

УДК 669.017

Г. Ф. Ловшенко, канд. техн. наук, доц.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ МЕХАНИЧЕСКИ ЛЕГИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ

Приведены основные закономерности формирования механически легированных композиций, включающие механизмы образования композиционных частиц и структуры основы, взаимодействия между компонентами, а также и установлено влияние на эти процессы природы легирующих веществ, кинетического и термодинамического факторов.

Технология, основанная на реакционном механическом легировании, эффективна для создания дисперсно-упрочненных наноструктурных металлических материалов различного функционального назначения, применяемых для деталей, работающих в жестких температурно-силовых условиях [1–4], в значительной мере определяющих прогресс в таких отраслях, как авиа-, ракето-, моторо-, приборостроение, энергетика, включая атомную, и др. Технологический процесс производства материалов состоит из следующих этапов: выбор исходных компонентов, реакционное механическое легирование, холодное брикетирование гранулированной композиции, термическая обработка брикетов, горячее компактирование с большими степенями пластической деформации. Наиболее важным этапом, на котором формируются фазовый состав, структура и свойства материалов, является реакционное механическое легирование, предполагающее механически активируемое взаимодействие между компонентами шихты при ее обработке в энергонапряженной мельнице.

Целью данной работы являлось установление основных закономерностей формирования гранулированных композиций на основе металлов, получаемых реакционным механическим легированием.

Методика исследования и применяемое оборудование

Исследование выполнено на композициях на основе алюминия, меди, железа

и никеля. Легирующими компонентами служили металлы и ряд химических соединений, являющихся поставщиками кислорода, углерода и/или азота, необходимых для синтеза термодинамически стабильных упрочняющих фаз: оксидов, карбидов, нитридов. Реакционное механическое легирование осуществлялось в механореакторе – энергонапряженной вибромельнице инерционного типа при степени заполнения помольной камеры рабочими телами – 75 %, отношении объемов рабочих тел и шихты – 7 и ускорении рабочих тел – 125–150 м·с⁻².

Для установления закономерностей формирования механически легированных композиций применялись оптическая, сканирующая электронная микроскопия, ситовой и дюраметрический анализы.

Результаты исследования и их обсуждение

При обработке порошковых смесей в механореакторе имеют место многообразные эффекты: пластическая деформация, накопление дефектов кристаллического строения, разрушение и холодная сварка частиц по ювенильным поверхностям. В результате образуются композиционные гранулы. Схема процесса реакционного механического легирования приведена на рис. 1.

Формирование новых фаз происходит за счет массопереноса на атомном уровне.

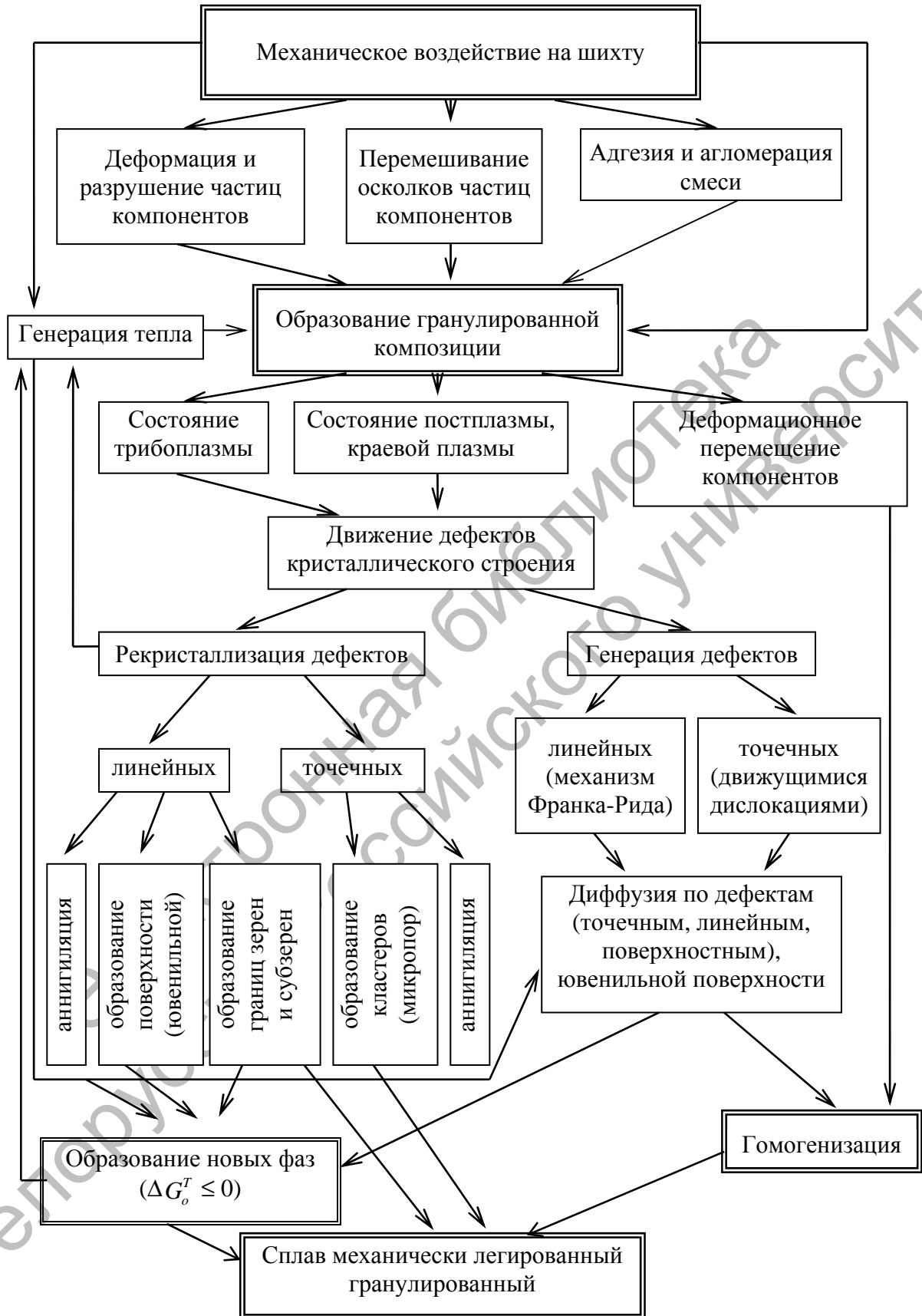


Рис. 1. Схема процесса реакционного механического легирования

Известны концепции деформационного и диффузионного перемешивания при механическом легировании [5]. Первое существенно на начальной стадии, когда сдвиговая деформация приводит в контакт свежие поверхности [6, 7]. Определяющую роль в фазообразовании играет диффузия. Ускорение диффузии при механическом легировании связано с генерацией неравновесных дефектов [5] и термическим эффектом [7] при пластической деформации. Существенный вклад может вносить разогрев при протекании экзотермических реакций.

Внешней стороной, отражающей сложные физико-химические процессы, протекающие при механическом легировании, является изменение морфологии и размера частиц обрабатываемой композиции. Для определения последнего применялся ситовый анализ, по результатам которого строили дифференциальные кривые распределения частиц по размерам. Функцией служила величина $F(d)$, определяемая из выражения

$$F(d) = \Delta m / (m \cdot \Delta d),$$

где m – общая масса анализируемого порошка; Δm – масса порошка на сите; Δd – разность размера ячеек сит, следующих друг за другом.

Формирование гранулированной композиции в общем случае описывается следующей схемой. При обработке порошковых смесей в механореакторе параллельно протекают процессы разрушения частиц и образования из осколков путем сварки гранулированной композиции. На разных стадиях обработки превалирует один из них. В общем случае при пластической деформации частиц плотность дефектов кристаллического строения непрерывно растет. При достижении критического значения в результате взаимодействия силовых полей дислокаций в локальных объемах кристаллитов возникают субмикроскопические трещины, по которым происходит разрушение частиц. С уменьшением размера осколков энергия,

необходимая для возникновения и накопления дефектов кристаллического строения, увеличивается, и процесс измельчения замедляется. Масштабный фактор имеет место при размере частиц менее 0,1 мм [8]. В этом случае в интервалах между силовыми воздействиями на частицы, увеличивающими дефектность кристаллов, интенсивно протекают процессы, подобные возврату, снижающие количество несовершенств кристаллического строения.

Для тонкого измельчения наиболее благоприятным является режим периодического силового воздействия с высокой частотой. С увеличением частоты воздействия вероятность «самозалечивания» уменьшается, что способствует разрушению тела за более короткое время и с меньшей затратой энергии. Удельная частота силового воздействия в обычных шаровых мельницах примерно на 2–3 порядка ниже, чем в вибромельницах, что является одним из факторов, указывающим на перспективность применения последних в качестве механореакторов [9].

Параллельно с разрушением частиц протекают в результате адгезии процессы агломерации и грануляции. Адгезия частиц обусловлена, в основном, Ван-дер-Ваальсовыми и электростатическими силами и получает развитие, прежде всего, в местах контакта свежих поверхностей [10]. При ударном воздействии размалывающих тел в этих местах агломерированной композиции происходит холодная сварка, сопровождаемая диффузионными процессами. В результате многократно повторяющихся разрушения и сварки формируется гранулированная композиция, в которой исходные компоненты или продукты их взаимодействия связаны и равномерно распределены между собой.

На начальном этапе обработки, как правило, превалирует разрушение, в последующем – процессы агломерации и сварки, в результате протекания которых средний размер гранул непрерывно увели-

чивается. На данном этапе грануляции структура характеризуется ярко выраженной слоистостью (рис. 2, а), указывающей на то, что рост гранул происходит путем послойного наваривания осколков с их последующей пластической деформацией. При дальнейшей обработке толщина слоев непрерывно уменьшается и происходит гомогенизация композиции (рис. 2, б). Подтверждением того, что рост гранул происходит в результате наваривания на них мелких осколков, является топография поверхности гранул (рис. 3). На этапе образования гранулы достаточно рыхлые, со значительным количеством пор и несплошностей (см. рис. 2, а). В дальнейшем поры практически исчезают (рис. 2, б; 4 и 5). На определен-

ном этапе между сваркой и разрушением устанавливается динамическое равновесие, размер гранул стабилизируется и сохраняется достаточно долго. На этой стадии в большей или меньшей мере получает развитие собирательная грануляция, которая приводит к формированию относительно крупных композиционных частиц, образующихся путем сварки между собой нескольких гранул, каждая из которых сохраняет свою текстуру. Размер композиционных частиц в 2–4 раза превышает средний размер гранул. С увеличением продолжительности обработки объемная доля их возрастает.

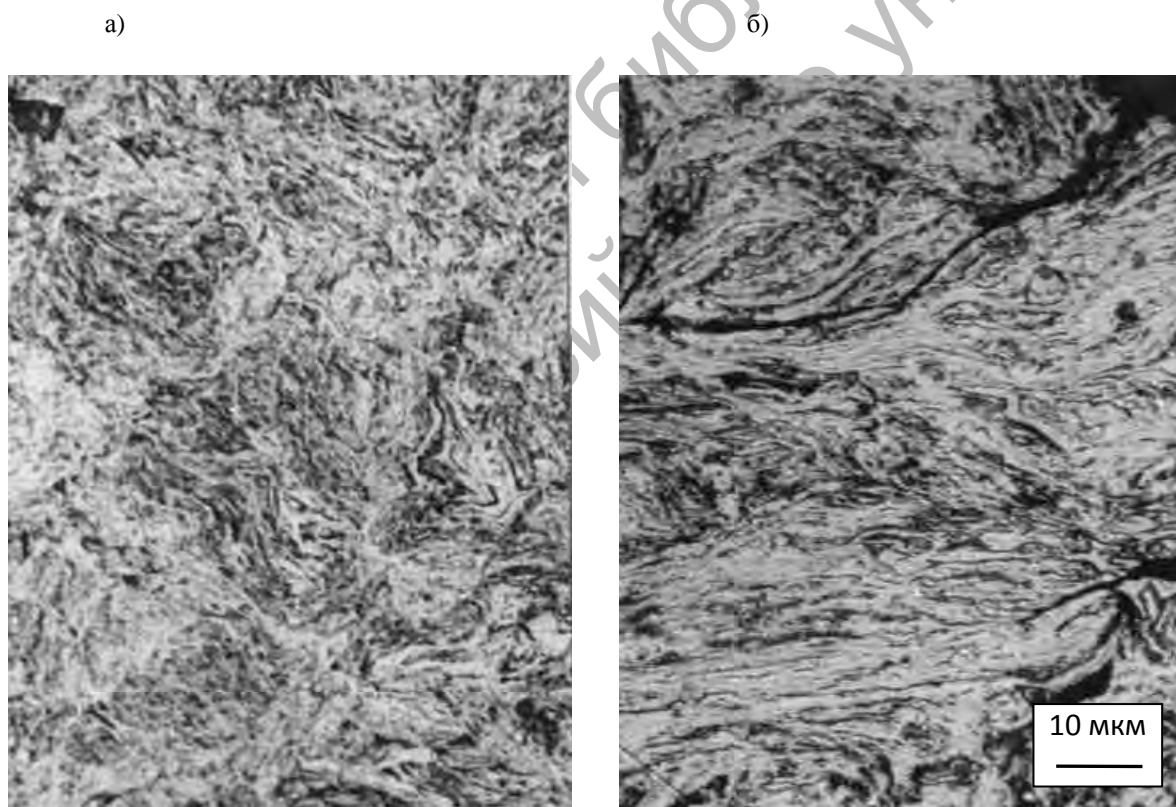


Рис. 2. Микроструктура гранул, полученных обработкой в механореакторе порошка алюминия в течение: а – 1 ч; б – 8 ч

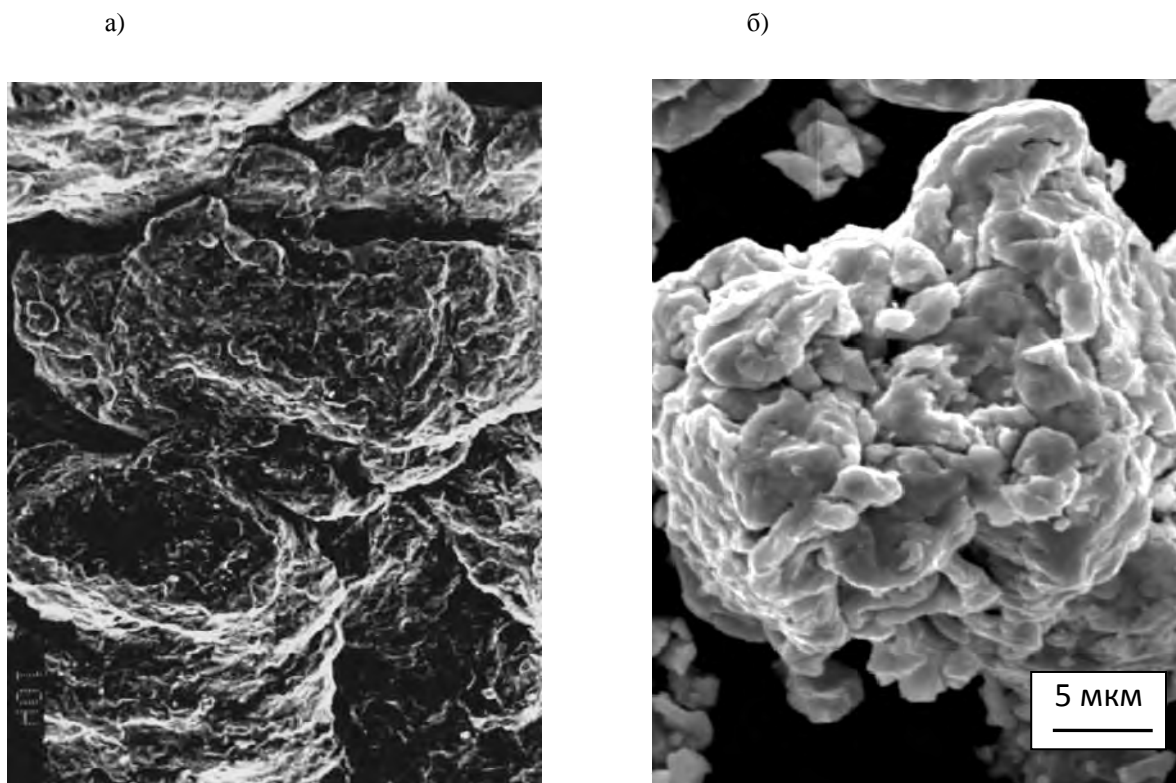


Рис. 3. Топография поверхности гранул материалов на основе: а – меди; б – железа. СЭМ

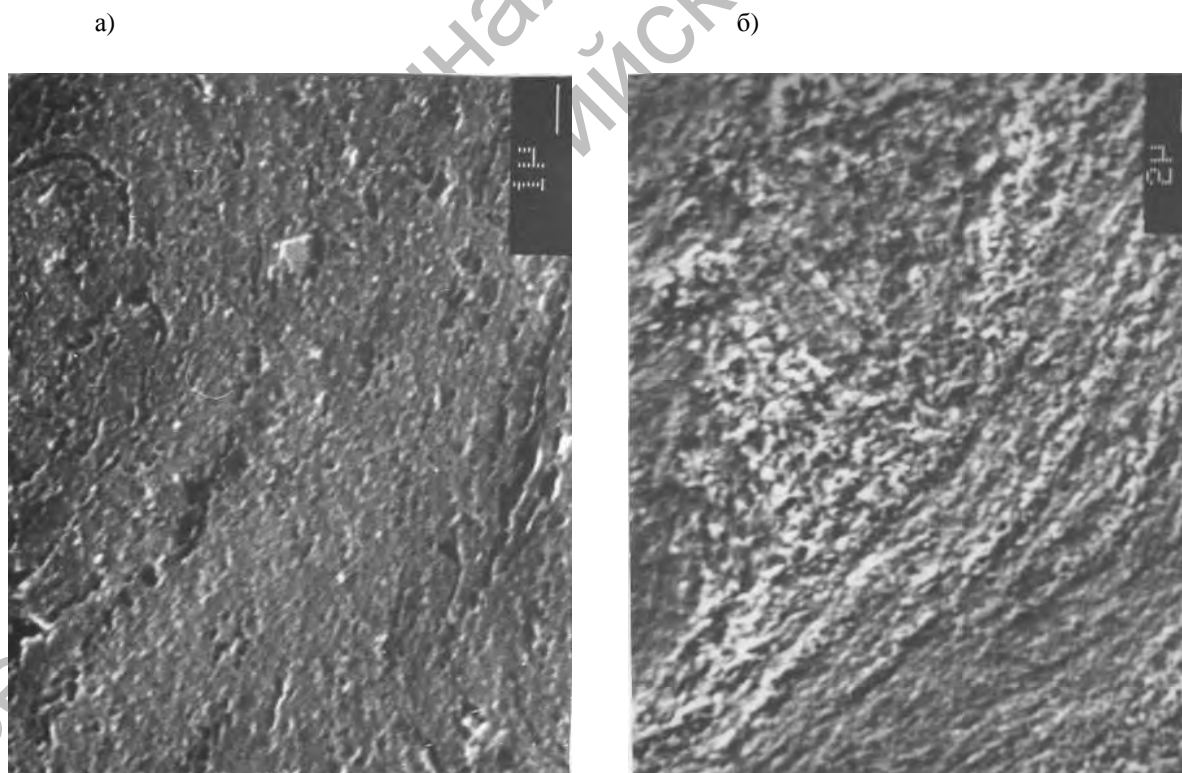


Рис. 4. Микроструктура гранул, полученных обработкой в течение 12 ч в механореакторе композиций: а – Cu-Zr(5,00 %); б – Cu-Al(0,80 %)-CuO(3,53 %). СЭМ

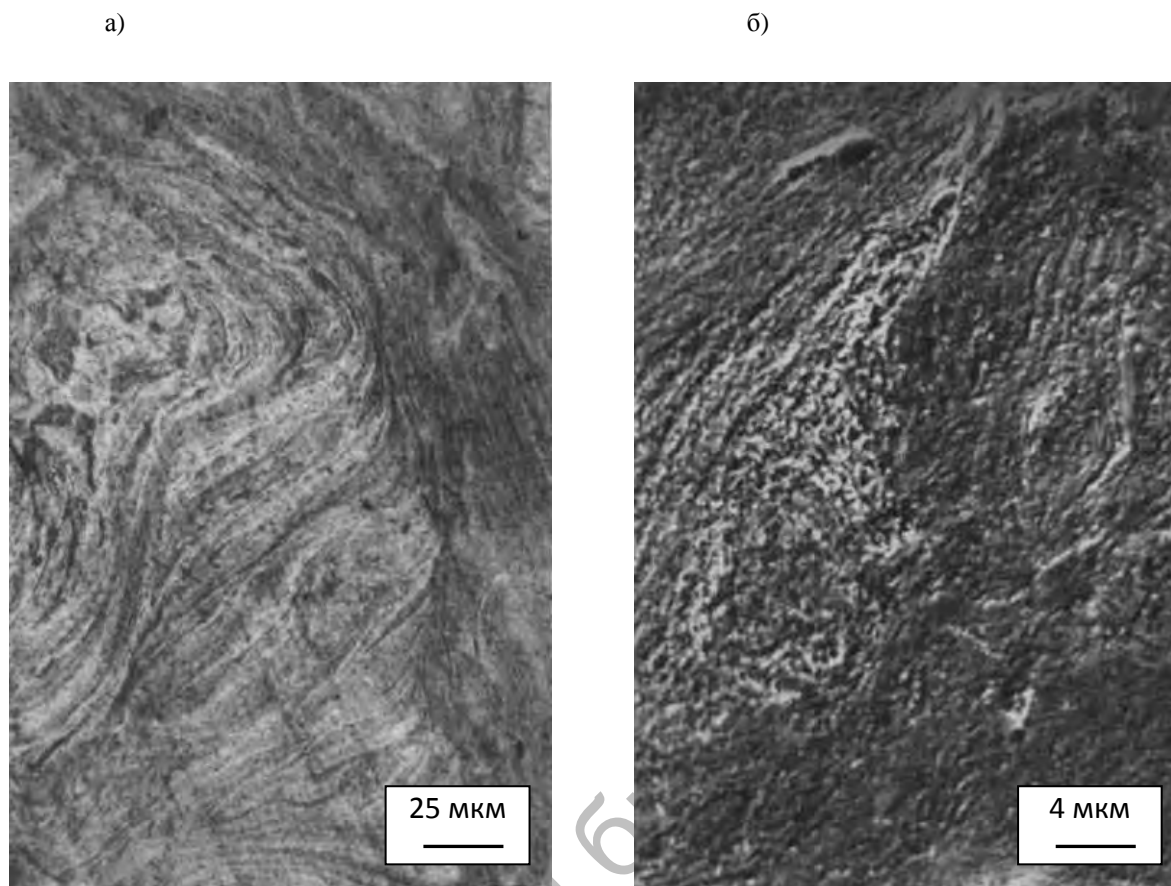


Рис. 5. Структура гранул (а), полученных обработкой в механореакторе в течение 8 ч композиции Al-V₂O₅ (6,93 %); б – СЭМ

Влияние состава шихты на формирование гранулированных композиций

Соотношение между скоростями измельчения и грануляции зависит от суммарного воздействия ряда взаимосвязанных факторов, выделить количественный вклад каждого из которых практически невозможно. Основными факторами, оказывающими влияние на процесс, являются природа обрабатываемых материалов и энергонапряженность режима обработки. Они определяют характер и развитие механически активируемых превращений, влияющих как на кинетику упрочнения композиционных частиц, так и на его предельное значение. При обработке в вибромельнице с оптимальным заполнением помольной камеры рабочими телами, равным 75–80 %, энергонапряженность процесса определяется

ускорением рабочих тел. Установлено, что реакционное механическое легирование, отличительной особенностью которого является механически активируемое взаимодействие между компонентами шихты, вызывающее образование новых фаз, получает развитие в алюминиевых системах при ускорении рабочих тел более 120, медных – более 130, железных и никелевых – 140 м·с⁻².

Способность к пластической деформации – величина, обратная упрочнению, и является одним из основных свойств, определяющих интенсивность протекания адгезии и сварки осколков, а следовательно, и кинетику изменения размера гранул. В зависимости от последней системы, подвергаемые механическому легированию, делятся на три группы.

К первой группе относятся, прежде всего, композиции, в которых меха-

нически активируемые фазовые превращения большого развития не получают. Упрочнение в них происходит, в основном, за счет измельчения структуры основы и частиц легирующего компонента и величина его относительно невелика.

Во второй группе композиций получают заметное развитие механохимические превращения, вызывающие образование наноразмерных упрочняющих фаз. Эффект упрочнения в этом случае достаточно высок.

Для третьей группы характерно высокое упрочнение механически легированных гранулированных композиций, обусловленное механохимическими превращениями и сочетающее, как правило, дисперсное, дисперсионное и твердорастворное.

Вышеприведенный процесс формирования гранулированных композиций в наибольшей мере характерен для систем второй группы. В композициях первой группы, к которым относятся, прежде всего, системы на основе мягких и пластичных металлов, например, алюминий, медь, с небольшим количеством низкоактивных легирующих добавок, первая стадия процесса – измельчение исходных компонентов – может не проявляться. В этом случае сварка превалирует над разрушением и размер образовавшихся композиционных гранул непрерывно увеличивается (рис. 6). Причем адгезионные процессы приводят как к агломерации композиции, так и к схватыванию осколков частиц с рабочими телами (шарами). На шарах в отдельных местах образуются шиповидные наросты. С этого времени шары являются не только источником динамического воздействия на обрабатываемую смесь, но и их поверхность становится местом формирования гранул. Под действием нормальной составляющей силы, возникающей в результате соударения шаров, происходит послойное наваривание частиц композиции на образовавшиеся на поверхности наросты, что и обуславливает их рост. Объемная доля связанной с шарами шихты в ряде случа-

ев превышает 10 %, что нарушает процесс механического легирования. Количество связанной шихты увеличивается с повышением энергонапряженности обработки. В то же время тангенциальная составляющая этой силы вызывает скол наростов. Подтверждением этому является наличие в ряде обрабатываемых алюминиевых композиций значительного количества частиц, одна из граней которых имеет чашевидную форму – место соединения нароста с шаром. Под действием многократной пластической деформации гранулы приобретают форму, близкую к сферической.

Из исследованных систем, основой которых являлись медь, алюминий, никель, железо, при использовании в качестве рабочих тел шаров из стали ШХ15СГ (твердость HRC 60–62) наибольшей склонностью к «навариванию» обладают медные композиции. В ряде систем на основе меди с шарами и стенками рабочей камеры связывается более 60 % шихты, что практически приводит к остановке процесса механического легирования. В этом случае в результате разрушения сплошного компактного слоя шихты, вызванного его постепенным упрочнением и охрупчиванием, образуются частицы чешуйчатой формы, масса которых не превышает 40 % от массы исходной загрузки. Крайне негативным является то, что данное явление имеет место при любом режиме механического легирования и не может быть устранено оптимизацией процесса. Типичными композициями первой группы являются двойные системы меди с тугоплавкими металлами, характеризующимися малой растворимостью в основе (Ta, Nb, Mo), при их содержании менее 1 %. Процессы, близкие к описанным, имеют место также в двойных системах с небольшим количеством (< 0,2 %) таких элементов, как Al, Be, Mg. Применение технологии механического легирования для этих систем проблематично.

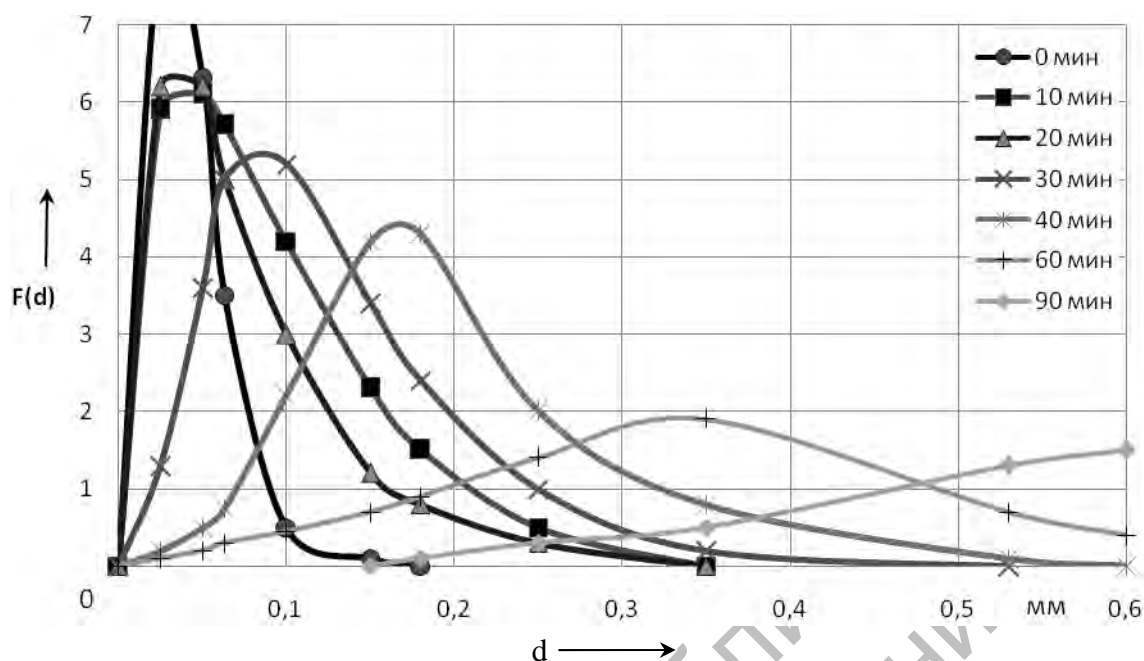


Рис. 6. Распределение по размеру гранул алюминия, подвергнутого обработке в механореакторе

Особенностью формирования механически легированных композиций третьей группы является то, что после первичной грануляции разрушение начинает превалировать над сваркой и размер гранул уменьшается, стабилизируясь на определенном этапе обработки (рис. 7 и 8). Причиной этого процесса является интенсивное протекание механохимических превращений, вызывающих «чрезмерное» упрочнение материала, в результате которого он переходит в хрупкое состояние. При одинаковой основе материала между твердостью и размером гранул существует обратная зависимость, близкая к линейной.

По механизму формирования гранул композиции на основе стандартных порошков железа и никеля (например, ПЖ2М2, ПНК–ОТ2), содержащие кислород и углерод в количестве до 0,2 % каждого, независимо от природы и количества легирующих компонентов относятся ко второй или третьей группе. Следует отметить, что примеси кислорода, нали-

чие оксидных пленок оказывают существенное влияние на процесс грануляции. Так, при примерно одинаковых значениях твердости и пластичности порошков меди и алюминия химическая «инертность» первой по отношению к кислороду и углероду обуславливает более высокую склонность композиций на ее основе к грануляции.

Определенное представление о формировании гранулированных композиций при обработке в механореакторе дает исследование характера распределения микротвердости по сечению гранул, выполненное на алюминиевых, медных, никелевых и железных композициях. В общем случае периферийный слой имеет большую твердость, чем центральная зона гранулы. Данная закономерность указывает на то, что после агломерации и холодной сварки осколков, имеющих место на первом этапе грануляции, возникшие композиционные частицы являются устойчивыми образованиями.

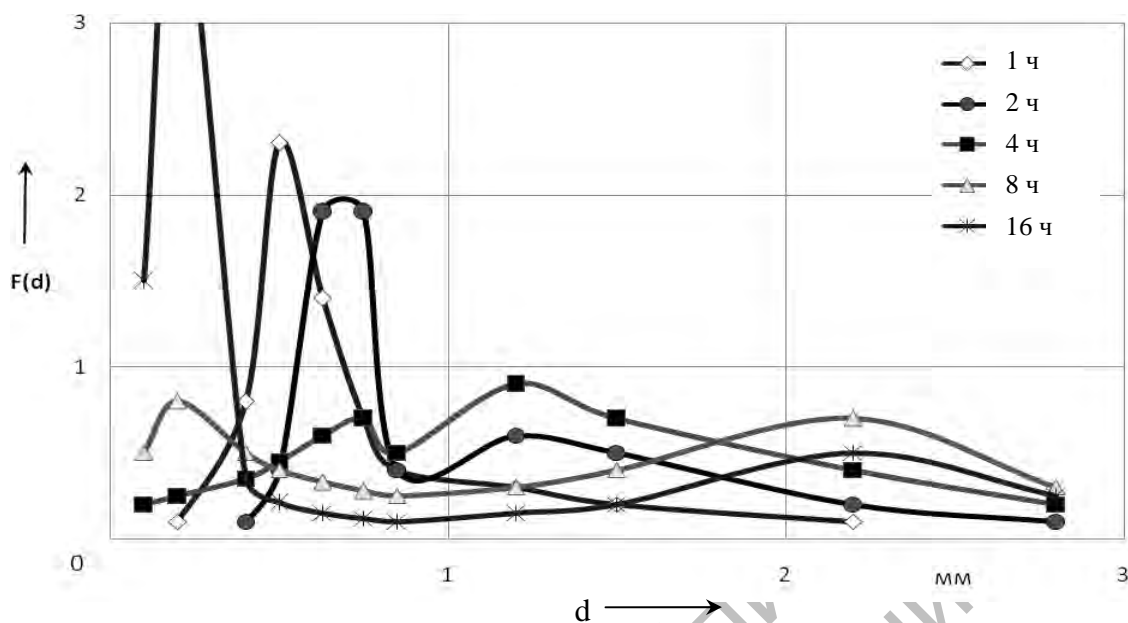


Рис. 7. Распределение по размеру гранул композиции, полученной механическим легированием алюминия магнием (5 %). Продолжительность механического легирования: 1 – 1 ч; 2 – 2 ч; 3 – 4 ч; 4 – 8 ч; 5 – 16 ч

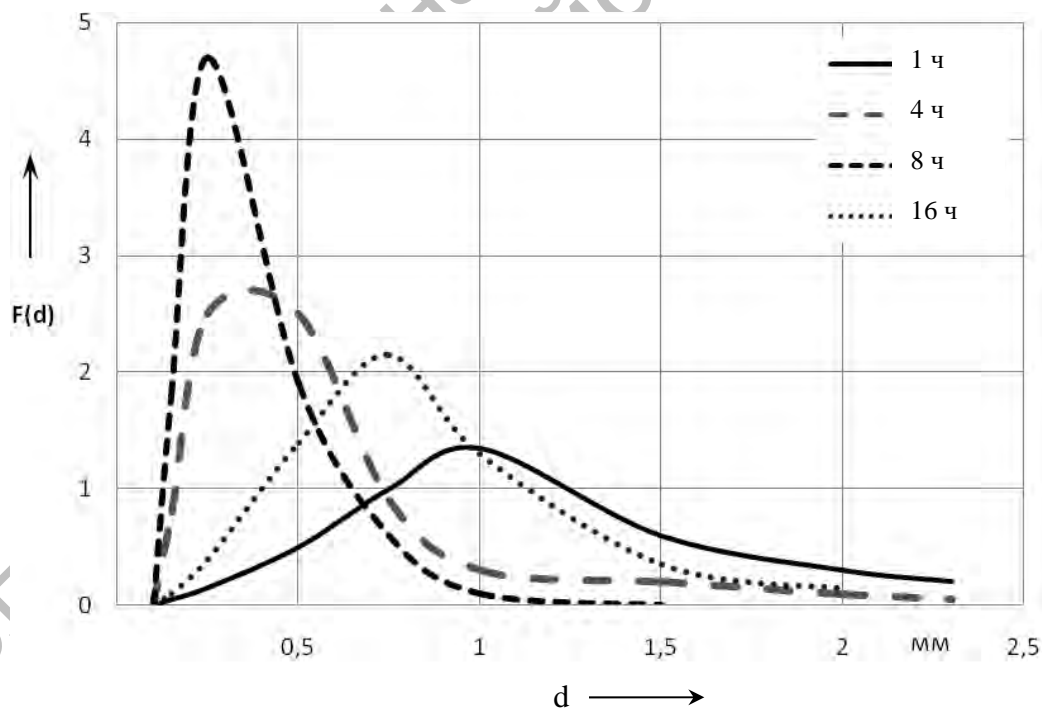


Рис. 8. Распределение частиц композиции, полученной механическим легированием меди алюминием (0,80 %) и оксидом CuO (3,63 %). Условия механического легирования: $a_n = 125 \text{ м}\cdot\text{с}^{-2}$; $\epsilon = 70 \%$; $k = 8$; $t = 40^\circ\text{C}$

В связи с тем, что при дальнейшей обработке в механореакторе энергия размалывающих тел поглощается и рассеивается прежде всего периферийным слоем гранулы, в этой области наиболее полно протекают механохимические превращения, что приводит к их большему упрочнению, чем сердцевины. Монотонное изменение твердости по сечению, наблюдаемое у элементарных гранул, в композиционных гранулах, сформировавшихся в процессе собирательной грануляции, нарушается.

Независимо от исходного состава алюминиевой композиции с уменьшением размера гранул разница в твердости поверхности и центральной области снижается и при их диаметре менее 0,5 мм практически отсутствует. Это позволяет сделать вывод, что при применяемом режиме обработки механохимические превращения протекают, в основном, в поверхностном слое толщиной до 0,2 мм. В центральной зоне гранул, имеющих диаметр более 0,5 мм, превращения затруднены. Образование крупных гранул будет приводить к снижению скорости механического легирования. Наиболее оптимальным является режим механического легирования, обеспечивающий образование гранулированных композиций с размером частиц, находящимся в пределах 0,1–0,5 мм.

Приведенные закономерности, установленные на алюминиевых композициях, полностью справедливы и для систем на основе меди. Влияние масштабного фактора для железных и никелевых материалов на изменение твердости по сечению гранул не проявляется, что обусловлено их высокой дисперсностью – их размер, как правило, не превышает 0,1 мм.

Исходя из вышеприведенных данных следует вывод, что увеличение продолжительности стадии измельчения и более тонкое диспергирование компонентов при обработке в механореакторе должны активизировать механохимические реакции, приближающие систему к термоди-

намически стабильному состоянию. Одним из приемов, направленных на решение этой задачи, является использование поверхностно-активных веществ (ПАВ) [1–6].

Заключение

При обработке порошковых смесей в механореакторе имеют место многообразные эффекты: пластическая деформация, накопление дефектов кристаллического строения, разрушение и холодная сварка частиц по ювенильным поверхностям, вызывающие протекание механически активируемых фазовых и структурных превращений и образование композиционных гранул.

Формирование гранулированной композиции в общем случае описывается следующей схемой. При обработке порошковых смесей в механореакторе параллельно протекают процессы разрушения частиц, адгезии, агломерации, грануляции и сварки. На разных стадиях обработки превалирует один из них. На начальной стадии обработки, как правило, большее развитие получает разрушение, в последующем – процессы агломерации и сварки, в результате протекания которых средний размер гранул непрерывно увеличивается и на определенном этапе стабилизируется.

Механически активируемые фазовые и структурные превращения наиболее активно протекают на стадии разрушения. Увеличение продолжительности стадии измельчения и более тонкое диспергирование компонентов при обработке в механореакторе должны активизировать механохимические реакции, приближающие систему к термодинамически стабильному состоянию. Одним из приемов, направленных на решение этой задачи, является использование поверхностно-активных веществ.

Соотношение между скоростями измельчения и грануляции зависит от суммарного воздействия ряда взаимо-

связанных факторов, выделить количественный вклад каждого из которых практически невозможно. Основными факторами, оказывающими влияние на процесс измельчения и грануляции, являются природа обрабатываемых материалов и энергонапряженность режима обработки. Они определяют характер и развитие механически активируемых превращений, влияющих как на кинетику упрочнения композиционных частиц, так и на его предельное значение. Реакционное механическое легирование получает развитие в алюминиевых системах при ускорении рабочих тел более 120, медных – более 130, железных и никелевых – 140 м·с⁻².

Способность к пластической деформации – величина, обратная упрочнению, которая, в основном, определяет интенсивность протекания адгезии и сварки осколков, а следовательно, и кинетику изменения размера гранул. В зависимости от последней механически легируемые системы делятся на три группы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Витязь, П. А.** Механически легированные сплавы на основе алюминия и меди / П. А. Витязь, Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко. – Минск : Беларуская навука, 1998. – 352 с. : ил.
2. **Ловшенко, Г. Ф.** Теоретические и техно-

логические аспекты создания наноструктурных механически легированных материалов на основе металлов / Г. Ф. Ловшенко, Ф. Г. Ловшенко. – Могилев : Беларус.-Рос. ун-т, 2005. – 264 с.

3. Новые ресурсосберегающие технологии и композиционные материалы / Ф. Г. Ловшенко [и др.]. – Гомель : Энергоатомиздат, 2004. – 350 с.

4. **Ловшенко, Г. Ф.** Наноструктурные механически легированные материалы на основе металлов : монография / Г. Ф. Ловшенко, Ф. Г. Ловшенко Б. Б. Хина ; под ред. д-ра техн. наук, проф. Ф. Г. Ловшенко . – Могилев : Беларус.-Рос. ун-т, 2008. – 679 с. : ил.

5. **Иванов, Е. Ю.** Твердофазные реакции при механическом сплавлении металлов / Е. Ю. Иванов // Механохимический синтез в неорганической химии : сб. науч. тр. – Новосибирск, 1991. – С. 190–203.

6. **Аввакумов, Е. Г.** Механические методы активации химических процессов / Е. Г. Аввакумов. – Новосибирск : Наука, 1986. – 306 с.

7. **Хайнике, Г.** Трибохимия / Г. Хайнике. – М. : Мир, 1987. – 584 с.

8. **Моргулис, М. Л.** Вибрационное измельчение материалов / М. Л. Моргулис. – М. : Промстройиздат, 1957. – 106 с.

9. **Овчинников, П. Ф.** Виброреология / П. Ф. Овчинников. – Київ : Наукова думка, 1983. – 270 с.

10. **Шеламов, В. А.** Физико-химические основы получения полуфабрикатов из спеченных алюминиевых порошков / В. А. Шеламов, А. И. Литвинцев. – М. : Металлургия, 1970. – 278 с.

Белорусско-Российский университет
Материал поступил 03.03.2008

G. F. Lovshenko **Regularities of forming dispersion-hardened mechanically alloyed composites on the basis of metals**

The paper gives main regularities of forming mechanically alloyed composites including such mechanisms as the formation of composite particles and the base structure, interaction of components. It was established that the nature of alloying substances, kinematic and thermodynamic factors affect the above mentioned processes.