

На правах рукописи

КАЕВИЦЕР ЕКАТЕРИНА ВЛАДИЛЕНОВНА

**СТРУКТУРНЫЕ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ
МЕХАНОХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ
ПОКРЫТИЙ**

Специальность 01.04.07 - “Физика конденсированного состояния”

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

2010

Работа выполнена на кафедре физической химии
Федерального государственного образовательного учреждения высшего
профессионального образования «Национальный исследовательский
технологический университет МИСиС»

Научный руководитель - доктор физико-математических наук
Сергей Дмитриевич Калошкин

Официальные оппоненты - доктор физико-математических наук
Елсуков Евгений Петрович ФТИ (УрО РАН)
- Кандидат химических наук
Портной Валерий Кимович (МГУ)

Ведущая организация - Институт Химической Физики РАН
им. Н.Н. Семенова

Защита диссертации состоится 24.06.10 в часов минут на заседании
диссертационного совета Д 212.132.08 при НИТУ «МИСиС».

Адрес института: 119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4, ауд. Б-2

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального
исследовательского технологического университета «МИСиС».

Автореферат разослан « 21 » мая 2010 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

доктор физико-математических наук, профессор



С.И.Мухин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последние годы значительное внимание уделяется формированию на ответственных металлических деталях специальных покрытий, повышающих устойчивость металла к коррозии, истиранию, механическим повреждениям. Для этого используют самые разнообразные подходы и методы, начиная от нанесения лакокрасочных покрытий до формирования оксидированных или керамических слоев на поверхности путем, например, обработки в плазме. Каждый из типов покрытий обладает своими достоинствами и недостатками. Лучшие из покрытий характеризуются наличием прочных химических связей с основой, термически устойчивы, имеют близкий коэффициент термического расширения, и хорошие механические свойства. Одним из наиболее перспективных методов защиты металлов является создание на поверхности изделий интерметаллидных покрытий. Такие покрытия при высоком уровне прочностных и термических характеристик в тоже время максимально близки по свойствам металлической подложке, на которой они формируются.

В современных технологиях широко применяются материалы со специальными покрытиями, сочетающие высокие механические свойства недорогого материала матрицы с уникальными свойствами поверхностных слоев: высокой коррозионной стойкостью, твердостью, контролируемым коэффициентом трения и прекрасными декоративными качествами. К настоящему времени разработан ряд методов получения такого типа покрытий различного назначения. Их состав и свойства в значительной степени зависят от технологии нанесения.

В данной работе предложен и обоснован способ нанесения покрытий методом механического синтеза (МС). Идея данного метода состоит в использовании энергии удара движущегося шара для нанесения покрытий на металлические поверхности. При этом частицы металлического порошка, попадая между подложкой и шарами, последовательно привариваются к поверхности подложки. Данный метод, благодаря проведению процесса в твердофазном состоянии, практически не имеет ограничений по парам наносимого и основного металлов, не требует специальной подготовки поверхности образцов, имеет относительно небольшие энергетические затраты, позволяет наносить на подложки достаточно толстые и плотные слои.

Объектами исследования в работе были две распространённые системы сплавов: Ti-Al и Ni-Al. Интерметаллидные покрытия этих систем активно используют в авиа- и космической промышленности, машиностроении. В зависимости от условий механоактивационной (МА) обработки можно получать широкий спектр химических составов покрытий, включая, как однофазные, так и многослойные композиционные материалы на основе алюминидов титана, в которых наноразмерные кластеры карбидов и силицидов будут упрочнять матрицу, служить диффузионными барьерами и стабилизировать структуру.

Цель работы: используя возможности метода механохимического синтеза разработать физико-химические основы получения наноструктурированных интерметаллидных покрытий заданного химического состава на металлических подложках различной твёрдости.

В работе решались следующие задачи

- Установление термодинамических и кинетических параметров фазовых превращений в поверхностном слое и определение температурно-временных условий формирования плотных интерметаллидных покрытий на основе систем Al-Ti и Al-Ni.
- Исследование зависимости толщины и качества слоя наносимого металла от параметров процесса механического легирования – интенсивности и времени обработки, относительной массы загружаемого порошка, температуры. Выяснение критических температур фазовых превращений и установление закономерностей структурных изменений при нагреве полученных образцов.
- Проведение расчетов энергетических условий получения покрытий для разных пар металлов. Сравнительные исследования образцов, полученных на разных типах имеющихся механореакторов;
- Изучение влияния твёрдости подложки на качество покрытий нанесённых методом механохимического синтеза на примере системы Ni-Al;
- Моделирование процесса нанесения МА покрытий, расчет критической скорости шара, необходимой для приваривания частиц наносимого материала к подложке.

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Впервые показана возможность и установлены основные физико-химические закономерности нанесения интерметаллидных покрытий методом МС.
2. Получены данные о структуре и фазовом составе покрытий в системах Ti-Al и Ni-Al в зависимости от параметров процесса МС и условий термообработки.
3. Разработана модель расчета энергетических параметров процесса МС в реакторе вибрационного механоактиватора. Предложен метод оценки эффективности процесса нанесения покрытий методом МС.
4. Предложена физическая модель нанесения покрытий методом МС. Оценена критическая скорость движения шаров в механореакторе, необходимая для нанесения покрытий.

Практическая значимость работы.

1. Полученные результаты дают возможность систематизировать данные получения покрытий методом МС и в дальнейшем могут быть

- использованы для организации технологического процесса нанесения покрытий.
2. Разработана методика определения интенсивности подвода механической энергии в реакторе, что позволяет оценить энергетические параметры нанесения покрытий.
 3. Предложена модель нанесения покрытий методом МС, которая позволяет в дальнейшем адаптировать метод для практического внедрения на основе данных о скоростях и направлениях движения шаров относительно подложки.

Апробация работы.

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих научных семинарах и конференциях: III Международная конференция “Фундаментальные основы механохимических технологий” FBMT, Новосибирск 2009; Третья Всероссийская конференция по наноматериалам (НАНО2009), Екатеринбург 2009; Russia-USA Advanced Research Workshop “Nanostructured Surfaces and Interfaces” June 18-22, МИСиС 2008; 14 International Symposium on Metastable and Nano-Materials, ISMANAM2007; IX Международный семинар МНТ-IX 2007, Обнинск; 13th International Symposium on Metastable and Nano Materials. Warsaw, Poland, 27-31 August 2006; V International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying. Novosibirsk, July 3-6, 2006; III-я Евразийская научно-практическая конференция “Прочность неоднородных структур”. 18-20 апреля 2006, Москва МИСиС

Публикации и вклад автора. По теме диссертации в соавторстве и лично опубликовано 5 статей, перечень которых приводится в конце автореферата. Большая часть экспериментальных исследований и расчетов проведена автором самостоятельно

Структура и объём работы. Диссертация изложена на 113 страницах машинописного текста, и содержит 43 рисунка, 12 таблиц, введение, четыре главы, выводы, список цитируемой литературы из 124 наименований.

Содержание работы

Во введении показана актуальность темы, определены основные задачи и цель диссертационной работы.

В главе 1 приводится краткое описание современных методов нанесения покрытий. Описаны возможности метода МС при получении сильно неравновесных состояний вещества, обуславливающих достижение в ряде случаев высокого уровня свойств получаемых материалов. Рассмотрены подходы к описанию фазовых превращений в металлах при МС.

Приводятся экспериментальные данные значительного влияния интенсивности подвода механической энергии процесса МС на конечный продукт. Рассмотрены модельные подходы и экспериментальные методики определения интенсивности.

Приведены данные о структуре и фазовом составе сплавов изучаемых систем приготовленных МС. Установлено, что кинетика МС в исследуемых системах сильно зависит от типа механоактиватора и режима его работы. Проанализированы данные о фазовых превращениях в сплавах исследуемых систем при МС.

По итогам аналитического обзора литературы сформулированы основные цели и задачи диссертационной работы.

Во второй главе дана характеристика использованных в работе материалов, описываются методики нанесения интерметаллидных покрытий и их исследования. В качестве исходных материалов использовались подложки из сплавов титана (92% Ti – 4% Al – 3% Mo – 1% V), алюминия (дюралюминий различной твердости) и электролитического никеля, а также порошки этих металлов для нанесения на подложки чистотой 99,95 %, размером 20 - 30 мкм.

Дано описание использованных в настоящей работе механоактиваторов. Схема механоактивационного метода нанесения покрытий в вибрационном механоактиваторе приведена на Рис. 1.

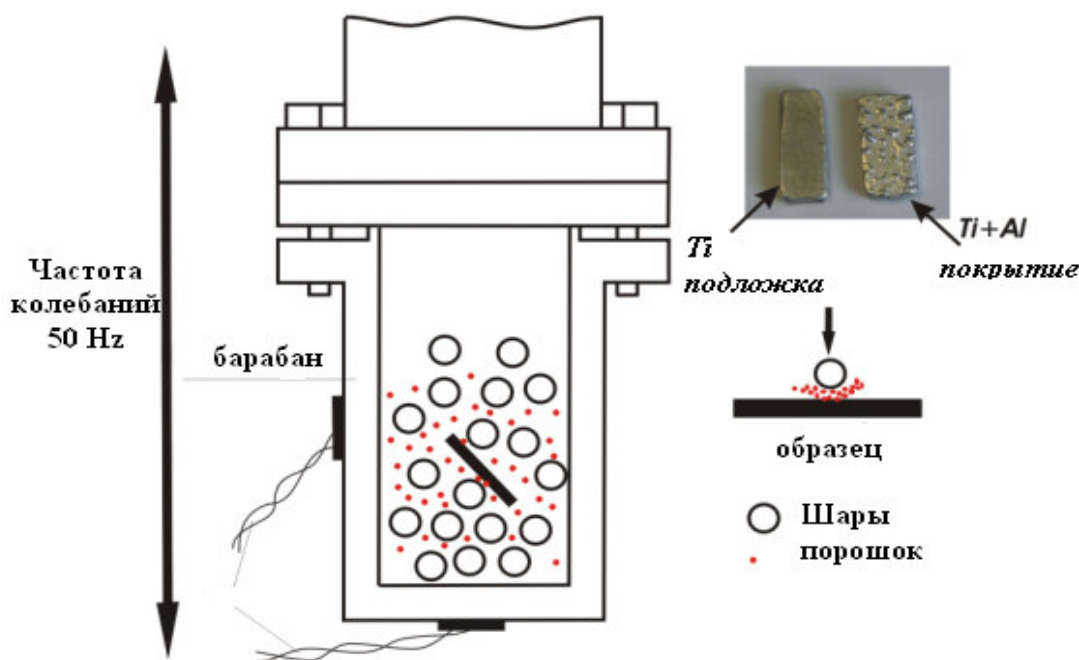


Рис.1. Схема МА метода нанесения покрытий в вибрационном механореакторе.

Основные характеристики механоактиваторов следующие:

1. Вибрационный активатор. Объем реактора 30 см^3 . Амплитуда колебаний реактора 12-15 мм. Частота 50 Гц. Отношение массы шаров к массе обрабатываемого материала 10:1 (34 г шаров и 3.4 г смеси порошков).

Использовали стальные шары (ШХ-15) диаметров 4.0, 4.8, 5.6, 7.8 мм.

2. Планетарный активатор АГО-2У. Объем реактора 160 см^3 . Скорость вращения водила составляет 620 или 840 об/мин. Отношение массы шаров к массе обрабатываемого материала 10:1 (150 г шаров и 15 г смеси порошков).

Определение интенсивности подвода механической энергии вибрационного реактора проводили с помощью компьютерных расчетов, методом моделирования движения и взаимодействия шаров. В расчетах учитывали геометрические и динамические параметры вибрационного активатора.

Для экспериментального определения влияния интенсивности подвода механической энергии в вибрационном активаторе на скорость нанесения покрытия проводили измерения толщины получаемых покрытий в зависимости от амплитуды колебаний вибрационного механореактора.

На основании данных моделирования нанесения МС покрытий рассчитывали скорости мелющих шаров, необходимые для приваривания частиц порошка к подложке в зоне контакта мелющих тел в приближении нелинейной упруго-пластической теории соударения твердых тел.

Исследование фазового состава и кристаллической структуры образцов проводили методом рентгеновской дифрактометрии (РФА) с использованием дифрактометра ДРОН-3 на Cu K_α и Co K_α излучении. Получаемые рентгенограммы анализировались с использованием комплекса программ рентгеноструктурного анализа. Проводили количественный фазовый анализ, определяли параметры кристаллической структуры (периоды решеток, размер блоков, микродеформации).

Исследования структуры и морфологии синтезированных покрытий, а также анализ химического состава проводили на сканирующем электронном микроскопе фирмы CamScan.

В главе 3 описаны экспериментальные результаты нанесения покрытий различных составов методом механохимического синтеза на поверхности металлических подложек: подложки Ti, Al с нанесенными на них покрытиями Al_xTi_y и подложки Ni, Al с нанесенными на них Al_xNi_y , где $x=5-95$ вес.%, $y=95-5$ вес.%.

Система Ti-Al

Формирование титано-алюминидных фаз на поверхностях алюминиевых и титановых подложек проводили в вибрационном механоактиваторе при комнатной температуре. После МС образцы последовательно отжигали в вакууме 10^{-4} Па в интервале температур $600-1100^\circ\text{C}$ с последующим охлаждением с печью. Время отжига варьировалось от 1 часа до 30 часов.

Полученные покрытия характеризуются высокой плотностью, отсутствием пор. Толщина синтезированных покрытий составляла 50 мкм в случае нанесения Ti порошка, ~100 мкм при нанесении смеси порошков на Al подложки, и около 200-300 мкм при нанесении смеси порошков Ti+Al на Ti подложки (рис.2). Синтезированные покрытия, полученные в вибромельнице, состоят из частиц Ti находящихся в Al матрице.

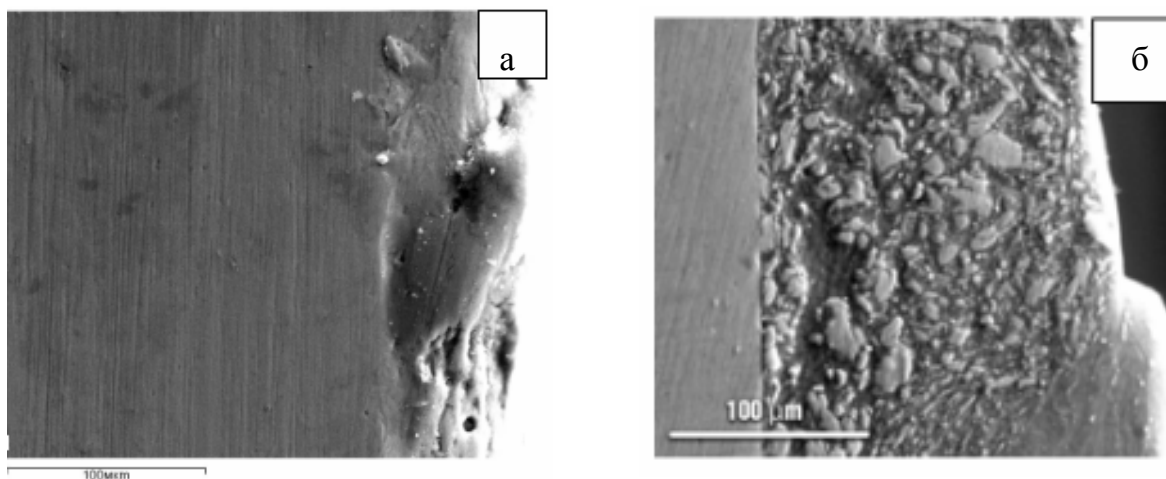


Рис.2. Поперечное сечение синтезированных образцов: а – Al покрытие на Ti подложке, б – покрытие Al+Ti на поверхности Ti.

Частицы алюминия образуют на поверхности титана более однородные по структуре покрытия, чем частицы титана на поверхности алюминия. При нанесении слоя Ti+Al из смеси порошков на титановую подложку происходит осаждение более толстых слоев, чем при нанесении чистого алюминия. При нанесении слоев на титановую подложку механохимического синтеза интерметаллидных фаз, как в случае нанесения титана на подложку алюминия, не происходит. Соответственно, степень активации компонентов при механохимическом синтезе, в значительной мере связана с кристаллической структурой и механическими свойствами подложки.

При последующем нагреве в результате химического взаимодействия между титаном и алюминием на поверхности образцов постепенно начинают формироваться диффузионные слои на основе интерметаллидных фаз. В случае нанесения слоя титана на подложки алюминия, температурный интервал превращений находится между 600-650⁰С. При отжиге на поверхности алюминия сначала формируется фаза на основе соединения Ti₃Al₅, постепенно по мере диффузионного насыщения Al из подложки, формируется слой на основе Al₂Ti и в конечном итоге - соединение Al₃Ti. Скорости реакций определяются температурой нагрева и временем выдержки.

На поверхности титана с нанесенным слоем Ti+Al в температурном интервале 600-1100⁰С формируются соединения Al₃Ti, Al₂Ti, TiAl и Ti₃Al (рис.3). В случае нанесения на титановые подложки слоя чистого алюминия, после отжига на поверхности образуются соединения Al₃Ti и Ti₃Al. Таким образом, можно заключить, что процессы формирования интерметаллидных

соединений протекают в соответствии с равновесной диаграммой состояния Ti-Al. Способ получения МС покрытий не оказывает существенного влияния на последовательность превращений, однако несколько сдвигает температурно-временные интервалы существования фаз.

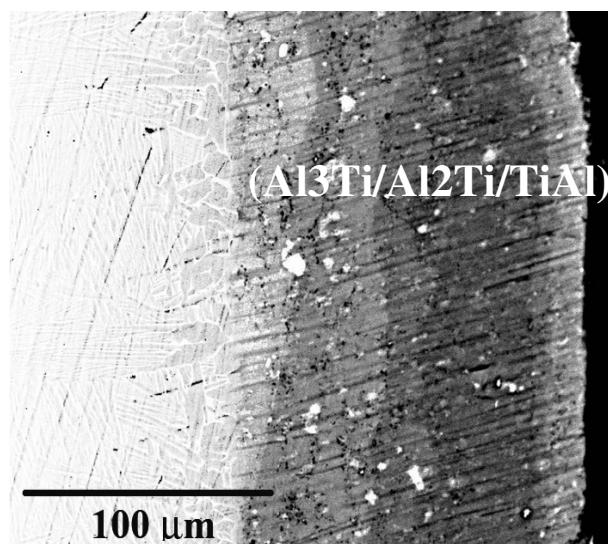


Рис. 3. Поперечное сечение Ti-Al покрытия на Ti подложке, отжиг 1100 °C

Отжиг приводит к выравниванию химического состава покрытий и монотонному его изменению по толщине (рис.3).

На примере системы Ti-Al изучали влияние дополнительно вводимых элементов Si, C, W на структуру получаемых покрытий. МС- метод позволяет получать толстые и плотные, композиционные Ti-Al покрытия на поверхности титана за относительно короткий промежуток времени (1 час). Структура синтезированных покрытий состоит из частиц титана и дополнительно вводимых элементов в алюминиевой матрице (рис.4).

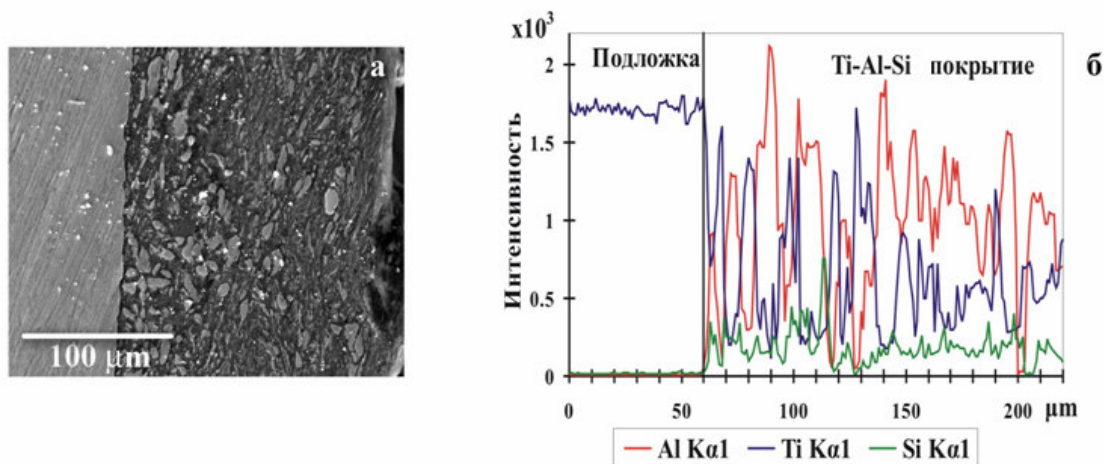


Рис. 4. Структура МС- покрытий: а- поперечное сечение Ti-Al-Si покрытия; б- кривые распределения элементов по толщине покрытия Ti-Al-Si

Добавки С, W и Si в исходную смесь Ti-Al порошков оказывают заметное влияние на толщину наносимого покрытия. В случае нанесения Ti-Al-W-C толщина МС покрытий около 150 мкм, в случае Ti-Al-Si (при добавлении 0,5 гр Si) около 220 мкм, а при добавлении 1,5 гр Si толщина покрытий Ti-Al-Si составляла 170 мкм.

После отжига Ti-Al-Si МС-покрытий при температурах 900-1000°C, структуру покрытий составляли Ti-Al интерметаллидные и силицидные фазы. Содержание Si оказывает сильное влияние на перекристаллизацию и формирование структуры Ti-Al покрытий при нагреве. Увеличение содержания кремния в Ti-Al покрытиях приводит к формированию многослойной структуры.

Отжиг при 600°C Ti-Al структуры приводит к формированию достаточно плотного мелкодисперсного покрытия. В отличие от Ti-Al покрытия, Ti-Al-W-C покрытие после отжига 600°C состоит из неоднородных по своим размерам и форме частиц. Различия в структуре Ti-Al и Ti-Al-W-C могут быть обусловлены несколькими факторами. Присутствие достаточно крупных частиц W может создавать повышенные поля упругих напряжений в покрытии. Частицы W неоднородно распределены по объему покрытия. Кроме того, W замедляет диффузию. Следовательно, выравнивание концентраций, реакции взаимодействия Ti и Al при нагреве, а также рост частиц Al_3Ti имеют меньшую скорость в Ti-Al-W-C покрытии, чем Ti-Al.

При последующем увеличении температуры нагрева до 1100°C процессы диффузии резко активизируются. Происходит продвижение элементов покрытия вглубь подложки, в результате граница подложка/покрытие размывается.

Температурные интервалы фазово-структурных превращений и формирование структуры покрытий зависят от исходного химического состава. Добавки дополнительных элементов, замедляющих диффузию в системе Ti-Al, могут использоваться для термической стабилизации Ti-Al интерметаллидных фаз.

Механосинтез – комплексный процесс, содержащий несколько важных параметров, влияющих на конечный состав и структуру получаемых материалов (скорость, время, температура, соотношение массы шаров к массе порошка). Варьируя параметры МС, можем получать покрытия различной шероховатости и толщины (рис.5).

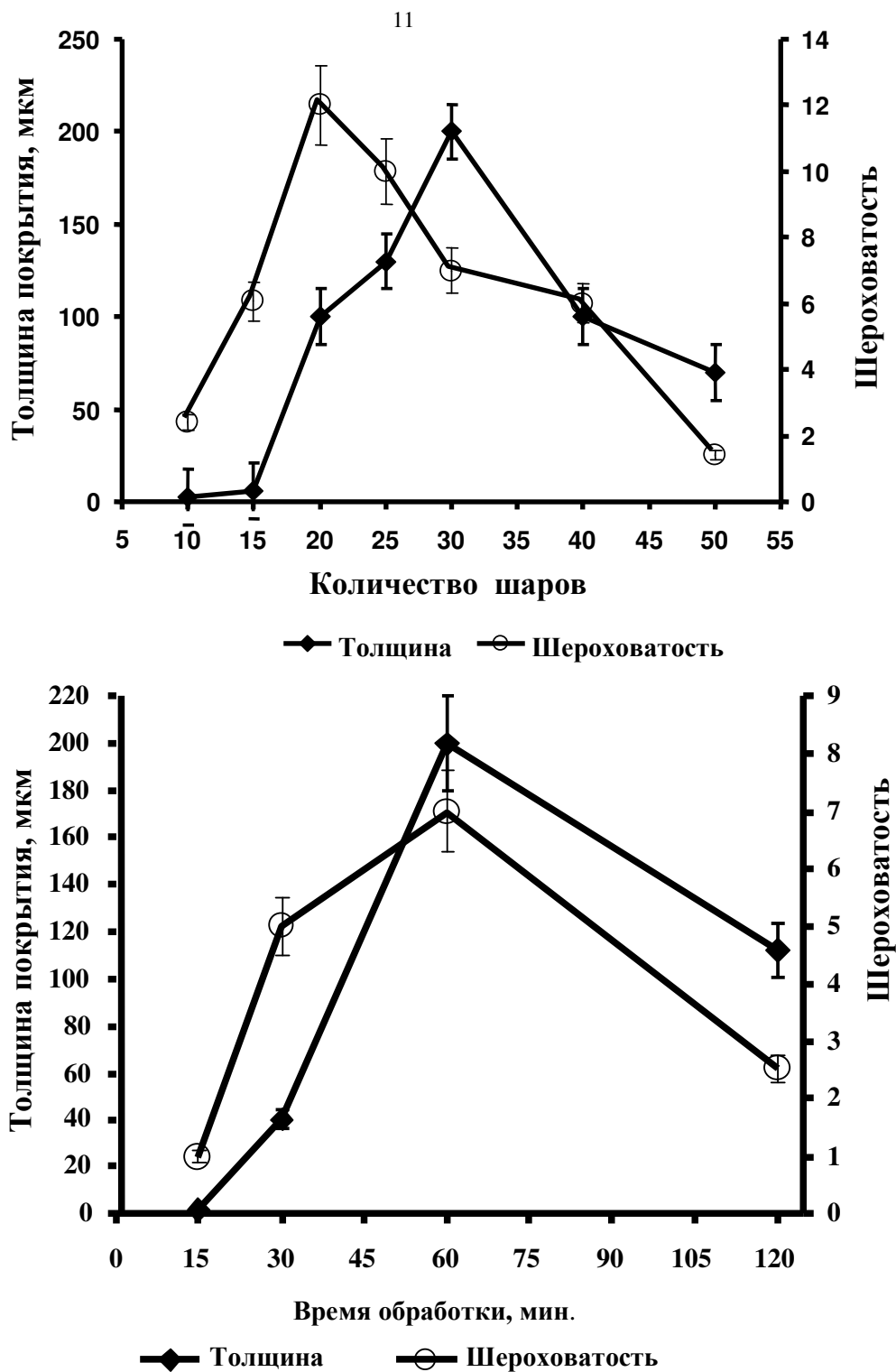
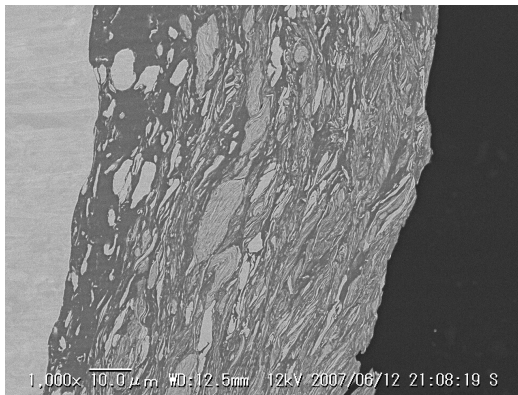


Рис.5 Влияние параметров процесса МС на толщину и шероховатость покрытий.

Увеличение времени механообработки приводит к получению более мелкодисперсного покрытия (рис.6). Макроструктура покрытий по толщине неодинакова. На границе раздела покрытие/подложка покрытие состоит из различных по размерам Ti частиц в Al матрице, средняя часть покрытия – слоистая структура, указывающая на то, что под воздействием шаров

происходит значительная деформация частиц, приповерхностный слой – мелкодисперсная структура (рис 6).

МА 60 мин, толщина 70 мкм



МА 270 мин, толщина 420 мкм

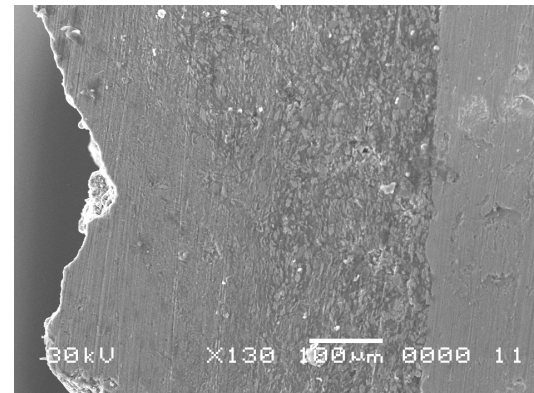


Рис.6 Поперечное сечение Ti-Al образцов в зависимости от времени МС.

Количество шаров определяет поток энергии подводимой к мелющим телам. При соотношении массы шаров к массе порошка, $m_{ш}:m_{п}$, 3:1 энергии достаточно только для того, чтобы покрыть Ti подложку тонким слоем Al, при нанесении смеси порошков Ti+Al. Под воздействием ударов шаров частицы легкоплавкого Al диффузионно свариваются с поверхностью подложки. С увеличением количества шаров поток генерируемой энергии увеличивается и становится достаточным для того, чтобы вбивать частицы Ti в Al матрицу. Локально, на отдельных участках поверхности Ti подложки начинает происходить рост Ti-Al слоя. На поверхности формируется островковая морфология, как показано на Рисунке 7, что приводит к увеличению шероховатости поверхности.

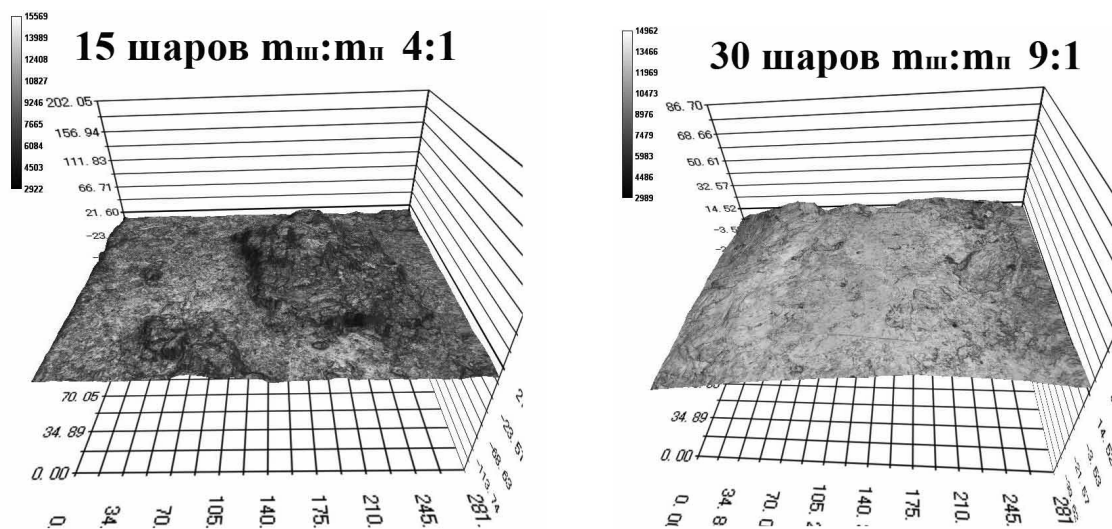


Рис. 7 - Морфология Ti-Al покрытий в зависимости от соотношения $m_{ш}:m_{п}$

Интенсивный рост покрытий по островковому типу начинается при соотношении $m_{ш}:m_{п}$ 6:1. Размер островков существенно увеличивается по сравнению с $m_{ш}:m_{п}$ 4:1. Это происходит за счет того, что Ti-Al слои неоднородно накладываются друг на друга. Максимальная толщина Ti-Al покрытия формируется при соотношении шаров и порошка $m_{ш}:m_{п}$ 9:1 и достигает 200 мкм при обработке 1 час. Увеличение количества шаров приводит к выравниванию морфологии поверхности (рис.7), формируется слоистая структура по толщине покрытия.

Таким образом, при увеличении количества шаров возрастает интенсивность и частота соударений, соответственно, возрастает и температура системы, что приводит к увеличению скорости осаждения порошка на подложки. Одновременно это приводит к формированию мелкодисперсной структуры и получению более плотных покрытий.

Система Ni-Al

Под воздействием ударов шаров в вибрационной и планетарной мельницах частицы Ni+Al порошков осаждаются на никелевых и алюминиевых подложках. Полученные покрытия обладают большой плотностью и отсутствием пор, характеризуются очень хорошим сцеплением с подложкой.

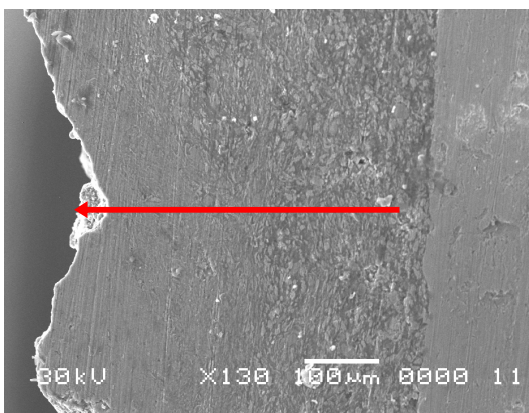
Вибрационная мельница



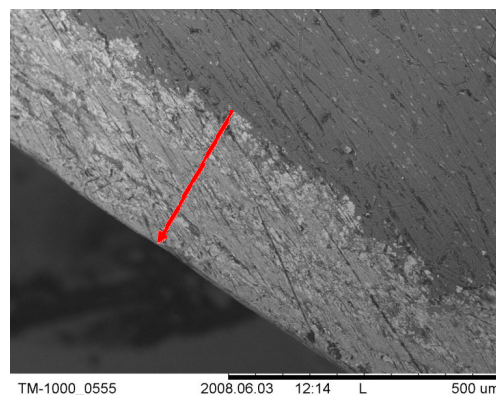
Планетарная мельница



Поперечное сечение образцов после МА



Толщина Ni-Al покрытий в зависимости от времени обработки, составляла 200-450 мкм



Толщина Ni-Al покрытий в зависимости от времени и режимов обработки, составляла 100-350 мкм.

Рис. 8. Вид и поперечное сечение Ni-Al покрытий, полученных после МС.

Синтезированные в виброактиваторе покрытия, состоят из частиц Ni находящихся в Al матрице, для всех исследуемых составов независимо от времени МА.

В зависимости от соотношения количества исходных загружаемых порошков Al_xNi_y наблюдали изменения состава получаемых покрытий: чем больше в смеси Al, тем его больше в покрытии. При увеличении содержания более твердой Ni фазы в исходной смеси, покрытие становится более рельефным.

Для получения интерметаллидных покрытий, полученные образцы отжигали при температурах 400-600⁰С в трубчатой печи в атмосфере Ar. Термическая обработка приводит к гомогенизации структуры и формированию интерметаллидов в результате взаимодействия металла основы с металлом покрытия. Температура и время отжига должны быть достаточными для диффузионного перераспределения компонентов и формирования плотного интерметаллидного покрытия с монотонным переходом химического состава от одного слоя к другому, что приводит к размытию границы основа/покрытие.

При варьировании параметров МС (время МЛ, загруженность барабана, амплитуда колебаний), композиционный состав полученных интерметаллидов в покрытиях не меняется для образцов одинакового исходного количества загружаемых порошков Al_xNi_y . Меняется только соотношение фазовых составляющих между собой, что напрямую зависит от толщины полученных покрытий.

При нанесении Ni-Al покрытий на никелевую подложку с помощью высокоэнергетической планетарной мельницы АГО-2У, образование интерметаллидных соединений наблюдалось непосредственно сразу в процессе МА. Исследование фазового состава покрытия показало (рис.9), что после отжига Ni и Al практически полностью расходуются на образование интерметаллида Ni_2Al_3 близкого по составу к закладываемой смеси Al – 31% (ат.) Ni.

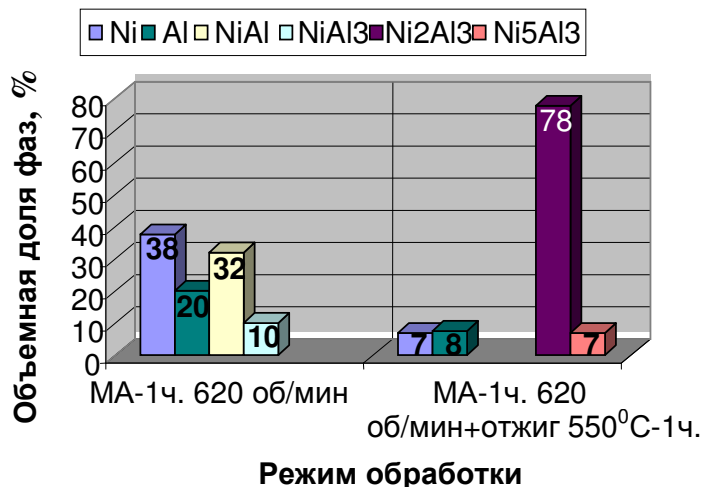


Рис.9 Фазовый состав покрытий при обработке в планетарной мельнице со скоростью 620 об/мин. смеси порошков Al-31(ат.%)Ni, подложка Ni.

Средний размер кристаллитов нанесённого покрытия до отжига составлял 10-15 нм, после отжига - 30-60 нм. Одной из особенностей полученного механической активацией покрытия является то, что уже в процессе МА в его составе образуется интерметаллическое соединение NiAl_3 , хотя согласно некоторым работам образование этого интерметаллического соединения в условиях МА термодинамически невыгодно. Определяющим фактором в образовании такой фазы как NiAl_3 является аномально высокий диффузионный массоперенос.

Степень интенсивности обработки возрастает при увеличении скорости обработки. Качественный состав получаемого покрытия от интенсивности обработки в планетарной мельнице практически не меняется. Лишь после обработки со скоростью вращения водила 840 об/мин. в течение 120 минут происходит образование интерметаллида Ni_2Al_3 непосредственно в процессе МА. Возникновение этой фазы происходит вследствие повышения фоновой температуры внутри барабана, что приводит к ускорению массопереноса (рис.10). Отжиг образцов приводит к преимущественному образованию фазы Ni_2Al_3 в покрытии.

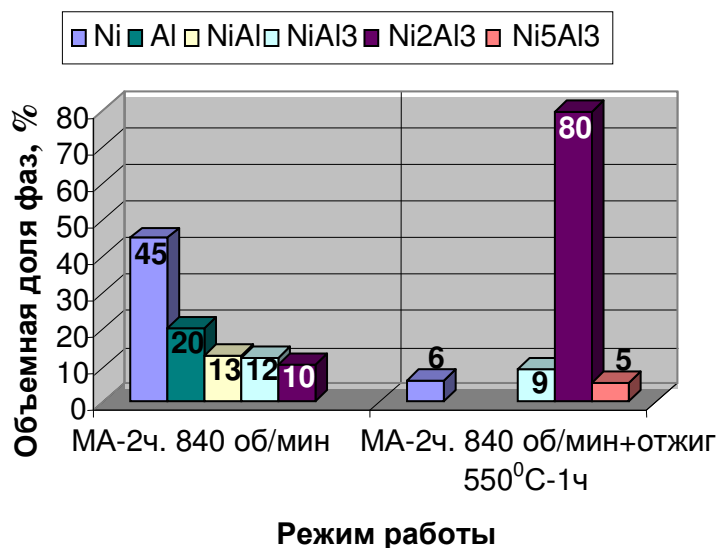


Рис.10 Фазовый состав покрытий при обработке в планетарной мельнице со скоростью 840 об/мин смеси порошков Al-31(ат.)Ni , подложка Ni .

Для определения глубины проникновения элементов материала покрытия в материал подложки с помощью растровой электронной микроскопии был проведен локальный микроанализ поперечного сечения образца. Распределение элементов по глубине показало, что при использовании планетарного активатора проникновение Al в никелевую подложку больше, чем при использовании вибрационной мельницы. Так, по результатам локального химического микроанализа подложки образца, после обработки в вибрационной мельнице, содержание Al в количестве 22% наблюдается на расстоянии 45 мкм от границы раздела покрытие-подложка.

После обработки в планетарной мельнице, содержание Al в количестве 11% наблюдается на расстоянии 90 мкм от поверхности покрытие-подложка. В процессе обработки в планетарном активаторе, число соударений «шар-порошок-подложка» превышает число таких соударений в вибрационном активаторе. Более интенсивная обработка поверхности подложки движущимися шарами приводит к тому, что глубина диффузионного проникновения элементов покрытия в материал подложки больше в процессе обработки в планетарной мельнице. Кроме того, при использовании планетарной мельницы, происходит более плавное изменение химического состава по глубине, что может характеризовать монотонность изменения свойств, как в покрытии, так и в приповерхностном слое покрытие-подложка.

Для системы Ni-Al исследовали влияние твердости подложки на твердость и состав покрытия. В качестве подложек использовали алюминиевые сплавы разной твердости и электролитический никель.

МС покрытия представляли собой смеси включений Ni частиц в Al матрице и интерметаллида $NiAl_3$, который образуется непосредственно в процессе механосинтеза. При увеличении интенсивности обработки возрастает твердость получаемых покрытий, что связано с образованием интерметаллидов. Увеличение времени обработки приводит к повышению твердости покрытия при неизменности составов покрытий из-за уменьшения размеров зерен получаемых фаз. Увеличение скорости механообработки также приводит к повышению микротвердости, что связано с образованием фазы Ni_2Al_3 , имеющей большую твердость.

После МА значения микротвердости покрытий для всех алюминиевых подложек практически одинаковое. Отжиг синтезированных образцов приводит к увеличению микротвердости покрытий, в соответствии с количеством образующихся в покрытиях интерметаллидов. Увеличение твердости подложки приводит к уменьшению толщины покрытия при увеличении однородности состава. При этом возрастает степень протекания фазовых превращений с образованием интерметаллидных соединений, что сопровождается ростом твердости покрытий и однородности рельефа.

Для проведения сравнительных трибологических испытаний использовались образцы алюминиевых сплавов с нанесенным МС покрытием Ni_3Al микротвердостью 600 – 650 HV и образцы алюминиевых подложек. Результаты испытаний показали, что трибологические характеристики более высокие у образцов с нанесенными МС покрытиями Ni_3Al : коэффициент трения ниже в 2,5 раза; износостойкость выше в 4,7 раза. Таким образом, метод МС позволяет формировать покрытия, защищающие металлическую подложку от истирания и механических повреждений.

Четвертая глава диссертации посвящена определению энергетических параметров процесса механоактивационной обработки и их влияния на получаемые покрытия при МС.

С помощью компьютерного моделирования проведен анализ характера движения шаров и определены зависимости интенсивности подвода механической энергии в реакторе вибрационного активатора от различных условий проведения процесса. Показано, что интенсивность подвода энергии зависит от степени его заполнения шарами (Рис.11).

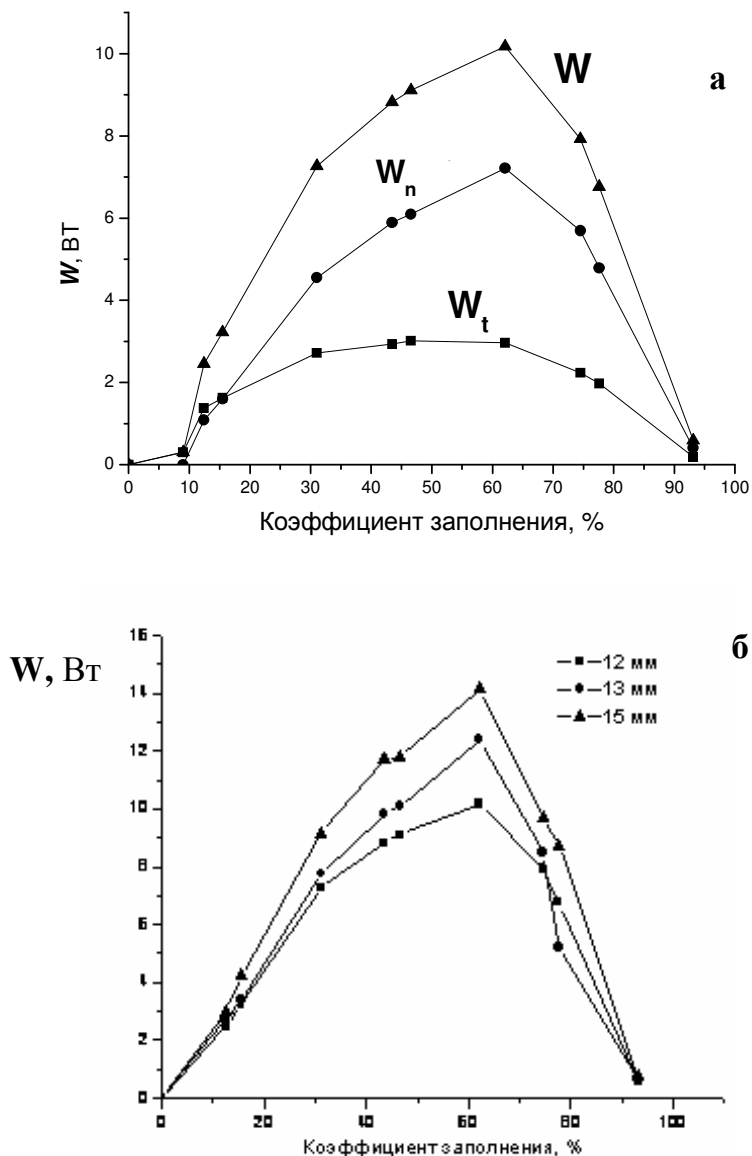


Рис. 11. а- зависимость интенсивности подвода энергии W от ξ , варьируемого увеличением количества шаров от 1 до 30 ($D_b = 5,6$ мм), б - Зависимость W от ξ , варьируемого изменением количества шаров, для разных амплитуд колебания.

Зависимости интенсивности подвода механической энергии от степени заполнения реактора представляют собой кривые с максимумом, причем максимум интенсивности наблюдается при коэффициентах заполнения 45-60 %. При достижении степени заполнения ~75 % происходит резкое падением интенсивности подвода энергии, что связано с изменением характера движения

шаров: переходом от движения шаров скоплением к эффекту их "растекания" по стенке барабана. Установлено, что увеличение размера шаров при постоянном коэффициенте заполнения приводит к росту интенсивности подвода энергии. Варьируя степень заполнения реактора шарами можно менять характер воздействия на материал от истирания до ударной деформации.

На основании данных компьютерного моделирования построены распределения скоростей шаров перед ударом с разложением на нормальную и касательную компоненты для используемых режимов работы вибрационного активатора (рис.12). Показано, что при амплитуде колебания 12 мм, при малом коэффициенте заполнения до 15 % (до 5 шаров, $D=5,6\text{мм}$) максимальна нормальная составляющая скорости шара. Увеличение количества шаров (средние ξ) приводит к уменьшению нормальной составляющей скорости и увеличению касательной.

С увеличением степени заполнения реактора шарами более 70 % (25-30 шаров) растет частота соударений, но из-за уменьшения длины свободного пробега, шары не успевают разогнаться до больших скоростей, при этом соотношение нормальных и касательных компонент практически не изменяется.

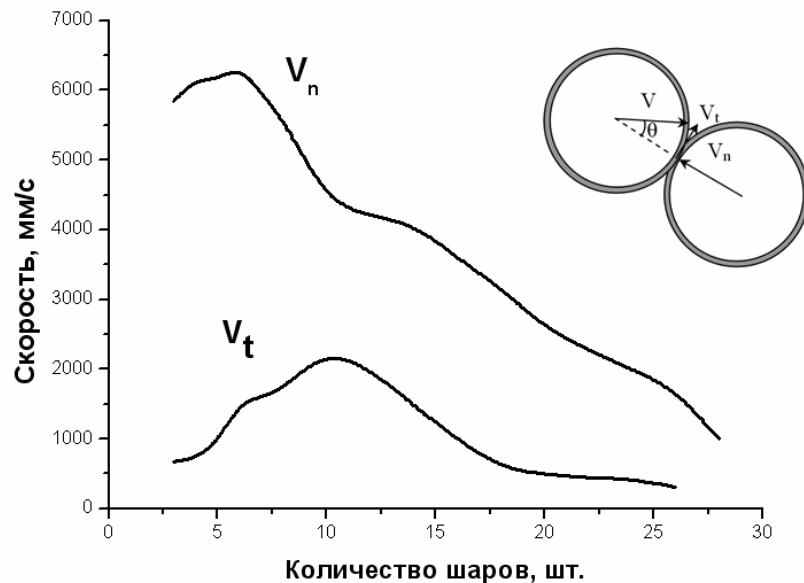


Рис.12. Распределение скоростей перед соударением мелющих тел в вибрационном механоактиваторе. (V_n нормальная и V_t касательная составляющая скорости). Амплитуда колебаний 12 мм.

Таким образом, при малых коэффициентах заполнения движение шаров происходит с максимальной скоростью, однако из-за малой частоты соударений интенсивность подводимой энергии невелика. Для проведения МС за минимальное время целесообразно использование шаров среднего диаметра

при коэффициентах заполнения реактора $\xi_v=45-60\%$. Этот режим обеспечивает максимальную интенсивность процесса МС в вибрационном механоактиваторе.

Результаты расчетов хорошо согласуются с результатами экспериментов. Так, при малых ξ Ti-Al покрытие практически не наносится, на подложке формируется тонкий слой, состоящий из более мягкого Al. При средних коэффициентах заполнения (45-60%) образуются толстые (~200 мкм) Ti-Al покрытия за тот же период времени, частоты соударений шаров друг с другом, порошком и подложкой возрастают, наносимый на подложку порошок претерпевает большее воздействие в течение всего времени МС, в результате покрытия более однородные по толщине.

При использовании планетарного механореактора со степенью заполнения $\xi = 30\%$ синтезированные покрытия однородны по составу и толщине. При малых степенях заполнения планетарного механореактора ξ до 30%, преобладает касательная составляющая удара шаров. В результате на начальных этапах преобладает процесс измельчения и нагрева загружаемого порошка. Для получения однородных по составу и толщине покрытий необходима касательная составляющая ударов шаров.

Также проводили оценку скорости движения шаров, необходимой для нанесения покрытий методом МА.

В МА методе нанесения покрытий важную роль играет скорость мелющих тел. Чем больше скорость шара во время соударений между шар/шар, шар/подложка, тем больше тепла выделяется в момент столкновения. Выделившееся тепло затрачивается на нагревание, а возможно и расплавление частицы, и на ее измельчение, которая в момент удара оказалась между поверхностями.

Рассматривали процесс МА нанесения покрытий на металлическую подложку, в качестве наносимого материала использовали алюминиевый порошок. Процесс приваривания частицы к подложке удобно рассматривать в системе отсчета, связанной с поверхностью подложки. В этой системе отсчета поверхность подложки неподвижна, а частицы алюминия движутся к ней со скоростью V . В данном случае скорость частицы равна скорости шара в момент столкновения его с подложкой. Это допущение оправданно, так как размер частиц намного меньше размера шара, и если частица в момент приближения шара к подложке, летит в направлении противоположном полету шара, она будет захвачена им и «прибита» к подложке.

При столкновении с подложкой частицы алюминия могут закрепляться на ней (привариваться) или нет, что определяется величиной адгезии. Адгезии между двумя твердыми телами почти всегда способствует предварительный перевод хотя бы одной из фаз в жидкое состояние для увеличения интенсивности молекулярно-кинетического движения и осуществления необходимого контакта. Этот переход становится возможным тогда, когда энергия удара шара расходуется на частичное или полное плавление порошка.

Механическая адгезия, присущая МА методу, осуществляется путем затекания в поры и трещины поверхности твердого тела (подложки) жидкого

адгезива (частичек алюминия), который затем затвердевает, обеспечивая механическое зацепление с твердым телом.

При столкновении шар – частица – подложка, энергия шара может расходоваться на деформацию частицы и частичное оплавление ее в приповерхностном слое частица – подложка, что обеспечивало бы высокую адгезию.

Предположим, что между шаром и подложкой попадает одна частица, и потеря энергии шаром расходуется на плавление частицы, тогда:

$$\Delta E_{кин} = Q_{пл}, \quad (1)$$

где $\Delta E_{кин}$ – потеря кинетической энергии шара в момент удара о подложку,

$Q_{пл}$ – теплота, необходимая для того, чтобы частица начала плавиться.

$$\Delta E_{кин} = \frac{M_{ш} (V_{ш}'^2 - V_{ш}''^2)}{2} \quad (2)$$

где $M_{ш}$ – масса шара,

$V_{ш}'$, $V_{ш}''$ – скорость шара до и после удара о подложку,

$$Q_{пл} = m_c c_p (T_{пл} - T_{ср}), \quad (3)$$

где, m_c – масса частицы в момент удара,

c_p – теплоемкость частицы,

$T_{пл}$ – температура плавления частицы,

$T_{ср}$ – средняя температура в механореакторе.

Результаты расчетов по формуле (1) представлены в таблице 1.

Предположим, что энергия шара расходуется на частичное плавление частицы и ее пластическую деформацию, тогда

$$\Delta E_{кин} = Q_{пл} + A_{деф} \quad (4)$$

где $A_{деф}$ – работа пластической деформации.

Как было показано ранее, напряжение сопротивления пластической деформации равно H_V и не зависит от зазора между мелющими телами, т.е. можно пренебречь деформационным упрочнением по ходу сжатия. Тогда работа пластической деформации в объеме частицы при МА равна:

$$A_{деф} = H_V V \epsilon \quad (5)$$

где H_V – твердость порошка,

V – объем деформируемого порошка,

ϵ – пластическая деформация, ($\epsilon = \ln l_1/l_2$)

Проведенная ранее оценка максимально возможного значения ε_{\max} при расплющивании частицы шарами показала, что если порошка между шарами много, энергии удара может не хватить на максимальную деформацию их всех. В среднем по ансамблю частиц выполняется допущение, что при расплющивании отдельной частицы $\varepsilon \sim 1$.

Результаты расчетов, представлены в таблице 1, где V_1 – скорость шара, необходимая для расплавления одной частицы, V_2 – скорость шара, необходимая для деформации частицы ($\varepsilon=1$), и V_3 – скорость шара, необходимая для плавления всех частиц, захваченного шаром объема материала.

Таблица 1. Минимальная скорость, необходимая для плавления частицы Al

Диаметр шара, мм	Температура МА процесса	Размер частицы, мкм	Скорость шара V_1 , м/с	Скорость шара V_2 , м/с	Скорость шара V_3 , м/с
5	150 °C	40	0,40	0,06	8
		30	0,26	0,038	5,2
		20	0,15	0,02	3
4	150 °C	40	0,57	0,08	11
		30	0,37	0,05	7,4
		20	0,20	0,028	4

Результаты расчетов показывают, что в случае, когда вся энергия удара шара расходуется на плавление одной частицы, необходима довольно небольшая скорость шара V_1 (таблица 1). Рассчитанные скорости V_1 , необходимые для деформации или плавления одной частицы, могут реализовываться при малой загрузке порошка в механореакторе. Это видно и из результатов экспериментов. На начальных этапах частицы порошка “прибиваются” к подложке практически не деформируясь (рис.6а).

На практике, при нормальной загрузке механореактора ($m_{\text{ш}}:m_{\text{п}} = 10:1$) объем захваченных при ударе частиц порошка между поверхностями шар-подложка, может превышать объем одной частицы (до 20 раз при размере частицы 40 мкм). Верхняя оценка скорости шара V_3 , необходимой для прилипания к подложке захваченных шаром частиц, приведенная в таблице 1, лежит в диапазоне скоростей 2-11 м/с. Это согласуется с результатами компьютерного моделирования распределения скоростей шаров перед ударом с разложением на нормальную и касательную компоненты для используемых в работе режимов работы вибрационного активатора (рис.12).

Проведенные оценки хорошо согласуются с экспериментальными результатами. При стандартной загрузке механореактора, на начальных этапах МА порошка много, частицы крупные и требуются очень высокие скорости движения шаров для нанесения покрытия. Процесс деформации и измельчения преобладает над процессом оплавления частиц (рис. 6а). Результаты экспериментов показали, что процесс роста покрытий на поверхностях подложек начинается приблизительно через 15 мин после начала МА. По мере

измельчения частиц и уменьшения их количества в реакторе снижается критическая скорость, необходимая для нанесения порошка на подложку. Частицы деформируются сильнее, рост по толщине покрытия идет более равномерно.

Таким образом, предложенный подход к оценке скоростей шаров, необходимых для приваривания частиц к поверхности подложки, дает верное представление о наблюдаемых экспериментально процессах.

ВЫВОДЫ

1. Предложен механохимический метод нанесения покрытий на металлические подложки титановых, никелевых и алюминиевых сплавов. Установлено, что данный метод позволяет наносить толстые слои, которые характеризуются высокой прочностью сцепления с подложкой, отсутствием пор. Данный метод позволяет в широких пределах варьировать состав наносимой смеси и получать многокомпонентные слои заданного состава.
2. Установлено, что при использовании вибрационного механоактиватора для нанесения покрытий систем Ti-Al и Ni-Al, получаемые покрытия состоят из непрореагировавших частиц Ti в Al матрице для системы Ti-Al, и частиц Ni в Al матрице для системы Ni-Al. Покрытия имеют слоистую структуру. При использовании высокоэнергетического планетарного механоактиватора АГО-2У синтезируемые покрытия состоят из интерметаллидных соединений, структура покрытий более однородна, с монотонным изменением химического состава по глубине.
3. Исследовано влияние термообработки на качество и фазовый состав интерметаллидных покрытий. Установлено, что термическая обработка МС покрытий приводит к гомогенизации структуры и формированию интерметаллидов в результате взаимодействия металла основы с металлом покрытия. При достаточных температурах отжига: 900-1100 °С для системы Ti-Al/Ti подложка, 500-600 °С для системы Ni-Al, Ti-Al/Al подложка и 700-800 °С для системы Ni-Al/Ni подложка, формируются плотные интерметаллидные покрытия с постепенным переходом химического состава от одного слоя к другому. Происходит диффузионное проникновение элементов покрытия вглубь подложки, в результате граница подложка/покрытие размывается.
4. Проведено численное моделирование процесса механоактивации. Установлено, что в вибрационном механоактиваторе преобладают нормальные соударения шар-подложка, тогда как в планетарном механоактиваторе преобладают тангенциальные соударения. При

наличии тангенциальной составляющей ударов шаров синтезированные покрытия имеют более однородную по толщине и составу структуру.

5. Для системы Ni-Al проведены исследования влияния твердости подложки на структуру и свойства синтезированных покрытий. Увеличение твердости подложки приводит к уменьшению толщины покрытия. При этом возрастает степень протекания фазовых превращений с образованием интерметаллидных соединений, что сопровождается ростом твердости покрытия и однородности рельефа. Увеличение времени или скорости МС обработки приводит к образованию интерметаллидных соединений с большим содержанием Ni и меньшим размером кристаллитов в покрытиях, что также увеличивает их твердость.
6. Предложена физическая модель, объясняющая основные закономерности образования покрытий методом МС. Проведена оценка критической скорости шара, необходимой для приваривания частиц наносимого материала к подложке. Показано, что при МС нанесении покрытий в вибрационном механоактиваторе, скорость шаров должна составлять 2-7 м/с.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Каевицер Е.В. “Расчет температурно-энергетических условий получения покрытий методом механического синтеза”. Нелинейный мир, №2, т.8, Радиотехника, стр.84, 2010
2. Каевицер Е.В., “Структура и свойства нанопокровтий, полученных методом механохимического синтеза”. Нелинейный мир, №3 том 7. Радиотехника, стр.231, 2009.
3. Романьков С.Е., Калошкин С.Д. Каевицер Е.В. Сагдолдина Ж, “Получение композиционных Ti-Al покрытий методом механосинтеза.”, Физика металлов и металловедение, том 106, выпуск 1, стр. 70-78, 2008
4. Каевицер Е.В. “Механохимический метод нанесения покрытий на металлические поверхности”. Нелинейный мир, том 5. Радиотехника, стр.35, 2007.
5. Romankov S., Sha W., Kaloshkin S.D. and Kaevitser K., “Fabrication of Ti-Al coatings by mechanical alloying method”. Surface and Coatings Technology, – 2006.- V. 201, 6.- PP. 3235-3245.

Тезисы докладов:

1. Kaevitser E.V., Kaloshkin S.D., Zadorozhny V.Yu., Romankov S.E., Borisova Yu.V. "Mechanically alloyed intermetallic coatings" III Международная конференция "Фундаментальные основы механохимических технологий" FBMТ, Новосибирск, стр.98, май 2009
2. Калошкин С.Д., Задорожный В.Ю., Каевицер Е.В., Борисова Ю.В. "Получение никель-алюминидных покрытий методом механохимического синтеза в вибрационном и планетарном механореакторах", Третья Всероссийская конференция по наноматериалам (НАНО2009), Екатеринбург, стр. 47, апрель 2009
3. Sergey Kaloshkin, Sergey Romankov, Sergey Komarov, Ekaterina Kaevitser, "Intermetallic coatings produced by mechanical alloying method", VI International Conference on mechanochemistry and Mechanical Alloying (INCOME2008), p. 165.
4. Kaloshkin S.D., Romankov S.E, Kaevitser E.V. "Formation of intermetallic coatings by mechanical alloying technique" 14 International Symposium on Metastable and Nano-Materials, ISMANAM2007, book of abstract, p. 217.
5. Kaevitser E., Kaloshkin S., Romankov S. "Formation of Ti-Al intermetallic coatings by mechanical alloying technique",. Russia-USA Advanced Research Workshop "Nanostructured Surfaces and Interfaces" June 18-22 (2007), МИСиС Book of abstracts, p. 22.
6. Каевицер Е.В., Калошкин С.Д., Романьков С.Е., Шелехов Е.В. "Механохимический метод нанесения покрытий на металлические поверхности", Международный семинар МНТ-IX 2007, Обнинск, Тезисы докладов, стр.34.
7. Samoshina M., Aksenov A., Kaevitser E. "Structure and properties of mechanically alloyed composite materials from hard-recycling scrap of Al alloys". 13th International Symposium on Metastable and Nano Materials. Warsaw, Poland, 27-31 August 2006. Book of abstracts, p.249
8. Kaevitser E.V., Kaloshkin S.D., Romankov S.E. "Formation of Ti-Al intermetallic coatings by mechanical alloying technique". V International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying. Novosibirsk, July 3-6, 2006 Book of abstracts, p.187.
9. Каевицер Е.В., Калошкин С.Д., Романьков С.Е., Шелехов Е.В. "Синтез интерметаллидных фаз методом механического сплавления на поверхности титана", III-я Евразийская научно-практическая конференция Прочность неоднородных структур. стр. 42, 18-20 апреля 2006, Москва МИСиС
10. Kaloshkin S.D., Tcherdyntsev V.V., Kaevitser E.V. "Mechanical alloying technique for nanostructured materials preparation", II France-Russia Seminar "New Achievements in Materials Science" 10-12 November 2005, Moscow, book of abstracts, p.76