



*The conformities of forming and characteristics of the composition heat-resistant mechanically alloyed aluminium materials with low coefficient of foundry expansion on the basis of the system Al-Si are presented and perspective of their application for engine- and instrument-making is shown.*

Г. Ф. ЛОВШЕНКО, Белорусско-Российский университет,  
Е. И. МАНУКОВИЧ, ИТМ НАН Беларуси

УДК 620.22-419.002

## ЖАРОПРОЧНЫЕ МЕХАНИЧЕСКИ ЛЕГИРОВАННЫЕ АЛЮМИНИЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ С НИЗКИМ КОЭФФИЦИЕНТОМ ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ

### Введение

Одной из актуальных задач современной металлургии является создание жаропрочных алюминиевых материалов с низким коэффициентом линейного расширения (КЛР), в которых остро нуждается ряд отраслей, включая моторо- и приборостроение. Установлено [1], что в гетерогенных сплавах КЛР аддитивен значениям коэффициентов фаз, образующих материал. К элементам, снижающим КЛР алюминия и представляющим практический интерес, относятся бериллий, никель, железо, хром, кремний. Легирование никелем, железом и хромом наряду со снижением КЛР приводит к повышению плотности, что существенно ограничивает количество вводимого элемента, которое, как правило, не превышает 5–7%. Бериллий имеет низкое значение КЛР и плотности, но токсичный и дорогой, и в качестве легирующего элемента применяется только в том случае, когда требуется большой эффект. В связи с этим для производства алюминиевых материалов данного класса наибольший интерес представляет кремний. Он по сравнению с перечисленными выше элементами обладает минимальной величиной КЛР, имеет относительно низкую плотность, стоимость, нетоксичен. Предельное содержание кремния в литых сплавах не превышает 15%. При большем количестве, даже в случае применения разнообразных методов модифицирования, кремний образует грубые первичные кристаллы, охрупчивающие сплав и снижающие механические и технологические свойства. С учетом этого минимальная величина КЛР литых бинарных сплавов системы Al-Si составляет более  $20 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>. При этом предел прочности не превышает 160 МПа, а относительное удлинение – 5%.

Более высоким комплексом физико-механических свойств обладают материалы, получаемые методами порошковой металлургии. Технологичес-

кий процесс изготовления спеченных алюминиевых материалов состоит в производстве порошка заданного состава, горячего брикетирования и горячей экструзии полуфабрикатов из брикетов. Достаточно высокие свойства достигнуты при использовании порошка, полученного распылением, которое позволяет относительно просто варьировать скоростью охлаждения распыляемого сплава, что обеспечивает изменение в определенных пределах дисперсности и равномерности распределения структурных составляющих частиц порошка, оказывающих существенное влияние на физико-механические свойства материала. В отличие от литых у спеченных силуминов, изготовленных из распыленной композиции, прочность повышается и при концентрации кремния большей эвтектической. Предельное содержание кремния в этих материалах может достигать 30%. При этом они имеют следующие свойства:  $\text{КЛР} \approx 18,5 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>,  $\sigma_B \approx 250$  МПа,  $\delta \approx 3\%$ . Введение никеля, железа или хрома в количестве 5–7% не оказывает заметного влияния на прочность, но приводит к снижению КЛР до  $(15-16) \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>. При этом относительное удлинение уменьшается до 1%, а плотность возрастает до  $2,73$  г·см<sup>-3</sup>. Недостатком литых и порошковых материалов, получаемых по традиционной технологии, является низкая жаропрочность. Предельная температура их эксплуатации не превышает 150 °С, что является одним из факторов, ограничивающим их применение в моторостроении.

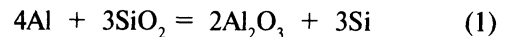
Дальнейшее повышение физико-механических свойств и прежде всего жаропрочности достигается применением технологии, основанной на реакционном механическом легировании, обеспечивающей получение структуры основы микрокристаллического типа с высокоразвитой поверхностью границ зерен и субзерен, стабилизированных включениями фаз, синтезирующихся на одной из технологических стадий получения материала. При

оптимальной реализации технологии размер зерен основы, как правило, представляющей собой твердый раствор, не превышает 0,4 мкм, а величина включений «избыточных» фаз, формирующихся в процессе реализации технологии, составляет менее 100 нм, причем размер термодинамически стабильных фаз (оксидов, нитридов, карбидов и боридов) не более 20 нм. Механически легированные материалы являются, как правило, комплексно-упрочненными, сочетающими следующие виды упрочнения: вызванного пластической деформацией, образованием твердого раствора, дисперсионное и дисперсное. Последнее имеет место при наличии в структуре термодинамически стабильных фаз – ряда оксидов, нитридов, карбидов и боридов. Наличие его определяет в основном жаропрочность материала. Температура рекристаллизации механически легированных дисперсно-упрочненных материалов достигает  $0,95 T_{пл}$ . Алюминиевые материалы, получаемые по приведенной выше технологии, всегда являются дисперсно-упрочненными, что обусловлено формированием оксидов и карбида алюминия. Первые образуются в результате взаимодействия алюминия с гидроксидами алюминия, покрывающими поверхность частиц исходного порошка, и адсорбированной водой, второй ( $Al_4C_3$ ) – при реакции металла основы с углеродом, входящим в состав ПАВ, в качестве которого, как правило, применяется стеариновая кислота ( $C_{17}H_{35}COOH$ ) в количестве до 1%. Цель настоящего исследования – разработка теоретических и технологических аспектов получения жаропрочных механически легированных материалов с низким коэффициентом линейного расширения, обладающих повышенным комплексом механических свойств.

#### Методика исследования, материалы и оборудование

Технология получения материалов, основанная на реакционном механическом легировании, состоит из следующих этапов: проектирование исходного состава смеси, обработка шихты в механореакторе – механическое легирование, обеспечивающая получение дисперсно-упрочненной гранулированной композиции, брикетирование, горячее прессование полуфабрикатов или изделий. Известно [2], что для дисперсного упрочнения алюминия наиболее перспективны оксид  $Al_2O_3$ , нитрид  $AlN$  и карбид  $Al_4C_3$ . Исходя из этого, для достижения поставленной цели в качестве исходных компонентов применяли порошки алюминия (основа), никеля, аморфного оксида кремния (IV), поверхностно-активного вещества (стеариновая кислота). Общее содержание оксида кремния изменялось в пределах 2,5–15,0%. Содержание никеля составляло 7%, ПАВ – 0,7%. Оксид кремния являлся поставщиком кислорода, необходимого для формирования основ-

ной упрочняющей фазы –  $Al_2O_3$ , образующейся в результате протекания механически и/или термически активируемой реакции:



и определяющей жаропрочность материала. Базовой являлась композиция  $SiO_2$  (10,25%) –  $C_{17}H_{35}COOH$  (0,7%) – Al (ост.). Общая концентрация алюминия в порошке ПА4 составляла 98,8%, количество металлического алюминия – 98,5%. Алюминиевый порошок содержит ряд примесей, в том числе  $Al_2O_3$  (0,4%) и  $H_2O$  (1,1%). В применяемом порошке содержание  $Al_2O_3$  составляло 0,4%,  $H_2O$  – 1,1%. Наличие в порошке указанных примесей и использование при обработке его в механореакторе в качестве ПАВ высшей жирной кислоты приводит к дисперсному упрочнению всех механически легированных алюминиевых материалов, величина которого зависит от количества, природы и характера распределения упрочняющей фазы. В материале, полученном без легирующих добавок, формирование упрочняющих фаз (основной –  $Al_2O_3$  и дополнительной –  $Al_4C_3$ ) происходит в результате взаимодействия между алюминием, с одной стороны, и кислородсодержащими ( $SiO_2$ ,  $H_2O$ ,  $C_{17}H_{35}COOH$ ) и углеродсодержащим соединением ( $C_{17}H_{35}COOH$ ) с другой [3]. В базовой композиции в случае полного взаимодействия между алюминием и кислородом, входящим в состав  $SiO_2$  и  $H_2O$ , это обеспечивало образование 14,5%  $Al_2O_3$ . При этом количество элементарного кремния, восстановленного из  $SiO_2$ , составляло 4,79%.

Переработку механически легированных композиций в полуфабрикаты осуществляли по приведенной ниже оптимизированной технологии. Механическое легирование проводили в вибромельнице – механореакторе при энергонапряженности режима  $0,18 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ , достигаемой при следующих условиях обработки: степень заполнения рабочей камеры стальными шарами (диаметром 11,15 мм, HRC 62) – 75%; соотношение объемов размалываемых тел и шихты – 8; нормальное ускорение шаров –  $120 \text{ м}\cdot\text{с}^{-2}$ . Брикетирование механически легированной дисперсно-упрочненной гранулированной композиции осуществляли горячим прессованием композиции в алюминиевом контейнере с толщиной стенки 0,2 мм, которое проводили при температуре  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  и давлении 300 МПа. Полуфабрикаты – прутки диаметром 10 мм получали экструзией брикетов, предварительно подвергнутых термической обработке при  $630 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. Экструзию проводили при  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  с коэффициентом вытяжки 15. Для предотвращения поверхностных трещин фильера имела конусный ввод и рабочий поясок шириной 5–8 мм.

Результаты исследований и их обсуждение

При обработке порошковых смесей в механо-реакторе параллельно протекает разрушение частиц и сварка осколков. Соотношение между скоростями измельчения и грануляции зависит от суммарного воздействия ряда взаимосвязанных факторов, основными из которых являются природа обрабатываемых материалов и энергонапряженность режима обработки. В результате многократно повторяющихся процессов формируется гранулированная композиция, в которой исходные компоненты или продукты их взаимо-

действия связаны и равномерно распределены в основе (рис. 1, 2). На определенном этапе обработки между разрушением и грануляцией устанавливается динамическое равновесие и размер гранул стабилизируется. В исследуемых композициях это имело место после размолта в течение 4–8 ч. При этом гранулы имеют осколочную или близкую к сферической форму. Размер и микротвердость их зависят от состава и изменяются соответственно в пределах 0,1–1,5 мм и  $H_{0,49} = 95–155$ , причем эти характеристики обратно пропорциональны.

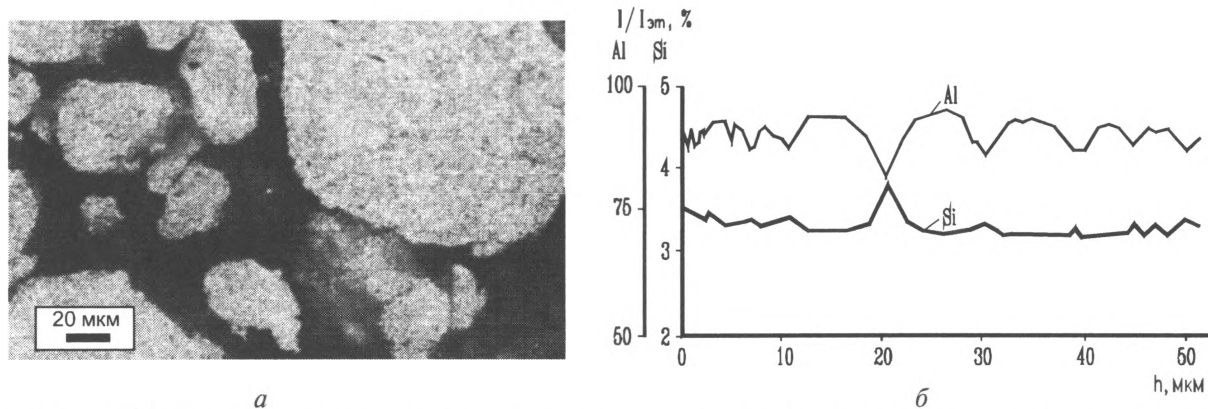


Рис. 1. Микроструктура гранул (а) и распределение интенсивности рентгеновского излучения основных элементов (б) композиции, полученной механическим легированием алюминия кремнием

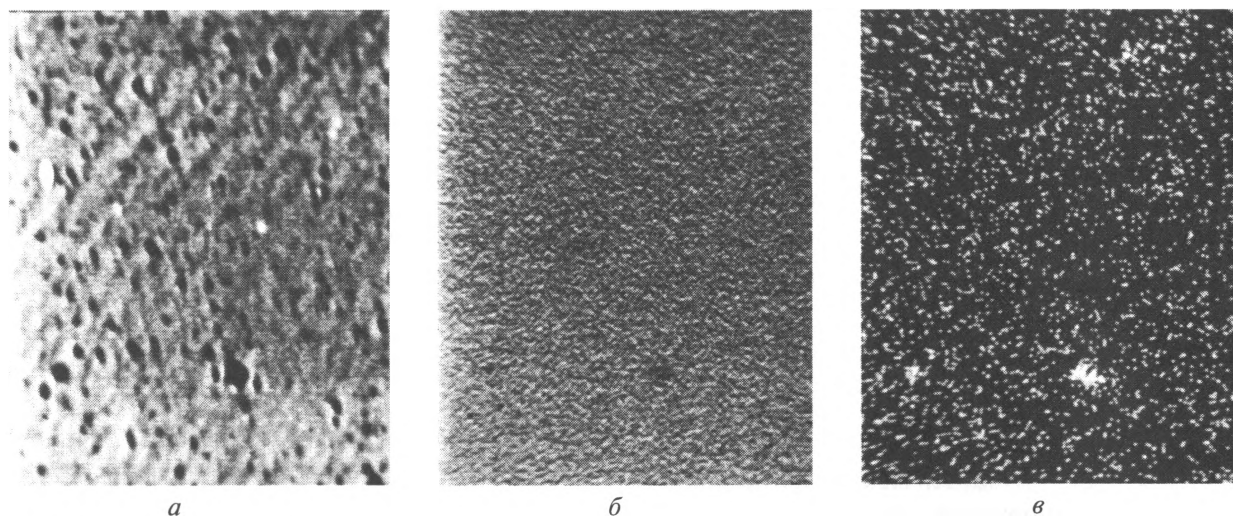


Рис. 2. Микростроение в поглощенных электронах (а) и распределение интенсивности рентгеновского излучения алюминия (б) и кремния (в) при сканировании по площади гранул. x800

Основа гранулированной композиции имеет нанокристаллический тип структуры и состоит из равноосных зерен размером менее 0,1 мкм, сформировавшихся в результате протекания процесса динамической рекристаллизации [3]. В структуре встречаются также отдельные включения  $SiO_2$  осколочной формы с размером частиц до 0,5 мкм. Изменение морфологии гранул вызвано сложными физико-химическими процессами, протекающими при механическом легировании, включающими и механически активируемые фазовые превращения.

Термодинамические расчеты, выполненные с использованием программ АСТРА для изобарно-изотермических и адиабатических условий, показывают, что при обработке композиций, представляющих собой систему Al–Si–O–C–H, термодинамически возможно протекание ряда фазовых превращений. Адиабатическая температура достигает  $T_{ad} = 706,5$  К, что ниже температуры плавления эвтектики (850 К).

Согласно расчету, базовая композиция при адиабатической температуре имеет следующий равновесный фазовый состав: Al( 1,6% Si), Si,

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC. Фактические фазовые составы на разных стадиях обработки, установленные рентгеноструктурным методом, приведены в табл. 1.

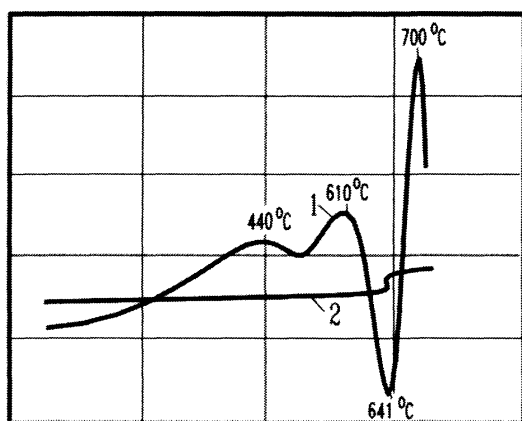
Образование на стадии механического легирования твердого раствора кремния в алюминии указывает на некоторое развитие окислительно-восстановительной реакции (1), являющейся источником элемента (Si), растворяющегося в основе. Образовавшийся твердый раствор с содержанием 0,9% кремния является пересыщенным для комнатной температуры. В то же время эта концентрация меньше предельной растворимости данного элемента, которая при эвтектической температуре (850 К) достигает 1,59%. На неполное протекание окислительно-восстановительной реакции, подтверждающееся металлографическим и термогравиметрическим анализами, указывает и то, что при использовании вместо SiO<sub>2</sub> элементарного кремния концентрация его в твердом

растворе повышается до 1,3%. Принципиальная разница между равновесным и фактическим фазовым составом механически легированной композиции, установленным рентгеноструктурным методом, объясняется аморфным состоянием фаз (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC), формирующихся в результате протекания механически активируемых превращений [2]. Приведенные данные однозначно указывают на то, что гранулированные механически легированные композиции являются термодинамически неравновесными системами. Термическое воздействие на них сопровождается фазовыми превращениями, направленными на уменьшение энергии Гиббса системы и приближающими ее к термодинамическому равновесию.

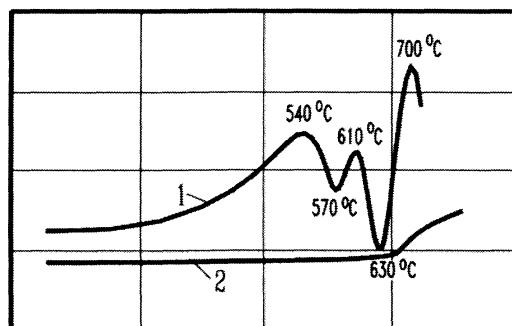
Определенную информацию о фазовых превращениях, имеющих место при термической обработке, дают результаты термогравиметрического анализа (рис. 3).

Таблица 1. Фактический фазовый состав на разных стадиях обработки композиции

Стадия обработки композиции	Фазовый состав композиции
Механическое легирование	Al(0,9% Si)
Механическое легирование и отжиг	Al, Si, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiC, Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>
Механическое легирование, отжиг и горячее прессование	Al, Si, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiC, Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>



а



б

Рис. 3. Термогравиметрический анализ гранулированной композиции Al-SiO<sub>2</sub>-ПАВ, полученной обработкой в механо-реакторе (а) с последующим отжигом (б): 1 – ДТА; 2 – ТГ

На кривой ДТА механически легированной композиции отмечаются два максимума. Первый ( $T = 440^\circ\text{C}$ ) обусловлен переходом из аморфного состояния в кристаллическое фаз, образовавшихся в результате протекания механохимических превращений (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>). После отжига при температуре более  $430^\circ\text{C}$  эти фазы фиксируются рентгеноструктурным методом. Второй ( $T=610^\circ\text{C}$ ) вызван протеканием окислительно-восстановительной реакции (1). Характерным для кривой ДТА механически легированной композиции является отсутствие минимума при температуре 560–580 °С, обычно имеющего место в сплавах системы Al-Si в связи с протеканием процесса плавления эвтектики. Последнее указывает на то, что большая часть кремния в механически леги-

рованной композиции, подвергающейся кратковременному термическому воздействию при температурах ниже 580–600 °С, остается связанной в оксид SiO<sub>2</sub>. В то же время тепловой эффект, обусловленный кристаллизацией эвтектики, наблюдается при охлаждении композиции, подвергаемой термогравиметрическому анализу с температур выше 600 °С, а также при нагреве композиции, подвергнутой длительной термообработке ( $\tau \geq 1$  ч) при температурах более 630 °С (рис. 3, б). С увеличением содержания кремния в сплаве и приближением его состава к эвтектическому минимальная температура термической обработки снижается до 580 °С.

Особенностью механически легированных композиций рассматриваемой системы является то,

что длительная термическая обработка при температурах, превышающих температуру плавления алюминия и достигающих 700 °С, не приводит к заметному изменению структуры и свойств. Это обусловлено особенностью строения и наличием эффекта дисперсного упрочнения [4]. Исходя из этого, закономерно то, что получение полуфабрикатов горячей экструзией термообработанных брикетов из гранулированной композиции

не оказывает существенного влияния на фазовый состав, характер распределения компонентов и структуру материалов. В структуре полуфабрикатов металлографически выявляются темные и светлые участки (рис. 4, а). Последние неоднородны по размеру, который изменяется от 2 до 7 мкм. Площадь темных участков увеличивается с повышением концентрации кремния в материале.

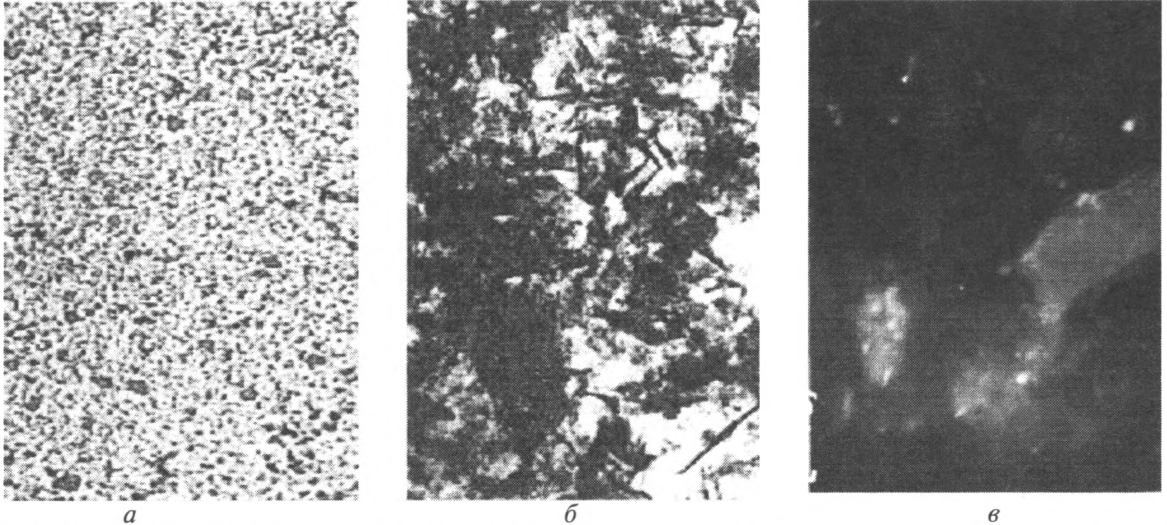


Рис. 4. Микроструктура материала, полученного из базовой композиции: а – оптическая микроскопия. х525; б – ПЭМ.

х40000; в – ПЭМ. х80000 – темное поле в рефлексах фаз [200]Al + [1 11]α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

По данным электронно-микроскопического анализа (рис. 4, б), темные участки представляют собой тонкодисперсную эвтектику, состоящую из Al(Si) + Si. Кристаллы кремния имеют форму игл толщиной <10 нм и длиной до 150 нм. Термодинамически стабильные упрочняющие фазы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC выявляются в виде глобулярных включений диаметром до 10 нм (рис. 4, в). Размер зерен Al(Si), образующих светлые участки, не превышает 0,5 мкм (рис. 4, в). Таким образом, материалы, полученные по разработанной технологии, имеют субмикроскопический тип структуры основы, упрочненной нанокристаллическими включениями Si,

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC. Такой характер структуры определяет высокий комплекс физико-механических свойств разработанных материалов.

Исследование влияния содержания оксида кремния в исходной композиции на физико-механические свойства (рис. 5), показало, что наибольшую прочность имеет материал с содержанием ≈10% легирующей добавки, которая достигает 450 МПа. Относительное удлинение при этом составляет ≈6%, а КЛР – ≈19,3·10<sup>-6</sup> град<sup>-1</sup>. Увеличение содержания SiO<sub>2</sub> до 15% вызывает уменьшение КЛР до 18·10<sup>-6</sup> град<sup>-1</sup>, но при незначительном снижении прочности приводит к падению относительного удлинения до 3%.

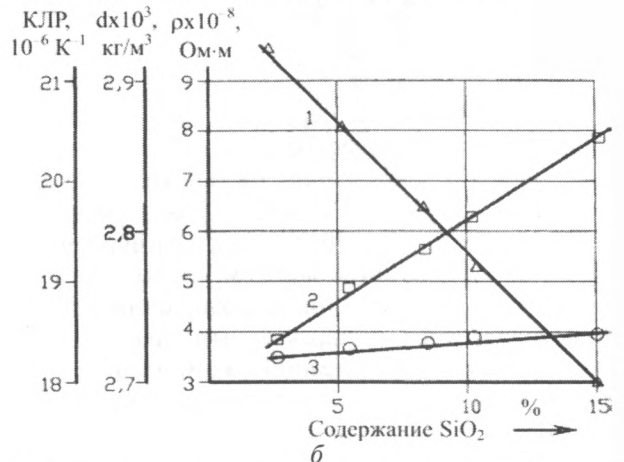
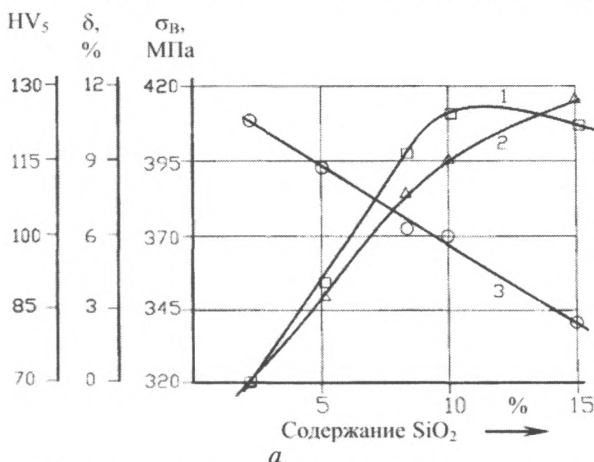


Рис. 5. Влияние содержания SiO<sub>2</sub> в исходной композиции на физико-механические свойства материала: а – 1 – предел прочности при растяжении (σ<sub>B</sub>); 2 – твердость (HV<sub>5</sub>); 3 – относительное удлинение (δ); б – 1 – КЛР; 2 – удельное электро-сопротивление (ρ); 3 – плотность (d)

Наличие дисперсного упрочнения определяет высокую жаропрочность материалов. По данным исследования влияния температуры испытаний (рис. 6) на физико-механические свойства, разработанные материалы с содержанием  $\text{SiO}_2$  в исходной композиции 10–15% существенно превосходят известные сплавы. В отличие от последних, температура эксплуатации которых не превышает 250 °С, разработанные материалы могут с успехом работать при температурах, достигающих 400 °С.

Как и следовало ожидать, положительное влияние на физико-механические свойства оказывает дополнительно легирование никелем. Так, введение 7% никеля в базовую композицию обеспечивает получение материала со следующим комплексом физико-механических свойств:

$\text{KIP} \approx 18,2 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ,  $\sigma_B^{20} = 450 \text{ МПа}$ ,  $\delta^{20} = 3\%$ ,

$\sigma_B^{500} = 98 \text{ МПа}$ ,  $\sigma_{100}^{500} = 70 \text{ МПа}$ .

Применение технологии, основанной на механическом легировании, позволяет существенно повысить прочность спеченных силуми-

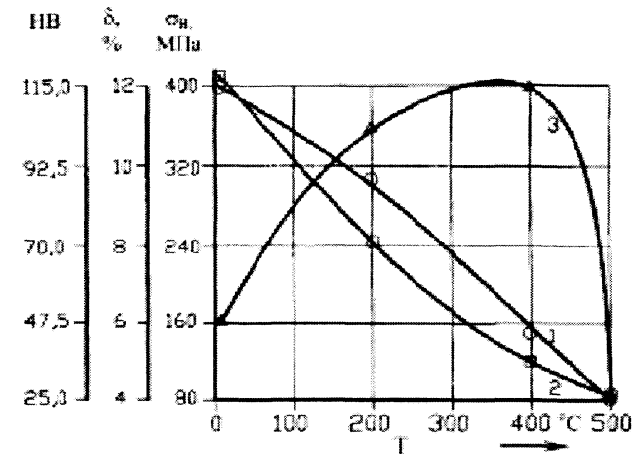


Рис. 6. Влияние температуры испытаний на механические свойства материала, полученного из базовой композиции: 1 — твердость (НВ); 2 — предел прочности при растяжении ( $\sigma_B$ ); 3 — относительное удлинение ( $\delta$ )

нов с высоким содержанием кремния (табл. 2). Как и ранее исследованные материалы, они получены с добавкой в исходную шихту 0,7% ПАВ.

Таблица 2. Состав и физико-механические свойства силуминов, полученные с применением механического легирования

Состав исходной композиции	Фазовый состав материала	Плотность, г·см <sup>-3</sup>	Коэффициент линейного расширения, $\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	Предел прочности при растяжении, МПа, при температуре испытаний, °С			
				20	200	300	400
30%Si; ост. Al	Al, Si, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	2,59	16,1	380	265	190	130
30%Si, 1%С; ост. Al	Al, Si, SiC, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	2,58	15,9	420	285	220	155
30% Si, 5%Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; ост. Al	Al, Si, Al <sub>3</sub> Ni, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	2,67	15,6	410	275	215	145

Зависимость предела прочности материалов от температуры испытаний в интервале 20–400 °С подчиняется линейному закону. Увеличение прочности по сравнению с материалами САС в 1,4–1,5 раза вызвано измельчением кремния и стабилизацией структуры ультрадисперсными включениями термодинамически стабильных фаз Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>. Как и в материалах с относительно низким содержанием кремния, в данном случае кристаллы Si игольчатой формы имеют толщину менее 10 нм и длину — не более 150 нм. Размер глобулярных включений Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> не превышает 5 нм. Легирование двойных силуминов углеродом или оксидами, имеющими более высокое значение  $\Delta G_f$ , чем Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приводит к дополнительному упрочнению. Наиболее эффективно введение углерода, количество которого не должно быть более 1%. Дополнительное упрочнение в этом случае происходит в результате образования ультрадисперсных частиц SiC и Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>. При легировании оксидом, например Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, дополнительными упрочняющими фазами являются Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>3</sub>Ni.

Таким образом, анализ приведенных результатов показывает высокую эффективность технологии, основанной на механическом легировании для получения жаропрочных алюминиевых материалов с низким коэффициентом линейного расширения, перспективных для моторо- и приборостроения. Температура эксплуатации разработанных материалов может достигать 350 °С.

### Литература

1. Алюминиевые сплавы. Промышленные деформируемые, спеченные и литейные алюминиевые сплавы: Справ. руководство. М.: Металлургия, 1972.
2. Витязь П.А. Механически легированные сплавы на основе алюминия и меди / П.А.Витязь, Ф.Г.Ловшенко, Г.Ф.Ловшенко. Мн.: Беларуская наука, 1998.
3. Технология получения, структура и свойства проводниковых дисперсно-упрочненных композиционных механически легированных алюминиевых материалов высокой электропроводности / Ф.Г.Ловшенко, З.М.Ловшенко, Г.Ф.Ловшенко // Вест. Могилев. госунар. техн. ун-та. 2002. №2. С. 82–90.
4. Физико-химические основы получения полуфабрикатов из спеченных алюминиевых порошков / В.А.Литвинцев, А.И.Шеламов. М.: Металлургия, 1970.