

**Влияние структурного состояния упрочняющих
наночастиц на механические свойства сплава
 $\text{Al}_{94}\text{Fe}_{2,5}\text{Cr}_{2,5}\text{Ti}_1$**

Ю. В. Мильман, Н. П. Захарова, Н. А. Ефимов,
Н. И. Даниленко А. О. Шаровский, О. Д. Нейков

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН
Украины, Киев, e-mail: milman@ipms.kiev.ua

Исследовано влияние условий получения экструдированных полос сплава $\text{Al}_{94}\text{Fe}_{2,5}\text{Cr}_{2,5}\text{Ti}_1$ на его структуру и механические характеристики. Полосы сечением 4×15 мм получены без процедуры спекания компактированием порошков, изготовленных методом распыления расплава водой высокого давления, и последующей экструзии. При температуре экструзии 400°C в полосе полностью сохранилась двухфазная структура водораспыленных порошков: Al матрица + + наноквазикристаллическая упрочняющая фаза. При дальнейшем повышении температуры экструзии доля квазикристаллических упрочняющих частиц постепенно сокращается, часть из них переходит в кристаллическое состояние. В материале, полученном при температуре экструзии 450°C , квазикристаллические частицы полностью отсутствуют. Результаты механических испытаний дают основание считать, что уровень механических свойств в основном определяется структурным состоянием упрочняющих частиц (квазикристаллическим или кристаллическим). При упрочнении алюминиевой матрицы наноквазикристаллическими частицами в полосах сохраняется пластичность, превышающая 5%. Упрочнение частицами интерметаллида снижает пластичность до $\delta < 1\%$. Такой результат подтверждает представления о том, что квазикристаллы при локальном нагружении обладают существенной пластичностью. Это позволяет релаксировать напряжения в алюминиевой матрице при деформации сплава.

Ключевые слова: наноквазикристаллы, алюминиевые сплавы, структура, фазовый состав, прочность, пластичность.

Введение

Алюминиевые сплавы широко используются в различных областях техники. Это, в первую очередь, авиация, а также судостроение, автомобилестроение и другие отрасли транспортного машиностроения. Алюминиевые сплавы применяются также в строительстве, в сельскохозяйственном машиностроении, для изготовления различного спортивного инвентаря. Благодаря малой плотности алюминия ($2,7 \text{ г/см}^3$) ряд алюминиевых сплавов по уровню удельной прочности превышает наиболее распространенные сорта стали. Создание высокопрочных деформируемых алюминиевых сплавов для работы при повышенных температурах ($300\text{—}400^\circ\text{C}$) является важнейшим направлением исследований для ряда отраслей промышленности. Новым эффективным методом получения таких материалов является их упрочнение наноразмерными квазикристаллическими

© Ю. В. Мильман, Н. П. Захарова, Н. А. Ефимов, Н. И. Даниленко,
А. О. Шаровский, О. Д. Нейков, 2013

частицами [1, 2]. Из-за метастабильного характера квазикристаллов, служащих упрочняющими частицами, указанные сплавы можно получить только с использованием технологий быстрого охлаждения расплава [3]. Ранее, в работах [4, 5] авторами были получены и исследованы прутки жаропрочных порошковых сплавов системы Al—Fe—Cr с наноквазикристаллическим упрочнением. В процессе изготовления прутков таких сплавов консолидацию порошков проводили без спекания, путем их экструзии в предварительно вакуумированных и герметизированных капсулах.

Как известно, чем ниже температура экструзии, тем более дефектную структуру можно получить при сохранении квазикристаллического строения упрочняющей фазы [6]. Такой режим получения полуфабрикатов существенно повышает износ оборудования для экструзии. В то же время повышение температуры деформирования приводит к уменьшению усилия экструдирования, что дает возможность использовать более высокие коэффициенты вытяжки. Однако это увеличивает риск перехода метастабильной квазикристаллической упрочняющей фазы в кристаллическое состояние и укрупнения зерен алюминиевой матрицы.

Поэтому актуальная задача исследования — поиск оптимального соотношения температуры и усилия экструзии при максимально возможном сохранении комплекса механических свойств. Особенно это важно при переходе от изготовления прутков к изготовлению полос и листов.

Материалы и методики исследования

На основе предыдущих работ [4, 5], выполненных на прутках диаметром 8 мм, для исследования выбран один из наиболее перспективных составов сплавов системы Al—Fe—Cr с наноквазикристаллическим упрочнением — Al₉₄Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti₁ (Al—4,89Fe—4,55Cr—1,68Ti) (% (мас.)). Сплавы такого состава обладают оптимальным соотношением прочности и пластичности.

Порошки выбранного состава получали диспергированием расплава струей воды под высоким давлением, что по сравнению с диспергированием расплава аргоном дает возможность повысить скорость охлаждения расплава до 10⁶ К/с [7]. Для дальнейшей консолидации использовали порошки фракции –63—40 мкм.

Консолидацию водораспыленных порошков системы Al—Fe—Cr осуществляли экструзией без спекания. Перед экструзией порошки при комнатной температуре прессовали в брикеты, которые помещали в цилиндрические капсулы диаметром 25 мм из сплава АМг5. Капсулы герметизировали, используя аргонно-дуговую сварку, а затем вакуумировали. Дегазацию прессованных брикетов выполняли при температуре 350 °С. Экструзию таких брикетов проводили при температуре 400—450 °С, получая полосы сечением 4 × 15 мм. В этом случае коэффициент вытяжки $\mu = 6,8$. Впоследствии оставшуюся оболочку алюминиевого сплава АМг5 с поверхности полос удаляли.

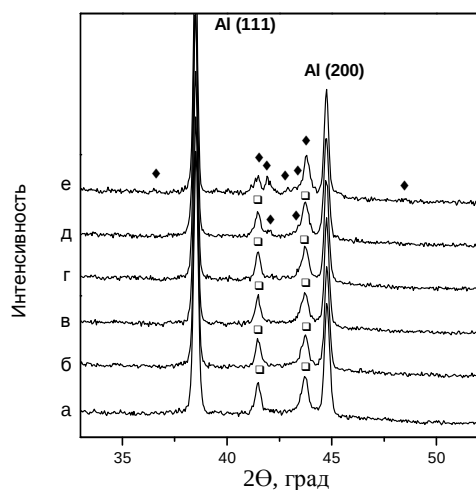
Структурные исследования выполняли методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (микроскоп высокого разрешения JEM-2100F) и рентгеноструктурного анализа (дифрактометр ДРОН-УМ1 в CuK α -излучении). Дифрактограммы снимали методом пошагового сканирования в интервале углов 2 Θ = 20—82°. Шаг сканирования составлял 0,05°, время экспозиции в точке — 4—9 с.

Механические свойства деформированных полуфабрикатов высокопрочных сплавов системы Al—Fe—Cr в виде полос определяли, основываясь на данных испытаний на растяжение. Испытания стандартных пятикратных образцов на растяжение с записью кривой деформации проводили при комнатной температуре и температуре 300 °С на испытательной машине 1246 типа INSTRON со скоростью перемещения захватов 1 мм /мин (скорость деформации 10^{-3} с^{-1}). По кривым деформации рассчитывали пределы прочности σ_B и текучести $\sigma_{0,2}$ и удлинение до разрушения δ .

Результаты и их обсуждение

На структуру порошковых полуфабрикатов сплавов системы Al—Fe—Cr, полученных экструзией, существенное влияние оказывает температура процесса. Поэтому для понимания закономерностей формирования структуры и механических свойств алюминиевых сплавов такого типа проведены рентгеноструктурные исследования исходных порошков после отжига в течение 1 ч в вакууме при температурах 330, 350, 400, 435 и 450 °С (рис. 1).

Рентгеноструктурное исследование показало, что в исходном порошке фиксируется наличие только дифракционных максимумов, соответствующих алюминиевой матрице и квазикристаллической икосаэдрической *i*-фазе, примесей кристаллических интерметаллидов не обнаружено. Как видно на рис. 1, в водораспыленных порошках состава $\text{Al}_{94}\text{Fe}_{2,5}\text{Cr}_{2,5}\text{Ti}_1$ квазикристаллическая фаза сохраняется практически до 435 °С (рис. 1, д). На рентгенограммах при этой температуре заметна некоторая асимметрия дифракционных пиков квазикристаллов, что свидетельствует о появлении незначительного количества кристаллических интерметаллидов типа $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$. Переход икосаэдрической квазикристаллической фазы в кристаллические интерметаллиды завершается при температуре 450 °С (рис. 1, е). При дальнейшем росте температуры отжига до 550 °С вид рентгенограмм не изменяется. Судя по соотношению интегральных интенсивностей дифракционных линий Al и квазикристаллической упрочняющей фазы, количество этой фазы не изменялось после отжига при температурах 330, 350 и 400 °С.



На основании этих данных для исследования влияния фазового состава на механические свойства полосы сечением 4 × 15 мм получали при температурах экструзии 400, 410, 430 и 450 °С.

Рис. 1. Рентгенограммы водораспыленных порошков сплава $\text{Al}_{94}\text{Fe}_{2,5}\text{Cr}_{2,5}\text{Ti}_1$ после отжига в течение 1 ч в вакууме при различных температурах (°С): а — исходный порошок; б — 330; в — 350; г — 400; д — 435; е — 450; □ — *i*-фаза; ◆ — $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$.

На рис. 2, *а* видно, что при температуре экструзии 400 °С, как и после отжига порошков, в материале полностью сохранилась двухфазная структура Al матрица + квазикристаллическая упрочняющая фаза. Квазикристаллические частицы имеют четкую округлую форму и типичный для этого материала контраст. При повышении температуры экструзии до 410 °С начинается частичный переход метастабильной квазикристаллической упрочняющей фазы в кристаллические интерметаллиды. Как на рентгенограмме, так и на ПЭМ изображении структуры полосы (рис. 2, *б*) наряду с квазикристаллическими упрочняющими частицами заметны кристаллические интерметаллиды. На рентгенограммах с полос, полученных при температуре экструзии 430 °С, практически не заметно четких максимумов, отвечающих икосаэдрической квазикристаллической фазе, все линии соответствуют сложному интерметаллиду Al_3Cr_2 (рис. 2, *в*). Однако на ПЭМ изображении в некоторых местах рядом с кристаллическими интерметаллидными частицами заметны также и частицы квазикристаллов (рис. 2, *в*). Структура полосы сплава $\text{Al}_{94}\text{Fe}_{2,5}\text{Cr}_{2,5}\text{Ti}_1$, полученной при температуре экструзии 450 °С, состоит из Al матрицы и частиц кристаллических интерметаллидов. Интерметаллидные частицы не имеют четкой округлой формы, свойственной квазикристаллическим частицам, их края размыты (рис. 2, *г*).

В колонне электронного микроскопа высокого разрешения исследованы химические составы квазикристаллической икосаэдрической упрочняющей фазы (рис. 3, *а*, табл. 1) и кристаллических интерметаллидов (рис. 3, *б*, табл. 2). При их сравнении видно, что они очень близки. В частицах кристаллического интерметаллида несколько уменьшилось содержание железа, что можно объяснить его растворением в алюминиевой матрице (растворимость железа в алюминии несколько выше растворимости хрома и титана) [8].

Из полос сплава $\text{Al}_{94}\text{Fe}_{2,5}\text{Cr}_{2,5}\text{Ti}_1$ сечением 4×15 мм, полученных экструзией при различных температурах, готовили образцы для испытаний на растяжение. Результаты испытаний приведены в табл. 3, из которой следует, что максимальный уровень предела прочности при всех температурах испытаний обеспечивает структура, имеющая только наноразмерные квазикристаллические упрочняющие частицы.

Полоса сплава $\text{Al}_{94}\text{Fe}_{2,5}\text{Cr}_{2,5}\text{Ti}_1$, полученная при температуре экструзии 410 °С и имеющая в структуре небольшую долю кристаллических интерметаллидов, обладает практически такими же прочностными характеристиками при комнатной температуре, что и материал с полностью квазикристаллическим упрочнением, однако при температуре испытаний 300 °С демонстрирует некоторое снижение уровня прочности, сопровождающееся повышением пластичности. В полосах, экструдированных при температуре 450 °С, когда квазикристаллических частиц в структуре сплава уже не наблюдается, уровень пластичности резко снижается как при комнатной, так и при температуре испытаний 300 °С.

Полученные данные свидетельствуют о том, что уровень механических свойств сплава Al—Fe—Cr определяется главным образом структурным состоянием упрочняющих частиц (квазикристаллическое или кристаллическое). При упрочнении алюминиевой матрицы квазикристаллическими частицами в полученных полосах сечением 4×15 мм

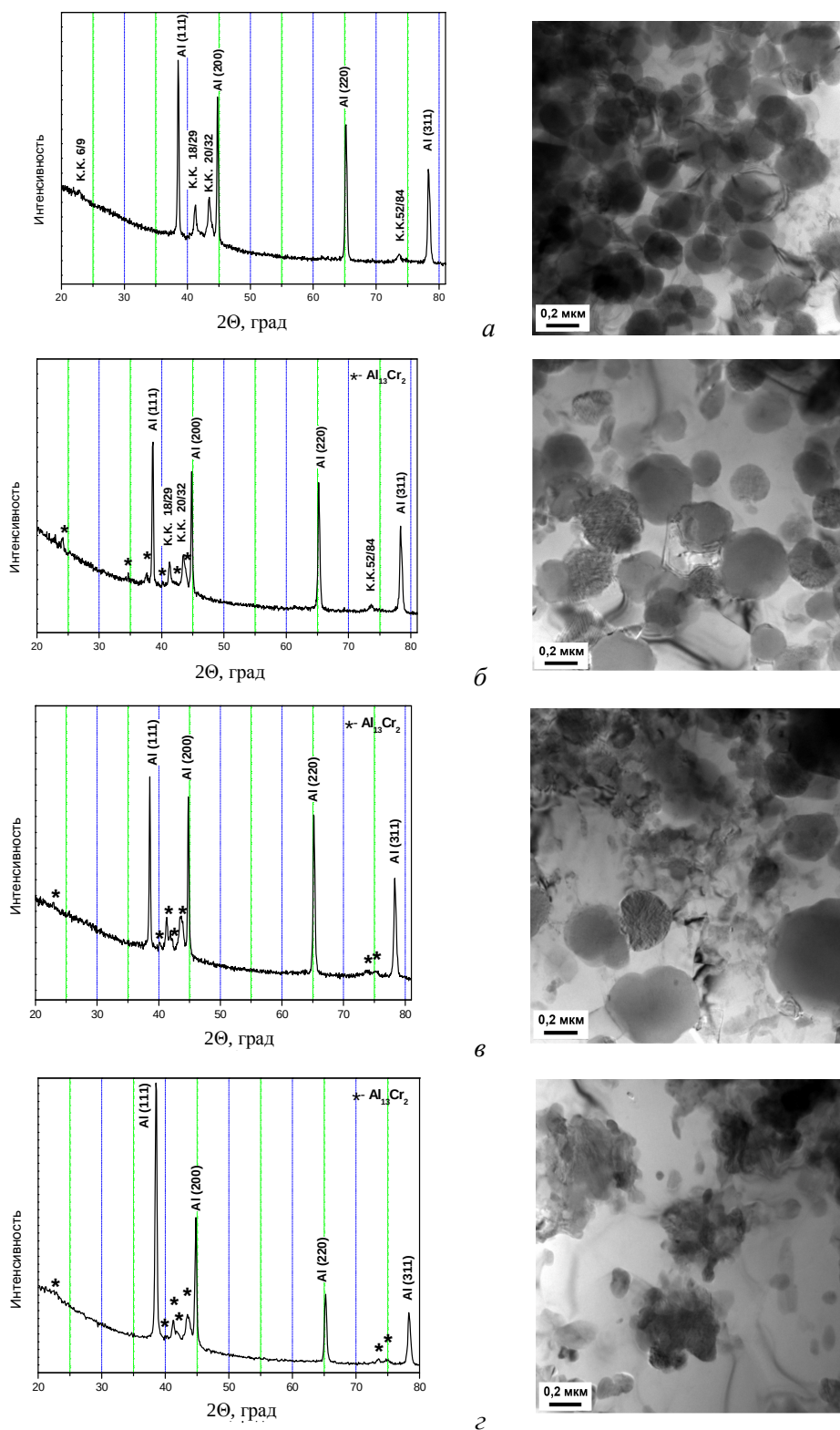


Рис. 2. Фазовый состав и структура полосы сплава $\text{Al}_{94}\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{2.5}\text{Ti}_1$ при температурах экструзии 400 (а), 410 (б), 430 (в) и 450 °C (з).

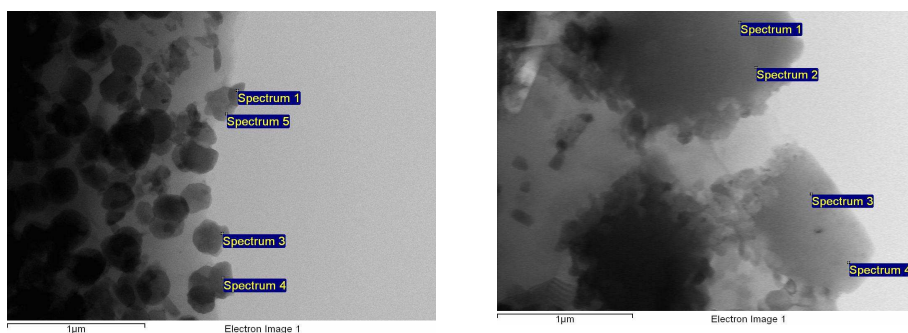


Рис. 3. Структура полосы сплава $\text{Al}_{94}\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{2.5}\text{Ti}_1$. Температура экструзии 400 (а) и 450 °C (б).

Т а б л и ц а 1. Химический состав (% (ат.)) структурных составляющих в сплаве $\text{Al}_{94}\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{2.5}\text{Ti}_1$, обозначенных точками на рис. 3, а

Участок	Al	Fe	Cr	Ti
Спектр 1	87,18	4,93	6,15	1,75
Спектр 3	84,20	7,78	6,92	1,11
Спектр 4	86,66	5,48	6,07	1,80
Спектр 5	86,53	5,69	6,17	1,61

Т а б л и ц а 2. Химический состав (% (ат.)) структурных составляющих в сплаве $\text{Al}_{94}\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{2.5}\text{Ti}_1$, обозначенных точками на рис. 3, б

Участок	Al	Fe	Cr	Ti
Спектр 1	87,37	4,12	7,00	1,51
Спектр 2	86,95	4,68	6,69	1,68
Спектр 3	86,57	4,96	6,83	1,63
Спектр 4	86,90	4,99	6,52	1,58

Т а б л и ц а 3. Механические свойства полос сплава $\text{Al}_{94}\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{2.5}\text{Ti}_1$ при различных температурах испытаний

$\sigma_{0,2}$, МПа		σ_B , МПа		δ , %	
20 °C	300 °C	20 °C	300 °C	20 °C	300 °C
445,8	259,8	484	276,2	0,67	1,65
429,3	252	515,9	278,2	4,35	6,87
449,3	251	522,7	276	5,17	7,59
430,5	263	524,5	282	5,55	4,78

сохраняется пластичность, превышающая 5%. В прутках подобных сплавов $\delta > 7\%$ [4]. В то же время упрочнение частицами интерметаллида снижает пластичность до значений $\delta < 1\%$. Такой результат подтверждает представления о том, что в квазикристаллах при локальном нагружении имеется существенная пластичность [9], что релаксирует напряжения в алюминиевой матрице при деформации сплава.

Выводы

Разработана технология получения полос порошкового жаропрочного сплава системы Al—Fe—Cr сечением 4×15 мм, упрочненных наноквазикристаллическими частицами.

Показано, что при температуре экструзии 400°C в полосе полностью сохранилась двухфазная структура водораспыленных порошков: Al матрица + наноквазикристаллическая упрочняющая фаза. При дальнейшем повышении температуры экструзии доля квазикристаллических упрочняющих частиц постепенно сокращается, часть из них переходит в кристаллическое состояние. В материале, полученном при температуре экструзии 450°C , квазикристаллические частицы полностью отсутствуют, упрочнение обусловлено частицами кристаллических интерметаллидов.

Результаты механических испытаний дают основание считать, что не химический состав упрочняющих частиц, а их структурное состояние (квазикристаллическое или кристаллическое) определяет уровень механических свойств.

При упрочнении алюминиевой матрицы квазикристаллическими частицами в полосах пластичность превышает 5% (в прутках подобных сплавов $\delta > 7\%$). В то же время упрочнение частицами интерметаллида снижает пластичность до значений $\delta < 1\%$. Такой результат подтверждает представление о том, что в квазикристаллах при локальном нагружении имеется существенная пластичность, что приводит к релаксации напряжений в алюминиевой матрице при деформации сплава.

Работа выполнена при частичном финансировании в рамках целевой комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины "Фундаментальные проблемы создания новых веществ и материалов химического производства", проект 17-13.

1. Kimura H. M. Al—Fe based bulk quasicrystalline alloys with high elevated temperature strength / H. M. Kimura, K. Sasamori, A. Inoue // J. Mater. Res. — 2000. — **15**, No. 12. — P. 2737—2744.
2. Galano M. Nanoquasicrystalline Al—Fe—Cr-based alloys with high strength at elevated temperature / [M. Galano, F. Audebert, A. Garcia-Escorial et al.] // J. Alloys Comp. — 2010. — **495**. — P. 372—376.
3. Inoue A. High-strength aluminum alloys containing nanoquasicrystalline particles / A. Inoue, H. Kimura // Mater. Sci. & Eng. — 2000. — **A286**, No. 1. — P. 1—10.
4. Мільман Ю. В. Наноструктурні сплави системи Al—Fe—Cr, що зміцнені квазікристалічними частинками для використань при підвищених температурах / [Ю. В. Мільман, Н. П. Захарова, М. О. Єфімов та ін.] // Електронна мікроскопія і прочність матеріалів. — К. : Ін-т пробл. матеріалознавства НАН України. — 2012. — Вип. 18. — С. 16—24.
5. Milman Yu. V. High-strength aluminum alloys reinforced by nanosize quasicrystalline particles for elevated temperature application / [Yu. V. Milman, A. I. Sirko, M. O. Iefimov et al.] // High Temperature Materials and Processes. — 2006. — **25**, No. 1—2. — P. 19—29.
6. Milman Yu. V. Mechanical behaviour of nanostructured aluminum alloys containing quasicrystalline phase // Mater. Science Forum. — 2005. — **482**. — P. 77—82.
7. Пат. 66588А України, МПК 7 B22F3/18,9/09. Спосіб виготовлення напівфабрикатів із алюмінієвих сплавів / О. Д. Нейков, О. В. Крайніков, Ю. В. Мільман. — Опубл. 17.05.2004, Бюл. № 5.
8. Шанк Ф. Структура двойных сплавов. — М. : Металлургия, 1973. — 760 с.
9. Мильман Ю. В. Исследование влияния температуры на механическое поведение квазикристаллов системы Al—Cu—Fe методом индентирования/[Ю. В. Мильман, А. А. Голубенко, С. И. Чугунова и др.] // Электронная микроскопия и прочность материалов. — К. : Ін-т пробл. матеріалознавства НАН України. — 2009. — Вип. 16. — С. 60—67.

Вплив структурного стану зміцнюючих наночастинок на механічні властивості сплаву $\text{Al}_{94}\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{2.5}\text{Ti}_1$

Ю. В. Мільман, Н. П. Захарова, М. О. Єфімов, М. І. Даніленко,
А. О. Шаровський, О. Д. Нейков

Досліджено вплив умов отримання екструдованих смуг сплаву $\text{Al}_{94}\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{2.5}\text{Ti}_1$ на його структуру та механічні характеристики. Смуги перетином 4×15 мм отримані без процедури спікання компактуванням порошків, виготовлених методом розпилення розплаву водою високого тиску та подальшої екструзії. При температурі екструзії 400°C в смугі повністю збереглася двофазна структура водорозпилених порошків: Al матриця + наноквазікристалічна зміцнююча фаза. При подальшому підвищенні температури екструзії частка квазікристалічних зміцнюючих частинок поступово скорочується, частина з них переходить у кристалічний стан. У матеріалі, отриманому при температурі екструзії 450°C , квазікристалічні частинки повністю відсутні. Результати механічних випробувань дають підставу вважати, що рівень механічних властивостей головним чином визначається структурним станом зміцнюючих частинок (квазікристалічним або кристалічним). При зміцненні алюмінієвої матриці наноквазікристалічними частинками у смугах зберігається пластичність, що перевищує 5%. Зміцнення частинками інтерметаліду знижує пластичність до $\delta < 1\%$. Такий результат підтверджує уявлення про те, що квазікристали при локальному навантаженні володіють суттєвою пластичністю. Це дає можливість релаксувати напруги в алюмінієвій матриці при деформації сплаву.

Ключові слова: наноквазікристали, алюмінієві сплави, структура, фазовий склад, міцність, пластичність.

The influence of the structural state of the reinforcing nanoparticles on the mechanical properties of the alloy $\text{Al}_{94}\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{2.5}\text{Ti}_1$

Yu. V. Milman, N. P. Zakharova, M. O. Iefimov, M. O. Danilenko,
A. O. Sharovsky, O. D. Neykov

The effects of production conditions of $\text{Al}_{94}\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{2.5}\text{Ti}_1$ extruded strips on its structure and mechanical properties were studied. Strips with cross-section of 4×15 mm were obtained without sintering by compacting and subsequent extrusion of powders produced by water atomization technique. At extrusion temperature of 400°C the two-phase structure of the water atomized powders (Al matrix and reinforcing nanoquasicrystalline phase) remained unchanged. Further increase in extrusion temperature reduced the content of quasicrystalline reinforcing particles gradually; the part of them transformed into a crystalline state. Quasicrystalline particles are completely absent in the material obtained at extrusion temperature of 450°C . The results of mechanical test give reason to assume that the mechanical properties of this alloy are mainly determined by the structural state of the reinforcing particles (quasicrystalline or crystalline). Strengthening of aluminum matrix by nanoquasicrystalline particles provides the plasticity δ of the alloy above 5%. On the contrary, strengthening by intermetallic particles reduces the plasticity of the alloy to values $\delta < 1\%$. This result confirms the idea regarding significant plasticity of quasicrystals at local loading. This local plasticity allows relaxing the stresses arisen in aluminum matrix at deformation of the alloy.

Keywords: nanoquasicrystals, aluminum alloy, structure, phase composition, strength, plasticity.