alloying for production of composite nanostructural dispersion strengthened thermoreacting nickel powders for gas-flame coverings is proved; the results of optimization of charge structures and technological process of mechanical alloying are given; regularities of formation of phase composition, structure and properties of powders and coverings from them are established.

Ф. Г. ЛОВШЕНКО, ГУ ВПО «Белорусско-Российский университет», Г. Ф. ЛОВШЕНКО, БНТУ,
З. М. ЛОВШЕНКО, ГУ ВПО «Белорусско-Российский университет»

УДК 669.017

ПОЛУЧЕНИЕ, СОСТАВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МЕХАНИЧЕСКИ ЛЕГИРОВАННЫХ ТЕРМОРЕАГИРУЮЩИХ НИКЕЛЕВЫХ ПОРОШКОВ ДЛЯ ГАЗОПЛАМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ

Введение

Одним из методов повышения надежности и долговечности деталей машин, механизмов и аппаратов, работающих в жестких условиях, а также восстановления их изношенных поверхностей является нанесение газопламенных покрытий различного функционального назначения – износостойких, коррозионностойких, жаропрочных и др. Следует отметить, что к настоящему времени проблема создания высокопроизводительного автоматизированного оборудования и прогрессивных технологических процессов получения покрытий в основном решена. В связи с этим особую актуальность приобретает создание новых порошковых материалов, обеспечивающих необходимый комплекс физико-механических свойств покрытий. Большой интерес представляют композиционные термореагирующие порошки, при нанесении которых имеет место экзотермическое взаимодействие между компонентами, вызывающее дополнительный разогрев композиции, что приводит к повышению плотности и, как следствие, надежности и долговечности покрытия. Применяющиеся способы получения композиционных порошков основаны на плакировании или конгломерировании и являются сложными, дорогостоящими, а химические, кроме того, экологически опасными [1]. В последнее время для производства гранулированных композиций различного химического и гранулометрического состава находит применение реакционное механическое легирование. Оно основано на обработке реакционно-способной шихты, состоящей из дешевых промышленно выпускаемых порошков в энергонапряженных мельницах-механореакторах, в процессе которой имеют

место механически активируемые фазовые и структурные превращения, вызывающие формирование наноструктурных дисперсно-упрочненных композиционных материалов. Метод отличается универсальностью, простотой, высокой воспроизводимостью и позволяет получить в промышленном масштабе композиционные порошки, обладающие уникальными физико-механическими свойствами. Эффективными упрочняющими фазами, образующимися при механическом легировании и последующем термическом воздействии на композицию, например при нанесении покрытий, являются термодинамически стабильные оксиды, карбиды, нитриды, бориды, интерметаллиды, содержание которых в композиции может изменяться в широком интервале [2]. Метод является перспективным для получения термореагирующих наноструктурных дисперсно-упрочненных порошков для напыления [2–6]. При этом особый интерес представляют никелевые композиции, включая нихромы, покрытия из которых наряду с высокими значениями твердости, износостойкости и плотности имеют хорошую сцепляемость с основой и обладают жаропрочностью, жаростойкостью и коррозионной стойкостью.

Целью данной работы являлось создание механически легированных композиционных термореагирующих наноструктурных дисперсно-упрочненных никелевых порошков для газопламенного напыления и изучение процессов формирования фазового состава, структуры и свойств покрытий.

Методика исследования, материалы, приборы и оборудование

Исходными компонентами служили стандартные порошки никеля ПНК-ОНТ2 (ГОСТ 9722-79),

Т а б л и ц а 1. Фазовый состав композиций на основе никеля

Номер композиции	Содержание компонентов в шихте	Химический состав	Фазовый состав	
			равновесный	механически легированной композиции
1	1% ПА4, 1,4% МоО ₃ , ПНК-ОНТ2(ост.)	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)
2	5% ПА4, ПНК-ОНТ2(ост.)	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), Ni ₃ Al, NiAl, Al
3	8% ПА4, 7,5% МоО ₃ , ПНК-ОНТ2(ост.)	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), Ni ₃ Al, Ni _{0,76} Mo _{1,24} , Al
4	15% ПА4, ПНК-ОНТ2(ост.)	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), Ni ₃ Al, NiAl, Al
5	20% Cr, ПНК-ОНТ2(ост.)	20,5% 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)
6	20% Cr, 10% ПА4, ПНК-ОНТ2(ост.)	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, Al), Cr(Ni), Ni ₃ Al, AlNi, Al
7	20% Cr, 10% ПА4, 7,5% МоО ₃ , ПНК-ОНТ2(ост.)	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), Ni ₃ Al, NiAl, Ni _{0,76} Mo _{1,24} , Al

алюминия ПА-4 (ГОСТ 6058-73), порошки марки «Ч» хрома, оксида молибдена (IV) МоО₃. При проведении исследований учитывалось содержание кислорода и углерода в порошке никеля, которое составляло примерно 0,45 и 0,15% соответственно. Наличие других примесей во внимание не принималось. Содержание компонентов шихты в базовых композициях, их химический и фазовый составы приведены в табл. 1.

Для получения нихромов в шихту вводили порошок хрома в количестве 20%. Все композиции, за исключением № 5, в исходном состоянии содержали порошок алюминия, концентрация которого изменялась в пределах 1–15%.

Предполагалось, что механически легированные композиционные порошки будут иметь субмикроструктурный тип структуры основы с высокоразвитой поверхностью границ зерен и субзерен, стабилизированной наноразмерными включениями упрочняющих фаз. При этом наряду с дисперсионным упрочнением, вызванным алюминидными никеля и характерным для аналогов, получит развитие дисперсное, обусловленное оксидами алюминия, образующимися в результате механически и термически активируемого взаимодействия между алюминием и кислородсодержащими компонентами, которыми являются как кислород, находящийся в исходных порошках в виде примеси, так и специально вводимые в шихту кислородсодержащие вещества. В качестве последних в работе использован оксид молибдена (IV) МоО₃, механически и термически активируемое взаимодействие которого с алюминием протекает с до-

статочно высокой скоростью и полнотой [2]. Максимальное количество МоО₃ составляло 7,5%. Концентрация кислорода в шихте в этом случае достигала 3,0%, что при полном взаимодействии с алюминием обеспечивало образование 6,4% Al₂O₃ и 5,0% Mo. Молибден, восстановленный из оксида, легируя основу, существенно повышает жаропрочность никелевых материалов [7]. В системах с МоО₃ роль дисперсного упрочнения должна существенно возрастать и материалы, полученные из них, выделены в отдельную группу как дисперсно-упрочненные (ДУ). Область применения разрабатываемых порошков подобна аналогам. Аналогом сплава Ni-ДУ являлась композиция 1; ПН95Ю5 – 2; ПН84Ю8М-ДУ – 3; ПН85Ю15 – 4; X20Н80 – 5; ПХ20Н70Ю10 – 6; ПХ20Н65Ю10М5 – 7.

Композиции являются многокомпонентными. Расчет их равновесного фазового состава, результаты которого приведены в табл. 1, проведен с использованием метода термодинамического моделирования [2].

Обработка шихты осуществлялась в механореакторе вибрационного типа при оптимальных значениях технологических факторов [8, 9].

Поверхность основного материала для подготовки к напылению подвергалась пескоструйной обработке. Напыление покрытий осуществлялось с применением плазмотрона оригинальной конструкции (аналог ПУН-1), работающего на воздушно-пропановой плазмообразующей смеси, при следующих режимах: сила тока – 250–260 А; напряжение на дуге – 170–180 В; соотношение воздух/пропан – нормальное; скорость плазмы (до-

звуковая) – 1300–1500 м/с; скорость частиц – 80–100 м/с; расход порошка – 5–7 кг/ч.

Структура, элементный и фазовый состав механически легированных порошков и покрытий из них исследованы с применением стандартных методов и современного оборудования для металлографического (микроскоп «Unimet»), электронно-микроскопического, микрорентгеноспектрального (микроскопы «Tesla BS-540», «Tescan VEGA II SBH» с системой энергодисперсионного микроанализа «INCA ENERGY 350/XT») и рентгеноструктурного (дифрактометр «ДРОН-3» с программой «Crytallographica Search-Match») анализов.

Испытания на износостойкость покрытий проводили на модернизированной машине трения СМТ-1, оснащенной SCAD-системой для компьютерной обработки данных. Испытания осуществляли в минеральном масле с добавкой абразива Al_2O_3 (корунд) фракции 10 мкм в количестве 10 об.%. Материалом контртела являлась закаленная сталь ШХ15. К образцу площадью 2 см² прикладывали нагрузку, равную 120 Н. Скорость вращения контртела равнялась 500 об/мин. Путь испытания составил 2119 м.

Результаты исследования и их обсуждение

При обработке порошковых смесей в механо-реакторе – механическом легировании – параллельно протекают процессы разрушения частиц и сварки осколков, сопровождающиеся гомогенизацией композиции и взаимодействием между исходными компонентами с образованием твердых растворов и соединений. На начальном этапе механического легирования, продолжительность которого составляет 1–3 ч, исходная осколочная форма порошков изменяется на пластинчатую, что в дальнейшем приводит к измельчению и образо-

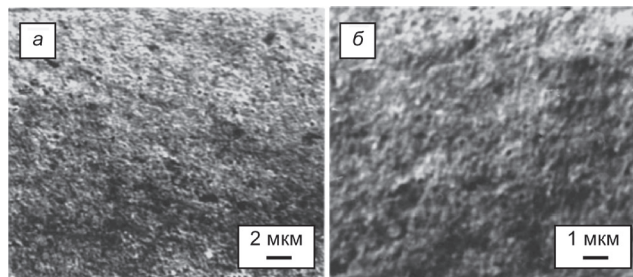


Рис. 1. Микроструктура гранулированной композиции: а – ПН95Ю5; б – ПХ20Н65Ю10М5. СЭМ

ванию ультратонких частиц осколочного типа размером менее 5 мкм, с последующей их агломерацией и сваркой. В результате формируется гранулированная композиция с формой частиц осколочного типа, близкой к равноосной. Динамическое равновесие между процессами разрушения и сварки композиционных частиц наступает после механического легирования в течение 6–7 ч. Дальнейшая обработка практически не изменяет форму и размер частиц. Средний размер композиционных никелевых порошков находится в пределах 20–50 мкм. Структура основы исследованных механически легированных композиционных порошков не зависит от исходного состава шихты и относится к субмикроструктурному типу. Вывод сделан по результатам комплексного исследования, включавшего СЭМ, ПЭМ и электронно-рентгенографический анализы. Типичные структуры и электронограмма механически легированных порошков приведены на рис. 1, 2. Исследования, выполненные с использованием СЭМ, позволили установить порядок величины размера зерен основы и включений гранулированной композиции. Она не превышает десятых долей микрометра (см. рис. 1). Это подтверждают результаты, полученные с применением ПЭМ. Необходимо отме-

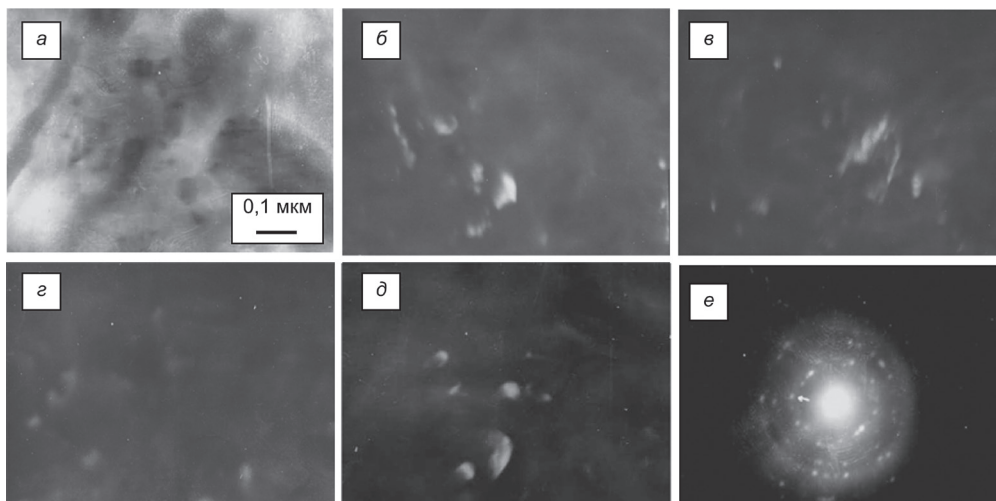


Рис. 2. Микроструктура гранулированной композиции ПХ20Н65Ю10М5 (ПЭМ): а – светлое поле; б–д – темное поле в рефлексах; б, в – Al, Ni, з, д – Cr; е – электронограмма

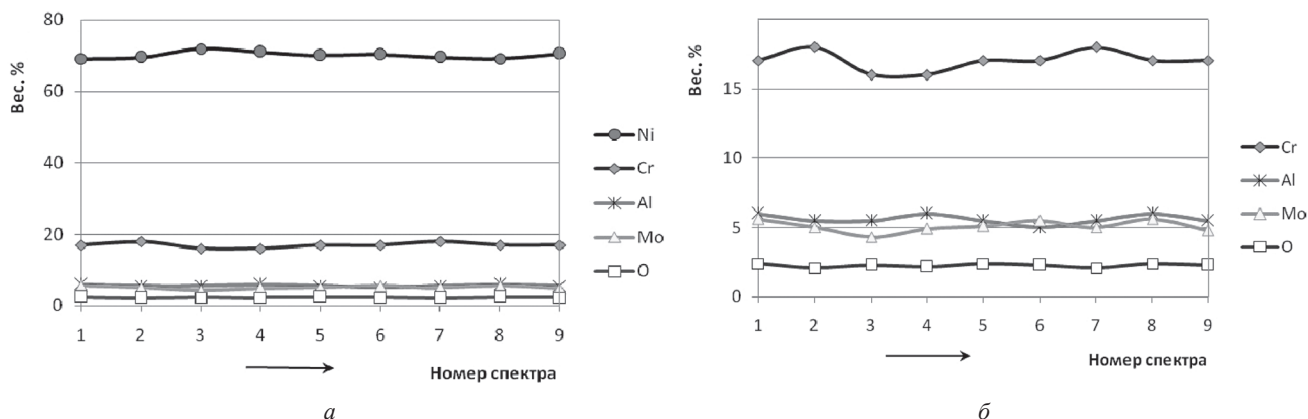


Рис. 3. Распределение никеля (основа) (а) и основных элементов по линии сканирования в гранулированной композиции ПХ20Н65Ю10М5 (б). СЭМ

тить, что использование этого метода для исследования структуры в данном случае в определенной мере ограничено. Последнее обусловлено сложностью препарирования гранулированных композиций, размер частиц которых не превышает 100 мкм, и получения реплик для проведения анализа. В связи с этим просвечиванию подвергали непосредственно гранулы, имеющие минимальную толщину или их край, что обуславливает низкое качество светопольных изображений (рис. 2, а).

Несмотря на это, темнопольные изображения и электронограммы (рис. 2, б-е) позволяют достаточно точно установить величину включений исходных легирующих компонентов и верхнее значение предела размера зерен механически легированной композиции. Кольцевой характер электронограммы указывает на ультрадисперсное строение гранул. Большая часть дискретных микродифракций принадлежит основе. Число рефлексов, укладывающихся в одно кольцо, достигает 30–40. Согласно методике, приведенной в работе [10], в этом случае размер зерен и/или субзерен основы не превышает 50 нм. На электронограмме, кроме рефлексов основы, присутствуют также рефлекссы, принадлежащие легирующим элементам. По данным темнопольных изображений, размер отдельных включений исходных легирующих компонентов составляет менее 0,1 мкм.

При этом для композиции характерно равномерное распределение легирующих компонентов (рис. 3).

Механически и термически активируемые превращения. Согласно данным рентгенографического анализа (табл. 1), обработка шихты в механореакторе сопровождается фазовыми превращениями. Для установления закономерностей протекания механически активируемых фазовых и структурных превращений в композициях исследованию подвергали как аналоги промышленно выпуска-

емых порошков для газопламенных покрытий (см. табл. 1), так и базовые двух- и многоэлементные системы, являющиеся основой для создания широкой гаммы никелевых материалов. При этом следует отметить, что с учетом содержания в порошке никеля таких примесей, как кислород (0,45%) и углерод (0,15%), деление композиций на двух- и многоэлементные системы условно.

В связи с тем что наиболее важными легирующими элементами классических никелевых сплавов являются хром и алюминий, изучены двойные композиции «Ni–Cr» и «Ni–Al». Содержание в шихте порошков хрома составляло 20%, алюминия – 6%.

Система «Ni–Cr». Согласно равновесной диаграмме «Ni–Cr» (рис. 4), 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.

После обработки в механореакторе в течение 16 ч шихты, состоящей из порошков никеля ПНК-

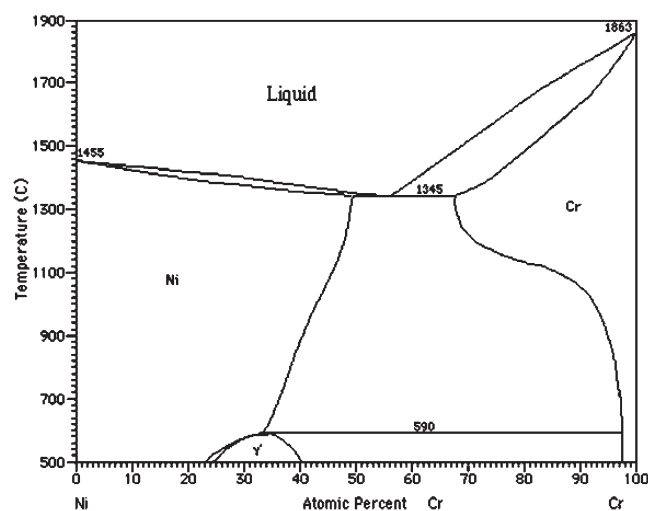


Рис. 4. Диаграмма состояния Ni–Cr [11]

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 механически легированной композиции первой фазы равно 93%, второй – 7%. Основная фаза характеризуется следующими показателями: функция физического уширения (ФФУ) $\beta_{1/2}$ равна 1,1184 рад, относительная среднеквадратическая 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 и указывает на блочное строение зерен.

Таким образом, в процессе обработки в механореакторе 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. Механически легированная композиция обладает высокой твердостью (540 HV), которая обусловлена субмикроструктурным типом структуры основы, характеризующимся высоко развитой поверхностью границ зерен и субзерен, стабилизированной наноразмерными рентгеноаморфными включениями оксидов хрома, образовавшихся в результате механически активируемого взаимодействия последнего с примесью исходной шихты – кислородом и вызывающих дисперсное упрочнение, определяющее также высокую стойкость композиции против длительного термического воздействия. Температура рекристаллизации материала превышает 1100 °C.

Отжиг механически легированной композиции вызывает структурные и фазовые превращения, протекающие в направлении уменьшения свободной энергии системы. Так, после термической обработки при 1100 °C размер зерен основы увеличивается примерно в 2 раза и находится в пределах 0,15–0,20 мкм. При этом заметного роста субзерен не отмечается. Их величина не превышает 50 нм. Очевидным фазовым превращением является переход промежуточных аморфных форм оксидов алюминия и хрома в кристалличе-

скую Al_2O_3 и Cr_2O_3 соответственно. Подобные термически активируемые процессы кристаллизации оксидов, карбидов, интерметаллидов наблюдаются в многочисленных механически легированных системах [2], включая и рассматриваемые, в процессе отжига композиций при температурах выше $0,6 T_{\text{пл}}$ основы. После отжига в интервале температур 1100–1150 °C, приведенные в данной работе композиции остаются дисперсно-упрочненными, сохраняя высокую твердость, обусловленную субмикроструктурным типом структуры основы с высоко развитой поверхностью границ зерен и субзерен, стабилизированной наноразмерными включениями упрочняющих фаз, прежде всего термодинамически стабильных оксидов, размер которых не превышает 20 нм [12]. Так, твердость механически легированной композиции «Ni–Cr», подвергнутой отжигу при 1100 °C, составляет 420 HV. Упрочняющими фазами в этом случае являются Cr_2O_3 и CrNi.

Система «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 NiAl₃ (рис. 5). После обработки в механореакторе в течение 16 ч шихты, состоящей из порошков никеля ПНК-ОТ2 (97%) и алюминия ПА4 (3%), в МЛ композиции установлено наличие следующих фаз: твердый раствор 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 Ni(Al) – составляет 87%, алюминидов Ni_3Al и NiAl – 4 и 9% соответственно.

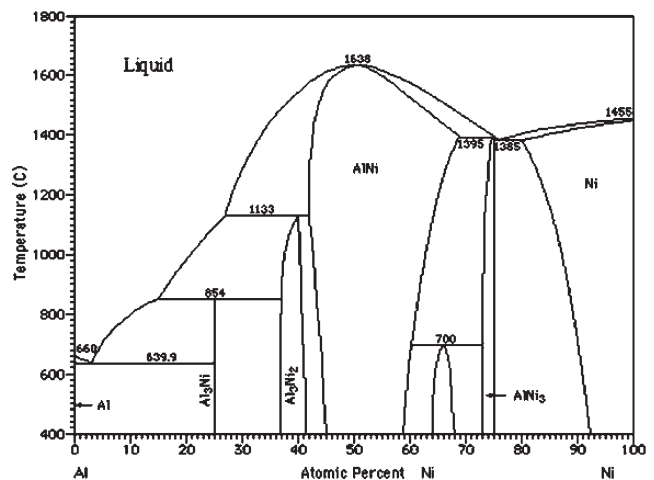


Рис. 5. Диаграмма состояния Ni-Al [11]

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.

Из приведенных данных следует, что при обработке в механореакторе 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 наноразмерных алюминидов Ni₃Al, NiAl и рентгеноаморфных оксидов алюминия, которые наряду с высокой плотностью дислокаций и блочным строением кристаллов обуславливают высокое упрочнение гранулированной композиции (HV 560) и ее жаропрочность.

Многокомпонентные композиции получены механическим легированием шихты, содержащей наряду с никелем не менее двух порошков из ряда, включающего алюминий, хром, оксид молибдена (MoO₃). Состав исследованных композиций приведен в табл. 2.

Таблица 2. Фазовый состав многокомпонентных композиций

Легированные компоненты, %	Фазовый состав материала	
	после механического легирования	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

Отжиг механически легированной композиции при 1100 °С приводит к снижению твердости до HV 440. Как и в композиции «Ni–Cr», стойкость против длительного высокотемпературного нагрева обусловлена дисперсным упрочнением. Основными упрочняющими фазами в этом случае являются наноразмерные частицы оксидов алюминия Al₂O₃, дополнительными – Ni₃Al и NiAl [13].

Система «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%)», в данном случае 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. 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 кислородсодержащими 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 580 HV (табл. 3). Механически легированная композиция стойкая против отжига при температурах не ниже 1100 °С (табл. 3), что объясняется дисперсным упрочнением, вызванным наличием механически и термически синтезированных наноразмерных оксидов алюминия и хрома.

Таблица 3. Твердость многокомпонентных гранулированных композиций на основе никеля

Таблица 3. Твердость многокомпонентных гранулированных композиций на основе никеля

Легированные компоненты, %	Твердость HV после	
	МЛ	МЛ и отжига (1100 °С, 2 ч)
Cr (20); Al (3)	580	420
Al (3); MoO ₃ (6)	610	470
Cr (20); MoO ₃ (6)	550	370
Cr (20); Al (3); MoO ₃ (8)	600	440

Системы «Ni – легирующий металл, обладающий высоким сродством к кислороду (Cr; Al) – MoO₃ (6%)». Как указывалось выше, в никелевые композиции оксид молибдена вводили в качестве поставщика кислорода, необходимого для образования упрочняющих фаз – оксидов хрома и алюминия.

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

Основным отличием фазового состава механически легированных никелевых композиций с MoO₃ от систем без него является наличие во всех случаях соединения Ni_{0,76}Mo_{1,24}, образующегося в ко-

личестве 2–4% при взаимодействии с никелем молибдена, восстановленного из оксида MoO_3 . В нихромах без алюминия фаза $\text{Ni}_{0,76}\text{Mo}_{1,24}$ содержится в минимальном количестве. В этом случае металлом–восстановителем является хром, оксиды которого имеют более высокое значение термодинамического потенциала образования, чем оксиды алюминия. В связи с этим легирование последним увеличивает полноту протекания окислительно-восстановительной реакции, что повышает концентрацию восстановленного молибдена и, как следствие, $\text{Ni}_{0,76}\text{Mo}_{1,24}$.

Основа всех исследованных механически легированных композиционных порошков представляет собой твердый раствор со структурой субмикроструктурного типа с размером зерен менее 0,1 мкм, разделенных на блоки величиной не более 50 нм. Механически активируемые фазовые превращения, имеющие место при обработке реакционно-способной шихты в механореакторе, протекают в направлении уменьшения свободной энергии системы. При этом равновесное состояние не достигается. Образование термодинамически запрещенных фаз не установлено. Механически синтезированные фазы находятся в наноразмерном и в ряде случаев рентгеноаморфном состоянии. В механически легированных композициях не зависимо от их состава присутствуют равномерно распределенные включения исходных компонентов шихты размером менее 0,1 мкм. Содержание их, как правило, не превышает 20% от исходного.

Полученные композиционные порошки являются комплексно упрочненными, сочетающими твердорастворное, дисперсионное и дисперсное упрочнение. Последнее определяет жаропрочность материалов и обусловлено прежде всего наличием наноразмерных включений термодинамически стабильных оксидов алюминия и хрома и отчасти интерметаллидов. Температура рекристаллизации их превышает 1100 °С. Согласно данным, приведенным в табл. 3, комплексное легирование композиций алюминием кислородсодержащим соединением, обладающим низкой термодинамической стабильностью, приводит к увеличению содержания упрочняющих фаз и, как следствие, твердости и жаропрочности материалов.

Отжиг активирует превращения в механически легированных системах [2], приближая фазовый состав к равновесному. Так, после термической обработки при температурах выше $0,6T_{пл}$ в исследованных композициях установлено наличие всех равновесных фаз, теоретическое содержание которых превышало 1,5%.

Полученные универсальные закономерности формирования фазового состава и структуры явились основой для оптимизации состава механически легированных никелевых композиций для газопламенных покрытий. Ее реализация осуществлялась в два этапа. На первом – методом однофакторного эксперимента устанавливалась нижняя и верхняя границы содержания легирующих компонентов. На втором – с использованием центрального композиционного ортогонального планирования определялся оптимальный состав исходной шихты.

Максимальные значения параметров оптимизации – твердости и относительной износостойкости имеют покрытия из порошков, полученных из шихты с содержанием легирующих компонентов:

1) «никель – алюминий» – 15% алюминия (твердость), 25% алюминия (износостойкость);

2) «никель – алюминий – оксид молибдена» (никель ДУ) – 15% алюминия и 2% оксида молибдена (твердость), 25% алюминия и 2,5% оксида молибдена (износостойкость);

3) «никель – хром – алюминий – оксид молибдена» (нихром ДУ) – 15% алюминия и 2% оксида молибдена (твердость), 20% алюминия и 2% оксида молибдена (износостойкость).

Твердость покрытий из композиционных механически легированных порошков оптимального состава на 170–240 HV превосходит этот показатель у аналогов и составляет для систем «никель – алюминий» 490 HV; «никель – алюминий – оксид молибдена» – 580 HV; «никель – хром – алюминий – оксид молибдена» – 550 HV. Относительная износостойкость покрытий из порошка первой композиции в 1,5, второй – в 2,2 и третьей – в 2,0 раза выше, чем у аналогов.

Фазовый состав и структура покрытий из комплексно-легированных порошков оптимального состава

Покрытие из порошка никель ДУ. Фазовый состав никелевого покрытия является сложным и представлен твердым раствором алюминия в никеле (основа), интерметаллидом Ni_3Al , а также оксидными фазами алюминия – низкотемпературным оксидом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд), высокотемпературным $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и незавершенной формой AlO , NiAl_2O_4 ($\text{NiO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$). Покрытие характеризуется высокой плотностью дефектов кристаллической решетки основы, на что указывает эффект заметного уширения дифракционных линий. В частности, для β -линий (311) и (222), расположенных в интервале углов рассеяния $2\theta = 108\text{--}125^\circ$, оно составляет $26,3\cdot 10^{-3}$ и $26,0\cdot 10^{-3}$ рад соответственно.

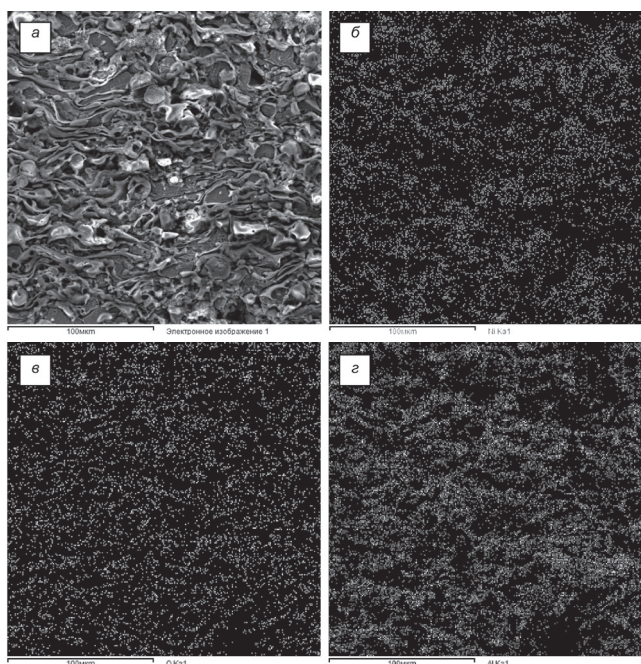


Рис. 6. Распределение элементов в покрытии никель ДУ (МРСА): *a* – электронное изображение; *б* – Ni; *в* – O; *г* – Al

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

Покрытия, полученные из механически легированных порошков, включая и комплексно легированные никель ДУ, нихром ДУ, являются плотными и характеризуются отсутствием пор и рав-

номерным распределением элементов (рис. 6, 7). Структура имеет типичное для плазменнонапыленных слоистое строение. Деформированные частицы композиционного порошка представляют собой пластинки толщиной не более 2 мкм, протяженность которых достигает десятки мкм.

Основа покрытий сохраняет микрокристаллический тип механически легированного порошка, подвергнутого термомеханическому воздействию. Она состоит из зерен и субзерен. Размер первых не превышает 0,2 мкм, вторых – 50 нм. На блочное строение зерен основы указывает ступенчатый характер распределения ОСМД в зависимости от расстояния в кристаллической решетке. Плотность дислокаций находится в пределах 10^{11} – 10^{12} см⁻² [2].

Границы между деформированными частицами порошка, а также зернами и субзернами стабилизированы наноразмерными включениями (величиной до 20 нм) оксидов и интерметаллидов приведенного выше состава. Композиционный материал покрытия относится к дисперсно-упрочненному типу и имеет комплексное упрочнение, сочетающее твердорастворное, зернограничное, дисперсионное и дисперсное [14].

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что покрытия в значительной мере наследуют фазовый состав и структуру механически легированных композиционных порошков. Причем основным фактором плазменного нанесения порошков, оказывающим влияние на эти характеристики, является тепловой (температурный).

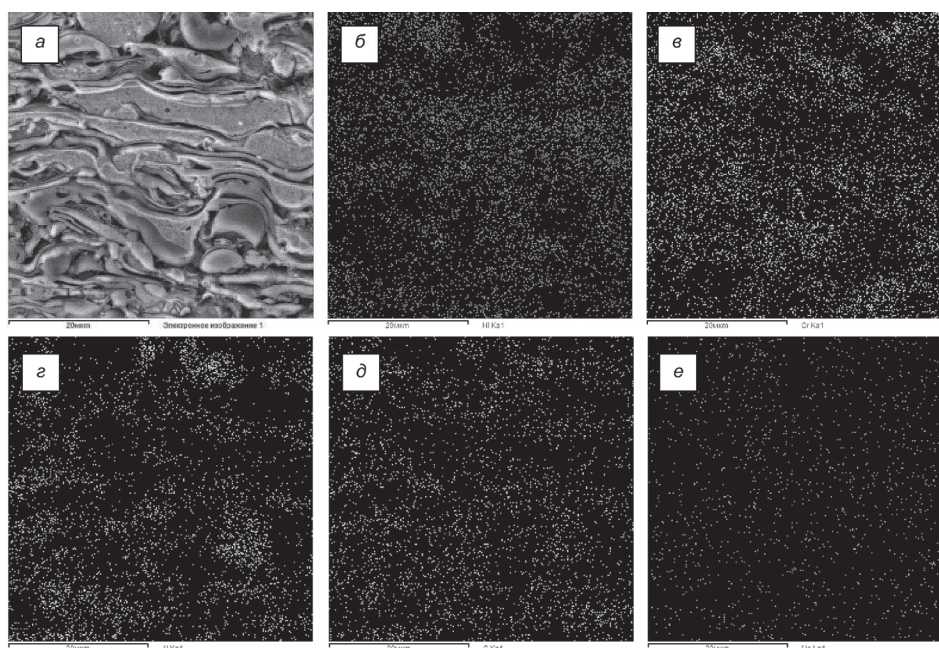


Рис. 7. Распределение элементов в покрытии нихром ДУ (МРСА): *a* – электронное изображение; *б* – Ni; *в* – Cr; *г* – Al; *д* – O; *е* – Mo

Покрытие из порошка нихром ДУ. Основой покрытия является твердый раствор хрома и возможно алюминия в никеле, на что указывает изменение периода кристаллической решетки последнего. Полученное значение a , равное 0,3556 нм, заметно превышает табличное для никеля ($a = 0,3530$ нм). На высокую плотность дефектов кристаллической решетки основы указывает регистрируемый эффект существенного 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.

Согласно данным рентгенофазового анализа, в нихроме ДУ, как и в никеле ДУ, в большом количестве присутствует интерметаллид Ni_3Al . Кроме того, однозначно идентифицируются фазы NiAl_2O_4 ($\text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) и Cr_2O_3 , синтезированные на технологических этапах получения порошка и покрытия. Относительно невысокая интенсивность отражений этих фаз и их размытость указывают на малый размер этих включений. По результатам ПЭМ их величина не превышает 20 нм и они относятся к наноразмерным.

Следует отметить, что в качестве вещества – поставщика кислорода, необходимого для образования термодинамически стабильных упрочняющих фаз – оксидов, наряду с приведенным выше MoO_3 могут использоваться другие кислородсодержащие соединения, имеющие высокое значение термодинамического потенциала образования [15], но наиболее эффективны из них оксиды. Так, применение вместо оксида молибдена оксидов никеля не оказывает существенного влияния на свойства механически легированных композиционных порошков и покрытий.

Из ряда термодинамически стабильных оксидов, имеющих высокое значение модуля сдвига и способных выполнять роль упрочняющих фаз в механически легированных дисперсно-упрочненных материалах Y_2O_3 , ThO_2 , BeO , MgO , La_2O_3 , HfO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 , TiO_2 , Cr_2O_3 , с учетом таких факторов, как безвредность, доступность и стоимость, наибольший интерес представляют оксиды алюминия, магния, циркония и редкоземельных металлов [15]. В то же время, согласно исследованиям, выполненным в рамках данной работы, замена в исходной шихте алюминия на один из вышеуказанных металлов увеличивает продолжительность обработки шихты в механореакторе и приводит к существенному снижению твердости и износостойкости покрытий из механически легированных порошков.

Приведенные закономерности формирования фазового состава, структуры и свойств являются универсальными и характерны для всех терморреагирующих механически легированных композиционных порошков на основе никеля и плазменных покрытий, получаемых из них. Они имеют одинаковый тип структуры, размеры ее элементов, распределение упрочняющих фаз и механизм упрочнения, что определяет их близкий комплекс физико-механических свойств, основными из которых являются высокая жаропрочность, твердость и износостойкость.

Выводы

1. Эффективным способом получения наноструктурных композиционных терморреагирующих никелевых порошков для газоплазменных защитных покрытий является реакционное механическое легирование, при котором в процессе обработки реакционно-способной порошковой композиции в энергонапряженной мельнице – механореакторе происходит взаимодействие между исходными веществами (механохимический синтез), вызывающее образование новых фаз. Реакционное механическое легирование, обеспечивающее получение дисперсно-упрочненных порошков для газоплазменного нанесения покрытий, создает основу для упрощения их химического состава и уменьшения содержания легирующих элементов.

2. В качестве базовых для создания механически легированных терморреагирующих никелевых порошков перспективны порошковые композиции «никель – алюминий – оксид(ы) элементов, имеющих высокое значение термодинамического потенциала образования», «никель – хром – алюминий – оксид(ы) элементов, имеющих высокое значение термодинамического потенциала образования».

3. Обработка шихты в механореакторе сопровождается гомогенизацией композиции по химическому составу и механически активными структурными, а также фазовыми превращениями, протекающими в направлении уменьшения свободной энергии системы, что приводит к формированию термодинамически неравновесных композиционных порошков осколочной формы с размером частиц 20–40 мкм. Основа их, как правило, представляет собой твердый раствор, имеющий структуру микрокристаллического типа с размером зерен менее 0,1 мкм, разделенных на блоки величиной не более 50 нм, высокоразвитая поверхность границ которых стабилизирована механически синтезированными наноразмерными, в ряде случаев рентгеноаморфными включениями упроч-

няющих фаз – оксидов и алюминидов. Механически легированные порошки имеют комплексное упрочнение, включающее твердорастворное, дисперсионное и дисперсное, что определяет их высокую твердость в широком температурном интервале, верхнее значение которого превышает 1100 °С.

4. Отжиг механически легированных порошков активизирует превращения, приближая их фазовый состав к равновесному. Наличие всех равновесных фаз, теоретическое содержание которых превышало 1,5%, рентгенографически установлено в композициях, подвергнутых обработке при температурах выше $0,6T_{пл}$ основы. Длительное термическое воздействие при температурах, достигающих 1100 °С, приводит к незначительному увеличению размера зерна основы, но не изменяет тип структуры и характер упрочнения механически легированных порошков.

5. Покрyтия, полученные из механически легированных порошков, являются плотными и характеризуются отсутствием пор, а также равномерным распределением элементов. Они наследуют фазовый состав и структуру механически леги-

рованных композиционных порошков. Основа покрытий сохраняет микрокристаллический тип механически легированного порошка, подвергнутого термомеханическому воздействию, и состоит из зерен размером до 0,2 мкм, разделенных на блоки величиной не более 50 нм, высокоразвитая поверхность границ которых стабилизирована наноразмерными включениями оксидов и алюминидов. Плотность дислокаций находится в пределах 10^{11} – 10^{12} см⁻². Покрyтия имеют комплексное упрочнение, сочетающее твердорастворное, дисперсионное и дисперсное, что определяет их высокую твердость и износостойкость.

6. Твердость покрытий из композиционных механически легированных порошков оптимального состава на 170–240 HV превосходит этот показатель у аналогов и составляет для систем «никель – алюминий» 490 HV; «никель – алюминий – оксид молибдена» – 580 HV; «никель–хром–алюминий – оксид молибдена» – 550 HV. Относительная износостойкость покрытий из порошка первой композиции в 1,5; второй – в 2,2 и третьей – в 2,0 раза выше, чем у аналогов.

Литература

1. Получение и плазменное напыление порошковой композиции NiCr-Al / Ю. С. Борисов [и др.] // Порошковая металлургия. 1980. № 3. С. 43–45.
2. Л о в ш е н к о Г. Ф. Наноструктурные механически легированные материалы на основе металлов / Г. Ф. Ловшенко, Ф. Г. Ловшенко Б. Б. Хина; под ред. Ф. Г. Ловшенко. Могилев: Белорус.-Рос. ун-т, 2008.
3. Л о в ш е н к о Г. Ф. Механически легированные дисперсно-упрочненные порошки для покрытий / Г. Ф. Ловшенко // Сб. материалов III Междунар. науч.-техн. конф. «Современные методы и технологии создания и обработки материалов» (Минск, 15–17 октября 2008). Мн.: ФТИ НАН Беларуси, 2008. Кн. 2. С. 100–106.
4. Л о в ш е н к о Ф. Г. Композиционные механически легированные наноструктурные порошки на основе железа для газотермического напыления покрытий / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко // Сб. материалов V Междунар. науч.-техн. конф. «Современные методы и технологии создания и обработки материалов» (Минск, 15–17 сентября 2010). Мн.: ФТИ НАН Беларуси, 2010. Кн. 1. С. 153–166.
5. Л о в ш е н к о Ф. Г. Оптимизация состава композиционных механически легированных наноструктурных порошков на основе никеля для газотермического напыления покрытий / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко, А. С. Федосенко // Материалы 30-й юбилейной междунар. конф. «Композиционные материалы в промышленности» (7–11 июня). Ялта, 2010. С. 349–354.
6. Л о в ш е н к о 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 // Материалы 31-й междунар. конф. «Композиционные материалы в промышленности» (6–10 июня). Ялта, 2011. С. 191–195.
7. П о р т н о й К. И. Композиционные материалы на никелевой основе / К. И. Портной, Б. Н. Бабич, И. Л. Светлов. М.: Металлургия, 1979.
8. Л о в ш е н к о Г. Ф. Оптимизация процесса механического легирования при получении высокопрочных наноструктурных дисперсно-упрочненных никелевых материалов / Г. Ф. Ловшенко, Ф. Г. Ловшенко, З. М. Ловшенко // Вестн. Белорус.-Рос. ун-та. 2010. № 1. С. 61–70.
9. Л о в ш е н к о Г. Ф. Оптимизация технологии переработки механически легированных дисперсно-упрочненных никелевых композиций в полуфабрикаты / Г. Ф. Ловшенко, Ф. Г. Ловшенко, З. М. Ловшенко // Вестн. Белорус.-Рос. ун-та. 2010. № 2. С. 74–82.
10. И в а н о в Ю. Ф. Электронномикроскопический анализ нанокристаллических материалов / Ю. Ф. Иванов, А. В. Паль, Н. А. Конева // Физика металлов и металловедение. 1991. № 7. С. 206–208.
11. Binary Alloy Phase Diagrams / Т. В. Massalski, Н. Okamoto, R. Subramanian, L. Kacprzak. // Materials Park, OH: ASM, 1990.
12. Л о в ш е н к о Ф. Г. Оптимизация состава механически легированных дисперсно-упрочненных нихромов / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко, З. М. Ловшенко // Вестн. Белорус.-Рос. ун-та. 2009. № 4. С. 106–115.
13. Л о в ш е н к о Ф. Г. Оптимизация состава механически легированных дисперсно-упрочненных никелевых материалов / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко // Вестн. Белорус.-Рос. ун-та. 2009. № 3. С. 110–120.
14. Актуальные проблемы прочности / В. П. Алехин [и др.]; под ред. В. В. Клубовича. Витебск: УО «ВГТУ», 2010.
15. В и т я з ь П. А. Механически легированные сплавы на основе алюминия и меди / П. А. Витязь, Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко. Мн.: Беларуская навука, 1998.