

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТА

АЛЮМИНИЙ + НАНОКВАЗИКРИСТАЛЛ

Механоактивация относится к наиболее эффективным способам низкотемпературного деформационного воздействия на металлические материалы. Одна из задач, успешно решаемых с ее применением, – формирование металломатричных нанокомпозитов. Именно механоактивация позволяет получать равномерное распределение наночастиц наполнителя по объему матричного материала [1–4].

Квазикристаллические фазы (QC) благодаря сочетанию высокой твердости и низкого коэффициента трения перспективны для использования в композитах в качестве упрочнителей. Структура и механические свойства таких композитов исследованы в работах [5–11]. В частности, изучена возможность получения механохимическим сплавлением композитов на основе Al с QC-наполнителями и исследована структура порошковых композитов [8]. Методами холодного и горячего прессования получены объемные образцы композитов Al+квазикристалл (Al-Cu-Fe), исследованы их физико-механические и трибологические характеристики [9–11]. За счет упрочнения QC-наполнителями достигнуто существенное увеличение износостойкости пар трения из новых композитов [10, 11].

Следует отметить, что статическое компактирование порошков, содержащих интерметаллиды высокой твердости, связано с некоторыми трудностями: холодное прессование не позволяет получать плотные образцы, даже при отсутствии в них заметной при микроскопических исследованиях пористости физико-механические свойства этих образцов невысоки [10–11]; горячее прессование обеспечивает получение плотных заготовок, но протекающие фазовые превращения и укрупнение структуры препятствуют реализации полезных свойств наполнителя.

Одним из эффективных способов получения объемных образцов, в том числе металломатричных материалов на основе Al из металлических порошковых заготовок, является дина-

мическое компактирование [12–13]. На основе экспериментов [14] был сделан вывод о том, что оптимальное качество соединения частиц керамического упрочнителя и алюминиево-матричного сплава может быть достигнуто совмещением механического сплавления и динамического компактирования.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе представлены результаты анализа макро- и микро-структуры образцов, полученных динамическим компактированием, и приготовленного механоактивацией композита алюминий + наноквазикристалл (Al-Cu-Fe). Исходными материалами были порошки Al, Cu и Fe чистотой 99,9%. Для приготовления образцов использовалась планетарная шаровая мельница МПФ-1. Порошки в соотношении $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ загрузились вместе с мелющими шарами в герметично закрывающиеся барабаны и подвергались механическому воздействию в атмосфере аргона. Полученный механосплавлением порошок отжигался для получения однофазной квазикристаллической структуры и обрабатывался в той же мельнице в аргоне совместно с порошком чистого Al. Продолжительность механоактивации выбиралась на основе данных [10–11].

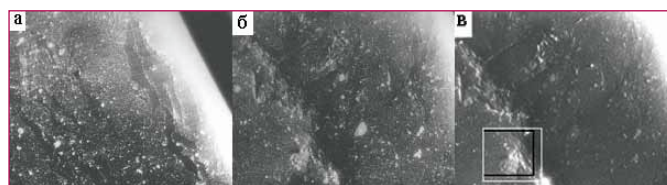


Рис. 1 SEM-фотографии образцов [Al + 10% вес. QC($Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$)] после компактирования: а) край шлифа в отраженных электронах; каверна вблизи края образца; б) в отраженных электронах; в) во вторичных электронах

¹ОАО «Научно-исследовательский и конструкторский институт монтажной технологии «Атомстрой».

²Московский институт стали и сплавов.

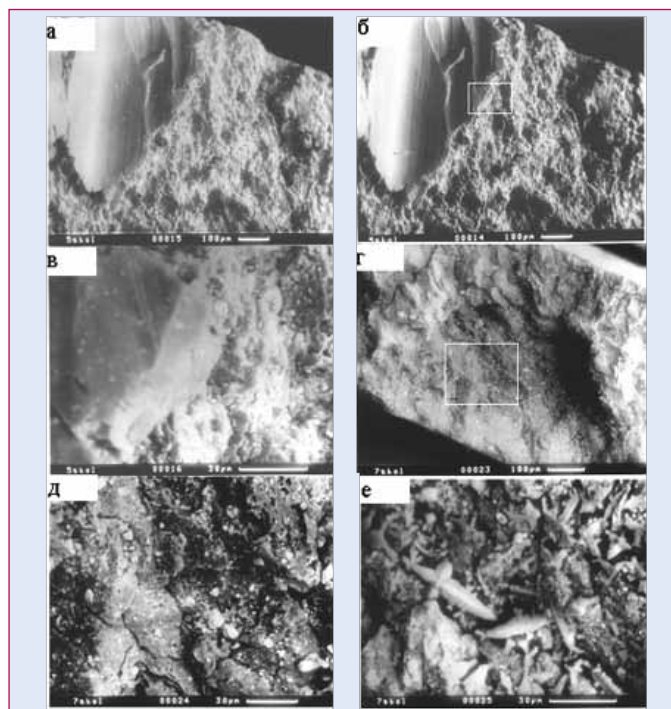


Рис.2 SEM-изображения изломов в образцах после компактирования, скол в зерне и вязкий излом вокруг него: а) в отраженных электронах, б) во вторичных электронах; в) светлые частицы на ровной поверхности скола; г, д) светлые частицы на вязком изломе; е) дендриты на вязком изломе около края образца

Динамическое компактирование образцов осуществлялось во взрывной камере цилиндрического типа по специальной методике с использованием генераторов плоских ударных волн. Образцы, динамическая жесткость которых была меньше, чем у материала ампулы сохранения, размещались в ней. В результате сжатие образцов носило ступенчатый характер, а максимальное давление в них достигалось в течение нескольких циркуляций ударной волны между стальными стенками массивной ампулы и определялось давлением, генерируемым в такой стенке, составлявшим ~ 14 ГПа.

Рентгеноструктурный анализ образцов осуществлялся на дифрактометре ДРОН-3 с кобальтовым K_{α} -излучением. Количественный фазовый анализ проводился аппроксимацией экспериментальной дифрактограммы модельным спектром. Исследование формы, размера частиц и анализ их химического состава проводились на сканирующих электронных микроскопах CamScan и JEOL (SEM). Определение химического состава проводилось также при ускоряющем напряжении 20 кВ с использованием программы ZAF-16FLS фирмы Link Analytical. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) выполнялась на микроскопе JEM-2000 EX. Образцы готовились методом электронной полировки на установке GATAN 100 C.

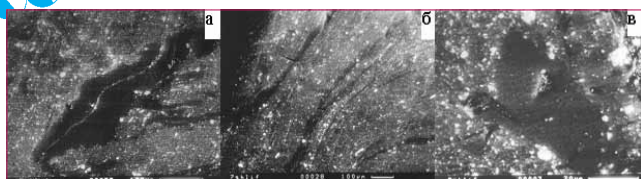


Рис.3 SEM-изображения в отраженных электронах темных зон в образцах после компактирования: а) вблизи центра полусферического образца; б) вблизи стыка плоской и сферической поверхности; в) в центре плоского шлифа образца

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Образцы после компактирования представляли собой металлические полусферы плотностью 2,91–2,93 г/см³ без видимых трещин и полостей. На их шлифах выявлены зоны с различной истираемостью и полируемостью. SEM-изображения шлифов (рис.1) показали наличие на их поверхности каверн, отвечающих полостям либо зонам пониженной сплошности.

Для выяснения причин нарушения сплошности изучались поверхности изломов компактированных образцов. Видно (рис.2), что поверхность имеет как хрупкий, так и вязкий изломы, что может быть обусловлено наличием в образцах минимум двух структурных составляющих. Первая – довольно крупные зерна, разрушающиеся с образованием скола, т.е. «бестрещинного» разрушения с довольно гладкой поверхностью, похожей на цилиндрическую, и с радиусом кривизны, соизмеримым с размерами зерна. При увеличении изображения в восемь раз на поверхности сколов видны частицы более светлой фазы размерами до 2 мкм. Вторая составляющая – окружающая зерна матрица первого типа, у которой наблюдается вязкий излом с неоднородной и мелкодисперсной структурой зерен и легко различаемыми светлыми и темными частицами. Некоторые области излома имеют унаследованную от порошка структуру (рис.2г, д), что связано с недостаточной степенью компактирования и частичным сохранением пор и полостей. С другой стороны, в некоторых местах излома обнаружены дендритные зерна (рис.3е) с соизмеримыми с их размером пустотами и полостями.

Следовательно, динамическое компактирование протекает неравномерно в разных областях образца. Можно выделить три основных типа реакций:

- Синтез (с появлением жидкой фазы в момент удара), при котором происходит диффузионное смешивание исходных веществ с образованием и ростом крупных и совершенных

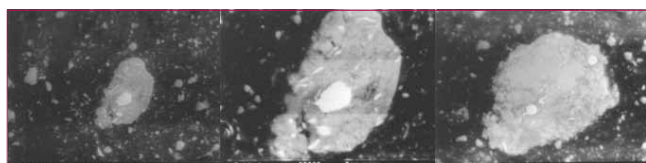


Рис.4 SEM-изображения в отраженных электронах крупных светлых частиц с белыми образованиями в центре и темно-серым окружением

зерен. В этот момент или при послеударной релаксации в зернах происходит выделение частиц новой фазы.

- Рост дендритных зерен в условиях контакта твердой, жидкой и газовой фаз при сохранении полостей и пор.
- Неполный синтез (с поверхностным подплавлением) с ограниченным диффузионным перемешиванием и/или спеканием частиц порошков в порах в присутствии газов.

На рис.2 показана типичная структура шлифа образца после компактирования, значительная часть которого представляет собой серую поверхность в первичных лучах с «россыпью» частиц белого цвета. Более светлые области отвечают тяжелым химическим элементам, поэтому можно заключить, что в основной фазе на основе Al распределе-

Таблица 1. Химический состав структурных составляющих образцов после компактирования

Структурная составляющая	Фаза	Fe		Cu		Al	
		вес. %	ат. %	вес. %	ат. %	вес. %	ат. %
Темные области	Al	0,618	0,301	1,037	0,445	98,345	99,254
	Al	0,353	0,172	0,585	0,25	99,061	99,579
Темные частицы	Al	0,242	0,118	1,152	0,493	98,606	99,389
	Al	0,585	0,285	0,95	0,407	98,466	99,308
Белые частицы внутри светлых	Fe	98,066	97,5	1,251	1,093	0,684	1,407
	Fe	97,686	97,234	1,836	1,607	0,563	1,16
	Fe	90,086	85,495	4,397	3,668	5,516	10,837
Крупные светлые частицы		4,354	2,612	29,958	15,799	65,692	81,589
	Ква-зикр.	17,94	12,431	36,532	22,25	45,538	65,319
	Ква-зикр.	18,283	12,631	35,868	21,782	45,859	65,587
	Ква-зикр.	16,894	11,486	35,141	21	47,972	67,514
	Al3Cu	6,375	4,245	41,988	24,576	51,637	71,179
	Al3Fe	33,028	20,759	10,519	5,812	56,437	73,43
	Al3Cu	4,985	3,238	40,045	22,862	54,962	73,9
		13,199	8,037	23,99	12,84	62,774	79,123
	9,83	5,662	19,205	9,723	70,971	84,616	
Средний состав (эксперимент)		4,065	2,111	8,486	3,874	87,437	94,014
Средний состав (номинальный)		3,5	1,7	7,5	3,4	89,0	94,8

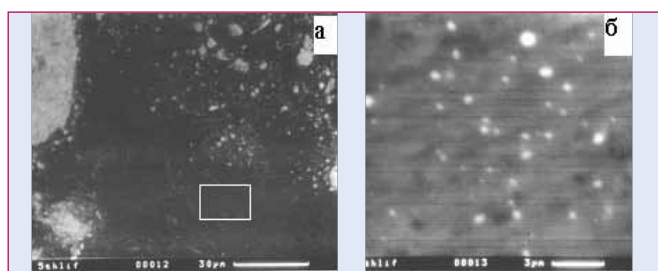


Рис.5 SEM-изображения: а) темная область в отраженных электронах, б) ультрадисперсные выделения в ней

ны частицы фазы или фаз с несколько большим содержанием Си или Fe. Размеры светлых частиц колеблются от 1 до 30 мкм. На шлифах вблизи поверхностей образца обнаружены более темные области без видимых включений светлых частиц, но с «прожилками» из их цепочек (рис.1, 3а, 3б). Эти зоны имеют вытянутую форму, а иногда располагаются в виде пучков (кустов). На рис. 3б изображен «пучок» таких вытянутых зон, выходящих из угла шлифа между плоской и сферической поверхностями полусферического образца.

На шлифах присутствуют также темные или темно-серые области, похожие на вышеописанные, отличающиеся равноосностью, видимой «россыпью» ультрадисперсных светлых частиц, присутствием в центре светлых крупных частиц (рис. 4б, в), часто наблюдаемых на шлифах. В центре этих частиц

выявлены белые образования. В окружении крупных светлых зерен регистрируется темное поле с «россыпью» ультрадисперсных светлых частиц.

Результаты определения химического состава элементов структуры приведены в табл.1. На основании полученных данных сделан вывод о соответствии структурных составляющих конкретным фазам тройной системы Al-Cu-Fe.

Средний химический состав исследуемых образцов близок к составу исходной шихты, однако имеется незначительное снижение содержания Al относительно номинального состава. Это связано с преимущественной адгезией при механоактивации более пластичного Al к стенкам барабанов и мелющим телам.

Крупные светлые частицы имеют состав, близкий к QC-фазе и обедненной Fe, но с сохранением соотношения Al и Cu. В первом случае светлые серые частицы – это QC, во втором – они представляют собой результат химических реакций QC с Al-матрицей при механоактивации или компактировании. Белые частицы внутри крупных светлых зерен представляют собой области, полностью состоящие из атомов Fe или сильно им обогащенные. Форма, размеры и взаимное расположение светлых и белых частиц позволяют предположить, что реакция распада QC протекает с ускоренной диффузией Fe, возможно, через частичное плавление QC, которым можно объ-

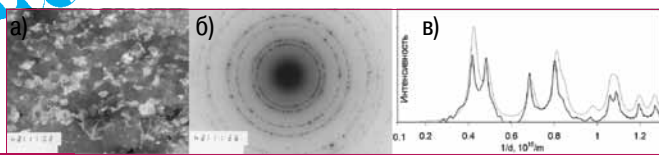


Рис.6 ПЭМ-изображение структуры образца после компактирования порошков Al и QC (а); электронно-микроскопическая дифракция с утроенной диафрагмой (б); дифракционный электронно-микроскопический спектр, полученный круговым интегрированием интенсивности электронно-микроскопической дифракции в сравнении с расчетным эталонным спектром ГЦК (в) алюминия

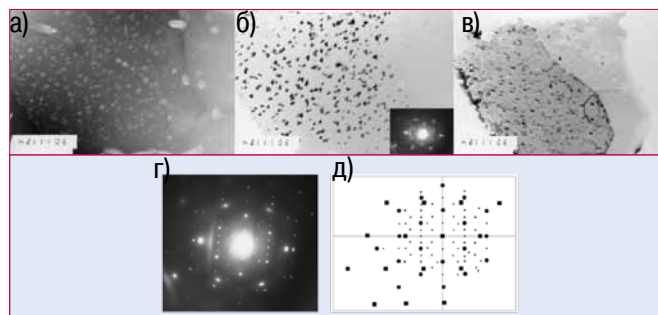


Рис.7 SEM-изображения выделений в зерне Al-матрицы: а) светлое поле; б) темное поле в дополнительном рефлексе; в) темное поле в основном рефлексе; г) дифракционная картина; д) схема дифракции

яснить наблюдаемый перенос части атомов Fe на большие расстояния (десятки микрометров). С другой стороны, нельзя исключить, что появление обогащенных Fe областей может быть связано с загрязнением композиционного порошка материалом мелющих тел и стенок барабанов.

Состав темных областей отвечает практически чистому Al либо твердому раствору на его основе, либо небольшому количеству частиц ультрадисперсной фазы в Al-матрице. Однородная темная область при высоком увеличении (рис.5) имеет дисперсные равноосные частицы размерами менее 300 нм. Можно предположить наличие тенденции к образованию пересыщенного твердого раствора на основе Al при компактировании смеси порошков Al и QC с последующим старением. На стадии послееударной релаксации происходит выделение и рост наночастиц некоторой фазы внутри крупных зерен твердого раствора на основе Al. Процесс старения в разных областях образца происходит с различной скоростью, поэтому наблюдаются различные уровни дисперсности выделений, отвечающие разным стадиям старения. На рис.5а видны эти разные стадии.

Рентгеноструктурный анализ показал, что основной фазой композита является твердый раствор на основе Al с ГЦК-решеткой. Количество QC в образце после компактирования снижено по сравнению с ее содержанием в исходной смеси порошков. Появляется значительное количество фазы с ОЦК-решеткой и параметром, соответствующим Fe, а также фазы типа CuAl_2 , что указывает на частичный распад QC при динамическом компактировании. Результатом взаимодействия QC с Al-матрицей является также появление тройной фазы $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$.

ПЭМ-микроскопия образца после компактирования выявила три типичных микроструктуры: а) нано- и ультрадисперсные смеси фаз с размерами элементов от 50 до 500 нм; б) крупные зерна Al с наночастицами внутри зерна; в) крупные зерна QC-фазы.

В первом типе структуры, которая является смесью частиц неправильной формы (рис.б) выделяются светлые частицы размерами 50–100 нм, окруженные более темной фазой. Такой тип структуры возможен при выделении фазы из пересыщенного твердого раствора. Выделения появляются и растут как внутри наноразмерных зерен твердого раствора,

так и по их границам. Светлый контраст зерен на негативном изображении обусловлен несколько большим поглощением электронов в содержащих Fe и/или Cu фазах по сравнению с Al-матрицей. Структуру из светлых частиц на темном фоне можно интерпретировать как фазовый контраст от выделений более плотной Fe- и Cu-содержащей фазы в окружающей обедненной этими элементами матрице на основе Al. Из электронно-микроскопических дифракций и спектра видно, что при математической обработке кольцевой дифракции основной является фаза с ГЦК-решеткой и параметром 41 нм (близким к Al).

В зернах Al второго типа структуры (рис.7) обнаружены светлые выделения плотной фазы размерами 10–20 нм, форма которых меняется от сферической у мелких частиц до ограниченной (треугольники) – для более крупных. Эти треугольники в большинстве своем ориентированы одинаково, а дополнительные рефлексы образуют систему, сопряженную с дифракционной картиной из основных рефлексов. Следовательно, в зерне Al обнаружены когерентно сопряженные наноразмерные выделения второй фазы.

При расчете дифракционной картины (рис.7г) получены усредненные значения межплоскостных расстояний (в нм), рассчитанные для систем рефлексов (рис.7д), отмеченных квадратами и кружками, и приведенные в табл.2.

Таблица. 2 Межплоскостные расстояния, рассчитанные по электронограмме

Индексы плоскостей ГЦК-решетки	(220)	(224)	(440)	(444)
а) Al, Fm3m, 0,409 нм	0,145	0,082	0,072	0,057
б) ГЦК решетка 0,610 нм	0,214	0,124	0,108	0,081

Для рефлексов внутри окружности (рис.7д) с волновыми векторами, вдвое меньшими, чем для рефлексов (рис.7б) параметр ГЦК-решетки составляет 1,22 нм и соответствует параметру модельной кубической ячейки QC-фазы. Следо-

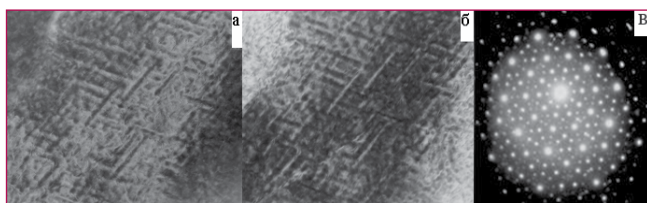


Рис. 8 ПЭМ-изображения зерна квазикристаллов с контрастом от субзеренной структуры: а) светлопольного, б) темнопольного, в) дифракция от QC с осью десятого порядка в образце после компактирования

вательно, частицы в зернах Al можно считать выделениями кубической фазы, параметры элементарной ячейки которой близки к значениям для QC-фазы.

В микроструктурах 1 и 2 типа видна тенденция выделения и роста субмикронных и наноразмерных частиц фазы внутри крупных зерен твердого раствора на основе Al, что возможно при образовании пересыщенного твердого раствора на основе Al и только за счет массопереноса на значительные расстояния. Сопоставляя этот результат с данными об образовании крупных зерен Al с субмикронными выделениями и зерен с огранкой или дендритным строением, можно заключить, что процессы инициации диффузии и массопереноса при компактировании сравнимы с таковыми для жидкого состояния. В неравновесном пересыщенном твердом растворе на основе Al происходит перераспределение элементов с образованием в QC наноразмерных зон с повышенным содержанием Fe и Cu. Эти зоны в момент образования имеют кубическую решетку, сопряженную с матрицей.

Третий обнаруженный при исследовании образцов после компактирования порошков тип структуры соответствует скомпактированному чистому QC [15]. Эта структура (рис.8) имеет крупные зерна QC с субзеренной структурой, которая проявляется в виде пакетов линейных цепей или длинных частиц. Вероятно, крупные QC-зерна сохранились в неизменном виде при динамическом компактировании, и от них удается получить характерное дифракционное изображение с осью десятого порядка (рис.8в) только для квазикристаллов.

В целом проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что компактирование механоактивированных композитов Al + наноквазикристалл (Al-Cu-Fe) сопровождается фазовыми превращениями за счет взаимодействия матричного материала и наполнителя.

В результате в частицах QC-наполнителя образуются включения, представляющие собой сложный спектр субмикронных и наноразмерных фаз. В Al-матрице обнаружены наноразмерные включения неясного происхождения, причем для исследованных образцов характерна значительная структурная неоднородность. Ряд особенностей структуры позволяет предположить, что динамическое компактирование сопровождается плавлением отдельных областей образца. При

этом частицы QC-фазы сохраняют исходную структуру, характерную для механосплавленных образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gu W.L. Bulk Al/SiC Nanocomposite Prepared by Ball Milling and Hot Pressing Method. – Trans. Nonferr. Met. Soc. Chi., 2006.
2. Woo K.D., Zhang D.L. Fabrication of Al–7wt%Si–0.4wt%Mg/SiC Nanocomposite Powders and Bulk Nanocomposites by High Energy Ball Milling and Powder Metallurgy. – Curr. Appl. Phys., 2004.
3. Chattopadhyay P.P., Datta S., Banerjee M.K. On the Formation of V-Phase in Mechanically Alloyed AlSiMg–SiCp Metal Matrix Composites with Trace Scandium Additions. – Mater. Sci. Eng. A., 2002.
4. Самошина М.Е., Аксенов А.А., Истомин-Кастровский В.В., Гостев Ю.В. Структура и свойства дисперсноупрочненных механически легированных композиционных материалов из алюминиевого смешанного вторичного сырья. – Известия вузов. Цветная металлургия, 2006, № 1.
5. Bloom P.D., Baikerikar K.G., Otaigbe J.U., Sheares V.V. Development of Novel Polymer/Quasicrystal Composite Materials. – Mater. Sci. Eng. A., 2000.
6. Tang F., Anderson I.E., Biner S.B. Microstructures and Mechanical Properties of Pure Al Matrix Composites Reinforced by Al-Cu-Fe Alloy Particles. – Mater. Sci. Eng. A., 2003.
7. Miyazaki S., Kumai S., Sato A. Plastic Deformation of Al–Cu–Fe Quasicrystals Embedded in Al₂Cu at Low Temperatures, – Mater. Sci. Eng. A., 2005.
8. Tcherdyntsev V.V., Kaloshkin S.D., Shelekhov E.V. etc. Thermal Stability of Ball Milled Al / Al-Cu-Fe Quasicrystal Metal Matrix Composites. – J. Metast. Nanocryst. Mater., 2004.
9. Kaloshkin S.D., Tcherdyntsev V.V., Stepashkin A.A., Gulbin V.N., etc. Mechanical Alloying of Metal Matrix Composites Reinforced by Quasicrystals. – J. Metast. Nanocryst. Mater., 2005.
10. Калоскин С.Д., Чердынцев В.В., Данилов В.Д. Механоактивационное получение квазикристаллических порошковых сплавов системы Al-Cu-Fe и материалов на их основе. – Кристаллография, 2007, т. 52.
11. Чердынцев В.В., Калоскин С.Д., Томилин И.А. и др. Структура и свойства механоактивированных композиционных материалов Al / квазикристалл Al-Cu-Fe. – ФММ, 2007, т. 104.
12. Varin R.A., Zbroniec L., Czujko T., Song Y.-K. Fracture Toughness of Intermetallic Compacts Consolidated from Nanocrystalline Powders. – Mater. Sci. Eng. A., 2001.
13. Raghukandan K., Hokamoto K., Pai B.C. etc. An Investigation on Underwater Shock Consolidated Carbon Fiber Reinforced Al Composites. – J. Mater. Proc. Tech., 2003.
14. Popov V.A., Lesuer D.R., Gulbin V.N. etc. MMC Production Method Using Dynamic Consolidation of Mechanically Alloyed Aluminum and Silicon Carbide Powders. – Mater. Sci. Forum 2002.
15. Чердынцев В.В., Жалнин Б.В., Калоскин С.Д. Электронно-микроскопические исследования структуры квазикристаллического сплава Al₆₅Cu₂₃Fe₁₂, приготовленного механоактивацией с последующим отжигом. – ФММ, 2008.