

УДК 669.017

НАНОСТРУКТУРНЫЕ МЕХАНИЧЕСКИ ЛЕГИРОВАННЫЕ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ И ИЗДЕЛИЯ ИЗ НИХ

¹Ф.Г. Ловшенко, ²Г.Ф. Ловшенко

¹Белорусско-Российский университет, г. Могилев, Беларусь

²Белорусская государственная академия авиации, г. Минск, Беларусь

Установлены закономерности формирования фазового состава, структуры и свойств на всех этапах получения механически легированных наноструктурных дисперсно-упрочненных алюминиевых, медных, железных и никелевых материалов, предназначенных для изделий, работающих в жестких температурно-силовых условиях — при температурах, достигающих $0,85T_{пл}$ основы, с пределом прочности при растяжении в 1,2–1,5 раза выше, чем у аналогов — наноструктурные механически легированные дисперсно-упрочненные материалы на основе металлов, а также показаны примеры их практического применения.

Ключевые слова: механическое легирование, теория, технология, структурные и фазовые превращения, дисперсное упрочнение, наноструктурные материалы, состав, структура, свойства

NANOSTRUCTURAL MECHANICALLY ALLOYED DISPERSION STRENGTHENED MATERIALS BASED ON METALS AND ARTICLES MADE THEREFROM

¹F.G. Lovshenko, ²G.F. Lovshenko

¹Belarusian-Russian University, Mogilev, Belarus

²Belarusian State Academy of Aviation, Minsk, Belarus

The regularities in the development of phase composition, structure and properties at all stages of the preparation of mechanically alloyed dispersion-strengthened nanostructured aluminum, copper, iron and nickel materials for products operating under severe conditions of temperature and power — at temperatures of up $0,85T_{pl}$ bases, with a tensile strength of 1.2–1.5 times higher than that of analogues — nanostructured mechanically alloyed dispersion-hardened materials based on metals, and shows an example of their practical application.

Keywords: mechanical alloying, theory, technology, structural and phase transformations, dispersion strengthening, nanostructural materials, compound, structure, properties

E-mail: greg-lovshenko@mail.ru

Введение

Развитие современных отраслей промышленности, включающих как общее машиностроение, так и моторо-, турбино-, авиа-, приборостроение, ядерную энергетику и др. требует создания новых материалов, обладающих наряду со специальными свойствами высокой прочностью и жаропрочностью. Причем наиболее сложным в создании необходимого комплекса свойств является обеспечение жаропрочности. Максимальная температура эксплуатации классических (литых) жаропрочных сплавов не превышает $0,6T_{пл}$ основы, что обусловлено ростом и растворением упрочняющих фаз интерметаллидов и развитием межзеренного скольжения и диффузии. Для исключения этих негативных явлений необходимо уменьшить до предельно допустимого значения величину свободного перемещения дислокаций, локализовать передвижение дефектов кристаллического строения в пределах зерна (субзерна), минимизировать сток дефектов кристаллического строения на границы зерен, исключить межзеренное скольжение. Эти условия могут быть реализованы в дисперсно-упрочненных материалах, представляющих собой матрицу из металла (сплава), в которой равномерно распределены дисперсные частицы упрочняющей фазы, стойкой против коагуляции и роста при температурах, превышающих $0,95T_{пл}$ основы.

Для эффективного повышения прочности как при низких, так и при высоких температурах

материалы должны иметь фрагментированную структуру с максимально развитой поверхностью границ зерен и субзерен, стабилизированную наноразмерными включениями упрочняющих фаз. Наиболее перспективной будет структура, близкая к агрегатному типу. Она может быть получена при реализации технологии, основанной на реакционном механическом легировании, заключающемся в обработке в энергонапряженной мельнице-механореакторе шихты, в процессе которой происходит механически активируемое взаимодействие между компонентами, вызывающее образование упрочняющих фаз. По принятой в работе классификации, основанной на физических свойствах частиц материалы относятся к наноструктурным.

В работе представлены результаты работы авторов [1–6] по установлению закономерностей формирования фазового состава, структуры и свойств на всех этапах получения механически легированных наноструктурных дисперсно-упрочненных металлических и материалов и созданию на их основе новой области материаловедения конструкционных материалов, работающих при температурах, достигающих $0,85T_{пл}$ основы, с пределом прочности при растяжении в 1,2–1,5 раза выше, чем у аналогов — наноструктурные механически легированные дисперсно-упрочненные материалы на основе металлов, а также показаны перспективные области их применения.

Методика исследования, материалы и оборудование

В качестве исходных компонентов используются стандартные порошки металлов и соединений. Методика выбора исходного состава шихты базируется на предположении, что специальные свойства материалов (электрическое сопротивление, плотность, коррозионная стойкость и др.) могут быть получены введением элементов, традиционно применяющихся в классическом материаловедении, а высокая прочность и жаропрочность — комплексным легированием элементом, обладающим высоким сродством к кислороду, азоту или углероду, с одной стороны, и соединением, содержащим кислород, азот или углерод, с другой. При этом во втором случае в процессе реализации технологии имеет место взаимодействие между легирующими компонентами, приводящее к образованию термодинамически стабильных упрочняющих фаз.

Существенным отличием технологии, основанной на реакционном механическом легировании, от традиционной (литье) является то, что исходная шихта и конечный продукт имеют близкий химический состав.

Эффективными аппаратами для промышленного синтеза дисперсно-упрочненных металлических композиций являются энергонагруженные вибромельницы инерционного типа, производительность которых в 1,3–1,6 раза выше, затраты энергии на единицу продукции в 1,4–1,7 раза ниже, а надежность и долговечность в 3–5 раз выше чем у традиционно применяемых атриторов.

Результаты исследования

Внешней стороной, отражающей сложные физико-химические процессы, протекающие при механическом легировании, является изменение морфологии и размера частиц обрабатываемой композиции. Формирование гранулированной композиции в общем случае описывается следующей схемой. При обработке порошковой шихты в механореакторе параллельно протекают процессы накопления дефектов кристаллического строения, вызывающего разрушение частиц, и последующая сварка осколков. Сварке предшествуют адгезия и агломерация. Последняя вызвана, в основном, Ван-дер-Ваальсовыми и электростатическими силами и получает развитие, прежде всего, в местах контакта свежих поверхностей. Ударное воздействие на агломерированную частицу вызывает холодную сварку, сопровождающуюся диффузией. В результате

многократно повторяющихся разрушений 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 увеличивается. На определенном этапе между процессами разрушения и сварки устанавливается динамическое равновесие, в результате которого средний размер гранул стабилизируется. Продуктом механического легирования является гранулированная композиция со средним размером гранул 25–500 мкм, зависящим от природы матричного металла и состава сплава, с гомогенным и равномерным распределением легирующих элементов.

При реакционном механическом легировании получают развитие только фазовые превращения, уменьшающие свободную энергию системы, вызывающие образование твердых растворов и соединений. Для моделирования конечного фазового состава материалов приемлем термодинамический анализ равновесных процессов. Скорость и полнота протекания однотипных реакций возрастают с уменьшением значения энергии Гиббса взаимодействия между компонентами, однако фазовый состав механически легированных композиций, как правило, является неравновесным.

Для получения дисперсно-упрочненных материалов перспективными являются комплекснолегированные композиции системы «основа — соединение, содержащее O, C, N в комплексе или в отдельности, — элемент, имеющий высокое сродство к O, C, N. В качестве второго компонента эффективно использование ряда оксидов, карбонатов, нитратов, органических соединений, обладающих низкой термодинамической стабильностью. В этих системах имеет место механически активируемое взаимодействие, вызывающее образование термодинамически стабильных оксидов, карбидов, нитридов, интерметаллидов. В комплекснолегированных композициях для достаточно полного протекания механически активируемого взаимодействия между легирующими компонентами, по меньшей мере, один из них должен обладать достаточно высокой растворимостью в основе. В случае использования в качестве поставщика кислорода веществ в газовой фазе, например, оксидов азота, окислительно-восстановительные превращения протекают по следующей схеме: растворение легирующего

металла в основе; окисление основного металла кислородосодержащей газовой фазой; последующее внутреннее окисление легирующего металла, вызывающее образование наноразмерных включений термодинамически стабильного оксида, упрочняющих основу.

Независимо от типа «разбавленной» системы механически легированные композиции являются наноструктурными термодинамически неравновесными дисперсно-упрочненными материалами, основа которых представляет собой неомогенный твердый раствор с размером зерен ≤ 100 нм, размером блоков ≤ 50 нм и плотностью дислокаций $\leq 10^{10}$ см⁻², расположенных по границам зерен и субзерен, стабилизированных наноразмерными включениями ($d < 5$ нм) механически синтезированных соединений, представляющих собой квазикластеры и находящиеся, как правило, в рентгеноаморфном состоянии. Во всех случаях в структуре присутствуют дисперсные включения ($d < 0,1$ мкм) исходных легирующих компонентов шихты, количество которых зависит от их природы и не превышает 20 % от исходного.

Стабилизация фазового состава, структуры и свойств и дегазация механически легированных композиций, являющихся термодинамически неравновесными системами, происходит при отжиге, который может быть совмещен с термомеханической обработкой. Целью последней является получение полуфабрикатов с плотностью, близкой к теоретической. Следует отметить, что механически легированные композиции находятся в наклепанном, предельно упрочненном состоянии и оптимальной технологией переработки их в компактный материал является горячее прессование с большой степенью пластической деформации — экструзия. Термомеханическая обработка (компактирование) не оказывает заметного влияния на фазовый состав и структуру материалов.

Экспериментально установлено, что термическое воздействие на механически легированные композиции сопровождается термодинамически разрешенными превращениями, приближающими фазовый состав к равновесному. Основными из них являются рост зерен основы, уменьшение градиента концентрации твердого раствора при переходе от одного зерна к другому, кристаллизация механически синтезированных аморфных фаз, взаимодействие между сохранившимися компонентами или промежуточными продуктами их механохимических превращений и др.

Кинетику протекания термически активируемых превращений определяют особенности строения механически легированных композиций, основными из которых являются: активированное состояние реагирующих компонентов, вызванное их высокой дисперсностью и дефектностью кристаллического строения; большая суммарная площадь поверхности частиц реагирующих веществ; наличие непосредственного контакта между реагентами, обусловленного ювенильным состоянием их поверхностей; короткие (несколько десятков атомных параметров) диффузионные пути атомов реагентов. Эти факторы создают условия для протекания превращений по кинетике, близкой к бездиффузионной. Этому также способствует высокоразвитая поверхность границ зерен и субзерен, блокированная наноразмерными включениями термодинамически стабильных фаз, которая является препятствием (барьером) межкристаллитной диффузии. Она получает развитие в пределах зерна (блока). Наличие диффузионного барьера в виде границ зерен и субзерен обуславливает существенную разницу в фазовом составе и строении соседних зерен. Это явление определяет также высокую термическую стабильность фаз, не имеющих когерентной связи с основой, в том числе и включений исходных компонентов.

Оптимизация технологии получения и состава наноструктурных механически легированных дисперсно-упрочненных алюминиевых, медных, железных, никелевых материалов показала, что в зависимости от основы параметры механического легирования в механореакторе вибрационного типа изменяются в пределах: ускорение рабочих тел — 120–140 м × с⁻², степень заполнения помольной камеры рабочими телами — 75–85 %, отношение объемов рабочих тел и шихты — 6–10, температура в помольной камере — 40–70 °С. В ряду алюминий, медь, железо, никель необходимая энергонапряженность обработки в механореакторе возрастает. Оптимальными условиями термомеханической обработки (экструзия) механически легированных композиций являются: температура нагрева холоднопрессованных брикетов — 0,7–0,8 Tпл основы, коэффициент вытяжки — более 10. Температура нагрева прессового инструмента при экструзии материалов на основе меди, железа и никеля — 600 °С, алюминия — 450 °С. Термическая обработка холоднопрессованных брикетов определяется необходимостью дегазации и проводится при температурах, не превышающих температуру термоме-

ханической обработки. Суммарное содержание в материале термодинамически стабильных фаз, имеющих высокое значение модуля сдвига, определяющее жаропрочность, составляет 3,5–6,0 % объем.

Компактные материалы, полученные по оптимальной технологии, независимо от природы матричного металла, имеют микрокристаллический тип структуры основы, стабилизированной наноразмерными включениями упрочняющих фаз, относятся к наноструктурным дисперсно-упрочненными материалам и имеют микрокристаллическое строение основы с размером зерен ≤ 500 нм, разделенных на блоки ≤ 100 нм, с плотностью дислокаций, равной 10^9 – 10^{10} см⁻², концентрирующихся вблизи границ зерен и субзерен, закрепленных термодинамически стабильными включениями оксидов размером менее 20 нм, карбидов, нитридов, интерметаллидов — не более 100 нм. Длительное термическое воздействие при температурах до $0,85T_{пл}$ основы материалов не обеспечивает достижения фазового равновесия.

Основное упрочнение механически легированных наноструктурных дисперсно-упрочненных материалов обусловлено наличием высокоразвитой поверхности границ зерен и субзерен, стабилизированной наноразмерными включениями термодинамически стабильных фаз, имеющих высокое значение модуля сдвига. Зернограничному упрочнению сопутствует «внутризеренное» дисперсное и в большинстве случаев дисперсионное.

Технология, основанная на реакционном механическом легировании, обеспечивает получение наноструктурных дисперсно-упрочненных материалов алюминиевых, медных, железных и никелевых материалов различного функционального назначения, в том числе и со специальными свойствами, по прочности и жаропрочности в 1,2–1,5 раза превосходящих аналоги.

Практическое применение результатов работы

Созданы материалы на основе меди для изделий электротехнического назначения, работающих в жестких температурно-силовых условиях, которые по своим физико-механическим свойствам в 1,3–2,0 раза превосходят как серийно применяемые бронзы, так и дисперсно-упрочненные порошковые сплавы. Электроды, полученные из комплекснолегированных композиций оптимального состава, в 1,5–3,0 раза превосходят по стойкости стандартные и перспективны для сварки

углеродистых, высоколегированных нержавеющей сталей, оцинкованной стали и титана.

Разработана теория, создана и освоена универсальная технология реакционного механического легирования получения и составы композиционных порошков на основе металлов и химических соединений, включая оксиды, для газотермического напыления и наплавки покрытий различного функционального назначения. Покрытия из разработанных порошков отличаются повышенной вязкостью и по износостойкости как в условиях трения – скольжения со смазкой, так и без нее, а также при абразивном изнашивании в 1,2–1,9 раза превышают аналоги. Плакирование порошков оксидов алюминия (Al_2O_3) и титана (TiO_2) никелем обеспечивает получение композиционных покрытий, стойких против растрескивания и характеризующихся повышенной сцепляемостью с поверхностью изделия, что исключает необходимость нанесения подслоя, расширяет области применения.

Технология, основанная на реакционном механическом легировании, показала себя эффективной для получения модифицирующих лигатур. Так, при выплавке хромовых и хромоциркониевых бронз применение механически легированных модифицирующих лигатур позволяет исключить из технологии получения материалов высокотемпературный, требующий специального дорогостоящего печного оборудования, экологически опасный процесс производства литых лигатур, а также снизить оптимальную температуру процесса легирования расплава меди на 50–100 °С при уменьшении его продолжительности в 2,5–3,5 раза. Применение механически легированных модифицирующих лигатур приводит к повышению физико-механических свойств хромовых и хромоциркониевых бронз — экспериментальные бронзы по таким показателям как прочность, твердость, электропроводность, температура начала рекристаллизации примерно на 15–20 % превосходят базовые. Электроды для контактной точечной сварки, изготовленные из экспериментальных хромовых и хромоциркониевых бронз, по стойкости в 1,8–2,2 раза превосходят аналоги и рекомендованы к применению на предприятиях Республики Беларусь.

Применение механически легированных наноструктурных модифицирующих лигатур приводит к измельчению структуры и повышению физико-механических свойств литых серых чугунов. Так, модифицирование чугуна сплавом, полученным из механически синтезированной ком-

позиции «алюминий – углерод (6 %)», приводит к уменьшению длины и увеличению толщины графитовых включений. Причем по сравнению с модифицированием алюминием количества эвтектических ячеек в единице поверхности в этом случае повышается в 1,65 раза, что оказывает существенное влияние на механические свойства материала. Роль модификатора в механически легированном материале выполняли нанодисперсные включения карбида алюминия (Al_4C_3).

Значительный модифицирующий эффект также имел место при применении механически легированных лигатур для производства электродного покрытия при сварке стальным плавящимся электродом. Так сравнительные исследования структуры и свойств шва стальной трубы из стали БСтЗ с толщиной стенки 2,5 мм с применением электродов со стандартным и экспериментальным покрытием показали, что использование электродов с экспериментальным покрытием, содержащим механически сплавленную, компо-

зиционную лигатуру, вызывающую модифицирующий эффект, приводит к устранению транс-кристаллического типа структуры металла шва и уменьшению размеров зерен в 2,5–3,0 раза (с номера 8–9 до номера 11–12). Это обеспечивает снижение на 20–30 °С порога хладноломкости и увеличение на 15–25 % механических свойств металла шва.

Заключение

На основе установленных закономерностей формирования фазового состава, структуры и свойств на всех этапах получения механически легированных наноструктурных дисперсно-упрочненных алюминиевых, медных, железных и никелевых материалов создана новая область материаловедения конструкционных материалов для работы при температурах, достигающих 0,85Tпл основы, с пределом прочности при растяжении в 1,2–1,5 раза выше, чем у аналогов — наноструктурные механически легированные дисперсно-упрочненные материалы на основе металлов.

ЛИТЕРАТУРА

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.
2. Ловшенко, Г.Ф. Теоретические и технологические аспекты создания наноструктурных механически легированных материалов на основе металлов / Г. Ф. Ловшенко, Ф. Г. Ловшенко. — Могилев : Белорус. — Рос. ун-т, 2005. — 276 с.
3. 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 : Белорус. — Рос. ун-т, 2008. — 679 с. : ил.
4. Ловшенко, Ф. Г. Наноструктурные механически легированные материалы на основе никеля : монография / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко. — Минск : БНТУ, 2012. — 297 с.
5. Ловшенко, Ф. Г. Композиционные наноструктурные механически легированные порошки для газотермических покрытий / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко. — Могилев: Белорус.-Рос. ун-т, 2013 — 215 с.
6. Ловшенко, Ф.Г., Закономерности формирования фазового состава, структуры и свойств механически легированных материалов / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко. — Могилев; Белорус.-Рос. ун-т, 2016 — 420 с.: ил.