

ФОРМИРОВАНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО СОСТОЯНИЯ В ПЛАЗМЕННО-ДЕТОНАЦИОННОМ ПОКРЫТИИ ИЗ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

А.Д. Погребняк^{*,***}, М.В. Ильяшенко^{**}, С.Н. Братушка^{*,***},

В.В. Понарядов^{****}, Н.К. Ердыбаева^{*****}

^{*}*Сумской институт модификации поверхности*

Украина

^{**}*Сумской государственный университет*

Украина

^{***}*Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины,*

отдел пучковой модификации металлов

^{****}*Белорусский государственный университет (Минск)*

Беларусь

^{*****}*Восточно-Казахстанский государственный технический университет*

(Усть-Каменогорск), Казахстан

Поступила в редакцию 21.03.2006

В работе рассмотрена модель влияния упругого поля на кристаллообразование при полиморфных превращениях. Показано, что при определенном соотношении параметров (температуры и концентрации дефектов) возможно формирование стабильного высокодисперсного состояния. Определен диапазон температур, концентраций дефектов, а также соотношение упругой объемной энергии и объемной теплоты фазового превращения, необходимых для этого. Рассмотрена модель с исчерпывающими примесями, влияющими на поверхностную энергию кристаллов. Стабильное высокодисперсное состояние, полученное в результате воздействия упругого поля, является метастабильным. Оно исчезает при движении выделений новой фазы. Представлена модель диспергирования кристаллов в твердом теле под воздействием поверхностно-активных веществ. Показаны условия, при которых данная схема диспергирования может осуществляться.

ВВЕДЕНИЕ

Физические процессы, протекающие в процессе плазменно-детонационного напыления, во многом специфичны. Во время напыления порошковый материал очень быстро (со скоростью до 10 К/с) и неравномерно нагревается плазменной струей, затем он с высокой скоростью охлаждается на подложке, а в процессе формирования напыленного слоя (а также при напылении дополнительных слоев) на него воздействуют ударные волны и термоударные напряжения.

Как следствие, формирующаяся структура покрытия насыщена большим количеством неравновесных дефектов и мелкодисперсными частицами новых фаз. Формирование высокодисперсной структуры в значительной степени влияет на физические свойства покрытий и может приводить к значительному повышению их прочности, способствовать релаксации возникающих напря-

жений и росту адгезии. Влияние упругих полей на картину фазового превращения и особенности образующейся структуры была осознана сравнительно давно [1], несколько позднее были развиты количественные теории [2 – 4]. В таких условиях может происходить аморфизация поверхности [5, 6].

В условиях термодинамической неравновесности протекающих процессов возможно формирование новых структурно-фазовых состояний. В связи с этим представляется интересным изучить возможность создания условий, в которых формируется высокодисперсное состояние, или даже условий, когда оно будет термодинамически выгодно [7]. Есть основания полагать, что из-за особенностей получения плазменно-детонационного покрытия из оксида алюминия (высокие скорости нагрева и охлаждения, прохождения ударных волн и быстропротекающие реакции, а также собственно физико-механичес-

кие свойства Al_2O_3) в нем возможно образование высокодисперсного состояния.

ФОРМИРОВАНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО СОСТОЯНИЯ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ УПРУГОГО ПОЛЯ В ПОКРЫТИИ ИЗ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Одним из традиционных покрытий, получаемых с помощью газотермического напыления, являются покрытия из оксида алюминия. Широкое применение данного покрытия связано с его стойкостью к коррозии, высокими износостойкими качествами, теплозащитными и электроизоляционными свойствами.

Определяющим в эволюции фазового состава покрытия на основе оксида алюминия является необратимый фазовый переход $\gamma-Al_2O_3 \rightarrow \alpha-Al_2O_3$. Этот переход происходит при температуре 950 – 1200°C и сопровождается изменением объема на 14,3% [8]. Кроме указанных равновесных фаз, могут образовываться неравновесные фазы с кубической, тетрагональной и моноклинной решетками, а также может образовываться аморфное состояние.

Корунд ($\alpha-Al_2O_3$) по сравнению с $\gamma-Al_2O_3$ имеет более высокие микротвердость (соответственно 20000 и 11000 Н/мм²), плотность (соответственно 3,98 и 3,2 г/см³) и теплопроводность – 40 и 5 Вт/(м·К), а также более высокую коррозионную стойкость [8]. Поэтому из технологических соображений наиболее удобно формирование напыленных покрытий с максимально возможным содержанием $\alpha-Al_2O_3$.

Однако технически сложно при напылении плазменной струей добиться 100% содержания $\alpha-Al_2O_3$. Также необходимо учесть, что если покрытие состоит из однородной смеси мелкодисперсных кристаллов разных фаз, то оно обладает хорошей адгезией и стабильно высокими механическими свойствами. Поэтому предпочтительно сформировать покрытие, состоящее из кристаллов разных фаз, имеющих минимальные размеры.

Сведения о последовательности фазовых превращений $\gamma-Al_2O_3 \rightarrow \alpha-Al_2O_3$ и количестве промежуточных модификаций довольно противоречивы, недостаточно хорошо изучены также механизм и кинетика этого процесса. В условиях напыления γ -фаза формиру-

ется при сверхбыстрой закалке из жидкого состояния, а α -фаза возникает при медленном охлаждении напыляемых частиц.

В равновесных условиях, при температурах ниже 950°C, реализуется γ -фаза, обладающая ГЦК решеткой, а с ростом температуры до 1200°C происходит фазовый переход типа смещения в α -фазу с ГПУ структурой.

Как уже было сказано, такой переход обладает не только значительной сдвиговой деформацией, но и существенным сжатием решетки $DV/V = -14,3\%$, а также, почти двукратным ее упрочнением. Такой большой объемный эффект при фазовом превращении, совместно с высокими механическими характеристиками оксида алюминия, приводят к формированию больших упругих полей.

Известно, что стабильное высокодисперсное состояние может возникать при полиморфных превращениях в присутствии значительных упругих полей. Такого рода дисперсное состояние наблюдалось впервые в сплавах никель-хром, где оно получило название “К-состояние” [2].

Это состояние обладает рядом особенностей: размер выделений упорядоченной фазы остается постоянным при отжиге сплава; К-эффект имеет место только при наличии избыточных дефектов, получаемых в результате холодной деформации, закалки или облучения; размер выделений увеличивается с ростом температуры и концентрации сплава; в К-состоянии плотность выделений упорядоченной фазы на единицу объема намного больше, чем в двухфазной области диаграммы равновесия, а размер частиц, наоборот, меньше. Отсюда следует, что К-состояние представляет высокодисперсное упорядоченное состояние такого типа, фиксация которого была бы желательна в покрытиях Al_2O_3 для придания им высокой твердости, износостойкости и повышения адгезии [7].

Объяснение устойчивости данного состояния основывается на предложении о частичной релаксации упругих напряжений, возникающих в результате превращения, за счет притока избыточных вакансий к выделениям новой фазы [2].

Исходя из приведенных выше данных можно предположить, что подобный механ-

изм может стабилизировать рост выделений α -фазы в оксиде алюминия. Однако в данной ситуации существенным отличием является тот факт, что здесь деформация превращения не является чистой дилатацией, а складывается со сдвиговой составляющей. Поэтому подбор примеси, компенсирующей деформацию $\gamma \rightarrow \alpha$ – превращения, не является такой уж тривиальной задачей, как в металлических сплавах.

Построение общей теории, описывающей стабильное высокодисперсное состояние α -фазы в оксиде алюминия намного усложняется из-за громоздкости формул для упругой энергии ГПУ решетки в сравнении с ГЦК структурой [9]. С учетом этого обстоятельства, мы рассмотрим более простой случай изоморфного превращения в кубической решетке – это позволит представить качественные особенности картины диспергирования за счет неполной релаксации упругих напряжений. Ввиду чрезвычайной громоздкости формул для ГПУ решетки полный анализ картины стабилизации высокодисперсного состояния α -фазы в оксиде алюминия достигается только численными методами. Это является предметом для отдельного исследования.

ИЗОМОРФНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ В СИСТЕМАХ С КУБИЧЕСКОЙ РЕШЕТКОЙ

Характерная особенность высокодисперсного состояния состоит в наличии большой площади межфазной поверхности, вносящей положительный вклад в свободную энергию [10]. Обычно, при заданной объемной доле выпадающей фазы, ее уменьшение достигается за счет коалесценции выделений, однако, в сплавах, проявляющих К-состояние, этот процесс полностью подавлен.

Оценка кинетики ионных процессов [11] показывает на несостоятельность предположения, что дисперсное состояние связано с заторможенностью кинетики его распада. Поэтому следует предположить, что данное состояние термодинамически устойчиво. Анализ экспериментальных данных приводит к выводу, что эта устойчивость связана с наличием упругого поля при выделении новой фазы.

Для простоты воспользуемся макроскопи-

ческим приближением [12], в рамках которого принимается, что выделения фазы имеют ступенчатый концентрационный профиль с бесконечно тонкой межфазной границей. Кроме того, примем приближение изотропного континуума, для которого упругая энергия единицы объема гетерофазной смеси записывается в виде:

$$E = \frac{\Lambda}{2L^3} \int_0^L \int \varepsilon^2(r) r^2 dr, \quad \Lambda = 4\mu \frac{1+\nu}{1-\nu}, \quad (1)$$

где эффективный модуль Λ и задается модулем сдвига μ и коэффициентом Пуассона ν ; принято, что выделения имеют сферическую форму радиусом R и размером L области, приходящейся на одно выделение. Пространственная зависимость $s(r)$ деформации среды имеет ступенчатый вид. Особенность диспергирующих систем состоит в том, что кроме обычного слагаемого $\varepsilon_0 \eta(\Gamma)$, обусловленного пространственным распределением параметра порядка $\eta(r)$, следует учитывать деформацию $\varepsilon_{im}(n(r) - \bar{n})$, связанную с перераспределением примесей (здесь $\varepsilon_0, \varepsilon_{im}$ – коэффициенты концентрационного сжатия решетки при фазовом переходе и перераспределении примесей соответственно, причем $\varepsilon_0 < 0, \varepsilon_{im} > 0$; $\eta(r)$ – распределение концентрации примесей, \bar{n} – ее среднее значение). Полагая, что после образования выделений величины η, n принимают значения $\eta_2 \sim 1, n_2$ внутри и $0, n_1$ вне их объема, в пренебрежении незначительной деформацией матрицы после удаления из нее примесей из формулы (1) получаем:

$$(2)$$

здесь объемная доля выделений $\rho \ll 1$ определяется равенствами:

$$\rho = \left(\frac{R}{L}\right)^3 = \frac{\bar{n} - n_1}{n_2 - n_1} \approx \frac{\bar{n}}{n_2} \quad (3)$$

первое из которых является определением, следующее выражает правило рычага для концентрации примесей, последнее приближение учитывает условие $n_2 \gg n_1$ истощения примесей в матрице; множитель Хэвисайда $\theta(\rho - \rho^*) = 1$, при $\rho > \rho^*$ и $\theta(\rho - \rho^*) = 0$, при $\rho < \rho^*$; граничное значение:

$$\rho^* \equiv \left(\frac{R^*}{L}\right)^3 = \frac{\bar{n}}{n_0} \quad (4)$$

определяется концентрацией примесей n_0 внутри выделения, обеспечивающей полную релаксацию напряжений. Ее величина задается равенством:

$$n_0 = \frac{|\epsilon_0|}{\epsilon_{im}} \eta_2 \quad (5)$$

Характерная особенность зависимости (2) состоит в том, что при $\rho < \rho^*$, когда примесей достаточно для полной релаксации напряжений, упругая энергия $E = 0$. Начиная от значения $\rho = \rho^*$, зависимость $E(\rho)$ плавно возрастает, выходя на асимптотику $E = \gamma\rho$ при $\rho \gg \rho^*$, когда релаксация напряжений, за счет притока примесей к межфазовой границе, становится пренебрежимо малой. Вид зависимости $E(\rho)$ показан на рис. 1а.

Химическая свободная энергия имеет обычный вид (см. рис. 1.б):

$$\Delta F = \varphi \left(\frac{r}{L} \right)^3 + \frac{3\sigma}{L} \left(\frac{r}{L} \right)^2, \quad (6)$$

где первое слагаемое определяет объемный вклад, обусловленный выигрышем свободной энергии при фазовом превращении, а второе - поверхностную энергию [20]. Зависимость разности удельных свободных энергий фаз от температуры вблизи точки превращения T_{00} можно представить в виде:

$$n_m = n_0 \rho \left(1 - \sqrt{\frac{\varphi}{\gamma}} \frac{3\sigma}{\gamma R} \right) \quad \varphi = q \left(1 - \frac{T_{00}}{T} \right), \quad (7)$$

где q – удельная теплота превращения. Включение упругого поля смещает температуру фазового равновесия до значения:

$$T_0 = T_{00} (1 - \gamma/q). \quad (8)$$

Полная свободная энергия $\Delta F = \Delta G + E$, в зависимости от радиуса выделений, имеет вид, показанный на рис. 1в. В области $T_0 < T < T_{00}$, при малом содержании примесей η , величина ΔF монотонно возрастает с увеличением r и дисперсная система неустойчива (кривая 1).

С повышением \bar{n} на зависимости $\Delta F(r)$ появляется минимум, отвечающий равновесному радиусу R , и при условии $\Delta F(R) < 0$ дисперсная система становится более выгодной, чем гомогенное состояние. Отсюда, находим минимальное содержание примесей, необходимое для диспергирования:

$$(9)$$

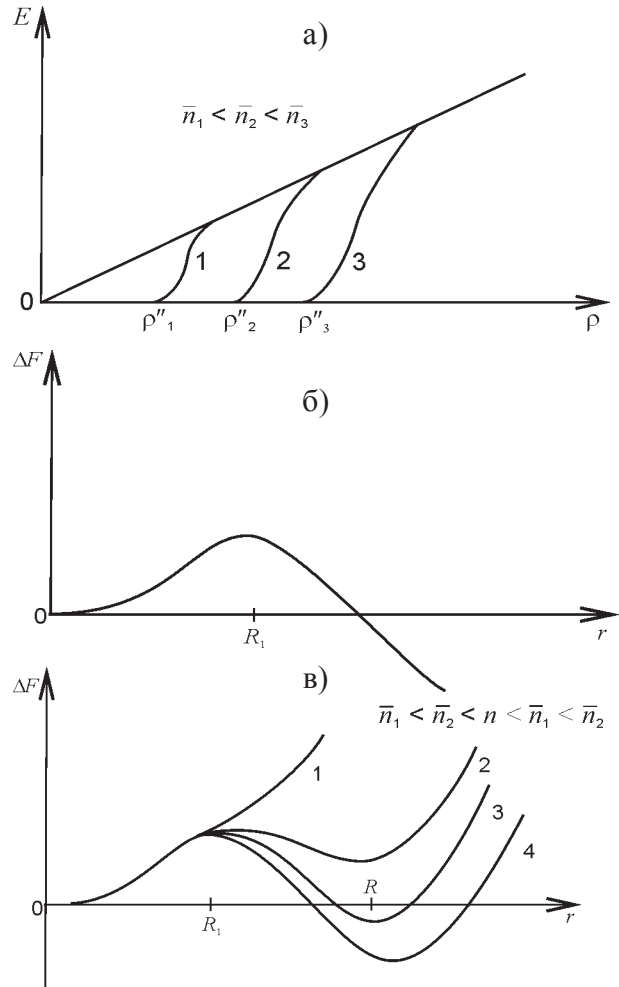


Рис. 1. а) Зависимость упругой энергии от объемной доли фазы при различном содержании перераспределяющихся примесей; б) зависимость химической свободной энергии от радиуса выделений; в) соответствующая зависимость для полной свободной энергии при различном содержании перераспределяющихся примесей.

При заданной концентрации $\eta > n_m$ температура T_0 , ниже которой обеспечивается условие $\Delta F(R) < 0$, определяется равенством:

$$\frac{T_{00} - T^0}{T_{00} - T_0} = \frac{3\sigma}{\gamma R} + \left(1 - \frac{\bar{n}}{n_0 \rho} \right)^2. \quad (10)$$

С увеличением содержания примесей величина T спадает, достигая нижней границы существования дисперсной системы T_0 при максимально допустимом значении:

$$n_M = n_0 \rho \left(1 - \sqrt{\frac{3\sigma}{\gamma R}} \right). \quad (11)$$

Таким образом, при заданной концентрации примесей, превышающей значение n_m , температурный интервал диспергирования заключен в пределах от T_0 до T^0 ; в условиях $T = \text{const}$ концентрация примесей, обеспечи-

вающая устойчивое дисперсное состояние, ограничена пределами n_m, n_M . Кроме того, видно, что дисперсная структура может образоваться только в системах, подчиняющихся условию:

$$\frac{3\sigma}{\gamma R} < 1. \quad (12)$$

Также очевидно, что:

$$(13)$$

Из (12) и (13) следует, что условием стабилизации данного состояния является:

$$\gamma > q/2, \quad (14)$$

т. е. доля упругой энергии обязательно должна превышать половину теплоты фазового превращения.

Исходя из данных, приведенных в работе [19], уровень упругих напряжений, необходимых для образования дисперсной системы, определяется условием:

$$\frac{\Delta R c}{\sigma} \geq \frac{5}{2}, \quad (15)$$

где Rc – критический радиус.

При более внимательном рассмотрении можно заметить, что условие (15) значительно более мягкое, чем (14), и при всех разумных значениях ϵ_0 ($\epsilon_0 < 1/3$) всегда выполняется.

Кроме условия (12) для оценивания возможности возникновения высокодисперсного состояния применялся критерий Аубауэра [19]. Принимая толщину межфазной границы Δ независимым параметром теории, Аубауэр из требования отрицательной полной поверхностной энергии $\sigma R^2 - A g D R^2$, нашел условие устойчивости дисперсной системы в таком виде:

$$\frac{\sigma}{\gamma D} < A, \quad (16)$$

где $A \sim 1$.

Однако такой подход оказался малосодержательным. Оказалось, что величина D не является независимым параметром, а определяется равновесным концентрационным профилем и имеет порядок длины корреляции ξ . С другой стороны, коэффициент поверхностного натяжения оценивается как ξq , где q – удельная теплота фазового

превращения, и условие (16) принимает вид $q/\gamma < A'$, где $A' \sim 1$

Таким образом критерий Аубауэра сводится к условию, согласно которому термодинамическая движущая сила фазового перехода должна быть меньше вклада, обусловленного упругим полем. Поэтому условие (14) является более содержательным по сравнению с (16) и более удобным по сравнению с (12).

Равновесный радиус выделения R (а с ним, согласно (3), и объемная доля ρ) определяется из уравнения:

где $r > R^*$, $R_0 = 2\sigma|\phi|$ – критический радиус зародыша, $R^* = (\rho^*)^{1/3} L$. Уравнение (17) легко исследуется графически (см. рис. 2.).

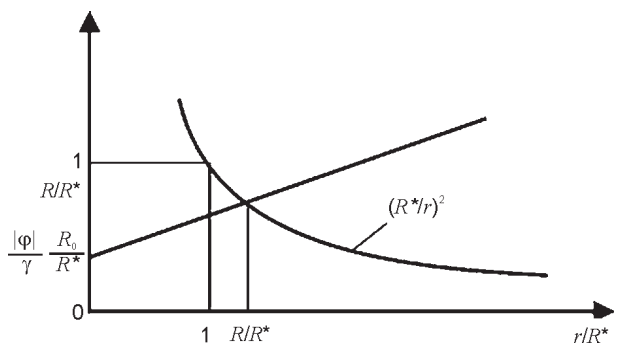


Рис. 2. Графическое решение уравнения (прямая линия – левая часть, гипербола – правая).

В качестве иллюстрации приведенной теории оценим возможность существования дисперсной системы в Al_2O_3 . Для данного материала $q = 1,07 \cdot 10^9$ Дж/м³, а расчет γ , выполненный по вышеприведенному алгоритму, дает $\gamma = 0,53 \cdot 10$ Дж/м³. Данные для расчета брались из [22]. Поэтому дисперсное состояние возможно лишь при условии, что в начальном состоянии в материале существовали значительные сжимающие напряжения, за счет которых значение γ превышало критический уровень ($0,535 \cdot 10$ Дж/м³).

Это предположение оправдано, т. к. сжимающие напряжения являются “врожденной” технологической особенностью процесса плазменно-детонационного напыления [23]. Поэтому можно с большой долей вероятности предположить, что данный механизм влияет на структуру напыляемого Al_2O_3 . Кроме этого о наличии сжимающих напряжений мы можем судить по несовпадению

параметров кристаллических фаз с их табличными данными [23].

При экспериментах по напылению Al_2O_3 наблюдалась интересная закономерность, которая выражалась в наличии двух оптимумов эксплуатационных свойств наносимых покрытий в пространстве параметров напыления. Первый из них соответствует скорости плазменной струи в 5,5 км/с, температуре плазменной струи в 20000 К, а второй – скорости плазменной струи в 7 км/с, при температуре в 30000 К.

Первый оптимум был найден эмпирически вначале исследований, а второй был обнаружен при проверке гипотезы о том, что рост сжимающих напряжений в покрытии из Al_2O_3 может привести к формированию высокодисперсного состояния и резкому улучшению эксплуатационных характеристик.

Механические характеристики и адгезия лучше у покрытий, нанесенных во втором диапазоне оптимальных параметров. При увеличении энергии электрического разряда и соответствующем росте скорости струи и ее температуры от первого оптимума вначале происходит рост напряжений в покрытии, увеличивается пористость и снижается адгезия. Затем вблизи вторых оптимальных значений параметров напыления происходит резкий рост адгезии, уменьшение (до уровня, меньшего 1%) пористости.

Очень значимым является тот факт, что одновременно происходит резкое снижение уровня напряжений, а также тот факт, что они меняют свой знак (становятся растягивающими, в то время как перед этим они были сжимающими).

Все это позволяет говорить о том, что под действием упругого поля в покрытиях из Al_2O_3 можно добиться формирования высокодисперсного состояния, которое повлечет за собой значительное улучшение рабочих свойств покрытия, в случае использования специально подобранного режима нанесения покрытия.

В заключение обсудим характер принятых приближений. Во-первых, для количественного исследования дисперсного состояния, носящего мезоскопический характер, следует использовать не континуальное, а микроскопическое приближение. Однако для этого

требуется знание распределения ближнего и дальнего порядков, а также концентрации примесей, определение которых приводит к сложным интегродифференциальным уравнениям. Поэтому, при выяснении основных особенностей диспергирования, мы прибегли к предельно упрощенной схеме, отражающей лишь ее принципиальные черты. Во-вторых, мы везде молчаливо подразумевали постоянство во времени размера L области, приходящейся на выделение, начальное значение которого задается кинетическими условиями зародышеобразования [20]. После образования дисперсной системы с данным L рассмотренная выше устойчивость относится только к изменению величины выделения R за счет роста из твердого раствора. Если же два выделения, не меняя суммарного объема, сливаются, то их объемная доля остается неизменной, а, следовательно, не меняется и зависимость от нее (но не от R и L по отдельности) упругая энергия. Поверхностная же энергия (рис. 1б) уменьшается, и, таким образом, процесс коалесценции за счет движения выделений оказывается по-прежнему термодинамически выгодным. Однако он протекает весьма медленно и при малых временах может не учитываться [19].

ВЛИЯНИЕ УПРУГОГО ПОЛЯ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ ПОКРЫТИЯ ИЗ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Следует учитывать, что на формирование кристаллической структуры оказывает влияние взаимодействие выделяющихся кристаллов. Из-за упругого взаимодействия они будут отталкиваться. Однако данное взаимодействие будет зависеть обратно пропорционально шестой степени от расстояния между кристаллами выделяющейся фазы, поэтому его влияние не будет значительным.

Основной эффекта дисперсионного упрочнения является торможение дислокаций межзеренными границами. Рассматривая формирование ВС, мы считали, что чем более мелкие кристаллы α -фазы нам удастся получить, тем большего упрочнения покрытия мы достигнем. В то же время влияние размера кристаллов на степень дислокационного упрочнения нетривиально.

Для очень мелких кристаллов возможна

ситуация, когда они могут быть сдвинуты движущейся дислокацией. Однако нет оснований полагать, что данный механизм окажет существенное влияние на микротвердость полученного покрытия.

Значительное влияние большого количества точечных дефектов возможно и в том случае, когда в покрытии создается очень большая плотность дефектов и образование дополнительной межзеренной (при этом не обязательно межфазной) границы станет термодинамически выгодным в результате аннигиляции значительной части дефектов. Однако данная модель образования ВС, ввиду ее специфичности, рассматриваться не будет.

В рассмотренной выше модели мы также не учитывали влияние возникающего упругого поля на поверхностную энергию кристаллов. А такое влияние должно быть. Однако по порядку величины поправка, которую следует внести с учетом этого обстоятельства, будет незначительной и не внесет существенного вклада в описанную выше модель.

Одним из неперемных условий существования ВС по описанному выше механизму является определенная плотность зародышей новой фазы. Именно плотностью зародышей новой фазы определяется параметр L теории. Ввиду сложности ее нахождения этот вопрос опускался.

Согласно [24], скорость зарождения, определяемая как число зародышей, преодолевающих потенциальный барьер в единице объема в единицу времени, пропорциональна "равновесной" плотности таких зародышей $j = c \exp(-\Delta F_{\max}/kT)$, где ΔF_{\max} – изменение свободной энергии системы, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Рассматривая, таким образом, скорость зарождения, мы сталкиваемся с проблемой определения предэкспоненциального множителя c . Однако в его точном определении нет необходимости ввиду чрезвычайно сильной зависимости экспоненциальной функции от высоты потенциального барьера и температуры.

Рассмотрим эволюцию покрытия, состоящего из γ -фазы, при нагреве. Мы можем заметить, что система движется из состояния с низкой плотностью зародышей α -фазы (при которой не образуется стабильное ВС) пока идет нагрев до температуры, при которой

плотность зародышей α -фазы превысит критический уровень. Для существования стабильного ВС необходимо, чтобы данное соображение не могло привести к нарушению стабильности ВС.

Рассматривая кинетику перехода, необходимо рассматривать два интервала времени. Один из них есть среднее время между актами появления зародышей новой фазы в единице объема обрабатываемой среды, второй есть время задержки от включения необходимых условий для фазового перехода до достижения стационарной скорости зарождения.

Поэтому для существования стабильного ВС необходимо, чтобы время задержки было достаточно велико и за время нагрева до необходимой температуры не успевало бы образоваться много зародышей α -фазы. Ввиду большой скорости нагрева и охлаждения и воздействия импульсного давления это обстоятельство не может угрожать рассматриваемому механизму образования ВС.

С другой стороны необходимо, чтобы плотность зародышей новой фазы не превысила верхнего критического уровня (в общем случае следовало бы говорить о диапазоне L , при которых возможно существование стабильного ВС, и это условие накладывало бы дополнительные ограничения). Однако по мере прохождения фазового перехода выделяющееся упругое поле оказывает стабилизирующее влияние на равновесную плотность зародышей новой фазы. Более того, ввиду необходимости соизмеримости времени установления равновесия со временем образования зародышей в нижнем температурном пределе и с непостоянством потенциального барьера в верхнем пределе ни о какой равновесной плотности выделений новой фазы говорить не приходится, ввиду того, что равновесие не успевает установиться.

Возникновение упругого поля влияет на размеры кристаллов не только за счет уменьшения энергии фазового превращения, но и за счет влияния на диффузию, а также из-за изменения равновесной концентрации перераспределяющейся примеси в упругом поле.

В самом деле, рассмотрим более подробно вопрос о диффузии. Диффузия в твердых растворах замещения проходит путем обмена

с вакансиями, поэтому коэффициент диффузии пропорционален концентрации вакансий. Ускоренная облучением высокоэнергетических частиц диффузия наблюдалась для многих металлов и сплавов. Поэтому изменение упругого поля, значительно изменяя количество вакансий (а также влияя на энергию связи частиц в кристалле), будет влиять на диффузию.

Поэтому по мере выделения зародышей α -фазы диффузия может значительно ускоряться, изменяя тем самым диапазон устойчивости ВС.

Внешние силовые поля и межатомное взаимодействие могут существенным образом влиять на процесс диффузии в твердом теле [25, 26]. Так, дрейф атомов в поле упругих напряжений приводит к восходящей диффузии, значительно изменяющей кинетику структурных превращений [19]. Восходящая диффузия может обуславливаться также межатомным химическим взаимодействием, приводящим к зависимости эффективного коэффициента диффузии от концентрации [19]. При этом силы химического взаимодействия являются сравнительно короткодействующими, тогда как упругое взаимодействие и внешние поля носят дальнедействующий характер и придают процессу диффузии особенности типа нелокальной зависимости величин от распределения концентрации в неоднородных системах [27].

Воздействие значительных упругих полей может приводить к увеличению эффективного коэффициента взаимной диффузии D_{ef} в твердой фазе $\sim 10^4$ раз, и он может становиться порядка D в жидкостях. Это явление можно объяснить дрейфовым механизмом массопереноса, который вызывается упругими напряжениями.

Величина этого потока много больше собственно диффузионного, т. е. термофлуктуационного. Однако в действительности смены механизма диффузии нет. Дрейфовая компонента потока всегда есть в общем потоке и практически всегда ее вклад в микрообъемах реальных твердых тел много больше термофлуктуационного.

Наблюдаемое в экспериментах увеличение макроскопического диффузионного потока в материалах, содержащих термодинамически

неравновесные дефекты (обычно на 1 – 2 порядка), обусловлено, в основном, разрыхлением решетки в области дефекта, т. е. связано со сменой механизма диффузии.

В пользу присутствия воздействия перечисленных выше механизмов на процесс кристаллообразования в покрытиях из оксида алюминия говорят следующие факты. Во-первых, размеры кристаллитов α - и γ -фаз достаточно малы. Во-вторых, кристаллиты γ - и промежуточных метастабильных фаз насыщены дефектами с большой плотностью (плотность дислокаций в γ -фазе составляет 4×10^8), а кристаллиты α -фазы имеют правильную форму кристаллов и по плотности дефектов многократно уступают другим фазам.

Кроме этого, наличие всех переходных метастабильных фаз между γ и α также является косвенным аргументом в пользу этого утверждения. Наконец, по данным рентгеноструктурного анализа, параметры решетки образующейся γ -фазы несколько меньше табличных значений, что является свидетельством наличия значительных сжимающих напряжений.

О предрасположенности оксида алюминия к существованию стабильного ВС можно судить, также, по значительному температурному интервалу $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения. Это может быть свидетельством того, что температура фазового превращения существенно зависит от наличия примесей, а также упругих напряжений.

Согласно [19], высокодисперсное состояние под воздействием упругого поля формируется в системах Ni-W, Ni-Al, Cu-Al, Pd-W, Cu-Zn, Fe-Al, Ni-Mo. Таким образом, вероятно формирование ВС в переходном слое между покрытием из оксида алюминия и стальной подложкой. Это обстоятельство способно увеличить прочность переходного слоя, и, таким образом, способствовать увеличению адгезии.

СТАБИЛИЗАЦИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО СОСТОЯНИЯ, В РЕЗУЛЬТАТЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРОХОЖДЕНИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ПЕРВОГО РОДА В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ
На процесс фазового превращения значите-

льное влияние, кроме упругого поля, оказывают примеси. В случае, если они в процессе фазового превращения исчерпываются, могут появиться условия для возникновения стабильного ВС [28]. Поэтому представляется интересным исследовать влияние примесей на формирование смеси мелкодисперсных кристаллов разных фаз.

Такая смесь может образовываться, если после образования критического зародыша α -фазы ее рост, по каким-либо причинам, становится термодинамически невыгодным. Так, например, в [18] указывалось, что добавка примеси AlF_2 увеличивает скорость образования корунда, а кремнезем может не только ее уменьшить, но и остановить $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение. Поэтому, если действие примеси носит не кинетический, а термодинамический характер, то добавка AlF_2 может обеспечить зарождение α -фазы даже в той области фазовой диаграммы, где она сама по себе была термодинамически невыгодна. Однако, при небольшом содержании примеси можно подобрать такой режим, что с ростом выделений α -фазы ее действие истощится и произойдет стабилизация высокодисперсного состояния.

Рассмотрим процесс термодинамической стабилизации ВС под воздействием примесей, примесей, влияющих на теплоту фазового превращения (ВТФП-примесей). Физически это будет означать, что ВТФП-примеси имеют разную теплоту растворения в исходной и выделяющейся кристаллических фазах и, таким образом, за счет их перераспределения, они будут менять удельную теплоту фазового превращения.

В высокодисперсной системе (ВС) большой вклад в свободную энергию вносит чрезмерно высокая площадь межфазной границы. В условиях стабильности объемной доли образующейся фазы минимизация свободной энергии осуществляется за счет коалесценции выделений [19]. Наша задача состоит в нахождении условий, при которых данный процесс будет термодинамически подавлен.

Будем рассматривать макроскопическое приближение. Покрытие рассмотрим как твердый раствор ВТФП-примеси в изотропной матрице, в которую вкраплены включения сферической формы. Включения отде-

лены от матрицы тонкой границей раздела.

Концентрацию ВТФП-примеси в исходной матрице обозначим за n , а эту же концентрацию после формирования ВС примем за n_g . Концентрация ВТФП-примеси в выделениях новой фазы пусть будет иметь насыщение и не может превышать значение $n_{нас}$, а воздействие ВТФП-примеси на энергию фазового перехода носит линейный характер (т. е. энергия, приходящаяся на атом примеси всегда постоянна).

Примем радиус выделений за R , радиус выделений, на котором исчерпывается ВТФП-примеси – R_j . Если N – число выделений в единице объема, то объем, приходящийся на одно включение можно представить в виде шара радиуса $L = (3/4 \pi N)^{1/3}$.

Объемная доля выделений $\rho \ll 1$, в момент исчерпания ВТФП-примеси, определяется равенствами:

$$\rho \equiv \left(\frac{R}{L}\right)^3 = \frac{n_1 - n_2}{n_{нас} - n_2} \approx \frac{n_1}{n_{нас}} \quad (18)$$

первое из данных равенств является определением, второе выражает правило рычага для концентрации примесей, а третье учитывает условие $n_2 \ll n_1 \ll n_{нас}$.

Для выполнения этого условия, которое является одним из условий существования ВС, необходимо соблюдение неравенства:

$$\varepsilon > kT, \quad (19)$$

где ε – энергетический эффект от перехода атома примеси из энергетически менее выгодной фазы в более выгодную, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

Физически это условие означает “конденсацию” ВТФП-примеси в выделениях новой фазы.

Это же условие при концентрации ВТФП-примеси в выделяющейся фазе равной $n_{нас}$ (до исчерпания примесей) можно записать в виде:

$$T < \frac{E}{kn_{нас}}, \quad (20)$$

где E – удельный объемный энергетический эффект от перехода ВТФП-примеси из матрицы в выделяющуюся фазу.

Химическая свободная энергия будет иметь вид:

$$\Delta F = \varphi \left(\frac{R}{L} \right)^3 + \frac{3\sigma}{L} \left(\frac{R}{L} \right)^2, \quad (21)$$

где φ – изменение средней плотности химической свободной энергии при выделении новой фазы, φ зависит от температуры и концентрации ВТФП-примеси, σ – коэффициент межфазного натяжения.

За счет исчерпания примесей при радиусе выделений, равном R_j , происходит уменьшение φ . Таким образом, до исчерпания ВТФП-примеси свободная энергия имеет вид (при температуре фазового превращения):

$$\Delta F_1 = (q + E) \left(\frac{R}{L} \right)^3 + \frac{3\sigma}{L} \left(\frac{R}{L} \right)^2, \quad (22)$$

а после

$$\Delta F_2 = q \left(\frac{R}{L} \right)^3 + \frac{3\sigma}{L} \left(\frac{R}{L} \right)^2 + E \left(\frac{R_1}{L} \right)^3, \quad (23)$$

где

$$E \left(\frac{R_1}{L} \right)^3 = \text{const}, \quad (24)$$

где q – удельная теплота фазового превращения в нормальных условиях.

Таким образом, зависимость свободной энергии от размера выделения может иметь вид, представленный на рис. 3.

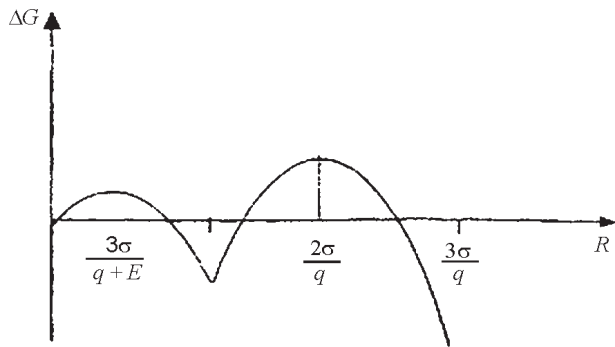


Рис. 3. Зависимость свободной энергии от радиуса выделений новой фазы.

Для существования минимума свободной энергии необходимо кроме условия (19) выполнение условия:

$$R_1 < 2\sigma/\varphi. \quad (25)$$

Это приводит к необходимости выполнения неравенства:

$$E > q/2. \quad (26)$$

Основываясь на анализе зависимости $F(R)$ нетрудно вывести границы (диапазон) концентраций ВТФП-примеси, при которых возможно существование ВС. Минимальная концентрация ВТФП-примеси будет определять-

ся выражением:

$$n_{\min} = \frac{27\sigma^3 n_{\text{нас}}}{(q + E)^3 L^3}. \quad (27)$$

а максимальная концентрация ВТФП-примеси будет определяться выражением:

$$n_{\max} = \frac{8\sigma^3 n_{\text{нас}}}{q^3 L^3}. \quad (28)$$

Наконец, оценим температурный интервал существования ВС, считая $E(T) = \text{const}$. Вблизи точки превращения T_{00} разность удельных свободных энергий фаз можно выразить в виде:

$$\Delta\varphi = q \left(1 - \frac{T}{T_{00}} \right). \quad (29)$$

При воздействии ВТФП-примеси температура фазового превращения смещается до значения:

$$T_0 = T_{00} \left(1 - \frac{E}{q} \right). \quad (30)$$

Тогда из уравнения (30) и анализа условия существования (26) следует, что максимальная температура существования ВС не может превышать значение:

$$T_{\max} = T_{00}/2. \quad (31)$$

Температурный же интервал существования ВС определяется равенством:

$$\Delta T = T_{00} \left(\frac{q - E}{q} - \frac{1}{2} \right). \quad (32)$$

РСА (рис. 4) показал, что в покрытии из Al_2O_3 , полученном с помощью плазменно-детонационной обработки, соотношения фаз $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 30%, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ около 60%, остальное – β и δ -фазы.

О присутствии в покрытии примесей можно судить по результатам РОР анализа.

Однако в условиях нашего эксперимента нельзя говорить о возникновении ВС лишь под действием ВТФП-примесей. Но их совместное с упругим полем действие может приводить к формированию ВС.

К данной модели справедливы замечания, касающиеся стабилизации ВС упругим полем. Следует иметь в виду, что мы считали постоянным во времени размер L области, приходящейся на выделение, а его начальное значение определяется кинетическими усло-

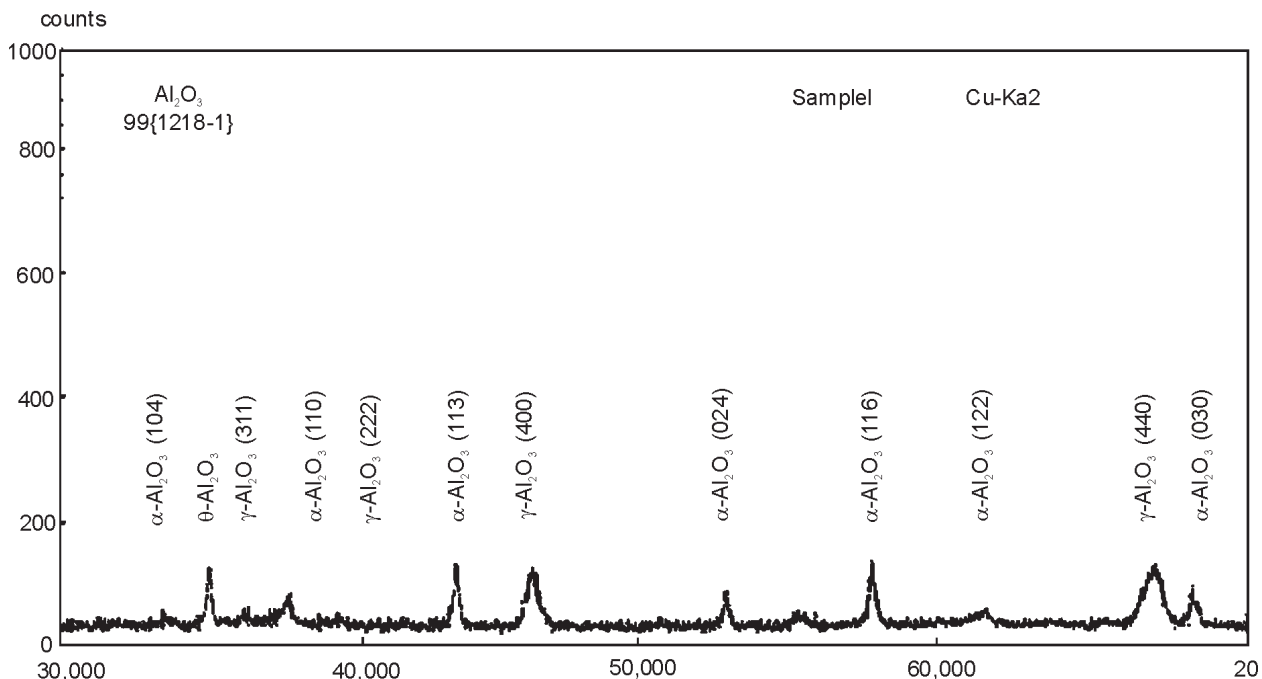


Рис. 4. Фрагмент рентгеновской дифрактограммы, выполненной на покрытии из Al_2O_3 , нанесенного на подложку из стали 3.

виями зародышеобразования. ВС устойчиво только относительно роста радиуса выделения из твердого раствора, но при движении выделений может происходить их слияние, и т.о. устойчивость ВС может быть нарушена. Однако скорость данного процесса незначительна, и характеристическое время нарушения стабильности ВС по этому механизму может многократно превышать среднее время, когда температура покрытия была достаточно высокой.

СТАБИЛИЗАЦИИ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО СОСТОЯНИЯ ЗА СЧЕТ ИСЧЕРПАНИЯ ПРИМЕСИ ПАВ

Однако воздействие примесей на фазовое превращение не ограничиваются влиянием только на удельную теплоту фазового превращения. Они также могут воздействовать на поверхностную энергию образующихся кристаллитов. В случае, когда примеси поверхностно активных веществ (ПАВ) исчерпываются на каком-то этапе фазового превращения, возможно возникновение стабильного ВС [29]. Найдем условия, при которых данная ситуация может быть реализована.

Для простоты будем считать, что выделения новой фазы будут иметь сферическую форму, и ступенчатый концентрационный профиль с пренебрежимо тонкой межфазной

границей (макроскопическое приближение). Будем считать, что в исходной матрице равномерно растворены примеси ПАВ (либо равномерно распределены их источники, и эти источники имеют незначительные размеры), которые при появлении выделений новой фазы будут концентрироваться на границах фаз.

Примем радиус выделений за R , радиус выделений, на котором исчерпывается примесь ПАВ – R_i . Расстояние между выделениями – L . Концентрация примеси ПАВ в исходной матрице составляет n_1 а после формирования ВС – n_2 . Концентрация примеси ПАВ на межфазной границе (двумерная величина) имеет насыщение и не может превышать значение $N_{нас}$, а воздействие ПАВ на энергию межфазной границы носит линейный характер (т. е. энергия, приходящаяся на атом примеси всегда постоянна).

Коэффициент межфазного натяжения равен σ , а в присутствии ПАВ – $\sigma_{ПАВ}$.

Объемная доля выделений $s \ll 1$, в момент исчерпания примесей, определяется равенствами

$$\rho^* = \left(\frac{R}{L}\right)^3 = \left(\frac{(n_1 - n_2)L}{N_{нас}}\right)^{\frac{3}{2}} \approx \left(\frac{n_1 L}{N_{нас}}\right)^{\frac{3}{2}}, \quad (33)$$

первое из данных равенств является определением, второе выражает правило рычага для концентрации примесей, а третье учитыва-

вает условие $\bar{n} \ll n_1$.

Для выполнения этого условия, которое является одним из условий существования ВС, необходимо соблюдение неравенства:

$$\epsilon > kT, \quad (34)$$

где ϵ – энергетический эффект от выпадения на межфазной границе одного атома ПАВ; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура.

Физически это условие означает “конденсацию” примеси ПАВ на межфазной границе.

Это же условие при независимой от концентрации удельной (на атом) теплоте растворения примеси можно записать в виде:

$$\frac{\Delta\sigma}{kN_{\text{нас}}} - \frac{q_1}{kn_1} > T, \quad (35)$$

где $\Delta\sigma$ – изменение коэффициента межфазного натяжения в результате воздействия ПАВ; q_1 – объемная теплота растворения ПАВ в исходной матрице до концентрации n_1 .

Химическая свободная энергия имеет вид:

$$\Delta F = \varphi \left(\frac{R}{L}\right)^3 + \frac{3\sigma}{L} \left(\frac{R}{L}\right)^2 \quad (36)$$

где φ – удельный энергетический эффект от выделения новой фазы.

За счет исчерпания примесей при R выделений равно R_i ; происходит возрастание σ . Таким образом до исчерпания примесей свободная энергия имеет вид:

$$\Delta F_1 = \varphi \left(\frac{R}{L}\right)^3 + \frac{3\sigma}{L} \left(\frac{R}{L}\right)^2, \quad (37)$$

а после

$$\Delta F_2 = \varphi \left(\frac{R}{L}\right)^3 + \frac{3\sigma}{L} \left(\frac{R}{L}\right)^2 - \frac{3(\sigma - \sigma_{\text{ПАВ}})}{L} \left(\frac{R_1}{L}\right)^2, \quad (38)$$

где

$$\frac{3(\sigma - \sigma_{\text{ПАВ}})}{L} \left(\frac{R_1}{L}\right)^2 = \text{const}. \quad (39)$$

Таким образом, зависимость свободной энергии от размера выделения может иметь вид представленный на рисунке. Для существования минимума свободной энергии необходимо кроме условия (34) выполнение условия:

$$R_1 < 2\sigma/\varphi. \quad (40)$$

Это приводит к необходимости выполнения неравенства:

$$\sigma_{\text{ПАВ}} < 2\sigma/3. \quad (41)$$

Основываясь на анализе зависимости $F(R)$, нетрудно вывести границы (диапазон) концентраций примесей ПАВ, при которых возможно существование ВС. Минимальная концентрация будет определяться выражением:

$$n_{\text{min}} = \frac{9\sigma_{\text{ПАВ}}^2 N_{\text{нас}}}{\varphi^2 L^3}, \quad (42)$$

а максимальную концентрацию можно будет найти исходя из формулы:

$$n_{\text{max}} = \frac{4\sigma_{\text{ПАВ}}^2 N_{\text{нас}}}{\varphi^2 L^3}. \quad (43)$$

Наконец, оценим температурный интервал существования ВС. Вблизи точки превращения T_{00} разность удельных свободных энергий фаз можно выразить в виде:

$$\varphi = q \left(1 - \frac{T}{T_{00}}\right), \quad (44)$$

где q – удельный объемный тепловой эффект при прохождении фазового перехода выделения новой фазы в нормальных условиях.

Вообще говоря, применимость линейного приближения при значительных удалениях от точки фазового превращения (что следует из анализа условий существования), требует серьезного обоснования, однако в работе [19] выполнение даже более жестких условий не сказывалось на хорошем совпадении результатов эксперимента и теории.

Тогда из уравнения (44) и анализа условия существования (41) следует, что максимальная температура определяется выражением:

$$T_{\text{max}} = T_{00}/3, \quad (45)$$

а минимальная – выражением:

$$T_{\text{min}} = \frac{\sigma - \sigma_{\text{ПАВ}}}{\sigma} T_{00}. \quad (46)$$

Температурный же интервал существования ВС определяется равенством:

$$\Delta T = \left(\frac{\sigma - \sigma_{\text{ПАВ}}}{\sigma} - \frac{1}{3}\right) T_{00}. \quad (47)$$

Как и в предыдущих случаях, необходимо сделать оговорки. Следует иметь в виду, что мы считали постоянным во времени размер L области, приходящейся на выделение, а его

начальное значение определяется кинетическими условиями зародышеобразования [24]. ВС устойчиво только относительно роста радиуса выделения из твердого раствора, но при движении выделений может происходить их слияние, и таким образом устойчивость ВС может быть нарушена. Однако скорость данного процесса незначительна, и характеристическое время нарушения стабильности ВС по этому механизму может многократно превышать среднее время обработки.

Также нужно заметить, что примеси ПАВ не могут в условиях проводившихся экспериментов самостоятельно обусловить возникновение ВС. Но, ввиду близости уровня упругой энергии к критическому уровню, необходим совместный учет действия упругого поля и различного рода примесей.

СТАБИЛИЗАЦИИ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО СОСТОЯНИЯ ЗА СЧЕТ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПАВ С НЕЛИНЕЙНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

Большое влияние на процесс перекристаллизации оказывают поверхностно активные вещества. Рассмотрим случай, когда ВС достигается из-за влияния ПАВ с нелинейным взаимодействием. В самом деле, если при одной концентрации ПАВ на межфазной границе происходит уменьшение поверхностной энергии, а при увеличении их концентрации происходит ее рост, то при определенном соотношении параметров возможна стабилизация высокодисперсного состояния.

Рассмотрим простейший случай, когда нелинейность взаимодействия ПАВ связана с потенциальным барьером образования объемной фазы ПАВ.

Пусть q^* – объемная энергия фазового превращения, σ^* – поверхностное натяжение объемной фазы ПАВ, σ_m – поверхностное натяжение в матрице материала, ΔS_m – изменение площади поверхности зерен, в результате выпадения поверхностной фазы ПАВ.

Если растворение примесей ПАВ энергетически невыгодно, что соответствует условию:

$$\epsilon_0 > kT,$$

где ϵ_0 – энергетический эффект от перехода атома примеси ПАВ из зерна на поверхность, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная

температура, то примеси ПАВ будут концентрироваться на границах зерен.

Обозначим наиболее энергетически выгодную концентрацию ПАВ через $n_{\text{рав}}$. Рассмотрим процесс коалесценции и запишем уравнение энергетического баланса:

$$W = q^*(R^*)^3 - 3\sigma^*(R^*)^2 + 3\sigma_m\Delta S_m, \quad (48)$$

где W – свободная химическая энергия; $q^*(R^*)^3$ – слагаемое, отвечающее за энергетический эффект от выделения фазы ПАВ; $-3\sigma^*(R^*)^2$ – слагаемое, отвечающее за поверхностную энергию объемной фазы ПАВ; $3\sigma_m\Delta S_m$ – слагаемое, отвечающее за уменьшение поверхностной энергии зерен матрицы в результате коалесценции (в уравнении энергетического баланса R^* соответствует радиусу зерен объемной фазы ПАВ).

Условием стабилизации высокодисперсного состояния является $W < 0$.

Найдем, чему равно изменение поверхностной энергии зерен матрицы в результате коалесценции в явном виде.

Количество атомов ПАВ, выделяющегося в результате слияния зерен основного материала равно:

$$N = \Delta S_m n_{\text{рав}}. \quad (49)$$

Их масса соответственно составляет:

$$M = \Delta S_m n_{\text{рав}} \frac{M}{N_A}, \quad (50)$$

где M – молярная масса ПАВ; N_A – число Авогадро. Тогда объем зерна фазы ПАВ составляет:

$$V = \frac{4}{3}\pi(R^*)^3 = \frac{m}{\rho} = \Delta S_m n_{\text{рав}} \frac{M}{(N_A \rho)}, \quad (51)$$

где ρ – плотность объемной фазы ПАВ.

Отсюда мы будем иметь, что ΔS_m может быть выражено как:

$$\Delta S_m = \frac{4}{3}\pi(R^*)^3 N_A \rho / (n_{\text{рав}} M). \quad (52)$$

Теперь мы можем записать условие существования стабильного ВС как

$$(q^* + 3s_m N_A r) / (n_{\text{рав}} M) (R^*)^3 - 3s^*(R^*)^2 < 0. \quad (53)$$

При условии, что

$$3s_m N_A r / (n_{\text{рав}} M) \ll q^* \quad (54)$$

мы можем оценить максимальную температуру, до которой возможно существование стабильного ВС как:

$$T_{\text{max}} = (1 - 3s_m N_A r / (q^* n_{\text{рав}} M)) T_{00}, \quad (56)$$

где T_{00} – температура (перехода атомов примеси ПАВ из твердого раствора в объемную фазу) фазового перехода. Оценим теперь равновесный размер зерен R в матрице:

$$R \sim \frac{V}{S} = \frac{N}{n_{\text{рав}}}, \quad (57)$$

где N – концентрация атомов ПАВ в исходной матрице.

Надо отметить, что данный механизм стабилизации высокодисперсного состояния имеет ряд особенностей по отношению к приведенным ранее. Прежде всего он может быть реализован не только в твердом агрегатном состоянии, но и в смеси жидкостей, а также в аэрозоли. Очень важной особенностью данного явления является стабильность определенной площади межзеренной границы, в то время как кристаллы могут иметь различные распределения по величине, с тем условием, чтобы суммарная площадь их границ соответствовала оптимальной.

Также важно подчеркнуть, что возможная роль примесей ПАВ, с нелинейным взаимодействием, находится в совместном влиянии с другими примесями и упругим полем.

ВЫВОДЫ

1. Для получения покрытия из оксида алюминия с высокими механическими и адгезионными характеристиками необходимо формирование в нем высокодисперсной смеси разных фаз.
2. Рассмотрена модель влияния упругого поля на кристаллообразование при полиморфных превращениях. Показано, что при определенном соотношении параметров возможно формирование стабильного высокодисперсного состояния. Определен диапазон температур, концентраций дефектов, а также соотношение упругой объемной энергии и объемной теплоты фазового превращения, необходимой для этого. Кроме этого, необходимо превышение некоторого критического уровня плотности зародышей новой фазы.
3. Проведен анализ возможности формирования в покрытии из оксида алюминия высокодисперсного состояния под воздействием упругого поля. Установлено,

что оксид алюминия удовлетворяет по соотношению упругой энергии выделяющейся в единице объема, к энергии фазового превращения, критерию образования высокодисперсного состояния. Также в покрытии в процессе напыления возникают неравновесные дефекты и значительные сжимающие напряжения. Это дает основание говорить о значительном влиянии упругого поля на формирование мелкодисперсной структуры в покрытии из Al_2O_3 .

4. Рассмотрена модель влияния исчерпывающихся примесей, влияющих на удельную теплоту фазового превращения, на кристаллообразование и структуру получаемых покрытий. Установлено, что при определенном значении температуры, концентрации примесей, и соотношении теплового эффекта от перераспределения примесей к теплоте фазового превращения, точные выражения для которых определены, возможна стабилизация высокодисперсного состояния. Возможно влияние данного механизма диспергирования на кристаллическую структуру образующегося покрытия.
5. Рассмотрена модель с исчерпывающимися примесями, влияющими на поверхностную энергию кристаллов. Установлены выражения для параметров (диапазон температур, концентрации примесей, а также соотношения поверхностных энергий кристаллов в присутствии и без примесей поверхностно-активных веществ) при которых возможно существование стабильного высокодисперсного состояния.
6. Установлено, что стабильное высокодисперсное состояние, полученное в результате воздействия упругого поля, либо при перераспределении исчерпывающихся примесей, является метастабильным. Оно исчезает при движении выделений новой фазы.
7. Рассмотрена модель диспергирования кристаллов в твердом теле под воздействием нелинейных поверхностно-активных веществ. Установлены условия, при которых данная схема диспергирования могла осуществляться.

8. В структуре покрытия из оксида алюминия, напыляемого плазменно-детонационным способом, формируется мелкодисперсная смесь из кристаллитов α -, β -, γ -, η -, θ - и δ -фаз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. – М.: Мир, 1978. – 807 с.
2. Ш. Хачатурян А. Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. – М.: Наука, 1978. – 384 с.
3. Кривоглаз М. А. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. – Киев: Наукова Думка, 1983. – 408 с.
4. Кривоглаз М. А. Диффузионное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов на флуктуационных неоднородностях в неидеальных кристаллах. – К.: Наукова Думка, 1985. – 288 с.
5. Самарин А.Н., Епифановский И.С. Аморфизация структуры сплавов при деформационно-активируемом термическом процессе// Перспективные материалы. – 1998. – № 2. – С. 5-11.
6. Коба Е.С., Лоцко Д.В., Мильман Ю.В. Аморфизация поверхностных слоев кристаллов при механической полировке алмазным абразивом//Поверхность. Физика, химия, механика. – 1987. – № 8. – С. 123-129.
7. Погребняк А.Д., Ильяшенко М.В., Олемской А.И., Кшнякин В.С. Стабилизация высокодисперсной смеси фаз в покрытиях из оксида алюминия//Вісник СумДУ. Серія Фізика, математика, механіка. – 2002. – № 13. – С. 39-47.
8. Борисова А.Л., Адеева Л.И., Сладкова В.Н. Фазовые превращения в газотермических покрытиях из оксида алюминия//Автоматическая сварка. – 1997. – № 10. – С. 26-32.
9. Канцельсон А.А., Олемской А.И. Микроскопическая теория неоднородных структур.– М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987. – 336 с.
10. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Ч. 1. – М.: Наука, 1976. – 584 с.
11. В.С. Постников, А.И. Олемской, В.И. Белявский. Диспергирование металлических сплавов//ФХОМ. – 1978. – № 1. – С. 89-92.
12. Самсонов Г.В. Физико-химические свойства окислов: Справочник. – М.: Металлургия, 1978. – 471 с.
13. Погребняк А.Д., Тюрин Ю.Н., Иванов Ю.Ф., Кобзев А.П., Кульментьева О.П., Ильяшенко М.В. Получение и исследование структуры и свойств плазменно-детонационных покрытий из Al_2O_3 //Письма в ЖТФ. – 2000. – Т. 26, Вып. 21. – С. 53-60.
14. Фишман И.М. Стационарное и нестационарное зарождение новой фазы при фазовом переходе I рода//УФН. – 1988. – Т. 155, № 2. – С. 329-355.
15. Олемской А.И., Наумов И.И., Панин В.Е. О природе конвективного состояния кристаллов в условиях “сверхвысокое давление + сдвиг”// Известия вузов. Физика. – 1986. – Т. 29, № 6. – С. 34-40.
16. Головин Ю.И., Тюрин А.И. Недислокационная пластичность и ее роль в массопереносе и формировании отпечатка при динамическом индентировании // Физика твердого тела. – 2000. – Т. 42, № 10. – С. 1818-1820.
17. Любов Б. Я. Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах. – М: Наука, 1981. – 296 с.
18. Погребняк О.Д., Ильяшенко М.В., Кшнякин В.С., Скиба Ю.А. Можливість термодинамічної стабілізації високодисперсного стану в твердому тілі // Вісник СумДУ. Серія Фізика, математика, механіка. – 2002. – № 5. – С. 106-110.
19. Погребняк А.Д., Ильяшенко М.В., Кшнякин В.С. Стабилизация высокодисперсного состояния под действием примесей поверхностно активных веществ // Труды XII Международной конференции «Радиационная физика твердого тела» (Севастополь). – 2002. – С. 356-361.
20. Pogrebnjak Alexander D., Ilyashenko Maxim, Kulmenfeva Olga P., Kshnjakin Vladimir S., Kobzev Alexander P., Tyurin Yurii N., Koli-snichenko Oleg. Structure and properties of Al_2O_3 and $Al_2O_3+Cr_2O_3$ coatings deposited to steel 3 (0.3 wt% C) substrate using pulsed detonation technology//Vacuum. – 2001. – Vol. 62. – P. 21-26.
21. Погребняк А.Д., Тюрин Ю.Н., Кульментьева О.П., Кшнякин В.С., Колисниченко О.В. Упрочнение и массоперенос при импульсной плазменно-детонационной обработке сталей // ФХОМ. – 2002. – № 2. – С. 40-48.
22. Pogrebnjak A.D., Ilyashenko M., Kshnyakin V.S. Structure and properties of $Cr_3C_2 + Ni$ coatings deposited on metallic workpieces using high-rate plasma jets//4th International Conference Nuclear and radiation physics. – 2003. – P. 220.
23. Погребняк А.Д., Тюрин Ю.Н., Кульментьева О.П., Кшнякин В.С., Кобзев А.П., Колисниченко О.В. Массоперенос и процесс легирования при импульсном плазменном воздействии на поверхность α -Fe и стали // Труды 6-й Международной конференции “Пленки и покрытия ‘2001” / под ред. В.С. Клубника. – СПб.: Изд-во СПбГТУ. – 2001.

- С. 82-87.
24. Погребняк А.Д., Ильяшенко М.В., Кульментьева О.П., Тюрин Ю.Н., Кобзев А.П., Иванов Ю.Ф., Иванич В.С., Кшнякин В.С. Структура и свойства твердого сплава, нанесенного на медную подложку с помощью импульсно-плазменной технологии//ЖТФ. – 2001. – Т. 71, № 7. – С. 111-118.
 25. Pogrebnjak Alexander D., Ilyashenko Maxim, Kulmenf eva Olga P., Kshnjakin Vladimir S., Kobzev Alexander P., Tyurin Yurii N., Kolisnichenko Oleg. Structure and properties of Al_2O_3 and $Al_2O_3 + Cr_2O_3$ coatings deposited by pulsed detonation technology//Труды 6-й Международной конференции “Пленки и покрытия ‘2001’” под ред. В.С. Клубника. – СПб.: Изд-во СПбГТУ. – 2001. – С. 324-329.
 26. Погребняк А.Д., Ильяшенко М.В., Кшнякин В.С., Тюрин Ю.Н., Иванов Ю.Ф. Структура и свойства покрытия из твердого сплава, нанесенного высокоскоростной импульсной струей на медную подложку // Письма в ЖТФ. – 2001. – Т. 27, № 17. – С. 82-87.
 27. Pogrebnjak A.D., Tyurin X.H., Ilyashenko M.V., Kolisnichenko O.V. Structure and properties of a hard alloy coating deposited by high-velocity pulsed plasma jet onto a copper substrate // Second international conference «Materials and Coatings for Extreme Performances: Investigations, Ecologically Safe Technologies for Their Production and Utilization», (Ukraine). – 2002. – P. 59.
 28. Погребняк А.Д., Ильяшенко М.В., Кшнякин В.С., Понарядов В.В., Рузимов Ш.М., Тюрин Ю.З. Структура и свойства покрытия из Cr_3C_2-Ni , нанесенного на медь высокоскоростной плазменной струей // Письма в ЖТФ. – 2003. – Т.29, № 2. – С. 35-41.
 29. Ильяшенко М.В. Структура та властивості керамічних покриттів, нанесених високошвидкісним імпульсним струменем плазми на металеві підкладки //Автореферат на здобуття ступеня канд. фіз.-мат. наук. – Суми, 2003. – 16 с.

ФОРМУВАННЯ ВИСОКОДИСПЕРСНОГО СТАНУ В ПЛАЗМОВО-ДЕТОНАЦІЙНОМУ ПОКРИТТІ З ОКСИДУ АЛЮМІНІЮ

О.Д. Погребняк, М.В. Ілляшенко,
С.М. Братушка, В.В. Понарядов,
Н.К. Єрдыбаєва

В роботі розглянуто модель впливу пружного поля на кристалоутворення в результаті поліморфних перетворень. Доведено, що при визначених співвідношеннях (температура, концентрація дефектів) можливе формування стабільного високодисперсного стану. Визначено діапазон температур, концентрації дефектів, а також співвідношення пружної об'ємної енергії та об'ємної теплоти фазового перетворення, необхідних для цього.

Розглянуто модель з вичерпними домішками, які впливають на поверхневу енергію кристалів. Стабільний високодисперсний стан, отриманий в результаті впливу пружного поля, є метастабільним. Він зникає при русі виділень нової фази. Представлена модель диспергування кристалів в твердому тілі під впливом поверхнево-активних речовин. Визначені умови при яких наведена схема диспергування може здійснюватись.

FORMATION OF HIGH-DISPERSION STATE IN PLASMA-DETONATION COATINGS OF ALUMINUM OXYDE

A.D. Pogrebnjak, M.V. Ilyashenko,
S.N. Bratushka, V.V. Ponaryadov,
N.K. Kerdybaeva

The paper deals with a model of the elastic field effect on crystal formation under polymorphous transformations. It was demonstrated that a definite combination the temperature and defect concentration parameters allowed one to form a stable high-dispersion state. The temperature range, the defect concentration as well as the ratio of elastic bulk energy to the bulk heat necessary to realize the phase transformation were determined.

The model with an optimal impurity content influencing the surface crystal energy was considered. The stable high-dispersion state obtained as a result of elastic field action was metastable. It disappeared when the new phase segregates started their motion. The model for crystal dispersion in a solid under action of surface-active substances was presented. The conditions under which this scheme of dispersion may be realized were demonstrated.