



The results of investigation of mechanically and thermally activated phase and structural changes in mechanically alloyed aluminium compositions and their influence on mechanical characteristics of materials are given.

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

УДК 621.762

МЕХАНИЧЕСКИ ЛЕГИРОВАННЫЕ АЛЮМИНИЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ

Введение

Классические алюминиевые сплавы (литейные и деформируемые), как правило, являются дисперсионно-упрочняемыми. Упрочнение происходит за счет алюминидов, выделяющихся при старении закаленных материалов. В связи с низкой термодинамической стабильностью упрочняющих фаз жаропрочность этих сплавов мала. Она может быть заметно повышена применением технологии, основанной на изготовлении и переработке гранулированных порошков, получаемых быстрым затвердеванием [1]. Метод основан на том, что в расплав основного металла вводится легирующий элемент в количестве, значительно превышающем его растворимость в алюминии в твердом состоянии. Полученный расплав охлаждают со скоростью, при которой легирующий элемент полностью сохраняется в метастабильном твердом растворе, распадающемся при последующем отжиге с образованием дисперсных алюминидов, играющих роль упрочняющих фаз. Материалы, изготовленные из быстрозакаленных гранул, уступают по прочности классическим дисперсионно-твердеющим сплавам при комнатной температуре, но превосходят их при температурах выше 300°C. Так, наиболее перспективный сплав, легированный 1,5% хрома и 1,5% циркония, обладает следующими свойствами: $\sigma_B \approx 400$ МПа, $\sigma_{0,2} \approx 340$ МПа, $\delta \approx 3\%$, $\sigma_B^{350} \approx 80$ МПа, $\sigma_{100}^{350} \approx 35$ МПа. Вместе с тем, несмотря на относительно высокую жаропрочность, применение этой технологии в промышленном масштабе в связи со сложностью реализации проблематично. Более перспективной представляется технология реакционного механического легирования, основанная на обработке порошковых композиций в энергонапряженных мельницах – механореакто-

рах, сопровождающейся механохимическими превращениями, вызывающими формирование микрорекристаллического типа структуры основы, стабилизированной нановключениями упрочняющих фаз. Компактирование механически легированных гранулированных композиций осуществляется так же, как и быстрозакаленных гранул, – методом горячего прессования. По сравнению с другими технологиями механическое легирование приводит к формированию более тонкой структуры, что повышает жаропрочность материалов [2].

Цель данной работы – установление основных закономерностей формирования фазового состава и структуры механически легированных алюминиевых композиций на основе двойных систем, и их влияние на свойства материалов.

Методика исследования, материалы и оборудование

Технологический процесс получения механически легированных материалов включает в себя следующие стадии: подбор исходных компонентов, обработка шихты в механореакторе и получение механически легированной гранулированной композиции, термическую обработку композиции или брикетов, изготовление полуфабрикатов горячим прессованием. Исходные компоненты – порошки алюминия ПА4 в состоянии поставки и технически чистых легирующих элементов имели размер частиц менее 0,15 мм. Порошок ПА4 содержал 1,1% H₂O. Общая концентрация алюминия составляла 98,8%. Количество металлического алюминия 98,5%. Механическое легирование осуществляли в механореакторе на базе вибромельницы гирационного типа по режиму, реализуемому в производственных условиях. Рабочими телами служили шары (диаметр 11,15 мм) из стали ШХ15 твердостью HRC62. Заполнение рабочей камеры шарами составляло 70%. Отношение объе-

мов шаров и порошковой шихты равнялось 6. Энергонапряженность режима обработки составляла $0,15 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$. Продуктом механического легирования являлись гранулированные композиции шаровидной или осколочной формы с размером частиц $0,5\text{--}1,5 \text{ мм}$. Полуфабрикаты получали горячей экструзией брикетов плотностью 80 %, предварительно повергнутых вакуумной дегазации при 450°C в течение 4 ч. Экструзию проводили при 450°C с коэффициентом вытяжки 10. В качестве легирующих элементов использованы Mg, Cu, Li, Si, Mn, Cr, V, Zr, La, Ni, Fe, Co, Pb, B, C, отличающиеся растворимостью в алюминии. Большую растворимость при температуре эвтектического превращения имеют Mg, Cu, Li, которая равна соответственно 14,90, 5,67 и 4,00%. Предельная растворимость Mn составляет 1,82%, Si – 1,65, Ti – 1,00, Cr – 0,77, V – 0,60, Zr – 0,28%. La, Fe, Ni, Co, Pb, B, C растворяются в алюминии в количествах, не превышающих сотые доли процента [3, 4]. Все легирующие элементы, за исключением Pb, в равновесных условиях способны образовывать алюминиды. Процессы, протекающие при обработке композиций в механореакторе, исследованы на системах, содержащих 5% легирующей добавки. При легировании магнием содержание последнего составляло 15%. С целью предупреждения преждевременной грануляции, препятствующей механически активируемому превращению и затрудняющей процесс механического легирования, в композицию вводили поверхностно-активное вещество (ПАВ) – стеариновую кислоту ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) в количестве 0,7%.

Результаты исследования и их обсуждение

Алюминиевый порошок ПА4 с добавкой стеариновой кислоты представляет собой многокомпонентную систему Al–C–O–H. Обработка этой композиции в механореакторе сопровождается механически активируемыми превращениями, формирующими фазовый состав и структуру гранулированных композиций. Согласно данным работ [2, 5], после механического легирования в течение 8 ч основа гранул имеет субмикроструктурный тип структуры с размером зерен менее 100 нм, в свою очередь состоящих из блоков величиной не более 20 нм. Плотность дислокаций имеет порядок 10^{10} см^{-2} , а среднеквадратичное искажение кристаллической решетки составляет $3\cdot 10^{-3}$. Параметр кристаллической решетки основы равен 0,4049 нм и примерно соответствует параметру решетки алюминия. В основе имеются включения $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ со средним размером 20 нм, являющиеся продуктами разрушения оксидной (гидроксидной) пленки, покрывавшей частицы исходного алюминиевого порошка. Кроме того, в структуре присутствуют включения размером $\approx 5 \text{ нм}$ фаз, находя-

щихся в аморфном состоянии, которые могут являться соединениями Al_4C_3 и Al_2O_3 или их переходными формами, образующимися в результате механически активируемого взаимодействия между алюминием, с одной стороны, и углеродом и кислородом с другой. Переход этих фаз из аморфного состояния в кристаллическое происходит при термической обработке при температурах выше 400°C .

Полуфабрикаты, полученные из композиции ПА4 – ПАВ(0,7%) по приведенной выше технологии, состоят из зерен алюминия равноосной формы величиной $\approx 1 \text{ мкм}$, разделены на блоки размером до 50 нм. Плотность дислокаций имеет порядок 10^8 см^{-2} . Внутри и по границам зерен находятся включения глобулярной формы размером менее 10 нм, являющиеся фазами Al_4C_3 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, сформировавшиеся в процессе реализации технологии. Кроме того, отмечаются отдельные включения неправильной формы со средним размером $\approx 100 \text{ нм}$, образовавшиеся в результате разрушения оксидной (гидроксидной) пленки, покрывавшей частицы порошка алюминия, которые идентифицируются как оксиды $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$. Материал является жаропрочным и характеризуется следующими свойствами: твердость HB 93, $\sigma_B = 310 \text{ МПа}$, $\delta = 13\%$, $\sigma_B^{350} = 92 \text{ МПа}$, $\delta^{350} = 11\%$.

Согласно диаграммам равновесного состояния сплавов, легирование приведенными выше элементами приводит к образованию твердых растворов и алюминидов [3, 4], что должно вызвать изменение комплекса физико-механических свойств. В работе методом рентгеноструктурного анализа изучен процесс механически активируемого растворения легирующих элементов в алюминии. При этом установлено, что кинетика процесса подчиняется параболическому закону. Из табл. 1 следует, что после длительной обработки в механореакторе ($\tau=16 \text{ ч}$) 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.

Установлено, что Zr, Fe, Ni, Co и Pb в механически легированных композициях так же как и в литых, в алюминии практически не растворяются. Обработка в механореакторе композиций, содержащих перечисленные элементы, не оказывает влияния на параметр кристаллической решетки и его значение находится в пределах $0,40486\text{--}0,40500 \text{ нм}$.

Таблица 1. Влияние природы легирующего элемента на параметр решетки основы и концентрацию твердого раствора

Легирующий элемент	Период решетки твердого раствора, нм	Разность периодов решетки алюминия и твердого раствора, нм	Изменение периода решетки при растворении 1%, нм [3, 4, 6, 7]	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

Некоторое представление о механизме формирования твердых растворов при механическом легировании дает анализ кинетики изменения профиля интерференционных линий основы, выполненный на системе Al-Mg. Анализ данных (рис. 1 и табл. 2) показывает, что фаза, формирующаяся при обработке шихты в механореакторе, вызывающей растворение легирующего элемента в основе, на первом этапе неоднородна по химическому составу и представляет собой своеобразный квазираствор. 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 [8] 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. 1, б). В одном она составляет 0,30%, во втором – 5,60%.

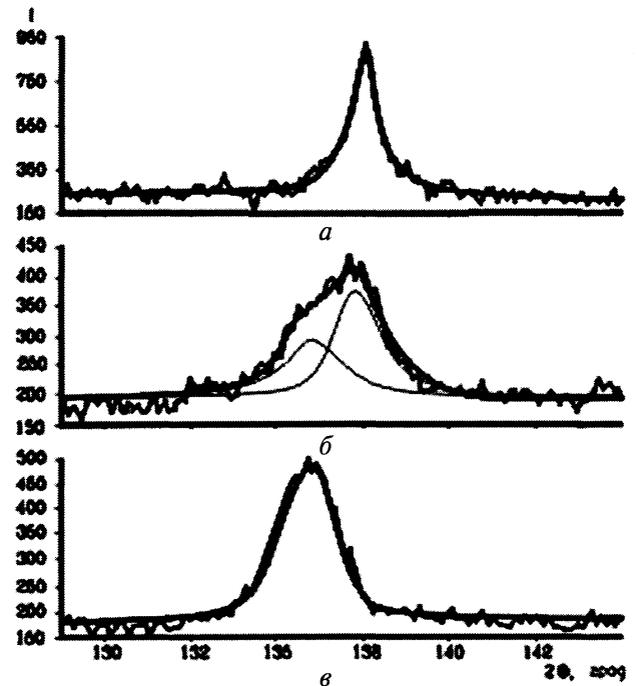


Рис. 1. Положение и профиль интерференционной линии (422) композиции, полученной механическим легированием алюминия магнием 7%. Продолжительность обработки в механореакторе: а – 2 ч; б – 4; в – 8 ч

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 магния 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

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.

Определенное представление о кинетике механохимического растворения легирующего компонента дает анализ изменения профиля рентгенограмм композиции, содержащей 7% Mg, подвергнутой обработке в механореакторе в течение 2, 4, 8 ч (рис. 2). С увеличением продолжительности механического легирования интенсивность интерференционных линий, принадлежащих легирующему элементу, уменьшается, что указывает на протекание механохимических превращений. Однако полного завершения они не получают. После обработки в механореакторе в большинстве исследованных композиций, содержащих 5% второго компонента, на рентгенограммах выявляются чрезвычайно размытые линии малой интенсивности, которые можно отнести к легирующему элементу. Анализ электронных микродифракций и темнопольных изображений показывает, что размер частиц легирующего элемента находится в пределах 0,01–0,1 мкм.

Наряду с растворением в алюминии при обработке порошковых композиций происходит также 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 и литием. В первом случае присутствует фаза Al_2Cu , во втором – Al_3Mg_2 , в третьем – $AlLi$. Причем фаза Al_3Mg_2 обнаруживается только в материалах, содержащих более 7% Mg. Наличие $AlLi$ фиксируется в механически легированных композициях с 3% Li, а фаза Al_2Cu выявляется при концентра-

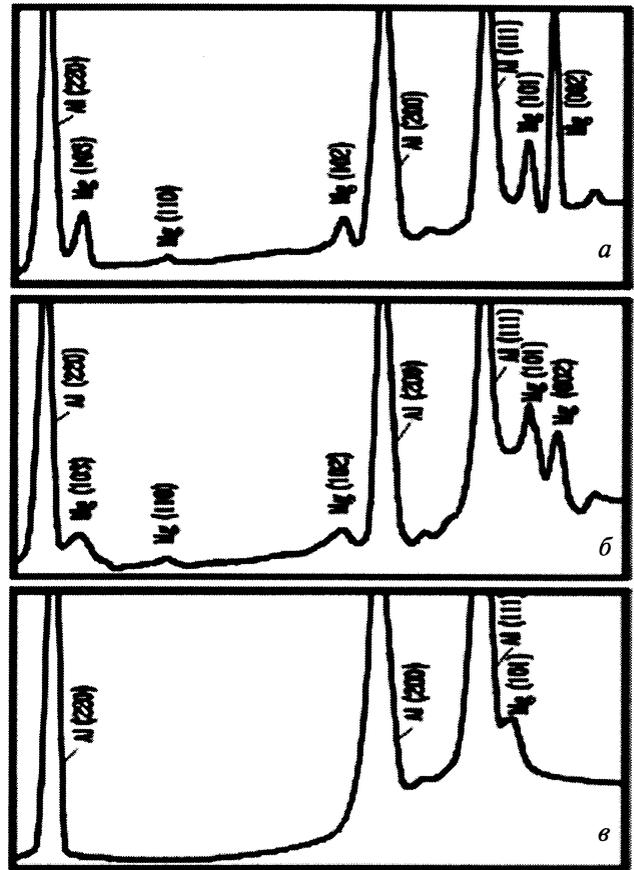


Рис. 2. Участок рентгенограммы композиции Al–Mg (5%), полученной механическим легированием. Продолжительность обработки в механореакторе: а – 2 ч; б – 4; в – 8 ч

ции Cu в материалах более 2%. Образование алюминидов в других системах не установлено. Микротвердость гранулированных композиций, полученных механическим легированием алюминия элементами, приведена в табл. 3.

Таблица 3. Микротвердость гранулированных композиций, полученных механическим легированием алюминия элементами в течение 8 ч (содержание Pb – 10%, остальные элементы – 5%)

Легирующий элемент	–	Mg	Li	Cu	Zr	Cr	Mn	Ni	Ti	Pb
Твердость, МПа	850	1450	1550	1300	1300	1250	1200	1150	1100	750

Механическое легирование алюминия исследованными элементами не оказывает заметного влияния на параметры тонкой структуры гранулированных композиций. Они примерно соответствуют параметрам механически легированного алюминия.

Отжиг механически легированных композиций активизирует термодинамически разрешенные превращения, приближая их фазовый состав к равновесному (табл. 4).

Кроме Al_2Cu , Al_3Mg_2 , $AlLi$, выявленных на стадии механического легирования, после термической активации при 450°C в композициях установлено наличие алюминидов Al_3Ti , Al_3Ni , Al_9Co_2 , Al_3Fe , Al_6Mn , Al_6V , $Al_{11}V$, Al_7Cr , Al_3Zr , Al_4La . В материалах с элементами, имеющими высокое сродство к углероду Ti, V, Cr, Zr, наряду с Al_4C_3 присутствуют VC , Cr_7C_3 , TiC , ZrC . После отжига

при 450°C и выше во всех исследованных композициях независимо от природы легирующего компонента концентрация его в твердом растворе уменьшается, приближаясь к равновесному. При этом легирующий компонент в элементарном виде не обнаруживается, а оказывается связанным в алюминид. Кроме того, во всех системах наряду с Al_2O_3 различных полиморфных модификаций присутствует Al_4C_3 . Длительный нагрев при температурах до 500°C, сопровождающийся фазовыми превращениями, несколько увеличивает размер зерен, но не изменяет микрокристаллического типа строения основы, граница зерен и субзерен которой стабилизирована включениями оксидов $\alpha-Al_2O_3$, $\gamma-Al_2O_3$, $\chi-Al_2O_3$, и карбида алюминия Al_4C_3 , а также соединениями легирующего металла.

Таблица 4. Фазовый состав материалов

Легирующий элемент	Содержание легирующего элемента, %	Фазовый состав материалов
Mg	5	α , Al_3Mg_2 , $AlMg$, MgO , Al_2O_3 , Al_4C_3
Li	3	α , $AlLi$, Al_2O_3 , Al_4C_3
Cu	5	α , Al_2Cu , Al_2O_3 , Al_4C_3
Ti	5	Al , Al_3Ti , Al_2O_3 , Al_4C_3
Fe	5	Al , Al_3Fe , Al_2O_3 , Al_4C_3
Ni	5	Al , Al_3Ni , Al_2O_3 , Al_4C_3
Co	5	Al , Al_6Co , Al_2O_3 , Al_4C_3
Mn	5	Al , Al_6Mn , Al_2O_3 , Al_4C_3
V	5	Al , Al_6V , $Al_{11}V$, Al_2O_3 , Al_4C_3
Cr	5	Al , Al_7Cr , Cr_7C_3 , Al_2O_3 , Al_4C_3
La	15	Al , Al_4La , Al_2O_3 , Al_4C_3
Zr	5	Al , Al_3Zr , ZrC , Al_2O_3 , Al_4C_3
Si	10	Al , Si , Al_2O_3 , Al_4C_3
Pb	10	Al , Pb , Al_2O_3 , Al_4C_3

Легирование приводит к уменьшению среднего размера зерен основы экструдированных полуфабрикатов с 1,0 мкм у алюминия до 0,3–0,5 мкм у сплавов, но не оказывает влияния на тонкую структуру и размер частиц Al_2O_3 и Al_4C_3 . Включения алюминидов достигают 0,1 мкм. Типичные структуры материалов показаны на рис. 3.

Материалы, полученные с применением метода механического легирования, по прочности как при низких, так и при высоких температурах превосходят известные гранулированные материалы аналогичного состава [4]. У материалов, содержащих 2% легирующего элемента, в зависимости от природы добавки прочность при растяжении при 20°C находится в интервале 340–440 МПа, а при 350°C изменяется в пределах 95–134 МПа. По влиянию на прочность легирующие элементы, образующие термодинамически стабильные алюминиды, размещаются в следующем порядке: Ti, Fe, Ni, Co, Mn, V, Cr, La, Zr. Максимальный предел прочности 380 МПа при 20°C и 134 МПа при 350°C имеет материал, легируемый цирконием. Механически легируемые материалы выгодно отличаются высокой пластичностью. Относительное удлинение их в 2–3 раза выше, чем у аналогов.

Заключение

Механически и термически активируемые фазовые и структурные превращения, имеющие место в механически легируемых алюминиевых композициях на основе двойных систем, приводят к формированию материалов с микрокристаллическим типом структуры основы, обладающей высоко развитой границей зерен и субзерен, стабилизированной дисперсными включениями упрочняющих фаз, определяющим высокую жа-

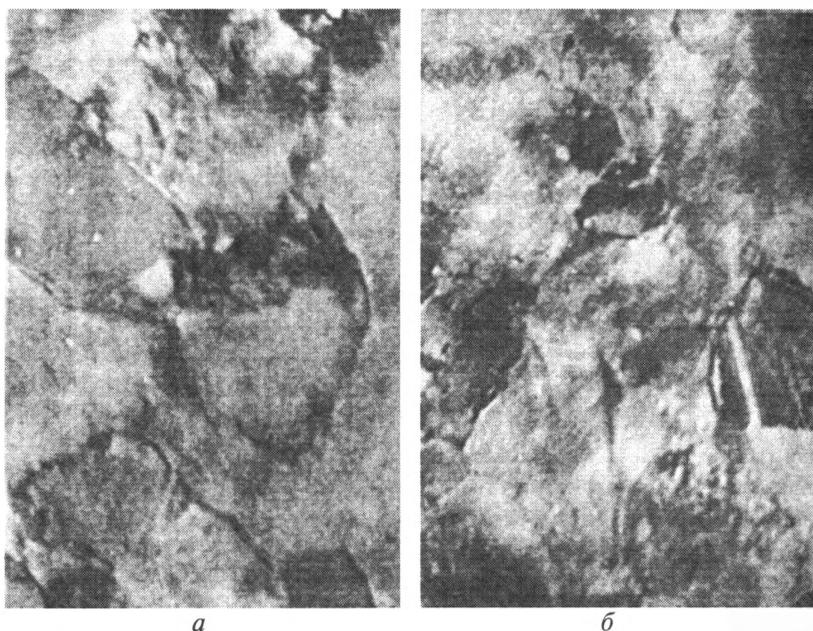


Рис. 3. Микроструктура сплава, полученного из композиции: а – Al–Mg (5%); б – Al–Li (5%). ПЭМ. $\times 100\ 000$

ропрочность. По жаропрочности они превосходят известные сплавы системы “алюминий – легирующий металл”.

Литература

1. Добаткин В.И., Елагин В.И. Гранулируемые алюминиевые сплавы. М.: Metallurgy, 1982.
2. Витязь П.А., Ловшенко Ф.Г., Ловшенко Г.Ф. Механически легируемые сплавы на основе алюминия и меди. Мн.: Беларуская навука, 1998.
3. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. М.: Metallurgizdat, 1962. Т.1. Т.2.
4. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов: Справочник. М.: Metallurgy, 1970. Т.1. Т.2.
5. Ловшенко Ф.Г. Закономерности формирования фазового состава, структуры и свойств материалов, получаемых механическим легированием алюминия металлами // Порошковая металлургия. 1999. Вып. 22. С. 68–72.
6. Кубашевский О., Олкок С.В. Металлургическая термохимия. М.: Metallurgy, 1982.
7. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Физматиздат, 1959. Т.1.
8. Протасова Н.А. Рентгенодифрактометрическое исследование тонкой структуры монокристаллических лопаток из никелевых сплавов: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: М., 1993.