СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.71'3:548.73

МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ТВЕРДОГО РАСТВОРА АЛЮМИНИЯ В МЕДИ

© 2021 г. Т. Ф. Григорьева^{*a*, *}, С. А. Петрова^{*b*}, С. А. Ковалева^{*c*}, Т. Ю. Киселева^{*d*}, С. И. Жолудев^{*e*}, С. В. Восмериков^{*a*}, Т. А. Удалова^{*a*, *f*}, Е. Т. Девяткина^{*a*}, С. Н. Поляков^{*e*}, Н. З. Ляхов^{*a*}

^аИнститут химии твердого тела СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 Россия

^bИнститут металлургии УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия

^сОбъединенный институт машиностроения НАНБ, ул. Академическая, 12, Минск, 220072 Республика Беларусь

^d Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет,

Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^е Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,

ул. Центральная, 7а, Троицк, 108840 Россия

^fНовосибирский государственный технический университет, пр. К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073 Россия

**e-mail: grig@solid.nsc.ru* Поступила в редакцию 23.10.2020 г. После доработки 16.11.2020 г. Принята к публикации 16.11.2020 г.

Методом рентгеноструктурного анализа проведено исследование механохимического формирования твердого раствора в системе Cu–10 мас. % Al. Показано, что образование твердого раствора происходит через интерметаллические соединения CuAl₂ и Cu₉Al₄, которые в ходе механической активации взаимодействуют с оставшейся медью с образованием твердого раствора алюминия в меди, Cu(Al). В заданных условиях механической активации в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице формируется двухфазный продукт механохимического синтеза, 90 мас. % Cu(Al) + 10 мас. % Cu₉Al₄. Показано, что максимально достигаемая концентрация Al в твердом растворе составляет 7.4 мас. %, уровень микронапряжений твердого раствора составляет ~1%, размер областей когерентного рассеяния достигает 35–40 нм.

Ключевые слова: механохимический синтез, интерметаллические соединения, твердые растворы, медь, алюминий, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0015323021030062

введение

Современное машиностроительное производство зависит от срока службы отдельных деталей нагруженных узлов трения (подшипники, втулки, вкладыши и др.), потеря работоспособности которых в процессе эксплуатации в большинстве случаев связана с изнашиванием их составных элементов. Наиболее остро проблема повышения надежности и безопасности стоит для узлов трения при работе в условиях высоких удельных механических и тепловых нагрузок, в том числе при ограниченной смазке или ее отсутствии, абразивного изнашивания, возникающих при эксплуатации машин и механизмов в экстремальных средах (холод, вакуум, агрессивная среда, др.). Решение данной проблемы постоянно требует особого внимания к развитию и совершенствованию как технологий получения антифрикционных покрытий и восстановления высоконагруженных деталей узлов трения, так и создания антифрикционных композиционных материалов, обладающих сочетанием высокой износостойкости и антифрикционных свойств, стабильных в широком температурном диапазоне.

Металлические антифрикционные материалы с мягкой основой и твердыми включениями являются наиболее востребованными в машиностроении благодаря высоким износостойкости и теплопроводности и низкому коэффициенту трения. Антифрикционные материалы на основе меди наиболее актуальны для стальных деталей машин, поскольку пара Fe—Cu имеет положительную энтальпию смешения, в результате чего на контактных поверхностях в процессе трения не могут образовываться какие-либо интерметаллические соединения.

В последние годы для повышения износостойкости материалов, кроме традиционных карбидов, боридов, оксидов, характеризующихся низкой смачиваемостью металлами, используются интерметаллиды и твердые растворы того же элементного состава, что и мягкая матрица.

Одним из эффективных способов получения интерметаллических соединений (ИМС) и твердых растворов является механохимический синтез [1-4]. Известно, что формирование монофазных продуктов в ходе механической активации (МА) металлических систем маловероятно, поскольку теплоты образования ИМС невысоки и близки друг к другу [5-7]. Ранее проведенные исследования показали, что наибольшая микротвердость характерна для твердых растворов, и введение их в мягкую матрицу того же элементного состава обеспечивает хорошую смачиваемость частиц твердого раствора, существенно лучше, чем у карбидов, боридов и др. [8, 9].

Целью данной работы является рентгеноструктурное изучение эволюции фазового состава продуктов механохимического синтеза в системе Cu–10 мас. % Al.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве материалов использовали порошки меди марки ПМС 1 (ГОСТ 4960–75) с размером частиц ~45 мкм и алюминия марки ПА-4 (ГОСТ 6058–73) с размером частиц ~45 мкм. Механохимический синтез проводили в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице АГО с водяным охлаждением в атмосфере аргона [10]. Объем барабана 250 см³, диаметр шаров 5 мм, загрузка шаров 200 г, навеска обрабатываемого образца 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~1000 об./мин.

Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре Empyrean Panalytical (Cu $K\alpha$ излучение, позиционно-чувствительный детектор PIXcel3D, шаг $\Delta 2\theta = 0.026^\circ$, время в точке 100 с). Фазовый состав и кристаллическая структура образца определены по данным рентгеновской дифракции с использованием программного пакета DIFFRAC^{plus}: EVA [11] и базы данных Международного центра дифракционных данных (ICDD) PDF4 [12]. Параметры элементарных ячеек сосуществующих фаз уточняли методом наименьших квадратов с использованием программы Celref [13]. Количественный фазовый анализ проводили по результатам полнопрофильного анализа по методу Ритвельда [14] с использованием программного пакета DIFFRAC^{plus}: TOPAS [15]. Микроструктурные характеристики (размер областей когерентного рассеяния L и микронапряжения є) оценивали с использованием "дубль-Фойгт" (double Voigt) методологии. Для разделения вкладов в уширение пиков от L использовали

функцию Лоренца, от микронапряжений є – функцию Гаусса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно равновесной диаграмме состояния системы Cu-Al (рис. 1), область твердых растворов на основе меди (а-фаза) простирается до 9.4 мас. % Al [16]. В твердом состоянии имеют место несколько эвтектоидных и перитектоидных превращений. В эвтектоидной точке содержание алюминия составляет 15.4 мас. %. Существование α_2 -фазы объясняет аномальный ход температурной кривой удельной теплоемкости при температуре около 300°С, наблюдаемый в однофазных (а) и двухфазных сплавах. В области концентрации 9-16 мас. % Аl предполагается существование еще одной стабильной фазы – χ , образующейся по эвтектоидной реакции при температуре 363°С и содержании алюминия в эвтектоидной точке ~11.2 мас.%. Твердый раствор на основе CuAl₂ (θ-фаза) образуется с участием жидкой фазы.

Фаза α (твердый раствор на основе меди) охватывает широкую область составов, причем с повышением температуры растворимость алюминия в меди понижается: при температурах 500, 700, 800 и 900°С она составляет 9.4, 8.8, 8.2 и 7.8 мас. % соответственно. Фаза α имеет гранецентрированную кубическую решетку, аналогичную решетке чистой меди. Параметр *a* увеличивается с повышением содержания алюминия: от 0.3615 нм (PDF4 #00-004-0836) для чистой меди до 0.3624 нм для содержания 5.65 ат. % Al (PDF4 #01-074-5169), 0.3662 нм для 15 ат. % Al (PDF4 #04-004-5537) и 0.3670 нм для 22 ат. % Al (PDF4 #04-006-6355) [12] (рис. 2).

Известно, что во взаимодействующих системах твердого и жидкого металлов в первую очередь формируется фаза с наибольшим содержанием легкоплавкой компоненты [17, 18]. Установлено, что механохимическое взаимодействие в таких системах также начинается с образования фазы с наибольшим содержанием легкоплавкой компоненты [19–21]. Для металлических систем с более высокими температурами плавления при механохимическом взаимодействии большую роль, кроме агрегатного состояния вешества, начинает играть величина энтальпии образования интерметаллических соединений. Показано, что первой формируется фаза с наибольшей энтальпией образования [22-24]. Для интерметаллических соединений CuAl₂ и Cu₉Al₄ экспериментально полученные энтальпии образования равны -10 кДж/моль и -16 кДж/моль соответственно [25, 26]. Расчетная энтальпия смешения твердого раствора алюминия в меди в системе Cu-10 мас. % Al составляет ~5.5 кДж/моль [5-7]. Следовательно, можно ожидать, что в ходе механохи-



Рис. 1. Равновесная диаграмма состояния системы Cu-Al [16].

мического формирования твердого раствора Cu(Al) в первую очередь должны появиться ИМС $CuAl_2$ и Cu_9Al_4 .

Представленные на рис. 3 результаты рентгенографического исследования фазового состава продуктов механической активации в ходе синтеза твердого раствора в системе Cu–10 мас. % Al свидетельствуют о том, что формирование твердого раствора алюминия в меди проходит через промежуточные интерметаллические соединения этой системы. Так, уже после 40 с механической активации в системе появляются интерметаллические соединения Cu_9Al_4 (около 9 мас. %) и $CuAl_2$ (около 1 мас. %). Микронапряжения оставшейся меди (~80%) невелики и составляют 0.3%, параметр кристаллической решетки практически сохраняется на уровне, характерном для чистой меди.

Увеличение времени МА до 2 мин ведет к существенному уменьшению количества меди, росту содержания обоих ИМС и появлению фазы твердого раствора алюминия в меди (табл. 1). Раз-



Рис. 2. Концентрационная кривая содержания алюминия в твердом растворе Cu(Al) по данным [12].



Рис. 3. Дифрактограммы системы Cu–10 мас. % Al после MA в течение: a - 40 c, $\delta - 2$ мин; B - 4 мин, r - 8 мин.

Фаза	Пр. гр.	Параметры решетки, нм		Содержание	s %
		а	С	фазы, мас. %	C, 70
Cu	Fm-3m	0.36170(2)		24.1(7)	0.68
Al	Fm-3m	0.40440(7)		~0.1(2)	—
Cu ₉ Al ₄	<i>P</i> -43 <i>m</i>	0.87109(6)		27.0(6)	—
CuAl ₂	I4/mcm	0.6063	0.4872	3.4(1)	—
Cu(Al)	Fm-3m	0.3640(1)		45.4(9)	1.75

Таблица 1. Фазовый состав и рентгеноструктурные параметры продуктов механохимического синтеза в системе Cu–10 мас. % Аl после MA в течение 2 мин

ложение дифракционного рефлекса (111) с учетом фаз меди, интерметаллида Cu_9Al_4 и твердого раствора алюминия в меди (рис. 4а–4в) при различных временах МА подтверждает высокую концентрацию интерметаллида и твердого раствора в продуктах механохимического синтеза уже после 2 мин МА. Необходимо отметить, что микронапряжения меди растут в ходе активации, в то время как образующийся твердый раствор Cu(Al) характеризуется изначально высоким уровнем микронапряжений.

При увеличении времени МА до 4 мин содержание твердого раствора существенно возрастает (рис. 4б). Данные табл. 2 свидетельствуют о полном расходовании CuAl₂, наиболее вероятно, на механохимическое формирование Cu₉Al₄ при взаимодействии с медью.

ИМС Cu_9Al_4 также взаимодействует с медью, в результате чего образуется твердый раствор Cu(Al) и существенно снижается содержание меди. Необходимо отметить, что микронапряжения образующегося твердого раствора уменьшаются, а оставшейся меди — продолжают возрастать.

После 8 мин МА содержание интерметаллида Cu_9Al_4 в системе уменьшается до ~10 мас. %, и основной фазой в продуктах синтеза становится твердый раствор (~90 мас. %) (рис. 4в). Уровень микронапряжений твердого раствора составляет ~1%, размеры областей когерентного рассеяния — 35—40 нм. Дальнейшее увеличение времени МА не приводит к существенным изменениям концентрации твердого раствора.

Содержание алюминия в твердом растворе (X_{Al}) , определенное с использованием концентрационной кривой (рис. 2) и данных рентгеноструктурного анализа (табл. 3), равно 15.7 ат. % (или 7.4 мас. %), т.е. предельной растворимости (9.4 мас. %) не достигает.

Таким образом, механохимическое формирование твердого раствора Cu(Al) осуществляется за короткие времена и идет через образование интерметаллических соединений Cu₉Al₄ и CuAl₂, взаимодействующих с Cu в условиях высокоэнергетического воздействия в планетарной шаровой мельнице. Конечный продукт механохимического синтеза представляет собой смесь двух фаз: 90 мас. % твердого раствора и 10 мас. % Cu_oAl₄. В



Рис. 4. Рефлекс (111) после МА системы Cu–Al в течение: 2 мин (а), 4 мин (б), 8 мин (в). $1 - Cu, 2 - Cu_9Al_4$, 3 - Cu(Al), 4 - аппроксимирующая кривая.

Фаза	Пр. гр.	Параметр решетки а, нм	Содержание фазы, мас. %	ε, %
Cu	Fm-3m	0.3617	5.8(9)	1.16
Cu ₉ Al ₄	<i>P</i> -43 <i>m</i>	0.8706	21.6(4)	—
Cu(Al)	Fm-3m	0.3644	72.5(9)	1.30

Таблица 2. Фазовый состав и рентгеноструктурные параметры продуктов механохимического синтеза в системе Cu–10% Al после MA в течение 4 мин

Таблица 3. Рентгеноструктурные параметры продуктов механохимического синтеза в ходе МА системы Cu– 10 мас. % (20.7 ат. %) Al

Время МА	<i>а</i> _{Си} , нм	ε _{Cu} , %	$a_{\mathrm{Cu(Al)}}$, нм (X_{Al})	$\epsilon_{Cu(Al)}$ %
40 c	0.3615	0.29	_	_
2 мин	0.3617	0.68	0.3640 (10 ат. %)	1.75
4 мин	0.3617	1.16	0.3644 (11.4 ат. %)	1.30
8 мин	_	_	0.3655 (15.7 ат. %)	1.04

твердом растворе концентрация алюминия в меди достигает 7.4 мас. %.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов РФФИ № 20-53-00037 и БРФФИ № Т20Р-037.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Feng Li, Ishihara K.N., Shingu P.H. The Formation of Metastable Phases by Mechanical Alloying in the Aluminum and Copper System // Metallurgical Transactions A. 1991. V. 22A. P. 2850.
- Kahtan S. Mohammed, Haider T. Naeem, Siti Nadira Iskak. Study of the feasibility of producing Al−Ni intermetallic compounds by mechanical alloying // ΦMM. 2016. № 8. C. 823–832.
- Schwarz R.B., Srinivasan S., Desch P.B. Synthesis of metastable aluminum-based intermetallics by mechanical alloying // Mater. Sci. Forum. 1992. V. 88–90. P. 595–602.
- D'Angelo L., Ochoa J., González G. Comparative study for the formation of the NiAl, TiAl, FeAl intermetallic compounds by mechanical alloying // J. Metastable and Nanocryst. Mater. 2004. V. 20–21. P. 231–236.
- Miedema A.R. On the heat of formation of solid alloys(II) // J. Less-Common Met. 1976. V.46. P.67–83. https://doi.org/10.1016/0022-5088(76)90180-6
- Miedema A.R., de Chatel P.F., de Boer F.R. Cohesion in alloys – fundamentals, of a semi-empirical model // Physica B. 1980. V. 100. P. 1–28. https://doi.org/10.1016/0378-4363(80)90054-6
- Bakker H. Miedema's semi-empirical model for estimating enthalpies in alloys // Mater. Sci. Briefings. 1988. V. 1. P. 1–80.
- 8. Григорьева Т.Ф., Ковалева С.А., Жорник В.И., Восмериков С.В., Витязь П.А., Ляхов Н.З. Медно-оло-

вянные материалы триботехнического назначения // ФХОМ. 2019. № 6. С. 79–86.

- Ковалева С.А., Витязь П.А., Григорьева Т.Ф. Механохимический подход к увеличению микротвердости металлических триботехнических материалов / Глава в моногр. Актуальные проблемы прочности под редакцией члена-корр. НАН Беларуси В.В. Рубаника. Молодечно: Типография "Победа", 2020. Гл. 16. С. 178–189.
- Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1986. 302 с.
- 11. DIFFRAC^{plus}: *EVA*. Bruker AXS GmbH, Ostliche. Rheinbruckenstraße 50, D-76187, Karlsruhe, Germany. 2008.
- 12. Powder Diffraction File PDF4+ ICDD Release 2020.
- 13. *Laugier J., Bochu B.* LMGP-Suite of Programs for the interpretation of X-ray Experiments. ENSP. Grenoble: Lab. Materiaux genie Phys., 2003.
- Rietveld H.M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures // J. Appl. Crystallogr. 1969. V. 2. P. 65–71.
- DIFFRAC^{plus}: *TOPAS*. Bruker AXS GmbH, Ostliche. Rheinbruckenstraße 50, D-76187, Karlsruhe, Germany. 2006.
- 16. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. В 3 т.: Т. 1 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.
- Савицкий А.П. Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами. Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1991. 184 р.
- Тихомирова О.И., Пикунов М.В., Марчукова И.Д., Точенова И.Н., Изотова И.П. Исследование структурных превращений при затвердевании медногаллиевых сплавов // Физико-химическая механика материалов. 1969. Т. 5. № 4. С. 455–458.

- Григорьева Т.Ф., Анчаров А.И., Баринова А.П., Цыбуля С.В., Ляхов Н.З. Структурные превращения при механохимическом взаимодействии твердых металлов с жидкими // Физика металлов и металловедение. 2009. Т. 107. № 5. С. 490–499.
- Григорьева Т.Ф., Ковалёва С.А., Баринова А.П., Витязь П.А., Ляхов Н.З. Изучение взаимодействия механохимически полученных твердых растворов Cu–In с жидким галлием и структуры металлических цементов на их основе // ФММ. 2011. Т. 111. № 1. С. 47–53.
- Григорьева Т.Ф., Ковалёва С.А., Баринова А.П., Шепеляк В., Витязь П.А., Ляхов Н.З. Особенности металлических цементов, образующихся при взаимодействии механохимически синтезированных медных сплавов с жидким галлием и его эвтектиками. Изучение взаимодействия композитов Cu/Bi с жидким галлием // ФММ. 2011. Т. 111. № 3. С. 266–271.
- Григорьева Т.Ф., Баринова А.П., Иванов Е.Ю., Болдырев В.В. Влияние энтальпии смешения системы на ход образования твердых растворов при механическом сплавлении // Докл. АН. 1996. Т. 350. № 1. С. 59–60.
- 23. Григорьева Т.Ф., Корчагин М.А., Баринова А.П., Болдырев В.В. Роль промежуточных интерметаллидов при механохимическом синтезе первичных твердых растворов // Химия в интересах устойчивого развития. 1999. Т. 7. № 5. С. 505–509.
- 24. Григорьева Т.Ф., Баринова А.П., Ляхов Н.З. Механохимический синтез интерметаллических соединений // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 1. С. 52–71.
- Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Гос. Изд-во физ.-мат. лит-ры, 1959. Т. 1. 755 с.
- 26. Синельникова В.С., Подергин В.А., Речкин В.Н. Алюминиды. Киев: Наукова Думка, 1965. 242 с.