



УДК 621.762

Поступила 10.07.2014

Ф. Г. ЛОВШЕНКО, А. С. ФЕДОСЕНКО, ГУ ВПО «Белорусско-Российский университет»,  
Г. Ф. ЛОВШЕНКО, БНТУ

## ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО ЛЕГИРОВАНИЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ТЕПЛОСОДЕРЖАНИЕ ТЕРМОРЕАГИРУЮЩИХ ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ ДЛЯ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

*Приведены результаты исследования влияния механического легирования на фазовый состав и теплосодержание перспективных терморегулирующих порошковых железных и никелевых композиций для газотермических покрытий.*

*The results of research of influence of mechanical alloying on phase composition and heat content of perspective thermoreacting powder iron and nickel compositions for gas-thermal coverings are given.*

### Введение

Увеличение эксплуатационного ресурса деталей, поверхность которых подвергается интенсивному механическому воздействию, является одним из факторов, определяющих долговечность машин и механизмов. Формирование на рабочей поверхности покрытий, обладающих высокими эксплуатационными свойствами, позволяет не только увеличивать общий срок службы изделия, но и осуществлять эффективное восстановление его изношенных частей, экономя, тем самым, значительные материальные средства. Среди существующих методов нанесения покрытий перспективным является газотермическое напыление [1, 2]. Газотермические покрытия обладают рядом преимуществ, выгодно отличающих их от других. Основными из них являются низкое тепловложение в упрочняемую деталь, возможность получения покрытия практически из любого материала, простота и универсальность.

Для получения газотермического покрытия напыляемый материал может быть в виде проволоки, гибкого шнура или порошков. Последние получили наибольшее распространение. При применении порошков исходный материал подается из питателя в высокотемпературную струю, разогревается в ней и осаждается на подложку. Одним из условий, обеспечивающим необходимый комплекс физико-механических свойств газотермических покрытий, включая и плазменные, в большинстве случа-

ев является их высокая плотность. Для ее достижения напыляемые частицы при столкновении с обрабатываемой деталью должны обладать хорошей пластичностью, что имеет место при их полном или частичном расплавлении в высокотемпературном потоке. Одним из путей решения этой задачи является применение терморегулирующих композиционных порошков, в которых компоненты связаны между собой и равномерно распределены в пределах порошковой частицы. Разогрев их в плазменной струе инициирует экзотермические реакции, обеспечивающие поддержание высокой температуры частиц на большем расстоянии от сопла, что позволяет повысить качество покрытий при одновременном снижении температуры нагрева детали высокотемпературными газами.

Широкое применение терморегулирующих композиционных порошков сдерживается их высокой стоимостью. Следует отметить, что обработка шихты в низкоэнергетических смесителях типа «пьяной» бочки не приводит к связыванию исходных компонентов в композиционные частицы и преимущества терморегулирующих композиционных порошков не реализуются. В большинстве случаев используют терморегулирующие порошковые материалы, полученные по технологиям конгломерирования и/или плакирования [3]. Различают терморегулирующие порошковые материалы на основе металлов (Ni-Al, Ni-Ti, Ni-Cr-Al) [4, 5], а также композиции, содержащие большое количество ок-

сидов с высоким значением термодинамического потенциала образования, например,  $WO_3$ ,  $MoO_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $NiO$ ,  $CuO$ ,  $Cu_2O$ , а также металл, имеющий высокое сродство к кислороду [3, 6]. Недостатками технологий, основанных на конгломерировании и плакировании, являются их сложность, низкая эффективность, образование вредных отходов, требующих дальнейшей утилизации, а также необходимость применения в ряде случаев взрывоопасных веществ.

В последнее время для производства композиционных порошков различного состава и назначения широкое применение находит реакционное механическое легирование [7–10]. Способ основан на обработке порошковой шихты в энергонапряженных мельницах-механореакторах, при которой протекают механически активируемые структурные и фазовые превращения, вызывающие формирование гранулированных композиционных материалов. Материалы, полученные по данной технологии, имеют субмикроструктурный тип структуры основы, характеризующийся высокоразвитой поверхностью границ зерен и субзерен, стабилизированной наноразмерными включениями механически синтезированных упрочняющих фаз. Этот тип структуры, обеспечивающий высокие значения ряда физико-механических свойств, при переработке композиционных порошков, наследуется материалом, включая газотермические покрытия. Способ перспективен, в том числе и для получения терморезирующих порошковых материалов. При этом следует принимать во внимание то, что механически активируемые фазовые превращения протекают в направлении уменьшения свободной энергии системы [9] и приводят к снижению ее теплосодержания. Степень развития превращений зависит от условий обработки шихты в механореакторе и состава композиции. Со снижением значения термодинамического потенциала взаимодействия между компонентами полнота их протекания повышается.

Целью работы является исследование влияния механического легирования на фазовый состав и теплосодержание перспективных терморезирующих порошковых железных и никелевых композиций для газотермических покрытий.

#### **Методика исследования, материалы, применяемое оборудование и приборы**

Фазовый состав материалов исследовали с применением рентгеноструктурного анализа, который осуществляли на дифрактометре «ДРОН-3» с использованием монохроматизированного  $Co_{K\alpha}$ - и  $Cu_{K\alpha}$ -излучения. Дифрактометр оснащен системой автоматизации, включающей аппаратную часть, пред-

назначенную для автономной реализации на базе компьютера IBM PC всех функций управления гониометром и обслуживания процесса сбора данных; программную часть, содержащую пакет программ «WinDif» по обработке и анализу полученных данных. Проводили съемку полной рентгенограммы в непрерывном режиме с шагом по углу  $0,1^\circ$ . Интервал углов  $2\theta = 20\text{--}140^\circ$  выбирали с учетом нахождения линий предполагаемых фаз, включающих все линии карточек картотеки ASTM (электронная версия «PCPDFWIN 2,0»). Расшифровку рентгенограмм проводили с использованием программы «Crystallographica Search-Match» (Oxford).

Тепловые процессы, протекающие в материалах в результате взаимодействия между его компонентами, изучали с применением метода дифференциального термического анализа (ДТА) [11]. Исследование проводили на цилиндрических образцах диаметром 30 мм, масса которых составляла 50 г. Для их получения порошок засыпали в стальной стакан из стали Ст3 с толщиной стенки 0,07 мм и компактировали до плотности, достигающей 85% от теоретической. Полученную заготовку запрессовывали в оправку из отожженной стали 40 с толщиной стенок 4,5 мм. В качестве эталона использовали отожженный порошковый материал, химический состав которого соответствовал химическому составу исследуемого материала, и полученному по той же технологии. Скорость нагрева составляла  $\approx 1^\circ C/c$ .

Основой терморезирующих композиционных материалов являлись системы «Fe – (30%) Al» и «Ni – (10 %) Al». Наряду с двойными исследованы также комплексно-легированные композиции, в которых предполагалось протекание механически (при механическом легировании) и термически (при отжиге) активируемых экзотермических окислительно-восстановительных реакций типа  $2nAl + 3Me_mO_n = nAl_2O_3 + 3mMe$ , вызывающих образование термодинамически стабильных наноразмерных включений оксида алюминия  $Al_2O_3$  или его промежуточных форм, обеспечивающих дисперсное упрочнение, сохраняющееся при температурах, достигающих  $0,9 T_{пл}$  основы [9]. Для этого в базовые композиции дополнительно вводили в стехиометрическом соотношении алюминий и один из оксидов из ряда  $Fe_2O_3$ ,  $MoO_3$ ,  $Ni_2O_3$  в количестве, теоретически обеспечивающем образование 5%  $Al_2O_3$ . Данная концентрация упрочняющей фазы ( $Al_2O_3$ ) обеспечивает оптимальный комплекс свойств дисперсно-упрочненных материалов [8]. Суммарное содержание компонентов в композициях с приведенными выше оксидами в добавке от

общей массы шихты составляло 10,47, 10,34% и 10,72% соответственно. В материалах на основе железа в качестве ПАВ использовали стеариновую кислоту, содержание которой в исходной шихте составляло 0,15–0,20%.

Исходными компонентами для получения материалов служили стандартные порошки с размером частиц менее 100 мкм: железа ПЖ2М2 (ГОСТ 9849-74), никеля ПНК-ОНТ2 (ГОСТ 9722-79), алюминия ПА-4 (ГОСТ 6058-73); оксиды железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), молибдена ( $\text{MoO}_3$ ), никеля ( $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ), стеариновая кислота ( $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ ). При проведении исследований учитывали содержание кислорода и углерода в порошках железа, никеля, которое в каждом составляло примерно 0,45 и 0,15% соответственно. Наличие других примесей во внимание не принималось.

Механическое легирование осуществляли в энергонапряженной вибромельнице при следующих значениях факторов: ускорение рабочих тел – 135–140 м·с<sup>-2</sup>, степень заполнения помольной камеры рабочими телами – 70–75%, отношение объемов рабочих тел и шихты – 10–12, температура в помольной камере – менее 50 °С. Время обработки изменяли в пределах 2–8 ч. Условия обработки шихты в механореакторе обеспечивали формирование композиционных дисперсно-упрочненных термодинамически неравновесных порошков [8]. С целью установления полноты протекания механически активируемых фазовых превращений наряду с механически легированными системами исследовали композиции, полученные обработкой шихты в смесителе типа «пьяная бочка» (ПБ). Продолжительность смешивания в этом случае составляла 8 ч.

### Результаты исследований

При обработке порошковых смесей в механореакторе имеют место разнообразные физико-химические процессы, основными из которых являются пластическая деформация, накопление дефектов кристаллического строения, разрушение частиц и сварка осколков по ювенильным поверхностям, диффузия и взаимодействие между компонентами, вызывающее образование новых фаз. При этом определяющую роль в фазообразовании играет диффузия, активация которой связана с генерацией неравновесных дефектов и тепловым эффектом [8], обусловленных пластической деформацией. Существенный вклад может вносить разогрев при протекании экзотермических реакций. На первом этапе обработки преобладают разрушение исходных частиц и измельчение шихты. В дальнейшем превалирует сварка осколков, вызывающая формирование композиционных частиц (гранул) и их рост. На определенном этапе обработки между раз-

рушением и сваркой наступает динамическое равновесие, стабилизирующее размер гранул. Продолжительность механического легирования, обеспечивающее равномерное распределение и связывание исходных компонентов в достаточно плотные гранулированные частицы, имеющие, как правило, слоистую структуру с толщиной слоев менее 1 мкм, для большинства систем на основе металлов не превышает 4 ч. Это значение является минимально необходимой продолжительностью обработки шихты в механореакторе для получения композиционных порошков для газотермического нанесения покрытий. В дальнейшем основными процессами при механическом легировании являются гомогенизация композиции по химическому составу, завершающаяся в течение 6–8 ч с начала обработки, и взаимодействие между исходными компонентами, направленное на уменьшение свободной энергии системы, полнота протекания которого определяется природой реагирующих веществ. Формирование композиционных порошков, гомогенных по химическому составу, со структурой основы субмикроструктурного типа, стабилизированной наноразмерными включениями термодинамически стабильных упрочняющих фаз, наследуемой компактными материалами, включая покрытия, приводит к существенному повышению их физико-механических свойств. В то же время при производстве и использовании механически легированных композиционных порошков для газотермических покрытий следует иметь в виду, что их теплосодержание при всех прочих равных условиях обратно пропорционально степени завершенности фазовых превращений, протекающих при обработке шихты в механореакторе.

Внешней стороной, отражающей сложные физико-химические процессы, протекающие при механическом легировании, является изменение морфологии и размера частиц обрабатываемой композиции.

По характеру изменения этих параметров композиции делятся на три группы [12]. К первой относятся материалы, компоненты которых обладают большой пластичностью и имеют высокое значение термодинамического потенциала взаимодействия между собой. В таких композициях механически активируемые реакции с образованием упрочняющих фаз не получают заметного развития. В этом случае наклеп частиц, имеющий место при обработке шихты в механореакторе, в значительной мере снимается протеканием процессов динамической рекристаллизации. Первая стадия механического легирования – измельчение исходных компонентов в композициях этой группы выражена слабо, и они

имеют низкое упрочнение. Практически с начала обработки шихты грануляция преобладает над измельчением.

При обработке в механореакторе материалов третьей группы происходит интенсивное взаимодействие между компонентами шихты с образованием упрочняющих фаз. В данном случае, как правило, имеет место комплексное упрочнение, сочетающее дисперсное, дисперсионное, твердорастворное и наклеп. Высокие значения твердости и прочности частиц шихты приводят к их охрупчиванию и на первом этапе обработки, имеющем достаточно большую длительность, процесс измельчения превалирует над грануляцией. Механоактивируемый синтез в этих системах реализуется на всех этапах механического легирования и протекает с большой полнотой.

Вторая группа композиций, занимающая промежуточное положение, характеризуется относительно высокой полнотой протекания механически

активируемых превращений и формирование гранулированных порошков происходит по приведенной выше классической схеме. Однако по сравнению с третьей группой в этом случае продолжительность первого этапа обработки, степень измельчения компонентов, полнота взаимодействия между ними и упрочнение композиционных частиц меньше, а размер их больше.

Результаты исследования кинетики формирования, морфологии и размера частиц механически легированных композиций, представленные в [13], позволяют сделать обоснованный вывод, что в соответствии с приведенной классификацией рассматриваемые в работе системы «железо-алюминий», «никель-алюминий» относятся ко второй группе, а комплексно-легированные материалы «основа (Fe или Ni) – Al-оксид» – к третьей.

Гранулированные композиции, полученные обработкой в механореакторе, находятся в активиро-

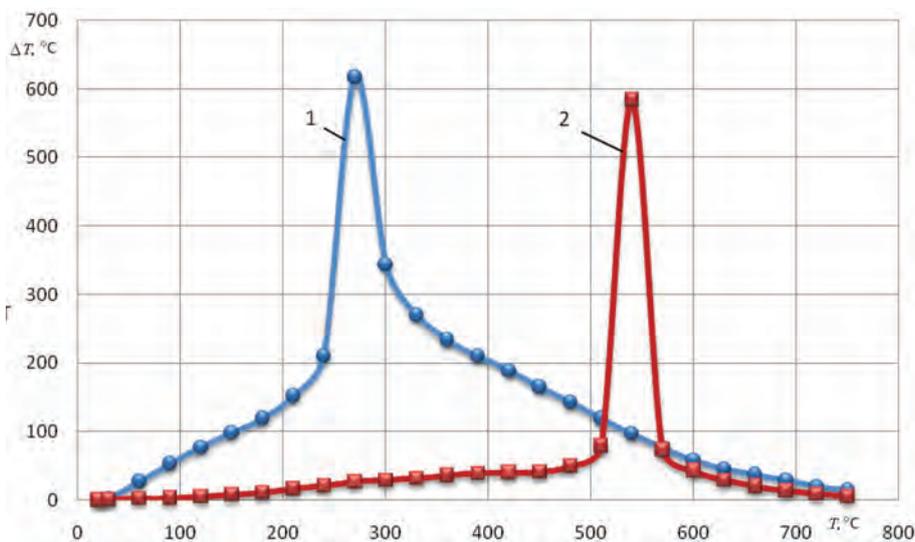


Рис. 1. Результаты ДТА композиции «Fe – 30%Al», полученной обработкой в «пьяной» бочке (1) и механореакторе (2)

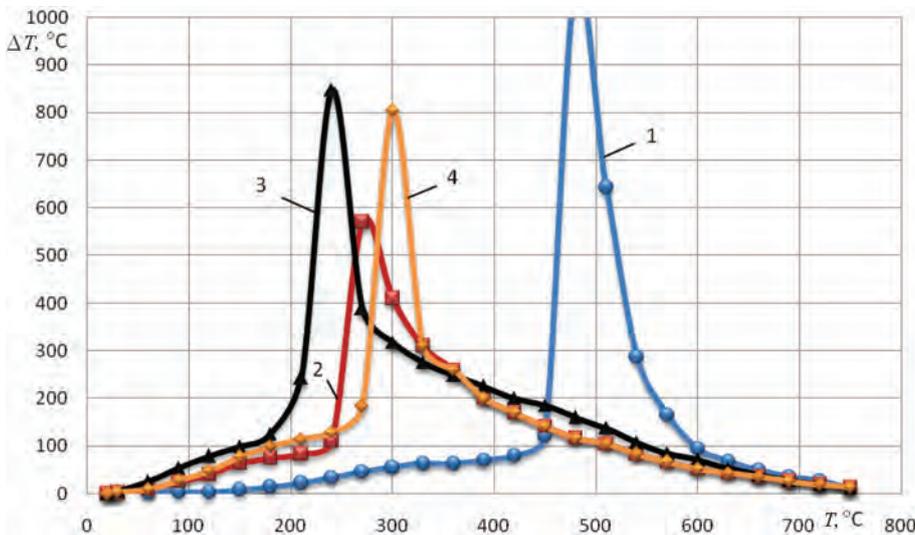


Рис. 2. Результаты ДТА комплексно-легированных композиций с  $\text{MoO}_3$  (1, 2),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (3),  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  (4), полученных обработкой в «пьяной» бочке (1) и механореакторе (2–4)

ванном состоянии. На это однозначно указывает резкое снижение температуры начала взаимодействия между компонентами, имеющего место при их нагреве. Независимо от состава композиций она не превышает 250 °С. В то время как данный процесс в механических смесях, полученных в «пьяной» бочке, начинается при температурах выше 450 °С (рис. 1–4).

Обработка шихты в механореакторе во всех случаях уменьшает разогрев композиций, вызванный протеканием термически активируемых реакций. Снижение теплосодержания этих систем обусловлено частичной реализацией механически активируемых экзотермических превращений, имеющих место при механическом легировании [9]. Разница максимальных значений температур в композициях, полученных смешиванием шихты в «пьяной бочке» и обработкой в механореакторе, зависит от их состава и дает качественное представле-

ние о развитии и полноте протекания механически активируемых экзотермических превращений.

**Композиции на основе системы «железо-алюминий».** Процесс формирования порошков в этой системе в значительной мере определяется высоким содержанием (30% и более) алюминия в исходной шихте. Шихта отличается хорошей «пластичностью» и начальная стадия измельчения выражена слабо. Связывание осколков частиц исходных компонентов в гранулированную композицию происходит в течение 3 ч обработки шихты в механореакторе. Это время является минимально необходимым для получения механически легированных композиционных порошков для газотермических покрытий. Процесс гомогенизации гранулированной композиции по химическому составу завершается после обработки в механореакторе в течение 6–7 ч.

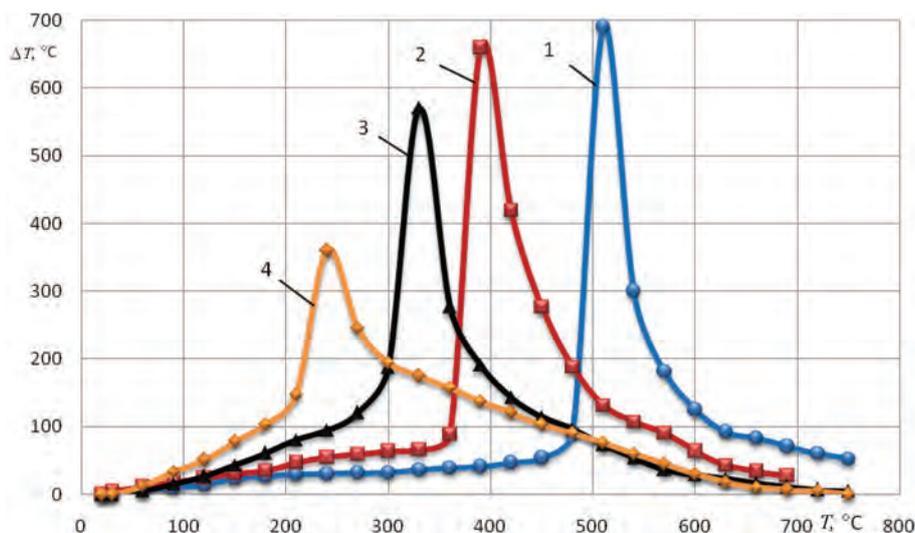


Рис. 3. Результаты ДТА композиций системы «Ni – 10 % Al», полученных обработкой в «пьяной» бочке (1) и механореакторе (2–4) в течение 8 ч (1, 4), 4 ч (3) и 2 ч (2)

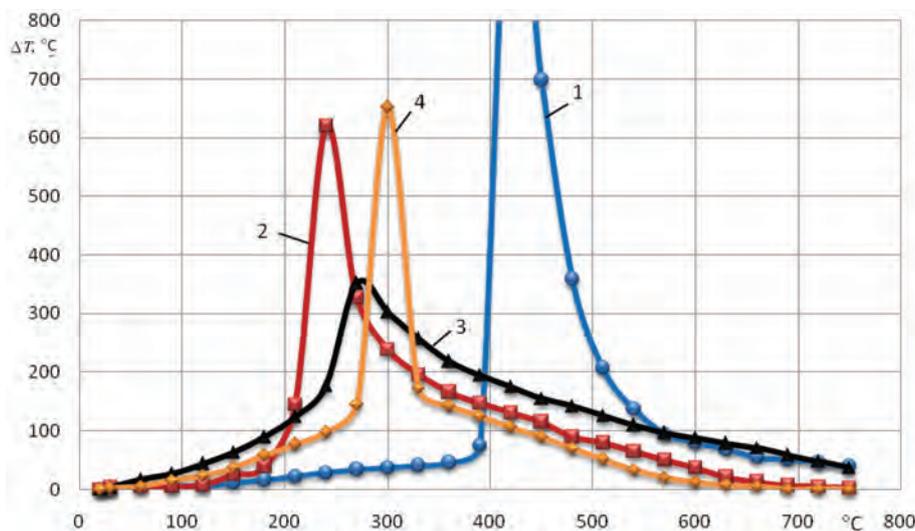


Рис. 4. Результаты ДТА комплексно-легированных композиций с Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1, 2), MoO<sub>3</sub> (3), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4), полученных обработкой в «пьяной бочке» (1) и механореакторе (2–4)

Существенное влияние на протекание процесса грануляции оказывает наличие в шихте углерода, содержащегося в виде примеси в исходных порошках и стеариновой кислоте ( $C_{17}H_{35}COOH$ ). Суммарная концентрация этого элемента в композициях составляет примерно 0,3%.

Согласно результатам более ранних исследований [8], в механически легированной системе «Fe–1,0% С» установлено наличие двух фаз железа: с решеткой ОЦК и тетрагональной. Последняя фаза представляет собой пересыщенный твердый раствор углерода в  $\alpha$ -железе (мартенсит). С увеличением продолжительности обработки в механореакторе количество второй фазы и концентрация углерода в ней возрастают. После механического легирования в течение 16 ч максимальная концентрация углерода в мартенсите достигала 0,99% ( $C_{0,09}Fe_{1,91}$ ). Количество мартенситной фазы составляло 14,0%. Мартенситная фаза находится в виде дисперсных включений и эффективно упрочняет основу. Наличие мартенсита косвенно подтверждает аномально высокая твердость гранулированной композиции, достигающая 650 HV и снижающаяся до 200 HV после отжига при 400 °С.

Установлено, что при механическом легировании в композициях на основе железа, содержащих углерод, имеют место превращения, подобные термомеханической обработке стали, механизм которых описывается следующей схемой. Периодическое ударное воздействие рабочих тел на обрабатываемую композицию вызывает многократную пластическую деформацию и разогрев микрообъемов до температур выше критических точек ( $A_1/A_3$ ) с их последующим быстрым (мгновенным) охлаждением, что создает 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.

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

В соответствии с равновесной диаграммой «Fe–Al» алюминий относится к элементам, повышающим точку  $A_3$  и понижающим точку  $A_4$  железа,

и характеризуется ограниченной растворимостью как в  $\alpha$ -железе ( $\approx 28\%$ ), так и в  $\gamma$ -железе ( $< 1\%$ ). Кроме образования твердых растворов, алюминий с железом образует ряд соединений и сверхструктур ( $FeAl$ ,  $FeAl_2$ ,  $Fe_2Al_5$ ,  $FeAl_3$ ). Железо в алюминии не растворяется [14].

Введение алюминия в шихту системы «Fe–С» не вносит существенных изменений в схему механизма превращений. Так, в структуре механически легированной композиции «Fe – Al (30%) –  $C_{17}H_{35}COOH$  (0,2%)» наряду с исходными компонентами – железом и алюминием присутствуют дисперсные включения мартенсита ( $\alpha$ -Fe (C, Al)), что указывает на некоторое механически активируемое растворение C, Al в матричном металле. Высокая твердость гранулированной композиции (HV650), сохраняющаяся при нагреве до температур  $0,7T_{пл\ основы}$ , объясняется сочетанием твердорастворного (мартенситного) и дисперсного упрочнения. Последнее вызвано образованием при механическом легировании наноразмерных рентгеноаморфных фаз, являющихся промежуточными соединениями в цепочке формирования интерметаллидов, оксидов и карбидов, стабилизирующих структуру основы. Дополнительным подтверждением этому является наличие на рентгенограммах композиций двух-трех слабых линий, которые могут быть отнесены к интерметаллидам  $Fe_3Al$ ,  $FeAl$ . В то же время малая зависимость теплосодержания системы «Fe+ 30%Al» от условий ее обработки (см. рис. 1) указывает на то, что механически активируемые экзотермические превращения в ней существенного развития не находят.

Эффективным способом повышения теплосодержания системы является введение в состав основной композиции взятых в стехиометрическом соотношении оксидов с высоким значением энергии Гиббса образования, с одной стороны, и алюминия, с другой. В сравнении с базовой системой в комплексно-легированных композициях продолжительность стадии измельчения возрастает в 1,5–2,0 раза. Примерно в таком же соотношении уменьшается средний размер композиционных частиц. Причем по сравнению  $Ni_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  влияние на эти параметры  $MoO_3$  значительно больше. Применение в комплексно-легированной композиции этого оксида приводит к уменьшению среднего размера частиц механически легированной композиции с 100–150 до 50–70 мкм. В то время как в системах с  $Fe_2O_3$ ,  $Ni_2O_3$  значение данного параметра находится в пределах 70–100 мкм.

Комплексное легирование повышает исходное теплосодержание системы и зависимость ее от условий получения композиции (см. рис. 2).

Так, в системе с оксидом молибдена разница в значениях температуры нагрева композиций, полученных смешиванием шихты в «пьяной бочке» и обработкой в механореакторе, достигает 450 °С. После обработки в течение 8 ч по первому варианту температура нагрева составляет 1050 °С, по второму – 600 °С. Как и следовало ожидать, продолжительность смешивания шихты в «пьяной бочке» не оказывает влияния на теплосодержание композиции. В то же время этот параметр существенно зависит от длительности механического легирования. Так, снижение продолжительности этой обработки с 8 до 4 ч уменьшает полноту протекания механически активированных превращений и, как следствие, увеличивает температуру нагрева композиций, вызванного протеканием термически активируемых экзотермических реакций, с 600 до 800 °С.

Исходя из максимального значения температуры нагрева, обусловленного протеканием термически активируемых превращений, теплосодержание комплексно-легированной системы на основе железосодержащей в качестве поставщика кислорода  $\text{MoO}_3$ , подвергнутой механическому легированию в течение 8 ч, примерно соответствует этому параметру базовой композиции («Fe – 30% Al»), полученной смешиванием компонентов в «пьяной» бочке (см. рис. 1, 2). Это подтверждает ранее сделанный вывод, что механическое активирование, имеющее место при обработке шихты в механореакторе, не приводит к заметному взаимодействию между железом и алюминием, равновесными продуктами которого являются  $\alpha$ -твердый раствор алюминия в железе и/или сверхструктуры  $\text{Fe}_3\text{Al}$  ( $\beta_1$ ),  $\text{FeAl}$  ( $\beta_2$ ). В то же время, согласно результатам ДТА, окислительно-восстановительные реакции, итоговое уравнение которых представляется в виде  $2\text{Al} + \text{MoO}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Mo}$ , находят полное завершение.

Следует отметить, что на полноту протекания механически активируемых окислительно-восстановительных превращений наряду с химическими существенное влияние оказывают физические свойства легирующих оксидов. Так, несмотря на близкие значения энергии Гиббса реакций  $2n\text{Al} + 3\text{Me}_m\text{O}_n = n\text{Al}_2\text{O}_3 + 3m\text{Me}$  в системах с  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , изменяющиеся в пределах от – 280 кДж/моль-атом O с  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  до – 312 кДж/моль-атом O с  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , замена  $\text{MoO}_3$  на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  или  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , не оказывая заметного влияния на теплосодержание смеси, полученной в «пьяной бочке», существенно повышает величину этого параметра у механически легированных систем. Температура разогрева композиций с  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , вызванная протеканием термически активируемых превраще-

ний, достигает 800–850 °С и примерно на 200–250 °С выше по сравнению с системой с  $\text{MoO}_3$  (см. рис. 2). Сопоставление полученных результатов позволяет сделать вывод, что полнота протекания механически активируемых окислительно-восстановительных превращений в этих системах не превышает 50%. Полное завершение их в композициях с оксидом молибдена объясняется тем, что  $\text{MoO}_3$  является своеобразным ПАВ. С большой достоверностью можно предположить, что возгонка молибденового ангидрида, имеющая место при температуре 795 °С, периодически возникающей в микрообъемах композиции, подвергаемой обработке в механореакторе [8], приводит к распределению  $\text{MoO}_3$  по поверхности частиц шихты в виде мономолекулярного или близкого к нему слоя, что, с одной стороны, способствует диспергированию смеси и предотвращает ее преждевременную грануляцию, а с другой – многократно увеличивает площадь поверхности непосредственного контакта между реагирующими компонентами, активируя превращения и полноту их протекания.

**Композиции на основе системы «никель-алюминий».** В равновесных условиях алюминий растворяется в никеле в количестве 10% и образует с ним ряд промежуточных и химических соединений  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{NiAl}$ ,  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  и  $\text{NiAl}_3$  [14]. В отличие от материалов, основой которых являлась система «Fe + 30% Al», формирование композиционных порошков на базе системы «Ni – 10% Al» протекает по классической схеме процесса механического легирования. Обработка шихты в механореакторе в течение первых двух часов приводит к измельчению частиц. В последующем сварка осколков преобладает над разрушением композиционных частиц и происходит постепенное увеличение их среднего размера. Динамическое равновесие между сваркой и разрушением и гомогенизация гранул по химическому составу наступает после обработки в течение 8 ч. Следует отметить, что по сравнению с композициями на основе железа продолжительность механического легирования никелевых систем, необходимая для связывания осколков частиц исходных компонентов в гранулированную композицию, увеличивается от 3 до 4 ч. Представление о форме, размере, топографии поверхности и структуре гранулированной никелевой композиции, полученной механическим легированием в течение 8 ч, дают результаты СЭМ, приведенные в [13].

Средний размер частиц находится в пределах 40–80 мкм, а микротвердость их изменяется в интервале HV 450–650. Значения твердости, приближающиеся к нижнему уровню, имеют порошки

систем «Ni–Al», а к верхнему – «Ni–Al–Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)». Влияние MoO<sub>3</sub> на процесс механического легирования никелевых систем подобно приведенному выше для материалов на основе железа. По сравнению с системами, механически легированными Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, средний размер частиц композиций с MoO<sub>3</sub> примерно в 1,5–2,0 раза меньше и находится в пределах 20–50 мкм. Известно [15], что применение мелких порошков, с одной стороны, обеспечивает повышение качества покрытий, а с другой – усложняет технологический процесс газотермического напыления, что в некоторых случаях может являться одной из причин, сужающих области их использования. Проблема решается применением напыляемого материала в виде проволоки или гибкого шнура.

Согласно результатам рентгеноструктурного анализа [9], механически активируемые фазовые превращения в композициях «никель – алюминий» в отличие от материалов системы «железо – алюминий» протекают с большой полнотой. Так, после механического легирования в течение 16 ч шихты «Ni – 3% Al» в композиционном порошке установлено наличие следующих фаз: твердый раствор алюминия в никеле, Ni<sub>3</sub>Al 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 Al<sub>0,9</sub>Ni<sub>1,1</sub>. Параметр решетки данного соединения (кубическая примитивная) равен 0,2881 нм. Содержание основной фазы – твердого раствора Ni(Al) составляет 87%, алюминидов Ni<sub>3</sub>Al и NiAl – 4 и 9% соответственно.

Результаты ДТА полностью подтверждают качественную достоверность приведенных выше данных. Механическое легирование приводит к существенному снижению теплосодержания композиций системы «Ni – 10% Al», однозначно указывающее на протекание механически активируемых экзотермических превращений. Так, увеличение температуры, обусловленное термически активируемым взаимодействием между составляющими композиции «Ni – 10% Al», подвергнутой обработке в механореакторе в течение 8 ч, не превышает 370 °С. В то время как тепловой эффект механической смеси, полученной в «пьяной бочке», обеспечивает повышение температуры до 690 °С. Сопоставление этих значений позволяет сделать вывод, что полнота механически активируемого взаимодействия между компонентами этой композиции при применяемом режиме обработки в механореакторе превышает 45%.

Как и следовало ожидать, с уменьшением длительности обработки шихты в механореакторе с 8

до 2 ч полнота взаимодействия между никелем и алюминием снижается, а теплосодержание механически легированных никелевых композиций повышается (см. рис. 3). Так, сравнение температурных эффектов термически активируемых превращений в механически легированных композиционных порошках системы «Ni – 10% Al» позволяет сделать вывод, что с уменьшением продолжительности обработки с 8 до 4 ч теплосодержание их возрастает в 2,8 раза. Такая зависимость характерна и для всех комплексно-легированных систем. При этом величина коэффициента определяется природой легирующего оксида и изменяется в пределах 2,3–2,9. Нижнее значение имеют композиции с MoO<sub>3</sub>, верхнее – с Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Как и в случае композиций на основе железа, дополнительное введение в композиции системы «никель–алюминий» алюминия и оксида приводит к увеличению их исходного теплосодержания. Так, протекание термически активируемых экзотермических реакций в шихте с Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученной смешиванием в «пьяной бочке», вызывает повышение температуры от 690 до 1150 °С (см. рис. 3, 4). При этом замена Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или MoO<sub>3</sub> не оказывает существенного влияния на температуру разогрева композиции. Таким образом, независимо от основы системы (железо или никель) полное протекание окислительно-восстановительных превращений обеспечивает увеличение температуры на 440–460 °С.

Сопоставление результатов, представленных на рис. 2, 4, позволяет сделать вывод, что основа материалов не влияет также и на полноту механически активируемого взаимодействия между алюминием и оксидами. При механическом легировании как в железных, так и в никелевых системах взаимодействие между алюминием и оксидом молибдена находит полное завершение, а между алюминием и оксидами железа или никеля полнота превращений составляет примерно 50 %.

Так, температура нагрева механически легированных композиций, содержащих в исходной шихте Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, вызванная протеканием термически активируемых превращений, снижается с 1150 до 620 °С (см. рис. 4) При этом это значение (620 °С) примерно в 1,7 раза выше температуры термически активируемого нагрева механически легированной композиции «Ni – 10%Al», которая равна 370 °С. Разница между первым и вторым значениями, составляющая 250 °С, является вкладом термически активируемых окислительно-восстановительных превращений в теплосодержание механически легированной композиции и однозначно указывает на их не завершенность. В то же время температуры термически активируемого нагрева механиче-

ски легированных композиций с оксидом молибдена и без него примерно равны (первая достигает 350 °С, а вторая – 370°С), что позволяет сделать вывод о полном завершении окислительно-восстановительных превращений в этой системе при механическом легировании.

Как и в случае материалов на основе железа, близкие значения температур нагрева композиций с  $\text{MoO}_3$  и без него указывают на то, что протекание механически активируемых окислительно-восстановительных превращений заметно не влияет на полноту взаимодействия между основными компонентами композиции – никелем и алюминием.

### Выводы

1. Перспективным способом получения композиционных порошков, включая терморегулирующие, для газотермических покрытий является реакционное механическое легирование, основанное на обработке шихты в энергонапряженных мельницах-механореакторах, при которой протекают механически активируемые структурные и фазовые превращения, вызывающие формирование гранулированных композиций, имеющих однородное распределение исходных компонентов и/или продуктов их взаимодействия. Средний размер частиц порошков на основе систем «Fe – 30% Al» и «Ni – 10% Al» зависит от состава исходной шихты и изменяется в пределах 40–120 мкм.

2. Продолжительность промежуточного этапа механического легирования, обеспечивающая получение слоистых композиционных порошков с толщиной структурных составляющих менее 1 мкм, и имеющих равномерное распределение исходных компонентов, которые могут с успехом применяться для газотермического нанесения покрытий, не превышает 4 ч. На заключительном этапе обработки основными процессами являются гомогенизация композиции по химическому составу, завершающаяся в течение 6–8 ч с начала обработки, и взаимодействие между исходными компонентами, направленное на уменьшение свободной энергии системы, полнота протекания которого определяется природой реагирующих веществ.

3. Механически легированные композиционные порошки являются термодинамически неравновесными системами. Они имеют субмикроструктуру

сталлический тип структуры основы, характеризующийся высокоразвитой поверхностью границ зерен и субзерен, стабилизированной наноразмерными включениями механически синтезированных упрочняющих фаз, наследуемый материалами, получаемыми из них.

4. Механически легированные системы находятся в активированном состоянии и независимо от исходного состава обработка шихты в механореакторе по сравнению со смешиванием в «пьяной» бочке снижает температуру начала термически активируемого взаимодействия между компонентами с 450 до 250 °С. Фазовые превращения, имеющие место при обработке шихты в механореакторе, снижают теплосодержание механически легированных композиций, а следовательно, и их разогрев, вызванный протеканием термически активируемых реакций, на величину прямо пропорциональную их полноте протекания.

5. Теплосодержание механически легированных систем зависит от состава исходной шихты и ее продолжительности обработки в механореакторе. Полнота механически активируемого взаимодействия между никелем и алюминием в композиции «Ni – Al» при обработке в механореакторе в течение 8 ч превышает 45%, в то время как реакция между железом и алюминием заметного развития не получает и механическое легирование не оказывает существенного влияния на теплосодержание материалов «Fe – Al».

6. Дополнительное введение в шихту «Fe – Al» и «Ni – Al», взятых в стехиометрическом соотношении алюминия и одного оксидов из ряда  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ , существенно и примерно на одинаковую величину повышает исходное теплосодержание композиций. Полнота протекания механически активируемых окислительно-восстановительных превращений в комплексно-легированных системах, содержащих  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , не превышает 50%, а композиции с  $\text{MoO}_3$  достигают 100%.

7. Снижение полноты протекания механически активируемых превращений и, как следствие, повышение теплосодержания в двойной (Ni-Al) и комплексно-легированных системах в 2,3–2,9 достигается уменьшением продолжительности обработки шихты в механореакторе с 8 до 4 ч.

### Литература

1. Mellor, B. G. Surface coatings for protection against wear. // Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC. 2006.
2. Pawlowski, L. Thermal Spray Coatings: Second Edition // JohnWiley&Sons, Ltd. 2008.
3. Газотермические покрытия из порошковых материалов / Ю. С. Борисов [и др.]. Киев: Наукова думка, 1987.
4. Получение и плазменное напыление композиционных порошков / Ю. С. Борисов и [др.] // Порошковая металлургия. 1980. № 3 (207). С. 43–45.
5. Reactive Spraying of Nickel – Aluminide Coatings/ S. C. Deevi [and oth.] // Journal of Thermal Spray Technology. 1997. Vol. 6(3). P. 335–344.

6. Порошковая металлургия и напыленные покрытия: учеб. для вузов / В. А. Анциферов [и др.]. М.: Металлургия, 1987.
7. Л о в ш е н к о, Г. Ф. Теоретические и технологические аспекты создания наноструктурных механически легированных материалов на основе металлов / Г. Ф. Ловшенко, Ф. Г. Ловшенко. Могилев: Бел.-Рос. ун-т. 2005.
8. 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: Бел.-Рос. ун-т, 2008.
9. Л о в ш е н к о, Ф. Г. Композиционные наноструктурные механически легированные порошки для газотермических покрытий / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко. Могилев: Бел.-Рос. ун-т, 2012.
10. S u g a n a g a y a n a, S. Mechanical Alloying and Milling / S. Suryanarayana. Marcel Dekker. NewYork, 2004.
11. У э н д л а н д т, У. Термические методы анализа/ У. Уэндландт. М.: Мир, 1978.
12. Л о в ш е н к о, Г. Ф. Закономерности формирования дисперсно-упрочненных механически легированных композиций на основе металлов // Вестн. Бел.-Рос. ун-та. 2008. № 4. С. 85–95.
13. Л о в ш е н к о, Ф. Г. Закономерности формирования гранулометрического состава и структуры механически легированных композиционных порошков для газотермических покрытий / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко // Литье и металлургия. 2014. № 4. С. 101–110.
14. Binary Alloy Phase Diagrams / Т. В. Massalski [and oth.]. ASM, Materials Park, OH, 1990.
15. Газотермическое напыление композиционных порошков / А. Я. Кулик [и др.]. Л.: Машиностроение, Ленингр. отд. 1985.