

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛОВ С ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ФАЗАМИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИСКРОВЫХ РАЗРЯДОВ

Д.С. Герцрикен¹⁾, Г.В. Луценко²⁾, В.Ф. Мазанко¹⁾, Д.В. Миронов³⁾, О.И. Носовский¹⁾, В.О. Носовский¹⁾

¹⁾ Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, (01680, Киев, бул.

Вернадского, №36, (044)4440531, Украина, oinosov@i.ua, dina_izotop@mail.ru, bob@f.kiev.ua;

²⁾ Черкасский национальный университет им. Б. Хмельницкого, (18017, Черкассы, бул.

Шевченко, №81, Украина, (047)2471220, LucenkoGr@cdu.edu.ua, grisha@univer.cherkassy.ua

³⁾ Самарская государственная сельскохозяйственная академия (446409, п. Усть-Кинельский Самарской обл., ул. Учебная, №2, Россия, denimironov@yandex.ru dvonorim@mail.ru)

Методами рентгеноструктурного и послойного радиометрического анализов, авторадииграфии и вторичной ионной масс-спектрологии изучались перераспределение легирующих атомов, фазовый состав многофазных покрытий, переходных слоев и основного металла после обработки искровыми разрядами, а также искровыми разрядами, сопровождающимися прохождением через образец постоянного тока. Исследована стабильность формирующихся интерметаллических покрытий при последующих изотермических отжигах и адгезия покрытия к подложке.

Введение

Известно, что при взаимодействии металлов с металлами в условиях пластической деформации со скоростями $1 - 200 \text{ с}^{-1}$ или электроискровой обработки происходят ускоренные диффузия и фазообразование, причем интерметаллические фазы, как правило, не возникают [1]. Из-за высокой хрупкости интерметаллических фаз изучить их взаимодействие с металлом при ударном сжатии не представляется возможным. Поэтому для изучения проникновения атомов металла в заранее созданный интерметаллид, а атомов его компонентов в металл была только применена электроискровая обработка. Отметим, что помимо научного интереса данные исследования имеют и практическую ценность, так как делают возможным одностадийное получение износостойких, антиэмиссионных, других покрытий в виде слоев интерметаллидов, обладающих высокой адгезией к поверхности металлических изделий.

Основная часть

Эксперименты проводили методом ЭИЛ в аргоне на никеле и монокристаллическом молибдене с анодами из интерметаллических соединений Pt_3Zr и Ni_3Ti . Несмотря на все принятые меры: тщательно отмеренные навески шихты Pt и Zr в количествах, соответствующих стехиометрическому составу, двадцатикратную переплавку в вакуумной дуговой печи с переворачиванием слитка для предотвращения ликваций при охлаждении и гомогенизирующий отжиг при 1973 K в течение 36 ч в среде аргона, в слитке находилось несколько фаз (табл. 1, рис. 1). Помимо Pt_3Zr с гексагональной структурой типа Ni_3Ti ($a = 0,5644 \text{ нм}$, $c = 0,9225 \text{ нм}$) присутствовали некоторые количества твердого раствора циркония в платине $\alpha\text{-Pt}$ (ГЦК) и платины в цирконии $\alpha\text{-Zr}$ (ГПУ). В то же время при сплавлении никеля с титаном преимущественно возникал Ni_3Ti ($a = 0,5101 \text{ нм}$, $c = 0,8307 \text{ нм}$). Для снятия напряжений и термодесорбции аргона слитки отжигали при $0,7 T_{\text{пл}}$ в течение 1ч. Для выявления наличия инертного газа в материалах при выплавке и ЭИЛ контрольные образцы обрабатывались в аналогичных условиях, но с добавкой изотопа ^{85}Kr .

Электроискровая обработка осуществлялась на установке «ЭФИ-Элитрон» с энергией импуль-

са 0,9 Дж и длительностью 50 мкс. Кроме того, в ряде случаев в процессе легирования через Mo пропускали ток (1 – 5 А), что способствует росту подвижности атомов [2].

Таблица 1. Фазовый состав анода.

d, нм	I, %	(hkl)	Фазы
0,2828	20	110	Pt_3Zr
0,2334	100	004 111	Pt_3Zr $\alpha\text{-Pt}$
0,1998	80	113 200	Pt_3Zr $\alpha\text{-Pt}$
0,17615	40	110	$\alpha\text{-Zr}$
0,1406	40	220 220	Pt_3Zr $\alpha\text{-Pt}$
0,1335	40	008, 026	Pt_3Zr
0,1202	80	224 311	Pt_3Zr $\alpha\text{-Pt}$
0,1151	60	222	$\alpha\text{-Pt}$
0,1000	20	226 400	Pt_3Zr Pt
0,0916	60	331	$\alpha\text{-Pt}$
0,0892	40	420	$\alpha\text{-Pt}$
0,0870	20	039 055	Pt_3Zr $\alpha\text{-Zr}$
0,0842	20	408	Pt_3Zr
0,0814	60	060 422	Pt_3Zr $\alpha\text{-Pt}$
0,0766	60	0012 511, 333	Pt_3Zr
0,0742	20	4010 007	Pt_3Zr $\alpha\text{-Zr}$
0,0705	20	339 440	Pt_3Zr $\alpha\text{-Pt}$
0,0675	40	531	Pt_3Zr
0,0666	60	600, 442	$\alpha\text{-Pt}$
0,0609	40	533	$\alpha\text{-Pt}$
0,0601	20	448 622	Pt_3Zr $\alpha\text{-Pt}$
0,0576	20	0016 444	Pt_3Zr $\alpha\text{-Pt}$
0,0559	20	711, 551	$\alpha\text{-Pt}$
0,0555	20	640	
0,0541	40	808, 900	Pt_3Zr
0,0534	40	642	$\alpha\text{-Pt}$

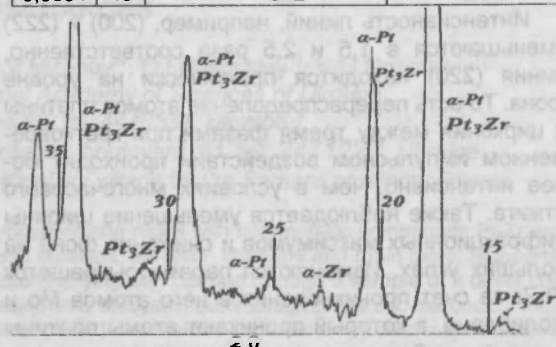


Рис. 1. Рентгенограмма анода (K_α -излучение Mo).

Распределение атомов в покрытии и основном металле изучали с помощью радиоактивных изо-

топов и ВИМС, фазовый состав определяли методом рентгеноструктурного анализа.

После произведенного в наиболее щадящем режиме для исключения микроплавления непосредственного нанесения материала слитка на монокристаллический молибден, на нем возникло интерметаллическое покрытие с большей однородностью, чем у слитка - α -Zr исчезает полностью, а содержание α -Pt в покрытии резко снижается (табл. 2, рис. 2).

Таблица 2. Фазовый состав покрытия на молибдене.

d, нм	I, %	(hkl)	Фазы
0,2794	20	110	Pt ₃ Zr
0,2402	20	112	Pt ₃ Zr
0,2292	80	004	Pt ₃ Zr
0,2229	100	111 110	α -Pt Mo
0,2145	20	022	Pt ₃ Zr
0,1980	60	200	α -Pt
0,1569	40	200	Mo
0,1404	60	220 220	Pt ₃ Zr α -Pt
0,1308	20	026	Pt ₃ Zr
0,1286	80	211	Mo
0,1198	60	224	Pt ₃ Zr
0,1144	20	222	α -Pt
0,1113	40	220	Mo
0,0995	40	310	Mo
0,0908	40	222	Mo
0,0885	40	420	α -Pt
0,0843	80	321	Mo
0,0808	20	060	Pt ₃ Zr
0,0785	20	400	Mo
0,0761	20	0012	Pt ₃ Zr
0,0742	20	411	Mo
0,0704	20	440	Pt ₃ Zr Mo

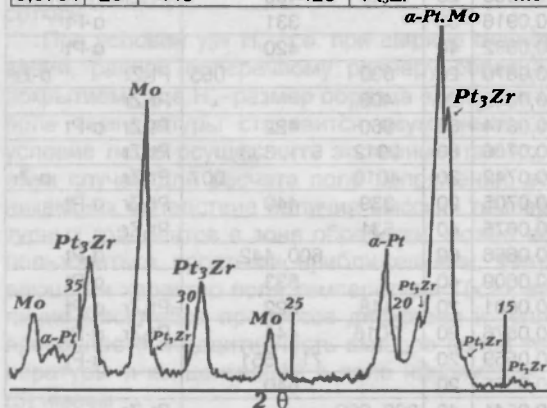


Рис. 2. Фазовый состав покрытия на молибдене.

Интенсивность линий, например, (200) и (222) уменьшаются в 1,5 и 2,5 раза соответственно, линия (220) находится практически на уровне фона. То есть перераспределение атомов платины и циркония между тремя фазами при кратковременном импульсном воздействии происходит более интенсивно, чем в условиях многочасового отжига. Также наблюдается уменьшение ширины дифракционных максимумов и снижение фона на больших углах. Изменяются параметры решеток Pt₃Zr за счет проникновения в него атомов Mo и молибдена, в который проникают атомы платины и циркония. Значения a и c уменьшаются до значений 0,5617 и 0,9171 нм соответственно, a_{Mo} возрастает на 0,0005 нм.

При прохождении постоянного тока покрытие из Pt₃Zr становится еще более однородным, ин-

тенсивность линий (200) и (220) α -Pt уменьшается до 20 %, более слабые линии незначительно превышают фон. При этом усиливается проникновение атомов Mo в интерметаллид. Интересно, что увеличение толщины (массы) покрытия от тока является немонойтоной функцией (рис. 3). При 3 А (и прочих равных условиях) толщина возрастает в 5 раз и становится равной 25 мкм.

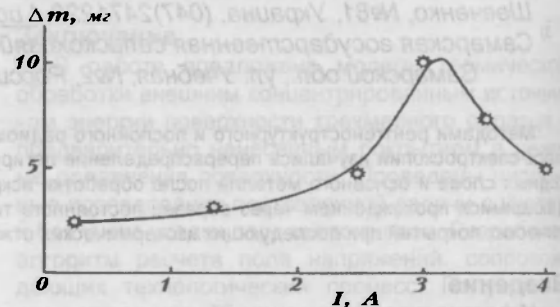


Рис. 3. Зависимость привеса образцов от величины тока.

При отжиге ($T=1873$ К) молибдена со слоем Pt₃Zr (40 мкм), начиная от 1 ч отжига, происходит перераспределение атомов циркония и частичный распад в приповерхностном слое интерметаллической фазы, что сопровождается образованием и ростом твердого раствора циркония в платине. С увеличением длительности отжига t возрастает параметр решетки α -Pt до значений, соответствующих пересыщенному твердому раствору, и резко уменьшается количество интерметаллида (табл. 3). При $t = 18$ ч параметр решетки α -Pt уже не изменяется, но Pt₃Zr практически исчезает.

Таблица 3. Фазовый состав покрытия после отжига при 1873 К в течение 10 ч.

d/n, нм	I, %	(hkl)	Фаза
0,2257	100	111	α -Pt
0,1953	80	200	α -Pt
0,1378	80	220	α -Pt
0,1209	100	311	α -Pt
0,1157	60	222	α -Pt
0,1000	40	400	α -Pt
0,0912	60	331	α -Pt
0,0890	60	420	α -Pt
0,0812	60	422	α -Pt
0,0805	40	336	Pt ₃ Zr
0,0764	60	333	α -Pt
0,0760	40	0012	Pt ₃ Zr
0,0701	20	440	α -Pt

Поскольку с ростом величины угла падения рентгеновских лучей увеличивается глубина их проникновения в вещество, то был проведен расчет толщины слоя, участвующего в образовании дифракционной картины. Это позволило выявить распределение значений параметра решетки твердого раствора Zr в Pt, а, следовательно, и концентрации Zr по глубине покрытия (рис. 4). Отметим, что распадается фаза, которая, согласно диаграмме состояния пары Pt-Zr, является термодинамически устойчивой.

Такой вид профиля, подтверждаемый данными ВИМС, можно, по-видимому, связать с протеканием следующих процессов: испарение циркония из приповерхностных слоев Pt₃Zr и небольшого количества α -Pt, содержащегося в покрытии после насыщения, глубиной до 5 мкм практически до

уровня чистой платины; восходящая диффузия атомов циркония, приводящая к образованию пересыщенного раствора α -Pt на глубине 7 – 8 мкм, и снижение концентрации циркония в твердом растворе до равновесной на глубине 12 – 14 мкм. На глубине от 15 до 20 мкм по-прежнему преобладает интерметаллид Pt_3Zr , в котором растворены атомы молибдена, но также присутствует и равновесный раствор платины в молибдене. После удаления с поверхности слоя толщиной $h \sim 25$ мкм увеличивается доля твердого раствора. При дальнейшем снятии слоя до $h > 30$ мкм фазовый состав становится идентичным исходному молибдену.

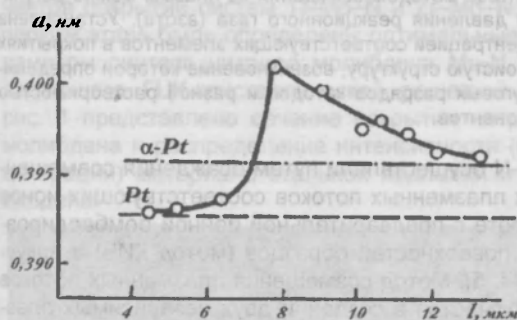


Рис. 4. Изменение параметра решетки α -Pt по толщине покрытия после при 1873 К в течение 18 ч.

Снижение $T_{отж}$ до 1673 К способствует меньшему перераспределению атомов Zr между твердым раствором Zr в Pt и интерметаллидом Pt_3Zr . При этом максимум концентрации смещается в сторону поверхности. При 1473 К распад интерметаллической фазы практически не наблюдается, испарение циркония из приповерхностных слоев также становится незначительным.

Благодаря взаимной диффузии атомов Pt и Mo при отжиге увеличивается адгезия покрытия к подложке по сравнению с нанесенным покрытием. Была разработана методика оценки степени сцепляемости Pt_3Zr с Mo. На боковые стенки образца наносили покрытие толщиной до 25 мкм и деформировали ударом. При $\epsilon \sim 10\%$ отрыв пленки не наблюдался. После отжига при 1873 К для отрыва нужна была деформация на 20 %.

Те же результаты наблюдаются при покрытии никеля интерметаллидом Ni_3Ti . На рентгенограммах снятых с поверхности, фиксируются линии только интерметаллида, слабые следы твердого раствора Ti в Ni, бывшие в материале анода, исчезают после первых минут обработки. При нанесении слоев интерметаллида, меченых по никелю ^{63}Ni и титану ^{44}Ti , наблюдается проникновение изотопов из формирующегося покрытия в глубь основного металла. При этом в переходной зоне присутствуют как скопления атомов, т.е. Ni_3Ti , так и отдельные атомы (твердый раствор). Также есть миграция атомов основного металла в покрытие (и в никель) на значительную глубину (рис. 5). Это приводит к хорошей адгезии слоя Ni_3Ti к никелю.

Отжиг при 1473 К практически не влияет на фазовый состав покрытия, но протяженность переходной зоны увеличивается.

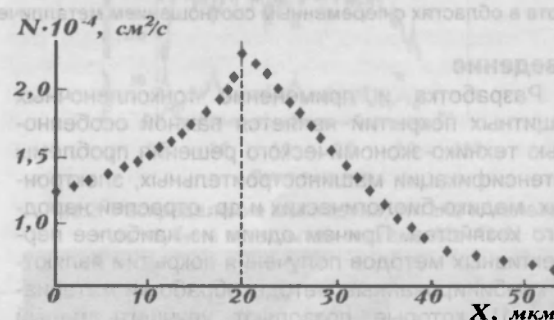


Рис. 5. Распределение ^{63}Ni , нанесенного перед ЭИЛ на никель, в основном металле и образующемся покрытии.

Заключение

Таким образом, электроискровая обработка позволяет получать на поверхности металлов покрытия, состоящие преимущественно из интерметаллического соединения и сохраняющие заданный фазовый состав при повышенных температурах.

Список литературы

1. Герцикен Д.С., Мазанко В.Ф., Тышкевич В.М., Фальченко В.М. Массоперенос в металлах при низких температурах в условиях внешних воздействий. - Киев: РИО ИМФ, 1999. - 438 с.
2. Перетятку П.М., Михайлов В.В., Герцикен Д.С., Мазанко В.Ф. - ЗОМ. - 1995. - № 4. - С. 15 - 18.

INTERACTION OF METALS WITH INTERMETALLIC PHASES UNDER THE INFLUENCE OF THE SPARK DISCHARGES

D. S. Gertsriken¹⁾, G. V. Lutsenko²⁾, V. F. Mazanko¹⁾, D. V. Mironov³⁾, O. I. Nosovskiy¹⁾, V. O. Nosovskiy¹⁾

¹⁾ The Physics of Metal Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, 01680, Kiev-142, Vernadsky avenue, 36, tel. 4440531, Ukraine.

²⁾ Cherkasy State University, 18017, Cherkasy, Shevchenko boulevard, 81, tel. 2471220, Ukraine.

³⁾ Samarsky State Agricultural Academy, 446409, Ust – Kinel'sky village by the Samara province, Russia.

The given paper is dedicated to learning of interaction of a molybdenum and nickel with intermetallic compounds Pt_3Zr and Ni_3Ti . Reallocation of alloying atoms, phase composition of multiphase coatings, transition stratum and main metal (supports) after processing the spark discharges, and also spark discharges accompanying with passing through a sample of a direct current studied by methods of the X-ray diffraction and level-by-level radiometric analyses, autoradiographies and secondary ionic mass spectroscopy. The features of localization of areas of a hard solution and intermetallic compound in a matrix are installed. The stability of formed intermetallic coatings is researched at the subsequent isothermal annealing and adhesion of a coating to a substrate. The new measuring technique of an adhesion designed is shown, that the electric spark loading allows to gain on a surface of metals of a coatings consisting mainly of intermetallic compound and saving given phase composition at heightened temperatures.