

УДК 669.2.017 : 620.18

МЕХАНИЧЕСКОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА ЧАСТИЦАМИ НАНОАЛМАЗА¹

© 2013 г. **А. С. Просвиряков**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

А. С. Просвиряков – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. кафедры металловедения цветных металлов МИСиС (119049, г. Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (499) 236-46-22. E-mail: pro.alex@mail.ru.

Исследовали форму, размер и микротвердость порошков композиционных материалов на основе сплава Al-2Cu-1,6Mn-0,4Zr (мас. %), упрочненных частицами наноалмаза в количестве 0–10 об. %, в зависимости от продолжительности механического легирования (МЛ). Максимальное время обработки в шаровой планетарной мельнице составило 15 ч. Показано, что с возрастанием времени МЛ средний размер гранул композиционных материалов, полученных с использованием стружковых матричных частиц размером порядка 1000 мкм, уменьшается вплоть до 30 мкм. В процессе МЛ микротвердость материалов увеличивается до 270–320 HV.

Ключевые слова: металломатричный композиционный материал, дисперсное упрочнение, механическое легирование, морфология, микротвердость, алюминий, наноалмаз.

The shape, dimension, and microhardness of Al-2Cu-1,6Mn-0,4Zr (wt. %) based composite material powders hardened by nanodiamond particles in amount of 0–10 vol. % depending on mechanical alloying duration have been investigated. The maximum run time in planetary ball mill is 15 h. Mean pellet size of composite materials obtained with the use of chip matrix particles of 1000 μm in size is shown to decrease up to 30 μm when mechanical alloying time increases. In the course of mechanical alloying the material microhardness rises to 270–320 HV.

Key words: metal-matrix composite material, precipitation hardening, mechanical alloying, morphology, microhardness, aluminum, nanodiamond.

ВВЕДЕНИЕ

Разработке композиционных материалов (КМ) на основе алюминия в мире уделяется огромное внимание ввиду широкой распространенности этого металла и достижения высоких прочностных свойств этих материалов, в том числе при повышенных температурах. Одним из способов упрочнения алюминиевой матрицы является внесение методом механического легирования (МЛ) [1, 2] готовых частиц упрочняющей фазы. В последнее время в качестве упрочнителя все чаще используют керамические наночастицы [3–7]. Уменьшение упрочняющих частиц от микрометрового до наноразмерного диапазона приводит к значительному повышению прочностных характеристик [6].

Большой практический интерес представляет дисперсное упрочнение алюминия синтетическим наноалмазом (НА), обладающим уникальными физико-химическими свойствами. Наноалмаз имеет сложную структуру: первичные частицы размером около 5 нм объединены в агломераты, максимальный размер которых достигает более 10 мкм [8, 9]. Эффективность применения НА на примере медноматричного КМ была показана ранее [10].

Цель данной работы – изучение влияния содержания наноалмаза на морфологию и упрочнение частиц механически легированного КМ на алюминиевой основе.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве основы исследуемого КМ использовали сплав Al-2Cu-1,6Mn-0,4Zr (мас. %), по уровню механических свойств стоящий в одном ряду с известными жаропрочными сплавами типа 1201 [11]. Сплав готовили на основе первичного алюминия марки А99 в электрической печи сопротивления при 850 °С. Легирующие элементы вводили в виде лигатур Al-10%Mn и Al-10%Zr, медь добавляли в чистом виде. Разливку сплава осуществляли в графитовую изложницу. Полученный прямоугольный слиток толщиной 15 мм обтачивали на фрезерном станке для получения стружки, которую затем измельчали в дробилке до размера порядка 1000 мкм. Измельченную стружку в дальнейшем применяли в качестве шихты для приготовления исходных смесей исследуемых КМ.

Порошок наноалмаза, полученного методом детонационного синтеза, использовали в качестве легирующего упрочняющего компонента. Содержа-

¹ Статья публикуется как дискуссионная.

ние НА в материалах составляло от 5 до 10 об.%. Механическое легирование проводили в планетарной шаровой мельнице РМ400 (фирма «Retsch») в атмосфере аргона при соотношении масс стальных шаров и обрабатываемого материала 20 : 1. Продолжительность МЛ составляла 1–15 ч.

Для изучения морфологии и размера частиц КМ, а также измерения их микротвердости приготавливали специальные образцы. Для этого в металлическую обойму высотой ~10 мм и диаметром ~15 мм засыпали смесь порошка КМ и порошка карбодента (самотвердеющий материал для стоматологии) в соотношении 1 : 1 и заливали растворителем-отвердителем. Смесь затвердевала в обойме при комнатной температуре. Полученные образцы подвергали шлифованию и полированию.

Морфологию частиц КМ исследовали с помощью оптического микроскопа «Axio Imager D1» (Carl Zeiss). Средний размер частиц оценивали по методу секущих. Измерение микротвердости порошка проводили по методу Виккерса на микротвердомере 402MVD (Wilson&Wolpert) при нагрузке 25–50 г и времени выдержки 10 с. Рентгеноструктурный анализ осуществляли на многоцелевом рентгеновском дифрактометре «D8 Discover» (Bruker) в CuK_α -излучении. С помощью программного пакета X-RAY и программы

TOPAS определяли размер областей когерентного рассеяния (ОКР) и среднеквадратичную микродеформацию кристаллитов (МКД).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эволюция морфологии и размера частиц сплава $\text{Al-2Cu-1,6Mn-0,4Zr}$ без наноалмаза и КМ с 5 % НА в процессе механического легирования показана на рис. 1 и 2. Видно, что в начальной стадии МЛ после 1 ч частицы сплава без наноалмаза имеют довольно крупный размер (~500 мкм) и неправильную форму (рис. 1, а). При этом уже после 3 ч МЛ частицы сильно измельчены и размер их составляет 50–100 мкм (рис. 1, б). С последующим увеличением времени обработки размер частиц продолжает уменьшаться, но незначительно. Их форма становится более равноосной (рис. 1, в и г).

В присутствии наноалмаза ситуация несколько иная, особенно после 1 ч обработки (рис. 2, а). Здесь частицы уже существенно диспергированы до размера ~50 мкм. Это связано с тем, что наночастицы алмаза, внедренные в частицы сплава, способствуют их охрупчиванию из-за зарождения вокруг них трещин [6]. Впоследствии это приводит к разрушению образовавшихся гранул КМ в результате воз-

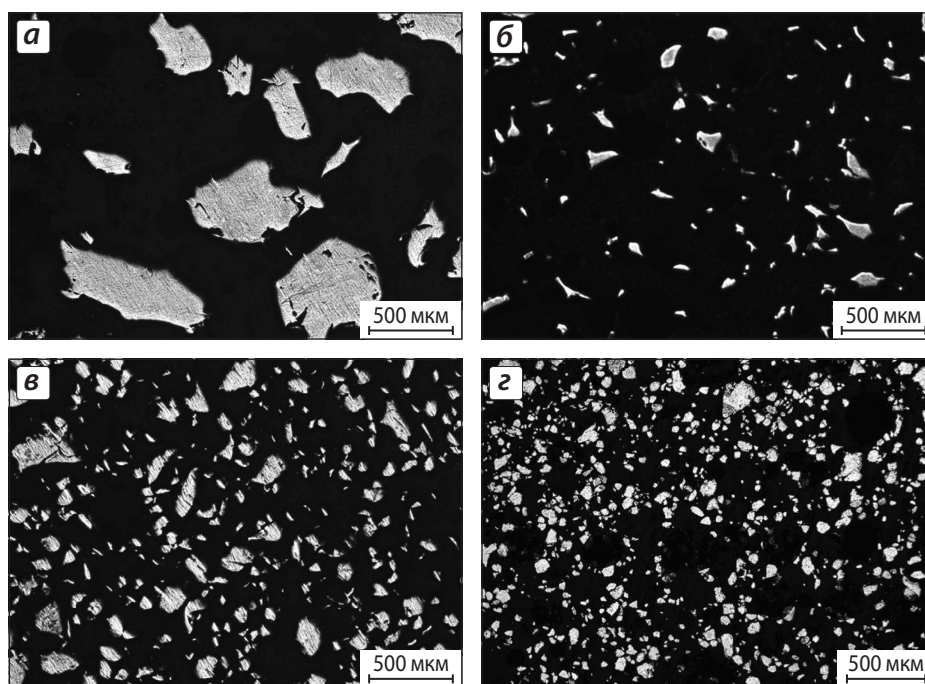


Рис. 1. Морфология и размер частиц Al-Cu-Mn-Zr в зависимости от времени обработки
т, ч: 1 (а), 3 (б), 10 (в), 15 (г)

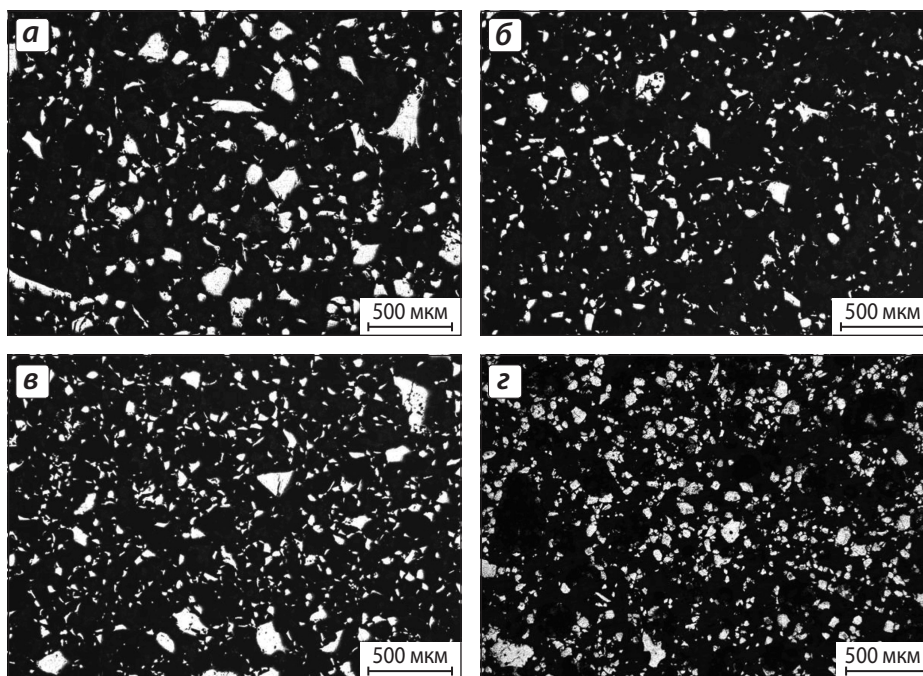


Рис. 2. Морфология и размер частиц КМ Al–Cu–Mn–Zr с 5 % наноалмаза в зависимости от времени обработки
 τ , ч: 1 (а), 3 (б), 10 (в), 15 (г)

действия мелющих тел в процессе МЛ. С дальнейшим увеличением продолжительности обработки размер частиц (гранул) уменьшается незначительно (см. рис. 2, б). Однако после 10 ч обработки появляются крупные гранулы (см. рис. 2, в), образовавшиеся в результате сварки мелких.

В целом, морфология частиц материала с наноалмазом и без него после 15 ч обработки практически не отличается (см. рис. 1, г и 2, г). Зависимость среднего размера частиц материалов от времени обработки в мельнице представлена на рис. 3. Видно, что для чистого сплава Al–Cu–Mn–Zr в интервале от 1 до 3 ч средний размер частиц резко уменьшается от 300 до ~70 мкм, после чего кривая плавно снижается вплоть до 15 ч до соприкосновения с кривой для КМ с 5 % НА, когда $d_{\text{ср}} \sim 30$ мкм. В этом случае измельчение частиц обусловлено их деформационным наклепом и последующим разрушением. В связи с тем, что внесение наноалмаза повышает интенсивность измельчения уже после 1 ч обработки, зависимость в случае КМ с 5 % НА более плавная, с минимумом при $\tau = 7$ ч, когда достигается максимальная степень измельчения частиц. Образование в результате разрушения гранул новых поверхностей приводит к сварке частиц и небольшому росту их размера в интервале $\tau = 7 \div 10$ ч.

На рис. 4 показана морфология гранул КМ с 10 % НА. Видно, что форма и размер гранул этого материала и КМ с 5 % НА (см. рис. 2) в интервале от 1 до 3 ч обработки практически не отличаются. Гранулы значительно измельчены уже после 1 ч механического легирования. Дальнейшее увеличение продолжительности обработки к качественным изменениям формы и размера гранул не приводит.

Подтверждением формирования в процессе МЛ гранул КМ, содержащих наночастицы алмаза, является структура компактного образца с 5 %

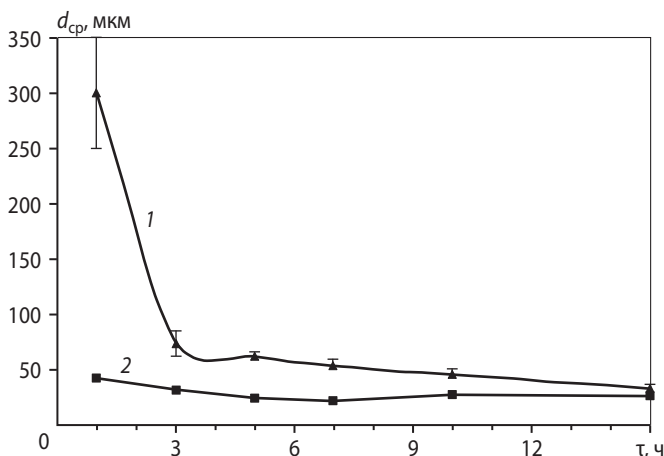


Рис. 3. Зависимость среднего размера частиц Al–Cu–Mn–Zr без наноалмаза (1) и с 5 % НА (2) от времени обработки в мельнице

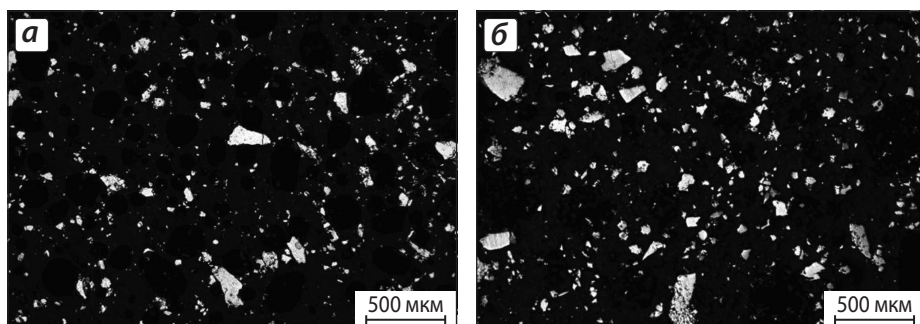


Рис. 4. Морфология и размер гранул КМ Al-Cu-Mn-Zr с 10 % НА при времени обработки 1 ч (а) и 3 ч (б)

НА, представленная на рис. 5. Компактирование проводилось путем предварительного прессования порошка при комнатной температуре и последующего горячего прессования при температуре 300 °С и давлении 500 МПа. Полученный образец имел форму цилиндра высотой 9 мм и диаметром 6 мм. На структуре, полученной методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), различимы светлые частицы наноалмаза, равномерно распределенные в темной алюминиевой матрице. Средний размер частиц составляет около 50 нм, из чего следует, что разбитие агломератов после 15 ч обработки произошло не до конца, так как размер первичных частиц наноалмаза составляет 5 нм.

На рис. 6 приведена типичная дифрактограмма исследуемых материалов – как чистого сплава, так и содержащего наноалмаз. Все 6 дифракционных линий на рентгенограмме принадлежат алюминию. Линии алмаза не обнаруживаются вследствие его дисперсности. Выявление алмаза также затрудняет то, что его самая интенсивная линия (111) накладывается на дифракционный максимум Al, при том что все линии Al размыты из-за высокой степени деформации в результате МЛ.

Данные рентгеноструктурного анализа порошков исследуемых материалов представлены в таб-

лице. Из нее следует, что уже после 1 ч механического легирования происходит формирование нанокристаллической структуры алюминиевой матрицы – для всех материалов средний размер ОКР алюминия составляет менее 50 нм. Дальнейшее увеличение времени обработки приводит к еще большему измельчению кристаллитов и возрастанию МКД (плотности дислокаций).

В результате уменьшения размера ОКР алюминия и возрастания его МКД в процессе обработки повышается микротвердость частиц материалов, что отражено на рис. 7. На нем представлена зависимость микротвердости от продолжительности обработки в мельнице. Видно, что с увеличением t микротвердость всех материалов возрастает. Упрочнению материалов может способствовать также повышение содержания примеси железа в результате истирания стальных мелющих шаров и барабанов (контейнеров) в процессе механического легирования. Так, концентрация железа в сплаве без наноалмаза и в КМ с 5 % НА, оцененная методом микрорентгеноспектрального анализа, после 15 ч обработки составила 1,0–1,4 мас. %.

В случае присутствия в материале наноалмаза в количестве 5 % микротвердость гранул в интервале от 1 до 5 ч обработки увеличивается от

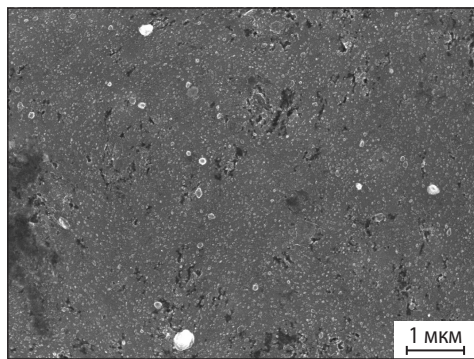


Рис. 5. Структура компактного образца КМ Al-Cu-Mn-Zr с 5 % НА после 15 ч обработки (СЭМ)

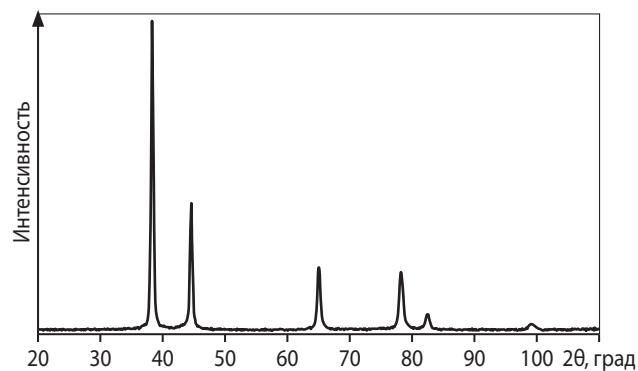


Рис. 6. Дифрактограмма КМ Al-Cu-Mn-Zr с 5 % НА после 10 ч обработки в мельнице

Результаты рентгеноструктурного анализа порошков исследуемых КМ

Содержание НА, об.%	Время обработки, ч	Размер ОКР, нм	МКД, %
0	1	36 ± 1	$0,12 \pm 0,01$
	5	29 ± 1	$0,15 \pm 0,01$
	10	32 ± 1	$0,17 \pm 0,01$
5	1	40 ± 1	$0,16 \pm 0,01$
	5	33 ± 1	$0,20 \pm 0,01$
	10	35 ± 2	$0,24 \pm 0,01$
10	1	47 ± 2	$0,17 \pm 0,01$
	3	39 ± 2	$0,24 \pm 0,01$
	5	25 ± 1	$0,27 \pm 0,01$

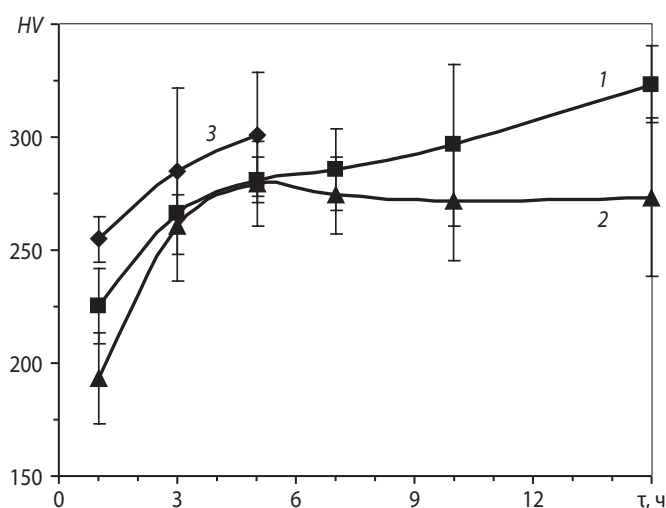


Рис. 7. Зависимость микротвердости частиц Al-Cu-Mn-Zr без нанодiamonda (1), с 5 % (2) и 10 % (3) НА от времени обработки в мельнице

190 до 280 HV, после чего практически не меняется (см. рис. 7), что может свидетельствовать о том, что после $\tau = 5$ ч наступает установившаяся стадия МЛ. Однако при отсутствии нанодiamonda это состояние достигается за большее время – микротвердость возрастает вплоть до $\tau = 15$ ч, при этом ее максимальное значение достигает 320 HV. Таким образом, после 15 ч обработки в мельнице уровень микротвердости частиц сплава Al-Cu-Mn-Zr без нанодiamonda выше, чем с 5 % НА. Такой неожиданный результат может быть связан с насыщением наночастицами алмаза границ зерен [4] и, как следствие, их охрупчиванием, что обусловлено слабой адгезией между алмазом и алюминием. Благодаря охрупчиванию сплава увеличивается эффективность механического легирования, и установившаяся стадия достигается за меньшее время.

Другой возможной причиной меньшего упрочнения сплава, содержащего частицы НА, является вероятное прохождение его графитизации в процессе обработки в планетарной мельнице. Известно, что графитизация алмаза начинается при температурах выше 700 °C [12], а при механическом легировании, характеризующемся сообщением обрабатываемому материалу большого количества механической энергии, возможно достижение в локальных точках существенного разогрева [1]. Однако решение данного вопроса требует дополнительных исследований, так как дифракционные пики как алмаза, так и графита на рентгенограммах изучаемых материалов не являются (см. рис. 6).

Эффект дисперсного упрочнения наночастицами проявляется при повышении содержания нанодiamonda до 10 об. % (см. рис. 7). Кривая зависимости микротвердости гранул КМ Al-Cu-Mn-Zr с 10 % НА в интервале от 1 до 5 ч обработки лежит выше двух остальных. После $\tau = 5$ ч микротвердость достигает значения 300 HV. Большой уровень упрочнения может быть связан с более интенсивным измельчением зерна алюминиевой матрицы. Кроме того, в работе [4] отмечали увеличение плотности дислокаций вокруг скопления неметаллических наночастиц, что также может вносить вклад в упрочнение.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что с возрастанием времени обработки в планетарной мельнице до 15 ч сплава Al-2Cu-1,6Mn-0,4Zr, изначально использованного в виде стружковых частиц размером порядка 1000 мкм, совместно с наночастицами алмаза в количестве 5 и 10 об. %, а также без них, средний размер частиц порошкового материала уменьшается вплоть до 30 мкм. Средний размер ОКР алюминиевой матрицы составляет менее 50 нм.

2. Добавка к сплаву нанодiamonda в количестве 5 об. % повышает степень размолла, а также ускоряет достижение установившейся стадии механического легирования, по сравнению со сплавом без наночастиц, однако дисперсного упрочнения при этом не наблюдается.

3. Микротвердость частиц всех исследуемых материалов с увеличением времени обработки возрастает до 270–320 HV.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного контракта № 16.552.11.7073 по мероприятию 5.2 ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы», а также при поддержке РФФИ (проект № 12-08-00185-а).
Исследования проведены на оборудовании ЦКП «Материаловедение и металлургия» на базе НИТУ «МИСиС».

ЛИТЕРАТУРА

1. Suryanarayana C. // Prog. Mater. Sci. 2001. Vol. 46. P. 1.
2. Lü L., Lai M. O. Mechanical Alloying. Boston: Kluwer Acad. Publ., 1998.
3. Poirier D., Drew R., Trudeau M., Gauvin R. // Mater. Sci. Eng. A. 2010. № 527. P. 7605.
4. Kang Y.-C., Chan S. L.-I. // Mater. Chem. Phys. 2004. № 85. P. 438.
5. Hernandez-Rivera J. L., Cruz-Rivera J. J., Paz del Angel V. et al. // Mater. Des. 2012. № 37. P. 96.
6. El-Daly A. A., Abdelhameed M., Hashish M., Eid A. M. // J. Alloy. Compd. 2012. № 542. P. 51.
7. Kollo L., Leparoux M., Bradbury C. R. et al. // Ibid. 2010. № 489. P. 394.
8. Popov V. A., Skryleva E. A., Chuvilin A. et al. // Detonation nanodiamonds: Technology, properties and application: Proc. 3-rd Intern. Symp. (Russia, St.-Petersburg, 1–4 July 2008). SPb.: Joffe Physico-Technical Institute, 2008. P. 95.
9. Detkov P. Y., Popov V. A., Kulichikhin V. G., Chukhaeva S. I. // Top. Appl. Phys. 2007. Vol. 109. P. 29.
10. Просвиряков А. С., Самошина М. Е., Попов В. А. // Металловедение и терм. обраб. металлов. 2012. № 6. С. 31.
11. Белов Н. А., Алабин А. Н. // Арматуростроение. 2010. № 2. С. 48.
12. Shao W. Z., Ivanov V. V., Zhen L. et al. // Mater. Lett. 2003. № 58. P. 146.

УДК 539.21

МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СИЛУМИНА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ВЫСОКОИНТЕНСИВНЫМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ ПУЧКАМИ И КОМПРЕССИОННЫМИ ПЛАЗМЕННЫМИ ПОТОКАМИ

© 2013 г. **Н. Н. Черенда, Ю. Ф. Иванов, Н. В. Бирик, В. В. Углов, Е. А. Петрикова, В. М. Асташицкий, А. М. Кузьмицкий**

Белорусский государственный университет (БГУ), г. Минск, Респ. Беларусь

Институт сильноточной электроники (ИСЭ) СО РАН, г. Томск

Институт физики (ИФ) им. Б.И. Степанова НАН РБ, г. Минск, Респ. Беларусь

Н. Н. Черенда – канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры физики твердого тела БГУ (220030, Респ. Беларусь, г. Минск, пр-т Независимости, 4). Тел.: (+375 17) 226-58-34. E-mail: cherenda@bsu.by.

Ю. Ф. Иванов – докт. физ.-мат. наук, проф., ст. науч. сотр. ИСЭ СО РАН (634055, г. Томск, пр-т Академический, 2/3). Тел.: (+73822) 49-17-13. E-mail: yufi55@mail.ru.

Н. В. Бирик – аспирант кафедры физики твердого тела БГУ. Тел.: (+375 17) 226-58-34. E-mail: bibiknv@mail.ru.

В. В. Углов – докт. физ.-мат. наук, проф. этой кафедры. Тел.: (+375 17) 209-55-12. Факс: (+375 17) 209-54-45. E-mail: uglov@bsu.by.

Е. А. Петрикова – аспирант ИСЭ СО РАН. Тел.: (+73822) 49-17-13. E-mail: elizmarkova@yahoo.com.

В. М. Асташицкий – докт. физ.-мат. наук, зав. сектором физики плазменных ускорителей ИФ НАН РБ (220072, Респ. Беларусь, г. Минск, пр-т Независимости, 68). Тел.: (+375 17) 284-10-65. E-mail: ast@imaph.bas-net.by.

А. М. Кузьмицкий – канд. физ.-мат. наук ИФ НАН РБ. Тел.: (+375 17) 284-10-65. E-mail: ast@imaph.bas-net.by.

Представлены результаты исследования структурно-фазового состояния и микротвердости эвтектического силумина, подвергнутого воздействию низкоэнергетических высокоинтенсивных электронных пучков и компрессионных плазменных потоков. В результате такой обработки формируется приповерхностный слой толщиной до 55 мкм с дисперсной ячеисто-дендритной структурой и улучшенными механическими характеристиками. Проведен сравнительный анализ влияния параметров и типа обработки на структуру поверхностного слоя.

Ключевые слова: эвтектический силумин, низкоэнергетические высокоинтенсивные электронные пучки, компрессионные плазменные потоки, растровая электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ.

The results of investigation of the structural-phase condition and microhardness of eutectic silumin exposed to low-energy high-intensity electron streams and compression plasma flows are presented. As a result of such treatment the near-surface layer up to 55 μm thick with dispersed cellular-dendrite structure and improved mechanical characteristics is formed. The comparative analysis of the effect of the parameters and treatment type on the surface layer structure is carried out.

Key words: eutectic silumin, low-energy high-intensity electron streams, compression plasma flows, scanning electron microscopy, X-ray structure analysis.