

## **Механически легированный сплав Al – Ni – Ln**

**Ю. В. Кузьмич, Б. М. Фрейдин, И. Г. Колесникова, В. И. Серба,  
В. Т. Калинин, Я. А. Пахомовский**

---

Используя метод механического легирования, был получен композиционный сплав на основе алюминия, легированный никелем и суммой редкоземельных элементов. Для введения в сплав никеля и редкоземельных элементов использовали лигатуру, содержащую эти элементы. Окончательное содержание суммы редкоземельных элементов в механически легированном сплаве представлено двумя составами — 5 и 10 масс.%. Методами рентгеновского спектрального анализа и сканирующей электронной микроскопии изучены полученные механически легированные порошковые материалы. Проведена оценка некоторых механических свойств материалов. Процесс обработки в шаровых мельницах приводит к образованию сверхтонкой дисперсии колотых частиц лигатуры в алюминиевой матрице.

---

### **Введение**

Механическое легирование происходит в результате многократной фрагментации, деформации, холодной сварки и межзеренной диффузии в слое порошковых частиц, находящихся в пространстве ограниченном зоной столкновения шаров или иных рабочих тел во внутреннем объеме высокоэнергетической мельницы [1 – 3]. Метод позволяет получать материалы с уникальными свойствами, недостижимыми при других методах производства.

Редкоземельные элементы обладают высоким значением эффективного сечения захвата тепловых нейтронов [4], что позволяет рекомендовать их для использования при изготовлении материалов, обеспечивающих защиту от нейтронного излучения. Кроме того, присутствие редкоземельных металлов, обладающих высоким эффективным сечением захвата нейтронов и достаточно высокой плотностью, в составе композита может сказываться на защитных свойствах композита не только от нейтронного, но и от гамма-излучения. Ранее нами проводились работы по созданию материала, предназначенного для конструирования устройств, обеспечивающих защиту от нейтронного излучения, а в качестве элементов, поглощающих тепловые нейтроны, в этих исследованиях был использован бор [5, 6] либо сумма оксидов редкоземельных элементов [7].

Были проведены исследования по оптимизации режимов механического легирования смеси на основе алюминия с легирующими компонентами, содержащими сумму редкоземельных металлов. Композиционные материалы на основе алюминия рекомендованы для применения при изготовлении устройств, предназначенных для защиты от нейтронного излучения, либо различного рода контейнеров для хранения или транспортировки отработавшего ядерного топлива.

В исследованиях по механическому легированию сплавов на основе алюминия использовали в качестве второго компонента никель-алюминиевую лигатуру, содержащую сумму редкоземельных металлов. Разработанный композит вполне пригоден в качестве модельного материала при изучении механических и технологических свойств материала.

### **Материалы и эксперимент**

В качестве исходных компонентов при исследовании возможности получения механическим легированием композиционных материалов на основе алюминия использовали: порошок алюминия марки ПА-4 (ГОСТ 6058-73) со средним размером частиц менее 40 мкм; никель-алюминиевую лигатуру, предварительно измельченную до размера менее 400 мкм (состав лигатуры, в масс. %: Al — 32,4; Ni —

31,  $\Sigma$  редкоземельных элементов (РЗЭ) — 31, в том числе: Ce — 18,1, Ln — 7,7, Nd — 4,7, Sm — 0,4 и сумма остальных РЗМ менее 0,2; Ca — 4,6 масс.%; примеси — остальное). В качестве агента, контролирующего процесс механического легирования, использовали олеиновую кислоту (ТУ 6-09-5290-88).

Механическое легирование проводили в шаровых мельницах с горизонтальной осью вращения, работающих в высокоэнергетическом режиме (так называемые гравитационно-зависимые мельницы). Мельница имела цилиндрический барабан из нержавеющей стали с внутренним диаметром 200 мм и высотой 300 мм, загрузка шаров (сталь ШХ15) составляла 16 кг. Диаметр шаров — 5 мм. Скорость вращения барабана мельницы была равна 75% критической скорости. Соотношение массы шаров к массе загружаемой смеси составляло 20:1.

Процесс механического легирования при всех испытаниях осуществляли в аргоновой среде. Загрузку мельничного барабана исходной порошковой смесью производили на воздухе, затем, после герметизации внутреннего объема мельничного барабана, осуществляли заполнение барабана аргоном через специальное устройство в крышке мельнице. Данное устройство обеспечивает полное удаление воздуха из внутреннего объема мельницы и замену его аргоном. Выгрузка готового механически легированного порошка осуществляется в перчаточном боксе в аргоновой атмосфере.

Необходимость работы в инертной атмосфере при выгрузке порошка обусловлена значительной пирофорностью продуктов обработки.

Для определения влияния времени обработки были приняты следующие временные интервалы: 50, 100, 200 и 400 часов.

Концентрация вводимого компонента рассчитывалась таким образом, чтобы содержание суммы редкоземельных элементов в конечном продукте составляло требуемую величину, то есть 5 или 10 масс. %.

Рентгенографическое исследование порошков, полученных механическим легированием в высокоэнергетической мельнице, выполняли с использованием дифрактометров ДРОН-3М и ДРОН-4 в  $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении при напряжении 30 кВ, токе 20 мА.

Микросъемка и оценка состава локальных областей в частицах порошка механически легированного материала проведена в Геологическом институте КНЦ РАН Я.А. Пахомовским на электронном сканирующем микроскопе LEO-1450 и SAMECA-MS-46, соответственно.

Измерение микротвердости композиционного порошкового материала проводили на всех образцах,

полученных при различных режимах проведения механического легирования с использованием прибора ПМТ-3 [8]. Нагрузка на индентор составляла 100 г. Величина микротвердости рассчитывалась по результатам измерений диагоналей 10–12 отпечатков индентора.

В соответствии с рекомендациями [9] для механически легированных материалов на основе алюминия была проведена оценка предела прочности полученных композиционных материалов.

## Результаты и обсуждение

В данной серии экспериментов количество суммы РЗЭ, вводимое в шихту с никель-алюминевой лигатурой, составляло 5 или 10 масс. %. Для последующего изучения были взяты порошки, обработанные в течение 50–400 ч. С увеличением концентрации РЗЭ в алюминиевой матрице происходит заметное увеличение доли мелких фракций порошка. Физические процессы, происходящие в системе, при механическом легировании подобного рода компонентов подробно описаны в [1–3]. Многократно повторяющиеся циклы холодной сварки и разрушения, характерные для механического легирования, в данном случае происходят в присутствии лигатуры и агента, контролирующего процесс механического легирования. Содержание агента, контролирующего процесс, изменяли в пределах от 0,5 до 1,25 масс. % для смеси с 5 масс. % РЗЭ и от 0 до 1,25 масс. % для смеси с 10 масс. % РЗЭ.

Изменение размера основной фракции порошковых частиц при механическом легировании наблюдается при получении сплавов из металлических компонентов при их длительном легировании [10]. Причиной уменьшения или увеличения размера частиц в данном случае является наряду с влиянием агента, контролирующего процесс [11, 12], изменение концентрации в структуре сплава различного рода дефектов [1, 3].

На начальных стадиях легирования свойства сплава находятся в неустойчивом состоянии. Косвенным образом на это, помимо микрофотографий морфологии частиц порошка, указывает характер поведения микротвердости сплава в зависимости от времени обработки (таблица). На этом этапе механического легирования, когда структура порошковой частицы имеет неустойчивый вид, микротвердость материала имеет меньшее значение. По мере увеличения длительности обработки микротвердость достигает максимума и приобретает определенное, характерное для данного режима обработки, значение.

Таблица

Свойства	Время, ч			
	50	100	200	400
Al – 5 масс.% PЗЭ				
HV, МПа	915,08	972,72	988,72	1184,2
$\sigma_T$ , МПа	305	324	330	395
Al – 10 масс.% PЗЭ				
HV, МПа	596,92	711,42	1053,04	1178,07
$\sigma_T$ , МПа	199	237	351	393

Значительный уровень дефектности структуры механически легированного сплава приводит к деформационному упрочнению и проявляется в первую очередь в повышении микротвердости сплава. Микротвердость сплава достигает максимального значения при режиме легирования продолжительностью 400 ч при обеих концентрациях легирующего компонента (рис. 1).

На основании измерений микротвердости можно произвести оценочные расчеты предела текучести сплавов на основе алюминия, полученных механическим легированием. Предел текучести при растяжении рассчитан с использованием соотношения Hawk с соавторами [9]:  $\sigma_T = HV/(3,0 \pm 0,1)$ . Это выражение авторы рекомендуют именно для сплавов на основе алюминия, полученных методом механического легирования.

Морфологию порошков с характерной слоистой структурой, постепенно переходящей в оптически однородную структуру, можно объяснить генезисом частиц механически легированного сплава. Слоистая структура частицы образуется в результате воздействия на нее рабочего тела агрегата, в котором происходит легирование. Поэтому внутреннее строение частицы определяется кривизной поверхности рабочих тел (в нашем случае, шаров) движением загруженного материала в объеме мельницы. По мере увеличения продолжительности процесса легирования происходит уменьшение толщины слоев и в определенный момент наступает их полная неразличимость при наблюдении в микроскоп.

На рис. 2 и 3 представлены микрографы порошков Al – Ni – PЗЭ, а именно фрагменты отдельных частиц композиционных материалов. Если на начальных стадиях процесса механического легирования сплава Al – Ni – PЗЭ частицы порошка имеют рыхлую структуру с зарождающимися слоистыми областями, то по мере увеличения времени легирования слоистая первичная структура многократно разрушается и вновь образуется. В это время идут

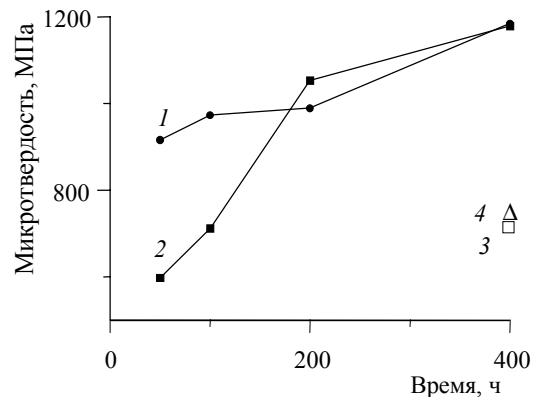


Рис. 1. Микротвердость механически легированных сплавов на основе алюминия с 5 (1) и 10 масс.% (2) PЗЭ. Легирующий компонент — сумма PЗЭ из никель-алюминиевой лигатуры. Точки 3 и 4 соответствуют значению микротвердости отожженных сплавов с содержанием 5 и 10 масс.% PЗЭ (время обработки — 400 ч). Микротвердость никель-алюминиевой лигатуры составляет величину 7360,8 МПа.

процессы усреднения состава частицы и равномерного распределения участвующих в процессе упрочняющих интерметаллидов из лигатуры. Следует отметить явление образования на поверхности частиц с содержанием 10 масс.% PЗЭ слоя, свободного от дисперсии никель-алюминиевой лигатуры. Объяснение этому можно будет дать при изучении механического легирования составов с большим (выше 10 масс.%) содержанием лигатуры.

Рентгеновский анализ фазового состава никель-алюминиевой лигатуры позволил в последующем использовать данные анализа при расшифровке рентгенограмм продуктов механического легирования композиционного материала, один из компонентов в котором — никель-алюминиевая лигатура. Дифрактограмма никель-алюминиевой лигатуры приведена на рис. 4. При рассмотрении дифрактограммы выявлено присутствие тройного интерметаллида состава  $Al_5CeNi_2$ , иных фаз не обнаружено.

Брутто формула интерметаллида описывает предполагаемый состав, на месте церия могут быть и другие редкоземельные элементы. Из-за близости рентгеновских параметров лантаноидов их идентификация по конкретным металлам весьма затруднительна, поэтому нами за основу взят цериевый вариант соединения, такое допущение, на наш взгляд, возможно, так как содержание церия в лигатуре преобладает над содержанием остальных PЗЭ.

В механически легированном сплаве Al – Ni – PЗЭ(Ce) по результатам рентгенофазового анализа

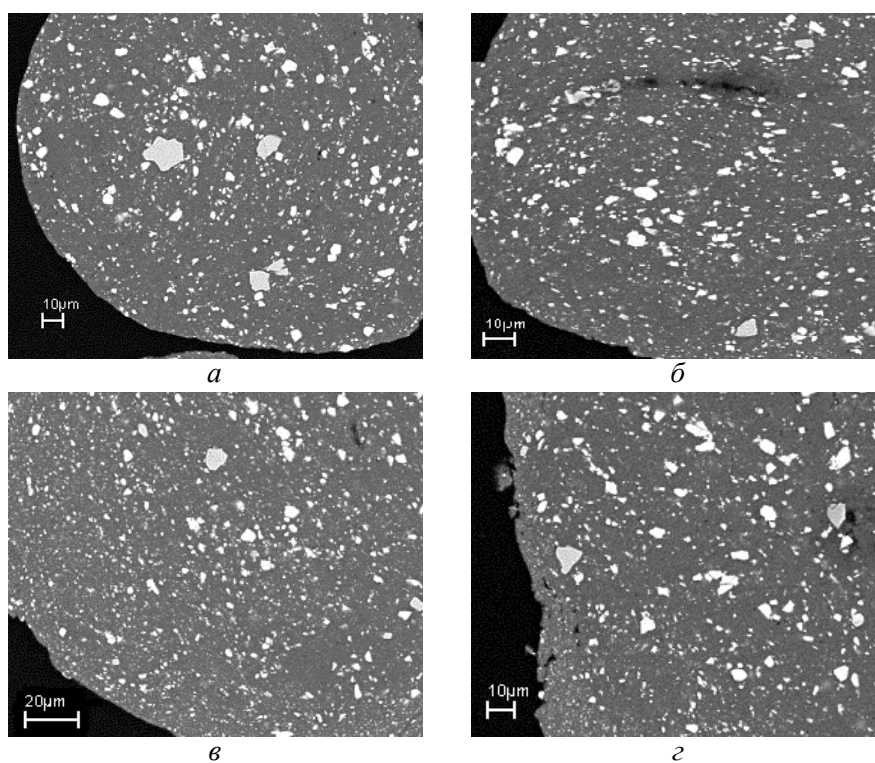


Рис. 2. Микрографы механически легированного сплава Al – 5 масс.% РЗЭ. Длительность обработки, ч: *a* – 50, *б* – 100, *в* – 200, *г* – 400. Светлые включения идентифицированы как никель-алюминиевая лигатура, серое поле – матрица.

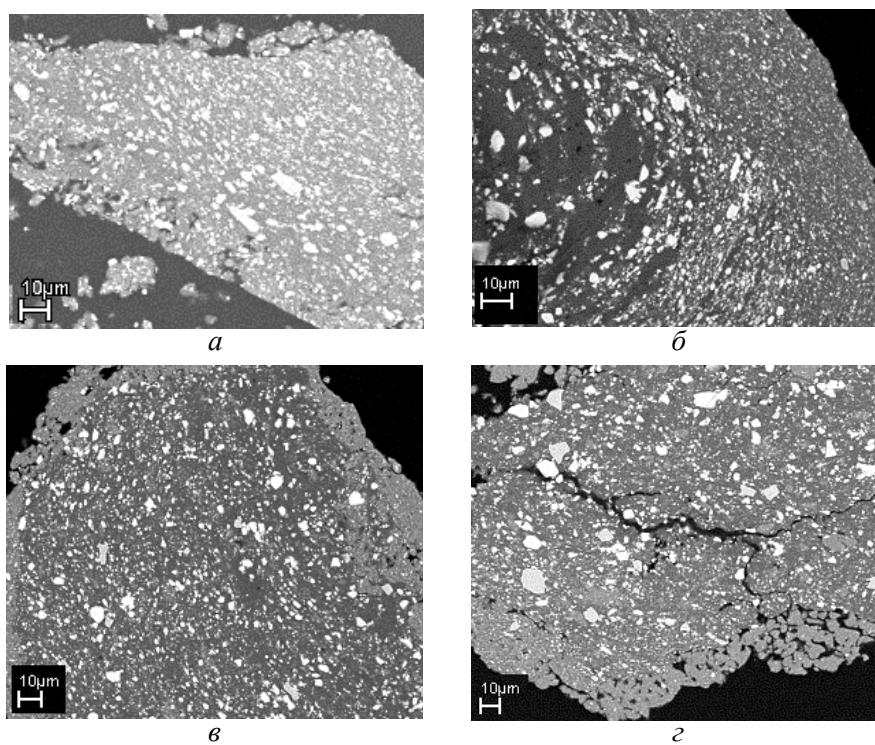


Рис. 3. Микрографы механически легированного сплава Al – 10 масс.% РЗЭ. Длительность обработки, ч: *a* – 50, *б* – 100, *в* – 200, *г* – 400. Светлые включения идентифицированы как никель-алюминиевая лигатура, серое поле – матрица. Светло-серые поля по кромке частицы – соответствуют материалу богатому алюминием.

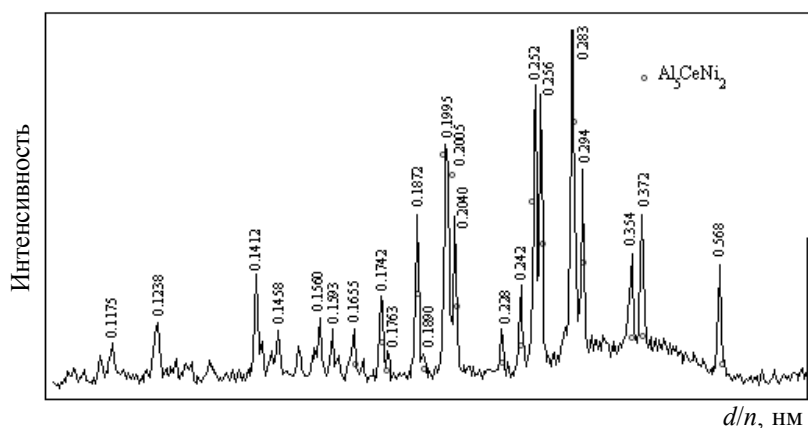


Рис. 4. Дифрактограмма никель-алюминиевой лигатуры, содержащей сумму редкоземельных металлов.

(рис. 5 и 6) наиболее интенсивные пики принадлежат алюминию, никель привносится лигатурой в виде тройного интерметаллида  $Al_3CeNi_2$ , который идентифицируется пиками с возрастающей интенсивностью при увеличении концентрации РЗЭ (никель-алюминиевой лигатуры).

По мере увеличения времени обработки исходной смеси внутри материала происходят изменения в размере зерна в сторону его уменьшения,

что приводит к снижению интенсивности пиков (линий) на дифрактограмме и появлению в области больших межплоскостных расстояний характерного гало. Если интенсивность линий после 100 часов обработки изменяется слабо, то гало продолжает сдвигаться в сторону больших межплоскостных расстояний с ростом продолжительности обработки. Подобного рода явление можно объяснить возникновением ультрадисперсных кристаллических структур в зернах композиционного механически легированного материала.

Дифрактограммы отожженного композиционного материала с содержанием суммы редкоземельных металлов 5 и 10 масс.% (рис. 7) подтверждают предположение о происходящих в данных

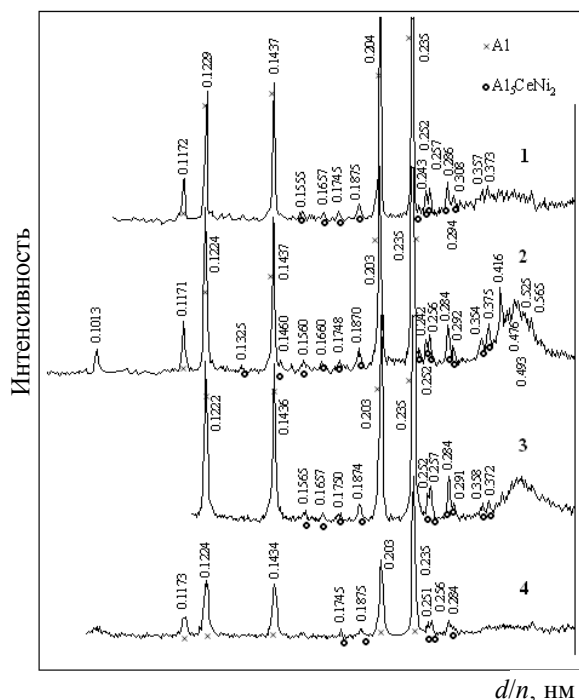


Рис. 5. Дифрактограммы образцов механически легированного композиционного материала на основе алюминия. Легированный компонент – сумма РЗЭ из никель-алюминиевой лигатуры. Содержание суммы РЗЭ 5 масс.%. Длительности обработки материала, ч: 1 – 50, 2 – 100, 3 – 200, 4 – 400.

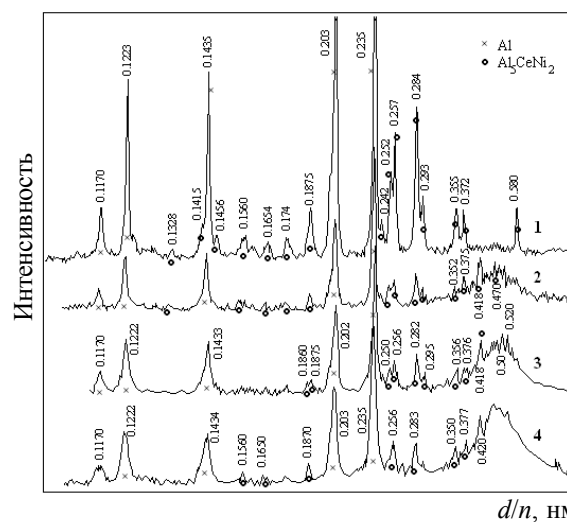


Рис. 6. Дифрактограммы образцов механически легированного композиционного материала на основе алюминия. Легированный компонент – сумма РЗЭ из никель-алюминиевой лигатуры. Содержание суммы РЗЭ 10 масс.%. Длительности обработки материала, ч: 1 – 50, 2 – 100, 3 – 200, 4 – 400.

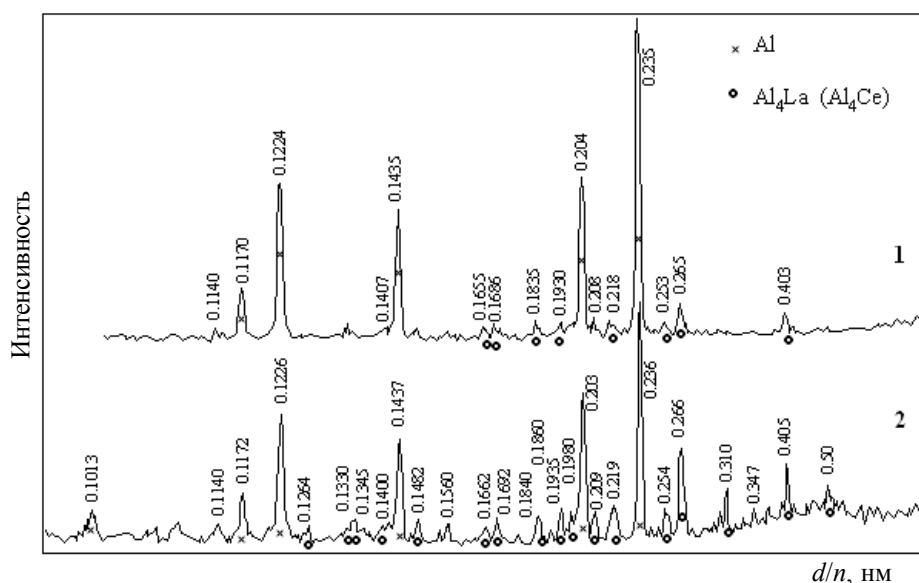


Рис. 7. Дифрактограммы образцов механически легированного композитного материала на основе алюминия с содержанием РЗЭ 5 (1) и 10 масс.% (2) после отжига при 560°С, 2 ч. Легирование суммой РЗЭ из никель-алюминиевой лигатуры.

условиях превращения интерметаллидов. Брутто формула образовавшихся интерметаллидов может быть записана как  $Al_4Ce$  ( $Al_4La$ ). Судя по интенсивности пиков, характерных для интерметаллида, произошло образование мелкозеренной структуры, которая и привела к значительному снижению интенсивности пиков интерметаллидов. Пики тройного интерметаллида не идентифицированы. Одним из возможных объяснений может быть образование ультратонкой структуры этого интерметаллида, что в свою очередь приводит к исчезновению регистрируемых пиков характерных для  $Al_5CeNi_2$ . Микротвердость композиционного материала на основе алюминия после двухчасового отжига при температуре 550–560°С составила 733,8 и 779,1 МПа для составов с 5 и 10 масс.% РЗЭ, соответственно. На рис. 1 эти результаты нанесены соответствующими точками.

### Заключение

Нами показано на основе результатов анализа микроструктуры и данных рентгеновского анализа, что никель–алюминиевая лигатура может быть использована как модельный легирующий компонент при механическом легировании с целью получения композитов. При использовании соответствующих редкоземельных элементов возможно создание высокоэффективных конструкционных материалов для изготовления специальных конструкций, ис-

пользуемых в устройствах защиты от нейтронного излучения.

Полученные механически легированные порошки имеют структуру с равномерно распределенной дисперсией никель-алюминиевой лигатуры уже после 100 часов обработки в барабанных шаровых мельницах.

Анализ микротвердости механически легированного сплава позволил оценить величину предела текучести при растяжении.

*Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ № 06-03-08100-офи и гранта Президиума РАН и научной школы действительного члена РАН В.Т.Калинникова.*

### Литература

1. Benjamin J.S., Volin T.E. Metallurgical Transactions, 1974, v.5, no.8, p.1929 – 1934.
2. Maurice D.R., Courtney T.N. Metallurgical Transactions, 1990, A, 21, p.289-303.
3. Кузьмич Ю.В., Колесникова И.Г., Серба В.И., Фрейдин Б.М. Механическое легирование. М.: Наука, 2005, 213 с.
4. Свойства элементов: Справ. изд. Под ред. Дрица М.Е. М.: Металлургия, 1985, 672 с.
5. Фрейдин Б.М., Кузьмич Ю.В., Колесникова И.Г., Серба В.И., Хаютин С.Г. Цветные металлы, 2000, №10, с.70 – 74.
6. Фрейдин Б.М., Кузьмич Ю.В., Серба В.И. и др. Вопросы материаловедения, 2002, №1(29), с. 415 – 417.

- Тр. междунар. семинара “Мезоструктура”, Санкт-Петербург, Россия, 4 – 7 дек. 2001. Под общей ред. док. физ.-мат. наук, В.В. Рыбина, 443 с.
7. Кузьмич Ю.В., Фрейдин Б.М., Колесникова И.Г., Серб В.И., Калинин В.Т. Механическое легирование смеси порошков алюминия и суммы оксидов редкоземельных элементов. Перспективные материалы, 2007, №1, с.86 – 92.
  8. Буланов В.Я., Квартер Л.И., Долгаль Т.В., Угольников Т.А., Акименко В.Б. Диагностика металлических порошков. М.: Наука, 1983. 278 с.
  9. Hawk J.A., Franck R.E., Wilsdorf H.G.F. Metallurgical Transactions A, 1988, v. 19A, p. 2363 – 2366.
  10. Кузьмич Ю.В., Фрейдин Б.М., Колесникова И.Г. и др. Перспективные материалы, 2003, №6, с.69 – 75.
  11. Lee W., Kwun S.I. J. Alloys and Compounds, 1996, v.240, p.193 – 199.
  12. Byun J.-S., Shim J.-H., Cho Y.W. J. Alloys and Compounds, 2004, v.365, p.149 – 156.

**Кузьмич Юрий Васильевич** — *Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева (ИХТРЭМС) Кольского научного центра РАН, кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области порошковой металлургии.*

**Фрейдин Борис Михайлович** — *Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева (ИХТРЭМС) Кольского научного центра РАН, кандидат химических наук, заведующий лабораторией. Специалист в области порошковой металлургии.*

**Колесникова Ирина Григорьевна** — *Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева (ИХТРЭМС) Кольского научного центра РАН, кандидат технических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области порошковой металлургии.*

**Серб Владимир Иванович** — *Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева (ИХТРЭМС) Кольского научного центра РАН, кандидат технических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области порошковой металлургии.*

**Калинников Владимир Трофимович** — *Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева (ИХТРЭМС) Кольского научного центра РАН, академик РАН, профессор. Специалист в области химии и материаловедения.*

**Пахомовский Яков Алексеевич** — *Геологический институт Кольского научного центра РАН, кандидат геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией. Специалист в области микронзондового анализа и электронной микроскопии.*