

УДК 669.017

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА,
СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ ЛЕГИРОВАНИИ
ДВОЙНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

Доктора техн. наук, профессора ЛОВШЕНКО Ф. Г.¹⁾, ЛОВШЕНКО Г. Ф.²⁾

¹⁾ *Белорусско-Российский университет,*

²⁾ *Белорусский национальный технический университет*

E-mail: greg-lovshenko@mail.ru

Представлены результаты исследования, направленные на установление закономерностей формирования фазового состава и структуры при механическом легировании двойных алюминиевых композиций. Исследования выполнены с широким применением методик, приборов и оборудования, используемых в современном материаловедении, данные по которым взаимно дополняют друг друга. Установлено, что на механически и термически активируемые фазовые превращения и свойства полуфабрикатов существенное влияние оказывают наличие оксидных и гидроксидных пленок на алюминиевом порошке, а также введение в композицию поверхностно-активного вещества, в качестве которого применялись высшие жирные кислоты. Установлен механизм механически активируемого формирования твердого раствора, заключающийся в формировании на начальном этапе обработки своеобразного квазираствора. Наряду с растворением в алюминии при обработке порошковых композиций происходит механохимическое взаимодействие между компонентами с образованием других фаз. Основа гранул формируется по механизму динамической рекристаллизации и имеет субмикроструктурный тип структуры с размером зерен основы менее 100 нм, разделенных на блоки величиной не более 20 нм с включениями оксидов размером менее 10–20 нм. Все композиции с добавкой ПАВ, включая алюминиевый порошок без легирующих компонентов, полученных обработкой в механореакторе, являются дисперсно-упрочненными. Дисперсному упрочнению в ряде из них сопутствуют дисперсионное и твердорастворное упрочнения. Комплексное упрочнение определяет высокую температуру рекристаллизации механически легированных композиций, значение которой превышает 400 °С.

Ключевые слова: алюминий, композиции, механическое легирование, закономерности, формирование, состав, структура, свойства.

Ил. 6. Табл. 3. Библиогр.: 10 назв.

**FORMATION REGULARITIES OF PHASE COMPOSITION,
STRUCTURE AND PROPERTIES DURING MECHANICAL ALLOYING
OF BINARY ALUMINUM COMPOSITES**

LOVCHENKO F. G.¹⁾, LOVCHENKO G. F.²⁾

¹⁾ *Belarusian-Russian University,*

²⁾ *Belarusian National Technical University*

The paper presents investigation results pertaining to ascertainment of formation regularities of phase composition and structure during mechanical alloying of binary aluminium composites/substances. The investigations have been executed while applying a wide range of methods, devices and equipment used in modern material science. The obtained data complement each other. It has been established that presence of oxide and hydro-oxide films on aluminium powder and introduction of surface-active substance in the composite have significant effect on mechanically and thermally activated phase transformations and properties of semi-finished products. Higher fatty acids have been used as a surface active substance. The mechanism of mechanically activated solid solution formation has been identified. Its essence is a formation of specific quasi-solutions at the initial stage of processing. Mechanical and chemical interaction between components during formation of other phases has taken place along with dissolution in aluminium while processing powder composites. Granule basis is formed according to the dynamic recrystallization mechanism and possess submicrocrystal structural type with the granule dimension basis less than 100 nm and the grains are divided in block size of not more than 20 nm with oxide inclusions of 10–20 nm size. All the compounds with the addition of surface-active substances including aluminium powder without al-

loying elements obtained by processing in mechanic reactor are disperse hardened. In some cases disperse hardening is accompanied by dispersive and solid solution hardening process. Complex hardening predetermines a high temperature of recrystallization in mechanically alloyed compounds, its value exceeds 400 °C.

Keywords: aluminum, compositions, mechanical alloying, laws, formation, composition, structure, properties.

Fig. 6. Tab. 3. Ref.: 10 titles.

Введение. Для производства металлических материалов, обладающих требуемым комплексом часто не совместимых физико-механических свойств, перспективна технология, основанная на реакционном механическом легировании. Этот процесс заключается в обработке порошковой шихты определенного состава в механореакторе, вызывающей протекание механически активируемых фазовых превращений, направленных на уменьшение свободной энергии системы. Продуктом механического легирования является гранулированная, как правило, термодинамически неравновесная композиция, имеющая суб-/микроструктурную основу с наноразмерными включениями механически синтезированных фаз. Кроме этого, в структуре обычно присутствуют отдельные частицы исходных легирующих компонентов, размер которых не превышает десятых долей микрометров. По существующей классификации эти материалы относятся к наноструктурным. Типичным механически активируемым фазовым превращением является образование твердых растворов и соединений различного типа. Наиболее характерные композиции, в которых получают развитие эти процессы, – системы на основе алюминия. Алюминий – это металл, активно взаимодействующий с рядом элементов с образованием различных фаз. Классические алюминиевые сплавы являются одними из широко распространенных материалов, применяемых в различных отраслях промышленности. Фазовые превращения, протекающие в них, хорошо изучены, и равновесный фазовый состав их может служить эталоном при оценке полноты протекания механически активируемого взаимодействия между компонентами шихты при механическом легировании и последующей термической обработке гранулированных композиций.

Цель проводимых авторами исследований – установление закономерностей и механизма взаимодействия между компонентами шихты двойных систем на основе алюминия при механическом легировании и последующей терми-

ческой обработке гранулированных композиций.

Материалы, оборудование, приборы и методика исследования. В качестве исходных компонентов для получения материалов применяли стандартные порошки с размером частиц менее 0,15 мм: алюминия ПА4 (ГОСТ 6058–73), меди ПМС1 (ГОСТ 4960–75), железа ПЖ2М2 (ГОСТ 9849–74), никеля ПНК-ОТ2 (ГОСТ 9722–79), цинка ПЦ2 (ГОСТ 12601–76), магния (ГОСТ 6001–79), углерода ПМ-100 (ГОСТ 7885–77), аморфного бора (ВТУ ГКХ48–53); а также порошки технически чистых металлов: Be, Li, Si, Mn, V, Cr, Ti, Zr. Состав исследованных композиций указан в основной части работы.

Для установления механизма и природы механически активируемых фазовых превращений наиболее пригодны двойные системы. К сожалению, причисление систем, на которых были проведены исследования, к двухкомпонентным является в определенной мере условным, так как все исходные порошки содержат оксиды, адсорбированный кислород и воду, а в ряде случаев, например, порошки железа и никеля – углерод. Так, общая концентрация алюминия в применяемом порошке ПА-4 составляла 98,8 %, количество металлического алюминия – 98,5 %. Исходный порошок содержал 0,4 % Al_2O_3 и 1,1 % H_2O . Кроме того, на природу механически активируемых фазовых превращений оказывают влияние элементы, входящие в состав поверхностно-активного вещества (ПАВ). В качестве его использовали стеариновую кислоту ($C_{17}H_{35}COOH$), вводимую в шихту в количестве 0,5 %.

Исследование проведено на композициях, подвергнутых реакционному механическому легированию (РМЛ) по оптимальному режиму [1]. Обработку шихты проводили в специальных вибромельницах при энергонапряженности процесса 0,15–0,20 Дж/г, которая достигалась при частоте колебаний помольной камеры 25 с^{-1} и радиусе колебаний 4,5–5,0 мм. При этом ускорение рабочих тел находилось

в пределах $120\text{--}125\text{ м}\cdot\text{с}^{-2}$. Рабочими телами служили шары из стали ШХ15СГ диаметром 11,15 мм с твердостью HRC62. Заполнение по-мольной камеры шарами составляло 70–75 % от рабочего объема. Соотношение объемов и масс шаров и шихты примерно равнялось 5:1 и 18:1 соответственно. Обработку шихты в механореакторе проводили в течение 8 ч.

Для достижения вышеприведенной цели работы применяли металлографический, электронно-микроскопический, атомно-силовой, фрактографический, рентгеноструктурный, микрорентгеноспектральный методы анализа состава и структуры. Металлографический анализ проводили на световом микроскопе Reichert (Австрия), сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA II SBH (Чехия). Исследование элементного состава выполняли на сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA II SBH с системой энергодисперсионного микроанализа INCA ENERGY 350/XT с безазотным детектором X-Act ADD (OXFORD Instruments NanoAnalysis, Великобритания) при линейном непрерывном и шаговом сканировании, а также сканировании по площади.

Тонкую структуру и фазовый состав материалов изучали на просвечивающем электронном микроскопе Tesla BS-540 с использованием гониометрической приставки. Для описания тонкой структуры определяли фазовый состав, объемную долю фаз, размер зерен и субзерен, плотность дислокаций, состояние границ зерен.

Рентгеноструктурный анализ осуществляли на дифрактометре ДРОН-3, оснащенный системой автоматизации, включающей аппаратную часть, предназначенную для автономной реализации на базе компьютера IBM PC всех функций управления гониометром и обслуживания процесса сбора данных, и программную часть, содержащую пакет программ WinDif по обработке и анализу полученных данных. Определение содержания металлического алюминия в композициях проводили газовольнометрическим методом, основанным на нахождении количества водорода, выделяющегося при растворении навески в щелочи. Общую концентрацию алюминия в композиции определяли трилонометрическим методом, обратным титрованием избытка трилона Б раствором сульфата цинка, применяя в качестве индикатора дитизон.

Разность между общим и металлическим алюминием дает количество связанного в оксид алюминия в материале. С целью избежания ошибок, обусловленных наличием поверхностных оксидных пленок, химический анализ проводили на грануляте одной размерной фракции.

Результаты исследования и их обсуждение. Теоретические расчеты [1] показывают, что во время периодической пластической деформации гранулированной композиции, имеющей место при механическом легировании, мгновенный коэффициент диффузии может повышаться на несколько порядков, приближаясь к значению в состоянии предплавления. Ускорение диффузионного массопереноса обусловлено совместным действием и конкуренцией ряда физических факторов. Основными из них являются: генерация неравновесных вакансий во время деформации и их медленная релаксация в объеме фаз в периодах между ударами; возрастание собственных (диагональных) коэффициентов диффузии из-за наличия неравновесных вакансий, перекрестное влияние потоков решеточных атомов и вакансий за счет недиагональных коэффициентов диффузии, взаимодействие диффузионных потоков атомов и вакансий с границей фаз. Высокая скорость диффузии, большая концентрация дефектов, периодическое повышение температуры в микрообъемах создают условия для протекания механически активируемых структурных и фазовых превращений, вызывающих формирование твердых растворов и соединений различного типа. Эти процессы получают развитие в ряде алюминиевых систем.

Влияние оксидных и гидроксидных пленок на механически и термически активируемые фазовые превращения в алюминиевом порошке и свойства полуфабрикатов. Алюминиевый порошок – многокомпонентная система. Причем наряду с металлическими примесями в виде пленки толщиной до 3 нм, покрывающей поверхность частиц, присутствуют оксиды и гидроксиды [2], являющиеся компонентами механически и термически активируемых фазовых превращений в порошке, подвергаемом обработке в механореакторе. Пленка характеризуется разнообразием фаз по составу и кристаллическим модификациям [3] и интенсивно взаимодействует с водой. Наличие гидроксидов на

поверхности частиц исходного алюминиевого порошка подтверждается термогравиметрическим анализом (рис. 1).

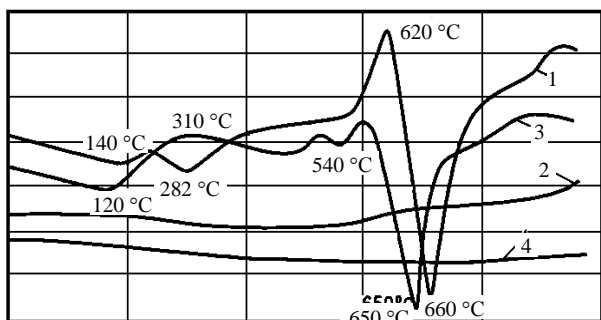


Рис. 1. Термогравиметрический анализ алюминиевого порошка (1, 2) и гранулированного алюминия (3, 4), полученного обработкой в механореакторе в течение 4 ч: 1, 3 – ДТА; 2, 4 – ТГ

При нагреве порошка имеет место ряд превращений, из которых на кривых ДТА и ТГ находят отражение разложения гидроксида алюминия с выделением воды ($\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{AlOOH} + \text{H}_2\text{O}$) и химическое взаимодействие ионов Al^{+3} с гидроксид-ионами ($\text{OH}^- 2\text{Al}^{+3} + 3\text{OH}^- - 3e \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 1,5\text{H}_2$).

Первый процесс является эндотермическим, сопровождается уменьшением массы и имеет место при температуре 280–290 °С. Вторая реакция интенсивно протекает при 600–620 °С. Образовавшийся при этом водород разрывает гидроксидную пленку и открывает доступ кислорода к алюминию. Сгорание водорода и окисление алюминия сопровождаются экзотермическим эффектом, а образование Al_2O_3 вызывает увеличение массы.

При обработке алюминиевого порошка в механореакторе происходит термодинамически разрешенное взаимодействие элемента основы как с водой, находящейся в различной форме в исходном порошке ($2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2$), так и с гидроксидами ($2\text{Al} + 6\text{AlOOH} \rightarrow 4\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2$; $2\text{Al} + 2\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2$).

Одним из продуктов этого процесса является Al_2O_3 , включения которого находятся в наноразмерном виде. Установлено (рис. 2), что обработка алюминиевого порошка в механореакторе в течение 4 ч приводит к увеличению его концентрации в гранулированной композиции с 0,4 до 1,6 %.

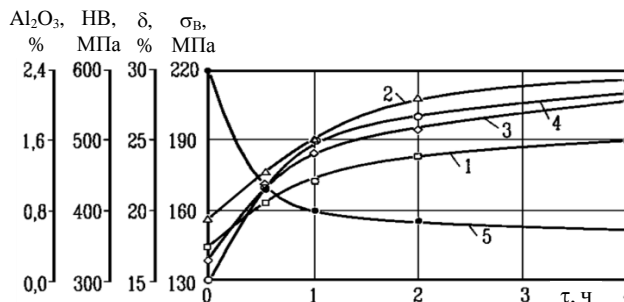


Рис. 2. Влияние продолжительности обработки алюминиевого порошка в механореакторе на содержание Al_2O_3 и механические свойства: 1, 2 – Al_2O_3 ; 3 – HB; 4 – σ_B ; 5 – δ ; 1 – гранулы; 2–5 – материал

Механическое легирование приводит к изменению формы кривых ДТА и ТГ (рис. 1). На них отсутствуют эффекты, вызванные протеканием при нагреве приведенных выше реакций разложения гидроксида алюминия с выделением воды и химическом взаимодействии ионов Al^{+3} с гидроксид-ионами OH^- , и появляются новые. Однако механохимические превращения к полному завершению взаимодействия между алюминием, с одной стороны, и гидроксидами и водой, с другой, не приводят. Последующая термическая обработка гранулированных композиций инициирует взаимодействие между компонентами, находящимися в непосредственном контакте. Это вызывает увеличение содержания Al_2O_3 и H_2 в гранулированных композициях. Эффективность термического воздействия повышается с увеличением продолжительности размола. Так, после термической обработки в вакууме при 550 °С в течение 2 ч в композициях, полученных обработкой в механореакторе в течение 0,5 ч, концентрация Al_2O_3 возрастает с 0,9 до 1,3 %, а в течение 4 ч – с 1,6 до 2,4 % (рис. 2).

Наличие в полуфабрикатах, полученных горячим прессованием механически легированного алюминия, синтезированных в процессе реализации технологии наноразмерных включений Al_2O_3 приводит к дисперсному упрочнению, существенно повышающему твердость и прочность и снижающему пластичность материала. С увеличением количества упрочняющей фазы, достигаемым повышением продолжительности обработки порошка в механореакторе, влияние на механические свойства полуфабрикатов возрастает (рис. 2). Так, применение для производ-

ства полуфабрикатов вместо алюминиевого порошка гранулированной композиции, полученной обработкой его в механореакторе в течение 4 ч, приводит к увеличению твердости и прочности в 1,6 раза и снижению пластичности в 1,7 раза. При этом прутки диаметром 10–12 мм имеют следующий комплекс механических свойств: предел прочности при растяжении – 210 МПа; твердость – HB55; относительное удлинение – 18 %.

Исходя из анализа кинетики изменения концентрации Al_2O_3 в гранулированных композициях после различных видов обработки (рис. 2), следует, что полного взаимодействия между алюминием и кислородосодержащими компонентами не достигается. Создание условий, препятствующих преждевременной грануляции и способствующих измельчению частиц алюминия, их поверхностных пленок и увеличению площади контакта этих компонентов, активизирует механохимическое взаимодействие и увеличит количество Al_2O_3 . Это достигается введением в исходную шихту ПАВ, в качестве которого используются высшие жирные кислоты (ВЖК) [4]. Эффективной и широко применяемой из них является стеариновая кислота $C_{17}H_{35}COOH$, которая использована в исследованиях авторов.

Влияние ПАВ на механически и термически активируемые фазовые превращения в алюминиевом порошке и свойства полуфабрикатов. Наиболее вероятные механохимически активируемые превращения, имеющие место в композиции «алюминиевый порошок – высшая жирная кислота», и их влияние на фазовый состав, тонкую структуру и физико-механические свойства материалов представлены в [4]. Первичным откликом ВЖК на поглощенный импульс силы, достаточный для ее разрушения при механическом воздействии на молекулу, является гомолитический разрыв связи $-C-C-$, $C-H$, $C-O$ и $O-H$ в любом случайном месте, приводящий к возникновению в качестве первичных продуктов свободных радикалов. Вследствие высокой реакционной способности радикалы испытывают вторичные превращения. Гибель их может происходить как путем рекомбинации, так и в результате переноса водорода (диспропорционирования).

Атомы алюминия атомарно-чистых поверхностей, обладающие повышенной реакционной

способностью, могут непосредственно взаимодействовать с радикалами, образуя $Al-C$ -связи. Предельным случаем протекания механохимических реакций в этом направлении будет образование Al_4C_3 , способного эффективно упрочнить основу. Периодическое возникновение при ударах в локальных участках высокого давления и температуры может вызвать декарбонизацию органической кислоты, одним из продуктов которого является CO_2 . Этот оксид активно взаимодействует с алюминием с образованием оксида Al_2O_3 и карбида Al_4C_3 алюминия.

Исходя из химических свойств ВЖК, большую вероятность имеют реакции взаимодействия последних с оксидами и гидроксидами, покрывающими в виде пленки частицы порошка алюминия, с образованием стеаратов. Согласно расчетам содержание всего 0,1 % Al_2O_3 связывает 1,5 % стеариновой кислоты. Наряду с тристеаратами возможно образование оксостеаратов алюминия и стеаратов гидроксоалюминия. В этом случае одним из продуктов превращений является вода, которая, в свою очередь, активно взаимодействует с алюминием с образованием Al_2O_3 .

Таким образом, в результате механохимических превращений в композиции «алюминиевый порошок – стеариновая кислота» может образовываться широкий круг веществ, принадлежащих различным классам и отличающихся по молекулярной массе, агрегатному состоянию, химическим, физическим и механическим свойствам. Так, по данным хроматографического анализа, продукт экстракции упаренного фильтрата, полученного трехкратной промывкой механически легированной композиции «алюминиевый порошок – 3 % $C_{17}H_{35}COOH$ », содержит более 17 веществ. При этом наличие стеариновой кислоты и стеаратов алюминия не установлено. Рентгеноструктурный анализ гранулированных композиций показывает содержание только одной фазы – алюминия. Оксид Al_2O_3 и карбид Al_4C_3 алюминия не обнаруживаются. Это может быть обусловлено двумя причинами: сравнительно низкой разрешающей способностью рентгеноструктурного метода и рентгеноаморфностью фаз, образующихся в процессе механического легирования. В то же время химический анализ

показывает наличие Al_2O_3 , содержание которого составляет 1,6–2,1 %. Наличие оксидов алюминия двух полиморфных модификаций ($\alpha-Al_2O_3$ и $\gamma'-Al_2O_3$) однозначно подтверждается также просвечивающей электронной микроскопией (рис. 3).

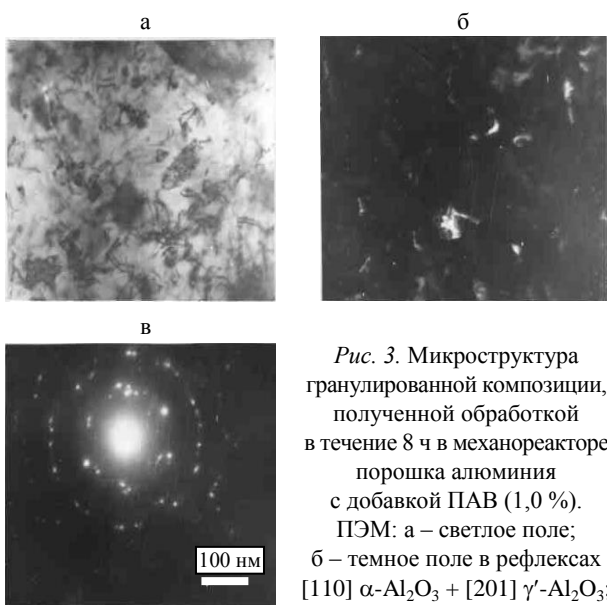


Рис. 3. Микроструктура гранулированной композиции, полученной обработкой в течение 8 ч в механореакторе порошка алюминия с добавкой ПАВ (1,0 %). ПЭМ: а – светлое поле; б – темное поле в рефлексах $[110] \alpha-Al_2O_3 + [201] \gamma'-Al_2O_3$; в – микроэлектронграмма

Согласно результатам исследований, выполненных с применением ПЭМ, в темном поле оксиды по форме и размеру делятся на два вида. Первые, величиной до 10 нм, имеют форму, близкую к глобулярной, и являются продуктом механохимического синтеза. Размер вторых, по меньшей мере в двух измерениях, достигает 30 нм. Они имеют осколочную форму и образовались в результате разрушения оксидных и гидроксидных пленок, покрывавших исходные частицы алюминиевого порошка, или включений оксидов в них. Наличие карбида алюминия Al_4C_3 не установлено, что не исключает образования его промежуточных форм, находящихся в аморфизированном состоянии. На это косвенно, но однозначно указывает присутствие Al_4C_3 в механически легированной композиции, подвергнутой термической обработке при температурах выше 300 °С.

Основа гранул формируется по механизму динамической рекристаллизации [4]. Она имеет субмикроструктурный тип структуры и представляет собой зерна алюминия, размер которых не превышает 100 нм (рис. 3, 4), разделенные на блоки величиной не более

20 нм. Плотность дислокаций находится в пределах 10^{10} см^{-2} , а среднеквадратичные искажения кристаллической решетки составляют $3 \cdot 10^{-3}$. В основе имеются включения $\alpha-Al_2O_3$ и $\gamma'-Al_2O_3$ с размером 10–20 нм. Не исключено наличие ультрадисперсных фаз, находящихся в аморфном состоянии, которыми могут являться Al_4C_3 и Al_2O_3 . Наличие дисперсных включений оксидов и карбидов различных модификаций, включая аморфизированные, приводит к дисперсному упрочнению гранулированных композиций. Тип упрочнения определяет высокое значение температуры рекристаллизации, достигающей 550 °С, и жаропрочности материала. В системе «алюминиевый порошок – стеариновая кислота» упрочнение механически легированного материала определяется содержанием синтезированной в процессе реализации технологии карбидной фазы, количество которой возрастает с повышением концентрации в шихте второго компонента. Так, с увеличением содержания стеариновой кислоты в исходной порошковой смеси с 0 до 3 % микротвердость механически легированной гранулированной композиции линейно возрастает с HV72 до HV165.

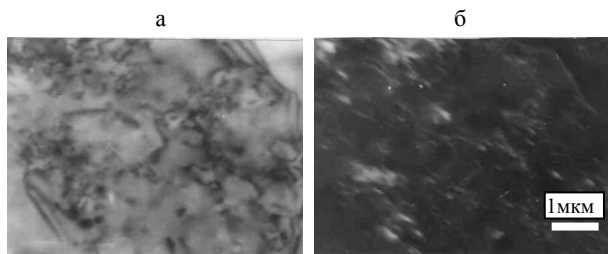


Рис. 4. Микроструктура гранулированной композиции, полученной обработкой в течение 8 ч в механореакторе порошка алюминия с добавкой ПАВ (1,0 %). ПЭМ: а – светлое поле; б – темное поле в рефлексе $[111] Al$

Основными факторами, вызывающими дополнительное упрочнение в системах с ПАВ, являются активация при обработке шихты в механореакторе процесса взаимодействия оксидной пленки, а также и адсорбированных поверхностью порошков воды и газов с алюминием, вызывающая образование наноразмерных упрочняющих фаз, основными из которых являются оксиды алюминия. Кроме того, стеариновая кислота служит источником углерода, наличие которого приводит к формированию карбида алюминия, эффективно выполняюще-

го роль упрочняющей фазы. При этом оптимальное содержание в исходной шихте данного соединения в качестве ПАВ составляет 0,5–1,0 %.

Механизм механически активируемого формирования твердого раствора. Алюминий способен образовывать твердые растворы с большим количеством элементов, нашедших применение при производстве классических сплавов на его основе [5–9]. Ряд из них представляет интерес и для производства механически легированных материалов. Кинетика механически активируемого растворения легирующих элементов в алюминии подчиняется параболическому закону (рис. 5).

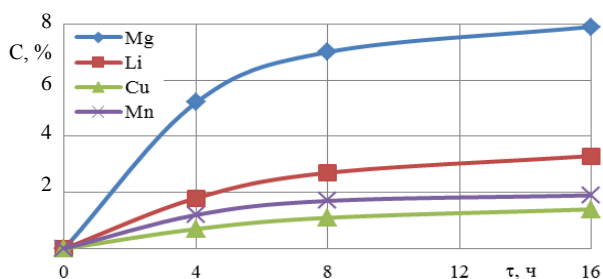


Рис. 5. Влияние продолжительности обработки композиций в механореакторе на содержание легирующего элемента в твердом растворе

Согласно данным, представленным в табл. 1, следует, что после длительной обработки в механореакторе (16 ч) концентрация в твердом растворе элементов, способных растворяться в алюминии в большом количестве (Mg, Li, Cu), не достигает максимального значения

их предельной растворимости, но значительно превышает этот показатель при комнатной температуре. Растворимость марганца примерно соответствует ее максимальному значению в системе Al – Mn для литых сплавов. В то же время концентрация в твердом растворе Si, Ti, Cr, V, имеющих относительно низкую растворимость в алюминии, в 1,3–1,5 раза превосходит максимальное значение их предельной равновесной растворимости.

При этом во всех вышеприведенных композициях, подвергнутых механическому легированию, содержание легирующего элемента в твердом растворе существенно превышает его равновесный предел растворимости при комнатной температуре, который в большинстве указанных систем близок к нулю. Исключение составляют сплавы с магнием и литием. В первом случае предел растворимости при 20 °С равен примерно 1,9 %, во втором – 0,8 %. Таким образом, композиции, механически легированные элементами, приведенными в табл. 1, являются пересыщенными термодинамически неравновесными системами.

Установлено, что Zr, Fe, Ni, Co, Pb, В и С в механически легированных композициях, так же как и в литых, в алюминии практически не растворяются. Обработка в механореакторе шихты, содержащей перечисленные элементы, не оказывает влияния на параметр кристаллической решетки, и его значение находится в пределах 0,40486–0,40500 нм.

Таблица 1

Влияние природы легирующего элемента на параметр решетки алюминия и концентрацию в твердом растворе

Легирующий элемент	Период решетки твердого раствора, нм	Разность периодов решетки алюминия и твердого раствора, нм	Изменение периода решетки при растворении 1 %, нм [5–9]	Концентрация элемента в твердом растворе, %	Предельная растворимость в равновесных условиях, %
Mg	0,408594	–0,003654	+0,000463	7,90	14,90
Li	0,404747	0,000193	–0,000060	3,30	4,00
Cu	0,404626	0,000314	–0,000222	1,40	5,67
Mn	0,404311	0,000629	–0,000330	1,90	1,82
Si	0,404736	0,000204	–0,000170	1,20	1,65
Ti	0,404097	0,000843	–0,000600	1,40	1,00
Cr	0,404470	0,000470	–0,000519	0,90	0,77
V	0,404617	0,000323	–0,000400	0,80	0,60

Механизм формирования твердых растворов при механическом легировании следует из кинетики изменения профиля интерференционных линий основы, исследованной на системе Al – Mg. Анализ данных, приведенных на рис. 6 и в табл. 2, показывает, что фаза, формирующаяся при обработке шихты в механореакторе, на первом этапе неоднородна по химическому составу и представляет собой своеобразный квазираствор.

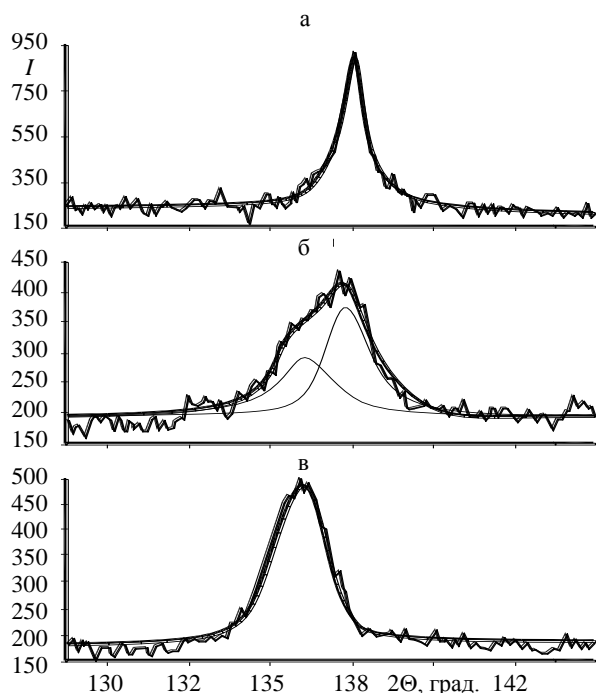


Рис. 6. Положение и профиль интерференционной линии (422) композиции, полученной механическим легированием алюминия магнием 7 %.

Продолжительность обработки в механореакторе, ч:
а – 2; б – 4; в – 8

Таблица 2

Влияние продолжительности обработки в механореакторе композиции, содержащей 7 % Mg, на характеристики интерференционной линии (422) и состав твердого раствора

Продолжительность обработки в механореакторе, ч	Относительная интенсивность линии	Полуширина линии, град.	Период кристаллической решетки, нм	Содержание Mg в твердом растворе, %
0	1,0	0,20590	0,404940	0,0
2	0,7	0,93670	0,405079	0,3
4	0,2	2,05450	0,405910	2,1
8	0,3	1,87300	0,407201	4,9
16	0,5	1,40351	0,407482	5,5

В пределах микрообъема квазираствора концентрация второго компонента изменяется. Интерференционные линии основы при этом размываются – ширина их увеличивается, интенсивность уменьшается, и они смещаются относительно равновесного положения. На определенном этапе обработки, который находится в пределах 3–6 ч, линии становятся асимметричными. Асимметричность вызвана наличием в материале, по меньшей мере, двух близких по своему кристаллографическому строению фаз. Компьютерные методы анализа позволяют выделить эффект, вызванный каждой фазой, и установить их состав. Так, после механического легирования в течение 4 ч однозначно выявляются два твердых раствора с разной концентрацией магния (рис. 6б). В одном она составляет 0,3 %, во втором – 5,6 %.

Средняя концентрация магния в твердом растворе, установленная по центру тяжести интерференционной линии, равна 2,1 %. Дальнейшее увеличение продолжительности механического легирования приводит к постепенному выравниванию состава твердого раствора и повышению концентрации легирующего компонента в нем. Асимметрия и ширина линий уменьшаются, а интенсивность увеличивается. При этом отмечается дальнейшее смещение их от равновесного состояния. Аналогичные закономерности имеют место в системах, содержащих Cu, Mn, Cr, однако в связи с их сравнительно низкой растворимостью они менее очевидны.

С увеличением продолжительности механического легирования интенсивность интерференционных линий, принадлежащих легирующему элементу, уменьшается, что указывает на протекание механохимических превращений, направленных на уменьшение свободной энергии композиции. Однако полного завершения они не получают и являются термодинамически неравновесными системами. После обработки в механореакторе композиций, содержащих 5 % второго компонента, на рентгенограммах, как правило, выявляются размытые линии легирующего элемента. Однозначно установлено наличие легирующих элементов, имеющих малую растворимость в основе (Ni, Mn, Fe, Si, Ti, Cr, V).

Формирование промежуточных и химических соединений. Наряду с растворением в алюминии при обработке порошковых композиций происходит механохимическое взаимодействие между компонентами с образованием других фаз.

Несмотря на то что исследованные композиции являются многокомпонентными системами, с кинетической точки зрения наиболее вероятно образование алюминидов. Однозначно установлены эти соединения при механическом легировании алюминия медью, магнием, литием и никелем. В первом случае присутствуют фазы Al_2Cu , Al_4Cu_9 , во втором – Al_3Mg_2 , в третьем – $AlLi$, в четвертом – $AlNi_3$. Причем фаза Al_3Mg_2 обнаруживается только в материалах, содержащих более 7 % Mg. Наличие $AlLi$ фиксируется в механически легированных композициях с 3 % Li. Фазы Al_2Cu и Al_4Cu_9 выявляются при концентрации Cu в материалах более 3 %. При содержании 5 % Ni в системах Al – Ni присутствуют фазы Al_3Ni и $AlNi$. В системах Al – Zr, Al – Cr, Al – Mn наблюдаются отдельные рефлексы, которые с большой вероятностью могут принадлежать к соответствующим алюминидам. Не исключено механически активируемое образование соединений и в других системах.

Так, согласно равновесным диаграммам в алюминиевых системах с углеродом и бором, имеет место образование карбида Al_4C_3 и боридов Al_2B и $Al_{11}B$ соответственно. Однако в композициях, полученных механическим легированием алюминия 3 % C и 20 % B, данные фазы рентгеноструктурным методом не обнаружены, что не исключает их присутствие в рентгеноаморфном состоянии. Следует отметить, что для всех исследованных систем, независимо от их состава, характерно наноразмерное состояние механически синтезированных фаз, на что, наряду с результатами электронно-графического и рентгеноструктурного исследований, прямо указывает высокое упрочнение композиций, подвергнутых обработке в механореакторе. Как следует из данных, приведенных в табл. 3, в зависимости от состава шихты механическое легирование вызывает увеличение микротвердости гранулированных композиций в 1,5–2 раза.

Применение ПАВ при механическом легировании двойных систем, не изменяя в последовательности стадий грануляции, приводит к уменьшению среднего размера гранул и повышению твердости. При введении 0,5 % ПАВ твердость гранулированных алюминия и композиций, легированных металлами, увеличивается на HV10–15 (табл. 3). Более высокий эффект достигается в системе с бором. В этом случае использование ПАВ приводит к повышению твердости на HV35 и ее значение достигает HV160. Основные факторы, вызывающие дополнительное упрочнение при механическом легировании с ПАВ алюминия и двойных систем, одинаковы и аналогичны рассмотренным выше.

Таблица 3

Микротвердость гранулированных композиций, полученных механическим легированием алюминия элементами в течение 8 ч

Легировующий компонент		Твердость механически легированной композиции, HV		
Элемент	Содержание, %	Обработка без ПАВ	Обработка с 0,5 % ПАВ	Обработка с 0,5 % ПАВ + отжиг (400 °C; 5 ч)
–	–	72	85	85
Mg	5	140	145	140
Li	5	130	155	145
Cu	5	120	130	125
Zr	5	115	130	125
Cr	5	115	125	125
La	5	110	125	125
Mn	5	105	120	115
Ni	5	105	115	110
Fe	5	100	115	120
Co	5	100	110	115
Ti	5	95	110	105
Pb	10	65	75	70
B	4	115	160	160
C	3	135	150	150

Легирование исследованными элементами не оказывает заметного влияния на кинетику изменения структуры основы, а следовательно, на механизм ее формирования. В отличие от вышеприведенной структуры механически легированной композиции «алюминиевый порошок – ПАВ», основой большинства исследованных систем является твердый раствор, в котором наряду с наноразмерными и в большинстве случаев аморфизированными оксидами и карбидами алюминия присутствуют такого же типа алюминиды, а также суб-/микрокри-

сталлические включения легирующих элементов, размер которых находится в пределах 0,01–1,0 мкм [1, 4, 10].

Установлено, что механически активируемое формирование алюминидов происходит по двум одновременно протекающим механизмам: в результате распада пересыщенного твердого раствора и путем непосредственного взаимодействия между исходными компонентами. Первый механизм преобладает в системах с высокой предельной растворимостью легирующего элемента (Mg, Cu, Li) в алюминии; второй – с относительно низкой (Mg, Si, Ti, Cr, V) или при ее отсутствии (Zr, Fe, Ni, Co, Pb, B, C). Для протекания процесса требуется обеспечить достаточную диффузионную подвижность атомов и повысить их внутреннюю энергию до значений, вызывающих взаимодействие между компонентами системы. Эти условия реализуются в микрообъемах композиции, обрабатываемой в механореакторе, в результате многократного периодического ударного воздействия на нее рабочих тел (шаров) [1, 4, 10].

Высокоразвитая поверхность границ зерен и субзерен основы, имеющей структуру суб-/микросталлического типа, способствует образованию большого количества центров кристаллизации и формированию наноразмерных выделений алюминидов, одновременно препятствуя росту последних [10]. Все композиции с добавкой ПАВ, включая алюминиевый порошок без легирующих компонентов, полученные обработкой в механореакторе, являются дисперсно-упрочненными. Дисперсному упрочнению в ряде из них сопутствуют дисперсионное и твердорастворное упрочнения. Комплексное упрочнение определяет высокую температуру рекристаллизации механически легированных композиций, значение которой, исходя из результатов исследования влияния отжига на их твердость (табл. 3), превышает 400 °С. Эта температура является также нижней границей коагуляции и роста большинства алюминидов исследованных механически легированных систем.

ВЫВОДЫ

1. Структура основы механически легированных алюминиевых композиций не зависит

от состава шихты и формируется по механизму динамической рекристаллизации, включающему этапы: накопление дислокаций до максимально возможной плотности ($\rho \geq 10^{12} \text{ см}^{-2}$), их перестройка и образование фрагментированной субструктуры, превращение фрагментов в кристаллиты. Она относится к суб-/микросталлическому типу и представляет собой зерна алюминия или твердого раствора, размер которых не превышает 100 нм, разделенных на блоки величиной не более 20 нм; плотность дислокаций находится в пределах 10^{10} см^{-2} , а среднеквадратичные искажения кристаллической решетки составляют $3 \cdot 10^{-3}$.

2. При механическом легировании композиций происходят механически активируемые фазовые превращения, направленные на уменьшение свободной энергии систем. При этом фазовый состав композиций равновесного состояния не достигает.

3. При обработке в механореакторе алюминиевого порошка, являющегося сложной многокомпонентной системой, происходит измельчение оксидных пленок, а также термодинамически разрешенное взаимодействие элемента основы с адсорбированной и гидратированной водой, в результате которых образуются наноразмерные включения оксидов алюминия различных полиморфных модификаций, вызывающих дисперсное упрочнение.

4. Применение ПАВ – стеариновой кислоты ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) в количестве 0,5–1,0 % активирует механохимические фазовые превращения. Многократное механическое воздействие, имеющее место при обработке шихты в механореакторе, приводит к деструкции ПАВ и химическому взаимодействию продуктов ее распада с алюминием, в результате которого формируется наноразмерная аморфная фаза карбида алюминия, являющаяся промежуточной на пути образования Al_4C_3 и эффективно упрочняющая основу.

5. Механическое легирование алюминия металлами сопровождается термодинамически разрешенным образованием твердых растворов и алюминидов.

6. Механизм механически активируемого растворения легирующих элементов в алюминии включает следующие стадии: образование неоднородного по составу квазираствора, фор-

мирование в микрообъемах нескольких твердых растворов разной концентрации, гомогенизацию. Концентрация легирующего элемента, исключая Mg и Cu, в твердом растворе механически легированных композиций близка к максимальной растворимости в равновесных условиях и значительно превосходит ее значение при 20 °С.

7. Механически активируемое формирование алюминидов происходит по двум одновременно протекающим механизмам – в результате распада пересыщенного твердого раствора и путем непосредственного взаимодействия между исходными компонентами. Первый механизм преобладает в системах с высокой предельной растворимостью легирующего элемента (Mg, Cu, Li,) в алюминии, второй – с относительно низкой (Mg, Si, Ti, Cr, V) или при ее отсутствии (Zr, Fe, Ni, Co, Pb, B, C).

8. В отличие от структуры механически легированной композиции «алюминиевый порошок – ПАВ» основой большинства исследованных систем является твердый раствор, в котором наряду с наноразмерными и в большинстве случаев аморфизированными оксидами и карбидами алюминия присутствуют такого же типа алюминиды, а также суб-/микросталлические включения легирующих элементов, размер которых находится в пределах 0,01–1,00 мкм.

9. Большинство механически легированных композиций на основе двойных систем являются комплексно упрочненными, сочетающими зернограничное, дисперсное, дисперсионное и твердорастворное упрочнения, что определяет их высокую температуру рекристаллизации и жаропрочность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ловшенко, Г. Ф. Наноструктурные механически легированные материалы на основе металлов / Г. Ф. Ловшенко, Ф. Г. Ловшенко, Б. Б. Хина; под ред. Ф. Г. Ловшенко. – Могилев: Белорус.-Рос. ун-т, 2008. – 679 с.
2. Шишаков, Н. А. Строение и механизм образования оксидных пленок на металлах / Н. А. Шишаков, В. В. Андреев, Н. К. Андрущенко. – М.: Изд-во АН СССР, 1959. – 188 с.

3. Белецкий, М. С. О структуре окиси, образующейся на поверхности алюминия / М. С. Белецкий // Доклады АН СССР. – 1950. – Т. LXXV, № 4. – С. 551–559.

4. Витязь, П. А. Механически легированные сплавы на основе алюминия и меди / П. А. Витязь, Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко. – Минск: Бел. наука, 1998. – 351 с.

5. Кубашевский, О. Металлургическая термохимия: пер. с англ. / О. Кубашевский, С. Б. Олкокк. – М.: Металлургия, 1982. – 163 с.

6. Хансен, М. Структуры двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко. – М.: Металлургиздат, 1962. – Т. 2.

7. Вол, А. Е. Строение и свойства двойных металлических систем / А. Е. Вол. – М.: Физматгиздат, 1959. – Т. 1. – 217 с.

8. Эллиот, Р. П. Структуры двойных сплавов: справ. в 2 т. / Р. П. Эллиот. – М.: Металлургия, 1970.

9. Горелик, С. С. Рекристаллизация металлов и сплавов / С. С. Горелик. – М.: Металлургия, 1978. – 568 с.

10. Ловшенко, Ф. Г. Механизмы формирования структуры, фазового состава и свойств механически легированных медных композиций / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко // Литье и металлургия. – 2011. – № 3. – С. 142–151.

REFERENCES

1. Lovshenko, G. F., Lovshenko, F. G., & Khina, B. B. (2008) *Metal-Based Nano-Structural Mechanically Alloyed Substances*. Mogilev: Belarusian-Russian University. 679 p. (in Russian).
2. Shishakov, N. A., Andreev, V. V., & Andrushenko, N. K. (1959) *Structure and Formation Mechanism of Oxide Films on Metals*. Moscow, Publishing House of USSR Academy of Sciences. 188 p. (in Russian).
3. Beletsky, M. S. (1950) About Oxide Structure formed on Aluminium Surface. *Doklady Akademii nauk SSSR* [Reports of USSR Academy of Sciences], LXXV (4), 551–559 (in Russian).
4. Vityaz, P. A., Lovshenko, F. G., & Lovshenko, G. F. (1998) *Mechanically Doped Aluminium- and Copper-Based Alloys*. Minsk, Belarusian Science. 351 p. (in Russian).
5. Kubashevsky, O., & Olkock, S. B. (1982) *Metallurgical Thermochemistry*. Moscow, Metallurgy. 163 p. (in Russian).
6. Hansen, M., & Anderko, K. (1962) *Structure of Binary Alloys. Vol. 2*. Moscow, Metallurgizdat. (in Russian).
7. Vol, A. E. (1959) *Structure and Properties of Binary Metallic Systems. Vol. 1*. Moscow, Phizmatizdat. 217 p. (in Russian).
8. Elliot, R. P. (1970) *Structure of Binary Alloys. 2 Volumes*. Moscow, Metallurgy. (in Russian).
9. Gorelik, S. S. (1978) *Recrystallization of Metals and Alloys*. Moscow, Metallurgy. 568 p. (in Russian).
10. Lovshenko, F. G., & Lovshenko, G. F. (2011) Mechanisms of Structure Formation, Phase Composition and Properties of Mechanically Alloyed Copper Compositions. *Lityo i Metalurgia* [Casting and Metallurgy], 3, 142–151 (in Russian).

Поступила 14.10.2014