

ПРОЦЕССЫ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ДЕТОНАЦИОННО-ГАЗОВОМ НАНЕСЕНИИ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ $TiAl_3$, Ni_3Al

В. Ю. Филимонов¹, В. И. Яковлев¹, М. А. Корчагин², М. В. Логинова¹,
А. С. Семенчина¹, А. В. Афанасьев¹

¹Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова, 656038 Барнаул
vyfilimonov@rambler.ru

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128 Новосибирск

Рассмотрены механизмы структурообразования в процессе детонационно-газового нанесения покрытий из интерметаллических соединений $TiAl_3$ и Ni_3Al , полученных в равновесных и неравновесных режимах синтеза. Установлено, что при нанесении $TiAl_3$ наблюдается полная наследственность фазового состава независимо от режима синтеза. При нанесении Ni_3Al структура покрытия также не зависит от режима синтеза и состоит из двух фаз — Ni_3Al и $NiAl$, при этом кристаллическая структура изменяется по толщине покрытия. Сравнительные испытания на разрушение покрытий методом ударно-абразивного воздействия выявили преимущества покрытий из $TiAl_3$ по сравнению с покрытиями на основе Ni_3Al и на основе диборида титана.

Ключевые слова: детонационное напыление, неравновесное структурообразование, фазовое превращение, высокотемпературный синтез, механоактивация.

ВВЕДЕНИЕ

Технологии детонационно-газового напыления (ДГН) позволяют получать высококачественные покрытия с высокой адгезией с основой и низкой остаточной пористостью, которые способны эффективно противостоять сильному износу, воздействию коррозии и высокой температуры. С помощью ДГН можно улучшить и даже полностью изменить поверхностные свойства деталей, получить заранее прогнозируемые свойства поверхности, с тем чтобы наилучшим образом удовлетворить условиям эксплуатации деталей машин, приборов и механизмов. Однако существует еще один аспект технологий ДГН. Высокие значения скорости, давления и температуры дисперсного потока, развиваемые в этом процессе, позволяют изменять фазовый состав, кристаллическую структуру, агрегатное состояние напыляемых частиц как в потоке, так и в момент удара о поверхность основы. Однако вопрос о структуро- и фазообразовании в процессах ДГН изучен мало. Как правило, исследователей интересуют вопросы, связанные с физико-механическими

свойствами нанесенных покрытий. В связи с этим необходимо заметить, что изучение химизма указанного процесса может дать богатую информацию о возможности управления процессами структурообразования, о выборе необходимого режима получения композиционных порошков, с одной стороны, и оптимального режима ДГН — с другой.

В настоящей работе исследовались механизмы формирования покрытий, полученных методом ДГН из композиционных порошков интерметаллических соединений $TiAl_3$ и Ni_3Al , синтезированных в различных режимах, проведены сравнительные испытания покрытий на ударно-абразивный износ.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

На первом этапе экспериментальных исследований проводился синтез интерметаллического соединения $TiAl_3$ в режиме теплового взрыва. Использовались порошки титана ПТХ со средним размером частиц 130 мкм и порошки алюминия АСД-1 со средним размером 12 мкм. Порошковые композиты синтезировались в двух режимах. В первом получали монофазное интерметаллическое соединение состава $TiAl_3$, во втором — неравновесный продукт с содержанием фаз $TiAl_3$, $TiAl$ и Ti_3Al . Мето-

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России» (государственный контракт 02.513.11.3365).

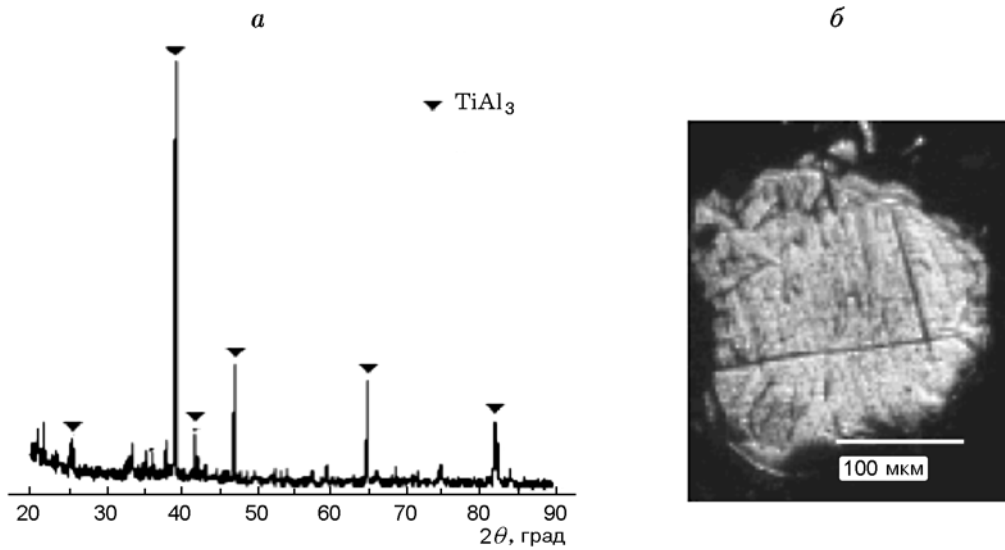


Рис. 1. Дифрактограмма (а) и фотография элемента структуры (б) продукта при синтезе монофазного соединения $TiAl_3$

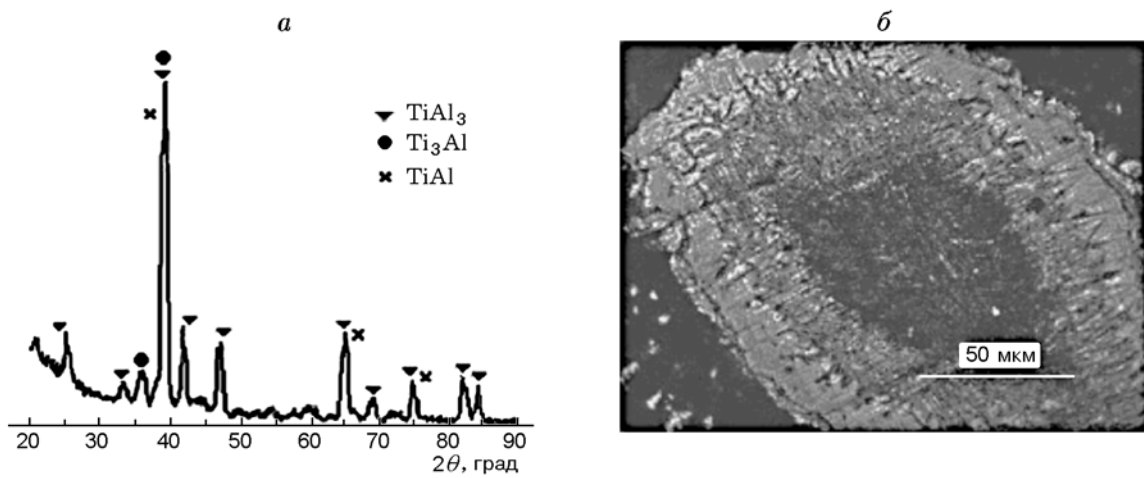


Рис. 2. Дифрактограмма (а) и фотография элемента структуры (б) неравновесного продукта синтеза, полученного по методике [1]

дика получения и особенности фазового состава интерметаллидов приведены в [1]. Согласно классификации А. Г. Мержанова данную систему следует отнести к классу структурно-неравновесных [2].

Соответствующие дифрактограммы и фотографии элементов структуры приведены на рис. 1, 2. На рис. 2, б отчетливо наблюдается слоистая структура. Из сопоставления рис. 1, а и рис. 2, а можно сделать вывод, что рентге-

новские пики, соответствующие многофазному соединению, являются уширенными, что непосредственно свидетельствует о метастабильном состоянии синтезированных фаз.

Полученные в различных режимах синтеза порошковые материалы использовались для нанесения покрытий методом ДГН на установке «Катунь-М». Дистанция напыления (расстояние от среза ствола до основы) равнялась 10 см, скорость дисперсной струи — 300 м/с,

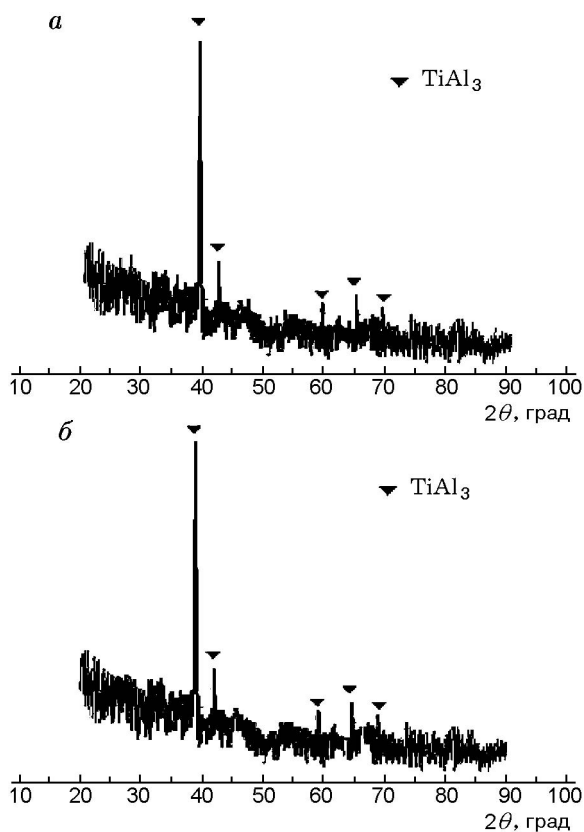


Рис. 3. Дифрактограммы поверхности покрытий:

a — исходное монофазное соединение TiAl_3 , *б* — исходный многофазный неравновесный продукт

промежуток между циклами — 0.25 с, расстояние от точки загрузки порошка до среза ствола — 90 см. Продолжительность напыления составляла 200 циклов (≈ 60 с).

При анализе дифрактограмм покрытий было выяснено, что при использовании порошков, синтезированных в указанных режимах, фазовые составы покрытия и в том и в другом случае практически одинаковы (рис. 3).

Все пики, выделяющиеся на уровне фона, соответствуют соединению TiAl_3 как по угловой координате, так и по амплитуде рассеяния. Если бы в покрытии присутствовали другие фазы, в данном угловом диапазоне они выделялись бы на фоне имеющихся шумов. Следовательно, в процессе пролета и соударения частиц с поверхностью основы происходит перекристаллизация метастабильных фаз в устойчивое равновесное соединение состава TiAl_3 . На рис. 4 представлены фотографии поперечных шлифов соответствующего покрытия при различных увеличениях. Из фотографий видно, что структура однородна, без продольных и поперечных трещин. Характер покрытия слоистый и низкопористый, что характерно для покрытий, полученных методом ДГН. Можно предположить, что материал при напылении находится в пластичном состоянии, поскольку повторяет контуры дефектов основы. Последнее способствует увеличению адгезионной прочности. Таким образом, следует констатировать, что при нанесении покрытий из

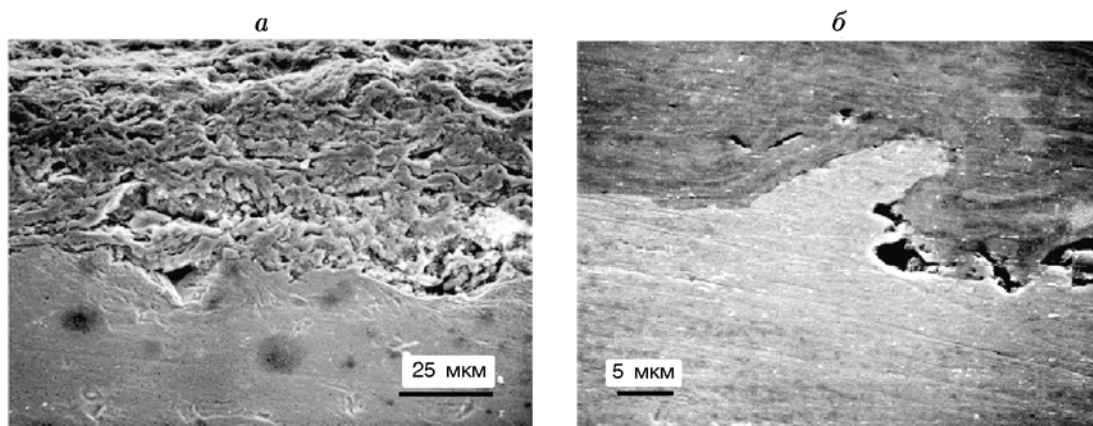


Рис. 4. Фотография поперечных шлифов покрытия из интерметаллического порошка состава TiAl_3 при различном увеличении

композиционных интерметаллических порошков состава $TiAl_3$ методом ДГН наблюдается наследственность фазового состава исходного порошкового материала и нанесенного покрытия. Весьма существенно, что состав покрытия состоит из монофазного соединения $TiAl_3$, что довольно сложно получить методами плазменного напыления [3].

Для выяснения того, является ли это покрытие градиентным, его наносили толстым слоем (≈ 3 мм), затем отделяли от основы и проводилась съемка дифрактограмм с внутренней и внешней сторон покрытия. Обе дифрактограммы были идентичными и соответствовали представленной на рис. 3, что свидетельствует о постоянстве фазового состава покрытия по всей толщине.

На втором этапе исследования также проводилось напыление двух классов порошков — монофазного интерметаллического соединения Ni_3Al и механически активированной смеси исходных реагентов состава $Ni + 13.29\%$ Al (по массе). Порошки однофазного интерметаллида Ni_3Al получены методом СВС из смеси исходных реагентов, механоактивированной в планетарной шаровой мельнице АГО-2, в соответствии с режимами, приведенными в [4]. Для приготовления исходных смесей использовались порошки никеля марки ПНК-1Л5 и алюминия марки ПА-4.

Соответствующие дифрактограммы, снятые с напыленной поверхности, представлены на рис. 5. Независимость фазового состава покрытия от состояния напыляемых порошков, (монофазный интерметаллид Ni_3Al или механоактивированная смесь исходных реагентов) свидетельствует о том, что во время ДГН прошел процесс СВС в механоактивированной смеси исходных реагентов. Кроме того, в процессе пролета частиц происходит их полное или частичное плавление. На рис. 6 представлена фотография поперечного шлифа покрытия из смеси механоактивированных порошков. В отличие от характерной слоистой анизотропной структуры детонационного покрытия из $TiAl_3$ (см. рис. 4), в данном случае покрытие имеет вид закристаллизовавшегося расплава, элементы структуры покрытия образуют связную совокупность, анизотропии не наблюдается. Подтверждением этому служит и несоответствие фазового состава покрытия стехиометрии исходной смеси. При столкновении потока с напыляемой поверхностью происходит

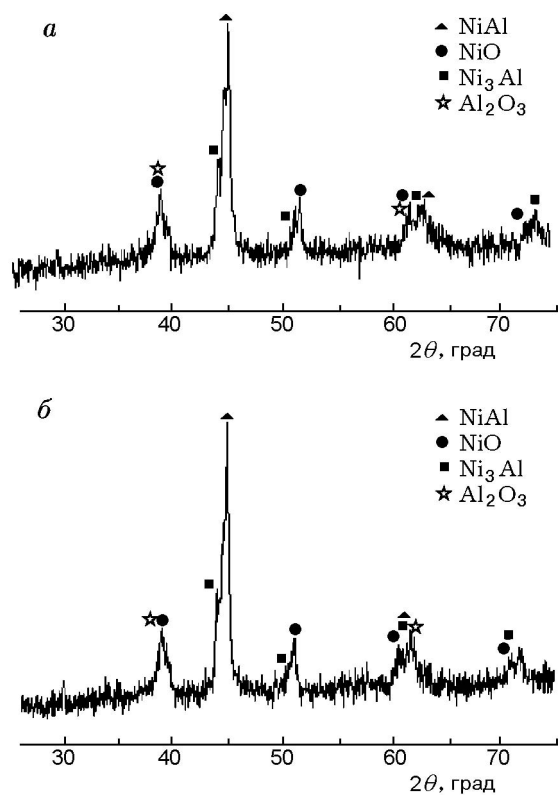


Рис. 5. Дифрактограммы поверхностей покрытий, полученных с использованием интерметаллических порошков, синтезированных в режиме СВС (а) и режиме механоактивации (б)

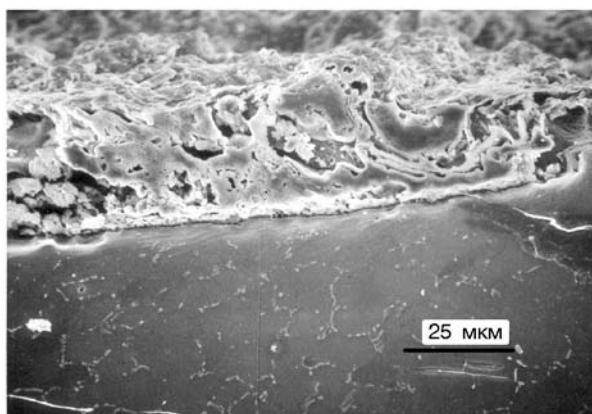


Рис. 6. Микроструктура нанесенного покрытия

быстрая кристаллизация частиц с образованием фаз $NiAl$ (основная фаза) и Ni_3Al (небольшое количество) и оксидов никеля и алюминия. Отжиг покрытия в течение 2 ч при температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$ не изменил вида дифракто-

грамм (лишь незначительно увеличилась интенсивность пиков оксидов).

По причине сверхбыстрой кристаллизации система не успевает образовать продукты реакции полностью. Заметим, что при применении метода плазменного напыления структуры дифрактограмм почти сходные [3], что является косвенным подтверждением наличия плавления в процессе пролета частиц.

Вполне естественно, что наличие или отсутствие фазового превращения при взаимодействии частиц с высокотемпературным газовым потоком зависит от теплофизических характеристик композиционных материалов (прежде всего, удельной теплоты плавления, теплопроводности, теплоемкости) и температуры потока. Однако, поскольку отсутствуют справочные данные по указанным характеристикам материалов и адекватные методики определения температуры в быстропротекающих импульсных процессах, оценить времена

тепловой релаксации и плавления частиц и сопоставить со временем нахождения в потоке не представляется возможным.

Для выяснения изменения фазового состава по толщине покрытия применялась приведенная выше методика. При этом было обнаружено (рис. 7), что по толщине покрытия фазовый состав меняется. В момент первых ударов происходит сверхбыстрая закалка. Пики уширены и характеризуются сравнительно низкой интенсивностью, что является следствием неравновесного состояния первых слоев покрытия при соударении с холодной основой (рис. 7, б). При движении к поверхности происходит переход к равновесной структуре, поскольку в процессе напыления основа постепенно нагревается и температура ее поверхности повышается до стационарного значения, однако при этом градиент температуры по толщине покрытия сохраняется.

На заключительном этапе экспериментов по методике [5] проводились сравнительные испытания полученных покрытий на ударно-абразивный износ с использованием зольного порошка, давление сжатого воздуха составляло 4 МПа, скорость струи 66 м/с. Результаты испытаний приведены на рис. 8.

Наиболее износостойким оказалось покрытие из композиционного порошка $TiAl_3$, пре-

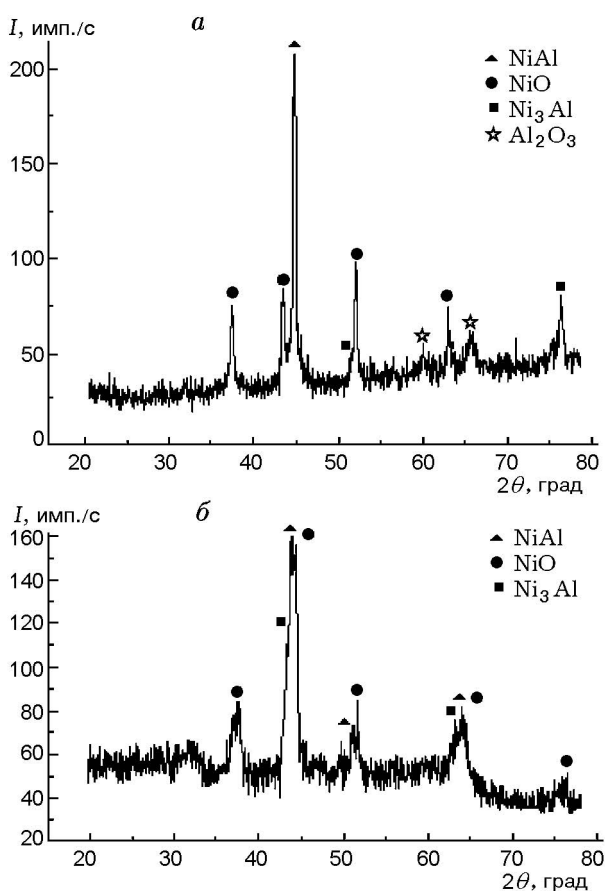


Рис. 7. Дифрактограммы с внешней (а) и внутренней (б) поверхностей покрытия из порошкового материала состава Ni_3Al

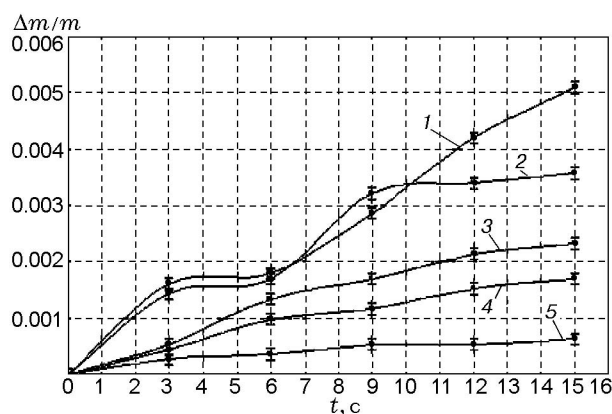


Рис. 8. Зависимость относительной потери массы от времени при ударно-абразивном воздействии для различных покрытий:

1 — поверхность стали марки Ст. 3 без покрытия, 2 — покрытие из TiV_2 (толщина 200 мкм), 3 — покрытие из Ni_3Al , средний размер частиц никеля в исходной шихте 50 мкм, толщина покрытия 200 мкм, 4 — покрытие из $TiAl_3$, размер частиц титана в исходной шихте 130 мкм, толщина покрытия 200 мкм, 5 — покрытие из $TiAl_3$, размер частиц титана в исходной шихте 55 мкм

вышающее износостойкость поверхности стали почти в десять раз, при этом относительная потеря массы уменьшается с уменьшением размера частиц тугоплавкого компонента в исходной шихте. Возможно, превышение уровня износостойкости покрытия из соединения $TiAl_3$ по отношению к покрытию из Ni_3Al связано со структурным фактором, а именно с тем, что оно является монофазным, низкопористым и в меньшей степени подвержено влиянию разрушающих воздействий.

Таким образом, в процессе нанесения защитных покрытий методом ДГН не всегда наблюдается соответствие исходного фазового состава порошкового материала и фазового состава покрытия, поскольку все определяется особенностями взаимодействия порошков с высокотемпературным и высокоскоростным газовым потоком в процессе пролета или во время взаимодействия с поверхностью основы при соударении. Вопрос о влиянии режимов ДГН (прежде всего, температуры, скорости потока и дистанции напыления) на физико-химические характеристики покрытия требует дополнительного исследования, однако можно предположить, что изменение указанных режимов может стать дополнительным управляющим фактором в отношении получения покрытий с требуемым набором эксплуатационных характеристик [6].

ВЫВОДЫ

- На примере интерметаллических соединений $TiAl_3$ и Ni_3Al показано, что формирование импульсных газодисперсных потоков высокой энергии в процессе детонационно-газового напыления приводит к структурно-фазовым превращениям во время пролета и взаимодействия частиц потока с основой, причем в зависимости от типа соединений результаты этих превращений могут быть различными.

- При использовании порошков интерметаллида $TiAl_3$, синтезированных в неравновесных условиях, в процессе детонационно-газового напыления происходит нормализация структуры и образуется стабильное интерметаллическое соединение указанной стехиометрии.

- Применение порошков интерметаллида Ni_3Al в тех же самых условиях напыления приводит к плавлению частиц порошка в потоке и образованию равновесной многофазной структуры при быстрой кристаллизации в процессе взаимодействия частиц с основой.

- При использовании механоактивированной смеси состава $Ni + 13\% Al$ (по массе) удалось совместить процессы СВС и детонационно-газового напыления.

- Приведенные результаты свидетельствуют о возможности управления процессами структурно-фазовых превращений при изменении режимов нанесения покрытий (скорость, температура потока, дистанция напыления, размеры частиц и т. д.), а следовательно, и физико-химическими и механическими характеристиками покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Евстигнеев В. В., Филимонов В. Ю., Яковлев В. И. Особенности процессов структурообразования в бинарной порошковой смеси $TiAl$ при различной продолжительности синтеза // Физика и химия обработки материалов. 2006. № 3. С. 67–72.
2. Мержанов А. Г. Процессы горения конденсированных систем. Новое направление исследований // Вестн. АН СССР. 1979. № 8. С. 10–18.
3. Евстигнеев В. В., Вольпе Б. М., Милюкова И. В. и др. Интегральные технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: Высш. шк., 1996.
4. Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Боханов Б. Б. и др. Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. II. Влияние режимов механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39, № 1. С. 60–68.
5. Тушинский Л. И., Плохов А. В. Исследование структуры и физико-механических свойств покрытий. Новосибирск: Наука, 1986.
6. Белов С. П., Брун М. Я., Глазунов С. Г. Титановые сплавы. Металлография титана и его сплавов. М.: Металлургия, 1992.

Поступила в редакцию 3/Х 2007 г.