

Критерии выбора легирующих компонентов и базовых композиций для производства механически легированных дисперсно-упрочненных материалов на основе металлов

Доктора техн. наук, профессора Ф. Г. Ловшенко¹⁾, Г. Ф. Ловшенко²⁾

¹⁾Белорусско-Российский университет (Могилев, Республика Беларусь),

²⁾Белорусская государственная академия авиации (Минск, Республика Беларусь)

© Белорусский национальный технический университет, 2016
Belarusian National Technical University, 2016

Реферат. Представлены результаты исследования, направленного на создание научно обоснованных критериев выбора легирующих компонентов и базовых композиций для производства механически легированных дисперсно-упрочненных металлических материалов. Надежной основой для решения поставленной задачи служат анализ механизмов дисперсного упрочнения, а также закономерности протекания механически активируемых фазовых и структурных превращений. Для эффективного упрочнения как при низких, так и при высоких температурах материалы должны иметь фрагментированную и полигонизированную структуры с максимально развитой поверхностью границ зерен и субзерен, стабилизированные наноразмерными включениями упрочняющих фаз. Экспериментальные исследования показали, что оптимальный комплекс механических свойств достигается при содержании наноразмерной упрочняющей фазы в количестве 3–5 % (объем). Фазы, применяемые для дисперсного упрочнения, должны обладать высоким значением модуля сдвига, определяющим их твердость и прочность. Критическое напряжение не должно вызывать деформации и разрушения дисперсных частиц. Кроме того, они должны иметь высокую стабильность в контакте с матрицей. Вещества, применяемые в качестве легирующих компонентов при реализации разрабатываемой технологии получения дисперсно-упрочненных материалов, должны отвечать, прежде всего, следующим требованиям: быть дешевыми, доступными и экологически безопасными; взаимодействовать с основой или между собой при температурах, ниже температуры плавления материалов; хотя бы одна из фаз, образующихся в процессе реализации технологии, должна обладать большой термодинамической стабильностью и иметь высокое значение модуля сдвига; другие образующиеся фазы должны улучшать или по меньшей мере не снижать физико-механические свойства материалов.

Ключевые слова: механическое легирование, дисперсное упрочнение, критерии выбора, легирующие компоненты, базовые композиции

Для цитирования: Ловшенко, Ф. Г. Критерии выбора легирующих компонентов и базовых композиций для производства механически легированных дисперсно-упрочненных материалов на основе металлов / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко // *Наука и техника*. 2016. Т. 15, № 3. С. 173–182

Criteria for Selection of Alloying Components and Base Compositions for Manufacturing of Mechanically Alloyed Dispersion-Strengthened Materials on the Basis of Metals

F. G. Lovshenko¹⁾, G. F. Lovshenko²⁾

¹⁾Belarusian-Russian University (Mogilev, Republic of Belarus),

²⁾Belarusian State Aviation Academy (Minsk, Republic of Belarus)

Abstract. The paper presents results of the investigations pertaining to creation of scientifically substantiated criteria for selection of alloying components and base compositions for manufacturing of mechanically alloyed dispersion-strengthened

Адрес для переписки

Ловшенко Григорий Федорович
Белорусская государственная академия авиации
ул. Уборевича, 77,
220096, г. Минск, Республика Беларусь
Тел.: +375 17 341-82-29
greg-lovshenko@mail.ru

Address for correspondence

Lovshenko Grigoriy F.
Belarusian State Aviation Academy
77 Uborevich str.,
220096, Minsk, Republic of Belarus
Tel.: +375 17 341-82-29
greg-lovshenko@mail.ru

metallic materials. An analysis of dispersion strengthening mechanisms and regularities in mechanically activated phase and structural transformations serve as a reliable basis for solution of the assigned mission. For efficient strengthening at low and high temperatures as well materials must have fragmented and polygonized structure with maximum developed surface of grain and sub-grain boundaries which are stabilized by nano-sized inclusions of strengthening phases. Experimental investigations have shown that an optimum complex of mechanical properties is obtained in the case when nano-sized strengthening phase is equal to 3–5 % (volume). The phases applied for dispersion strengthening must have high value of shear modulus that determines their hardness and strength. Critical compressive stress should not cause deformation and destruction of disperse particles. Furthermore, they must have high stability in contact with a matrix. The substances applied as alloying components for realization of the developed technology on obtaining dispersion-strengthening materials must firstly meet the following requirements: they must be cheap, accessible and ecologically safety; they must interact with the basis or inter se at temperatures which are lower of material melting temperature; one of the phases which is formed in the process of the technology realization must have rather high thermodynamic stability and high value of the shear modulus; other formed phases must improve or, at the least, not reduce physical and mechanical properties of the materials.

Keywords: mechanical alloying, dispersion strengthening, selection criteria, alloying components, base compositions

For citation: Lovshenko F. G., Lovshenko G. F. (2016) Criteria for Selection of Alloying Components and Base Compositions for Manufacturing of Mechanically Alloyed Dispersion-Strengthened Materials on the Basis of Metals. *Science & Technique*. 15 (3), 173–182 (in Russian)

Введение

Развитие промышленности, включая общее машиностроение, моторо-, турбино-, авиа-, ракето-, приборостроение, ядерную энергетику, требует создания конструкционных материалов, обладающих высокой прочностью в широком интервале температур. С учетом того что предельная температура эксплуатации классических дисперсно-упрочненных сплавов не превышает $0,6T_{пл}$ основы, решение проблемы находится на пути применения композиционных материалов. Наиболее перспективными из них являются дисперсно-упрочненные композиционные материалы (ДУКМ). Они способны работать при температурах, достигающих $0,85T_{пл}$ основы, и выгодно отличаются от слоистых и волокнистых материалов изотропией свойств. В оптимальном случае структура ДУКМ представляет собой матрицу из металла или сплава, в которой равномерно распределены дисперсные частицы термодинамически стабильной упрочняющей фазы, имеющей высокое значение модуля сдвига. Основные причины, сдерживающие широкое применение композиционных материалов, включая дисперсно-упрочненные, – отсутствие дешевых и доступных исходных компонентов, а также совершенного промышленного способа их изготовления. Промышленные технологии производства ДУКМ, основанные на химических методах, являются дорогостоящими и экологически небезопасными. Исследования последних 30 лет [1–5] показывают, что прогресс в области производства ДУКМ достигается применением технологии с помощью реакционного механического легирования (РМЛ). Она заключается в интенсивной обработке

порошковой смеси определенного состава в энергонапряженной мельнице – механореакторе, в процессе которой происходит механически активируемое взаимодействие между компонентами, вызывающее формирование гранулированной композиции со структурой, имеющей максимально развитую поверхность границ зерен и субзерен, закрепленных и стабилизированных механически синтезированными наноразмерными частицами упрочняющей фазы. Одним из важных этапов этой технологии, на реализацию которого направлено данное исследование, является создание научно обоснованных критериев выбора легирующих компонентов и базовых композиций для производства механически легированных ДУКМ.

Результаты исследования и их обсуждение

Надежной основой для решения поставленной задачи служат анализ механизмов дисперсного упрочнения, а также закономерности протекания механически активируемых фазовых и структурных превращений. Последние являлись предметом многолетних исследований авторов данной статьи, и результаты их отражены в ряде публикаций, основные из которых [1–5].

Анализ дислокационных моделей упрочнения некогерентными частицами. Теория дисперсного упрочнения основана на том, что дисперсные частицы упрочняющей фазы, с одной стороны, должны иметь высокое значение модуля сдвига, исключаящее пересечение их дислокациями и разрушение, а с другой – обладать инертностью к основе. Большинство исследований механизма упрочнения металлов некоге-

рентными и недеформируемыми частицами базируется на предложенной Орованом модели обхода частиц дислокациями в плоскости скольжения с генерированием вокруг частиц дислокационных петель. В соответствии с этим при движении краевой дислокации по механизму скольжения под действием приложенного внешнего напряжения ей приходится преодолевать периодически изменяющееся вдоль фронта равномерно распределенных равновеликих частиц поле напряжений. Если расстояние между частицами намного больше их радиуса, то составляющая поля напряжений в промежутках между частицами имеет минимальное значение и дислокация может прогибаться, принимая волнообразную форму, а затем и преодолевать частицы по механизму, сходному с механизмом размножения Франка – Рида.

Для осуществления элементарного акта микропластического течения сегмент дислокации должен выгнуться до радиуса кривизны, равного половине расстояния между парой частиц. Сегмент может расширяться и позади частиц, оставляя вокруг каждой из них дислокационную петлю. Учет роста упругой энергии дислокации при выгибании, которая может быть охарактеризована линейным натяжением, и связь последнего с радиусом кривизны дислокации приводят к следующему выражению для нижнего предела текучести по Оровану [6, 7]:

$$\sigma_T = \sigma_0 + 2\alpha Gb/L, \quad (1)$$

где σ_0 – предел текучести матричного металла в отсутствие упрочняющих частиц; G – модуль сдвига матрицы; b – вектор Бюргерса; L – расстояние между центрами частиц; α – постоянная, равная 0,5–1,0.

Дополнительные факторы, влияющие на начальное напряжение течения, учтенные М. Эшби [7], уточняют вышеприведенную модель. Первое уточнение учитывает близкодействующие силы, обусловленные наличием в отсутствие внешней нагрузки напряжений в кристалле, содержащем дисперсные частицы. Второе основано на учете зависимости энергии дислокации от угла θ между вектором Бюргерса и касательной к дислокационной линии (при $\theta = 0$ – винтовая дислокация; при $\theta = 90^\circ$ – краевая дислокация). Кроме того, в модели М. Эшби [7] учтено также взаимодействие между соседними выгнутыми петлями, приближающее конфигурацию дислокационной линии к эллиптической полупетле.

Для учета неоднородности размера упрочняющих частиц в выражение (1), описывающее связь предела текучести с параметрами дисперсной фазы, введен статистический коэффициент, равный 0,85 [8]:

$$\sigma_T = \sigma_0 + 0,85 \frac{Gb}{2\pi(\bar{L} - \bar{d})} \Phi \ln \left(\frac{\bar{d}}{db} \right), \quad (2)$$

где \bar{L} – среднее расстояние между частицами, $\bar{L} = \sqrt{\frac{8}{3\Sigma_i V_i/r_i^2}}$ [9]; V_i – объемная доля частиц радиусом r_i ; \bar{d} – средний диаметр частиц; Φ – ориентационный множитель, учитывающий относительную роль дислокаций разного типа, $\Phi = 0,5[1 + (1 - \nu)^{-1}]$.

В [10] дополнительное напряжение при деформации ДУКМ связано с накоплением остаточных дислокационных петель вокруг частиц, создающим обратное напряжение, которое должны преодолевать движущиеся дислокации. В этом случае кривая «напряжение – деформация» имеет линейный характер и задается уравнением

$$\sigma = \sigma_0 + 6Gf^{3/2}\varepsilon, \quad (3)$$

где f – объемная доля частиц; ε – пластическая деформация.

Линейная зависимость между приростом напряжения течения и $f^{3/2}$ экспериментально подтверждена при деформациях менее 2 %. При больших деформациях она переходит в параболическую кривую. В [8] параболическая зависимость между напряжением и деформацией описывается уравнением

$$\sigma = \sigma_0 + CG\sqrt{bf\varepsilon/d}, \quad (4)$$

где C – коэффициент, равный 0,1–0,4.

Недостатком приведенных моделей деформационного упрочнения, ставящим под сомнение возможность их применения для жаропрочных материалов, является отсутствие учета процессов возврата и рекристаллизации, имеющих место при температурах более $0,3T_{пл}$.

Известна теория установившейся ползучести крупнозернистых ДУКМ [11], построенная исходя из допущений, что микроструктура и дислокационная структура в процессе ползучести не меняются, а скорость установившейся ползучести контролируется переползанием дислокаций через частицы. Установившуюся ползучесть обеспечивает динамическое равно-

весе между процессами аннигиляции и генерации дислокационных петель. При низких напряжениях скорость установившейся ползучести $\dot{\epsilon}_{уст}$, согласно этой теории, описывается выражением

$$\dot{\epsilon}_{уст} = \pi \sigma D_c b^3 / (2d^2 kT), \text{ или } \dot{\epsilon}_{уст} \sim \sigma / d^2, \quad (5)$$

где σ – приложенное напряжение; D_c – коэффициент самодиффузии матрицы; b – вектор Бюргерса; d – диаметр частиц; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура.

При напряжениях, достаточных для обхода дислокациями частиц с образованием петель и плоских скоплений, скорость ползучести контролируется переползанием остаточных петель и определяется диффузией вакансий к линии дислокации или от нее. В этом случае скорость установившейся ползучести задается уравнением

$$\dot{\epsilon}_{уст} = 2\pi \sigma^4 \lambda^2 D_c / (dG^3 kT), \text{ или } \dot{\epsilon}_{уст} \sim \sigma^4 \lambda^2 / d, \quad (6)$$

где λ – расстояние между частицами.

Если обычные дислокационные источники в материале не активируются, а дислокации порождаются несовершенствами структуры, например границами зерен в мелкозернистых материалах, количественное описание процесса установившейся ползучести отсутствует [12].

Дислокационные модели не позволяют дать не только количественного, но и качественного описания влияния дисперсного упрочнения материалов на длительную прочность, что обусловлено необходимостью учета таких факторов, как скорость распространения трещин, скорость ползучести на всех стадиях, механизмы течения и разрушения. Вклад каждого из них в долговечность в настоящее время не установлен. Следует отметить, что расчеты, выполненные с применением вышеприведенных моделей, как правило, не совпадают с экспериментальными данными. Критический анализ и допустимая область применения рассмотренных моделей приведены в [13–15]. Для создания обобщенной теории упрочнения металлов и сплавов некогерентными дисперсными частицами необходимо учитывать многочисленные факторы, влияющие на подвижность дислокаций, такие как морфология частиц и тип их связи с матрицей, наличие примесных атомов, строение границ, различия в механизмах преодоления дислокациями препятствий и др.

Исследования в области создания ДУКМ и прогнозирование их свойств в настоящее время находятся на стадии накопления теоретического и экспериментального материалов. Несмотря на это, имеющиеся теоретические и экспериментальные данные [1–5, 14–19] позволяют сделать важные для практики выводы. Основные из них заключаются в следующем: дисперсное упрочнение имеет преимущества перед другими методами повышения прочности в интервале температур $(0,60–0,95)T_{пл}$; дисперсное упрочнение начинает заметно проявляться при среднем расстоянии между частицами упрочняющей фазы менее 10 мкм; наибольший эффект имеет место в материалах со средним межчастичным расстоянием 0,1–0,5 мкм, при этом средний размер частиц должен находиться в пределах 0,01–0,05 мкм.

Влияние структурных факторов, объема и дисперсности упрочняющих частиц на механические свойства поликристаллических ДУКМ. Область применения и достоверность вышеприведенных теоретических зависимостей сужается при использовании для расчетов характеристик прочности и текучести реальных дисперсно-упрочненных поликристаллических материалов. В этом случае наряду с прямым эффектом упрочнения, связанным с дополнительным напряжением, необходимым для движения дислокаций при наличии в матрице второй фазы, существенную роль играет косвенный, обусловленный их структурными особенностями – наличием развитой поверхности границ зерен и субзерен, являющейся надежным препятствием движению дислокаций. При этом механизм субструктурного и зеренного упрочнений в ДУКМ проявляется иначе, чем в обычных металлах и сплавах.

Присутствие мелкодисперсных стабильных включений способно тормозить рост зерна практически до температуры плавления матрицы. До этих же температур сохраняется и тонкая полигональная структура [19–22]. Границы зерен и субзерен, являясь надежными барьерами для дислокаций и действуя примерно с одинаковой эффективностью, дают дополнительное повышение прочности как при низких, так и при высоких температурах. Причем прямой эффект низкотемпературного упрочнения от дисперсных частиц значительно меньше косвенного, обусловленного стабилизацией частицами блочной структуры, формирующейся при деформации.

Предполагается [22], что при температурах, выше $0,5T_{пл}$, и при низких скоростях деформации, когда ее основным механизмом является скольжение по границам зерен, решающую роль в упрочнении приобретает форма зерна. В частности, отношение его длины к диаметру, названное коэффициентом неравномерности зерна. С увеличением последнего упрочнение линейно возрастает. В то же время в материалах со структурой фрагментированных и полигонизированных зерен влияние коэффициента неравномерности зерна не проявляется [23, 24]. Исходя из этого при оценке влияния структурных факторов на прочностные свойства ДУКМ следует учитывать не только форму и размер зерна, но и характер стабильной структуры, формирующейся при деформационно-термической обработке под действием тонких упрочняющих частиц. Высокие механические свойства ДУКМ обусловлены запасенной энергией деформации, представляющей собой в основном энергию дислокационных субструктур. При этом влияние частиц заключается, прежде всего, в закреплении субграниц и стабилизации структуры.

Следует отметить, что в ДУКМ при легировании матрицы элементами, входящими в твердый раствор, действуют те же механизмы упрочнения, что и в обычных сплавах благодаря повышению трения в решетке. Однако проявления этих механизмов в присутствии тонкодисперсных частиц также имеют свои характерные особенности. Поэтому рассматривать суммарный эффект упрочнения ДУКМ как аддитивное влияние на этот показатель таких факторов, как взаимодействие дислокаций с частицами, упрочнение границами зерен и субзерен и растворение в матрице легирующих элементов, что сделано в [25], необоснованно. В общем случае эффект от различных механизмов упрочнения не может быть их простой суммой, поскольку все они взаимосвязаны. В то же время имеют свои специфические особенности проявления, зависящие от температуры, схемы деформации и других факторов.

Таким образом, для эффективного упрочнения как при низких, так и при высоких температурах материалы должны иметь фрагментированную и полигонизированную структуры с максимально развитой поверхностью границ зерен и субзерен, стабилизированные наноразмерными включениями упрочняющих фаз. Данные [1–5] позволяют предположить, что при суб- и микрокристаллическом строениях

основы, зерна которой разделены на блоки, наиболее перспективной будет структура, близкая к агрегатному типу, при образовании которой равномерность дисперсно-упрочняющих фаз нарушается, и наибольшая концентрация их наблюдается по границам зерен и субзерен.

Анализ исследований по влиянию объемной доли упрочняющей фазы на свойства дисперсно-упрочненных никелевых материалов, выполненный в [15], показывает, что ее оптимальное значение составляет 3–5 %. При этом более объективный показатель влияния упрочняющей фазы на прочность – не ее объемное содержание, а среднее межчастичное расстояние. Установлено [15], что предел длительной прочности при 1100 °С является линейной функцией обратной величины среднего межчастичного расстояния. Эти результаты согласуются с моделью Орована. При этом «оровановский» механизм в условиях высокотемпературной ползучести для поликристаллического материала проявляется косвенно и обусловлен непосредственной связью между дисперсностью упрочняющих частиц и формирующейся в процессе деформационно-термической обработки структуры.

Экспериментальные исследования, направленные на создание механически легированных ДУКМ на основе металлов конструкционного назначения, показывают, что оптимальный комплекс механических свойств достигается при содержании наноразмерной упрочняющей фазы, равном 3–5 % (объем) [1–5]. При этом зависимость прочности материалов от объемного содержания упрочняющей фазы при ее изменении от 1 до 5 % близка к линейной.

Критерии выбора упрочняющих фаз. Анализ теорий дисперсного упрочнения показывает, что фазы, применяемые для дисперсного упрочнения, должны обладать высоким значением модуля сдвига, определяющим их твердость и прочность. Критическое напряжение не должно вызывать деформации и разрушения дисперсных частиц. Кроме того, они должны иметь высокую стабильность в контакте с матрицей. Последнее предполагает отсутствие химического взаимодействия ультратонких частиц с матрицей и малую склонность к каолесценции по растворо-осадительному механизму при высоких температурах.

Химическая устойчивость упрочняющих фаз в контакте с матрицей может быть оценена по величине изобарно-изотермического потен-

циала их образования. При выборе упрочняющей фазы следует исходить из того, что изменение изобарно-изотермического потенциала реакции взаимодействия ее с основой должно иметь максимальное положительное значение. Такой подход полностью оправдан в случае работы материала при умеренных температурах, когда растворно-осадительный механизм коалесценции проявляется слабо. Исходя из этих требований можно предположить, что для дисперсного упрочнения эффективно применение ряда оксидов, нитридов, карбидов, боридов, силицидов и в некоторых случаях интерметаллидов, а также тугоплавких металлов. При этом наибольший интерес представляют оксиды.

Термодинамически стабильные оксиды, которые в той или иной мере могут быть использованы в качестве упрочняющих фаз, по мере возрастания ΔG_T^0 их образования от $\sim(-600)$ кДж/(моль·атом О) до $\sim(-450)$ кДж/(моль·атом О) располагаются в следующем порядке: CaO, ThO₂, Y₂O₃, BeO, MgO, La₂O₃, HfO₂, UO₂, Al₂O₃, ZrO₂, GeO₂, TiO₂ [26, 27]. Все они имеют микротвердость $H_{0,49} > 2000$, что дает основание для предположения о высоком значении величины их модуля сдвига. С учетом безопасности, доступности и коррозионной стойкости круг перспективных для дисперсного упрочнения соединений существенно сужается и включает MgO, Al₂O₃, ZrO₂ и в определенной мере BeO, а также оксиды редкоземельных металлов. Если принимать во внимание вышеприведенные ограничения, в качестве упрочняющих фаз заслуживают внимания также нитриды ZrN, TiN, AlN, ΔG_T^0 образования которых изменяется от $\sim(-330)$ кДж/(моль·атом N) до $\sim(-290)$ кДж/(моль·атом N) [26, 27]. Вместе с тем в связи с химической инертностью молекулярного азота можно предположить, что непосредственный синтез нитридов в процессе реализации технологии маловероятен. Из карбидов наибольшей термодинамической стабильностью характеризуются HfC, ZrC, TiC, Nb₂C, TaC, Ta₂C, NbC. В приведенном ряду ΔG_T^0 образования увеличивается от $\sim(-200)$ кДж/(моль·атом С у HfC) до $\sim(-135)$ кДж/(моль·атом С у NbC). У таких карбидов, как Mo₂C, VC, Al₄C₃, ΔG_T^0 образования еще выше и составляет $\sim(-50)$ кДж/(моль·атом С) [26, 27]. Как следует из данных, представленных для некоторых кар-

бидов и нитридов (табл. 1), большинство приведенных соединений имеют высокие значения температуры плавления и микротвердость, что указывает на перспективность использования их в качестве упрочняющих фаз в жаропрочных материалах.

Недостаток карбидов и нитридов как упрочняющих фаз – относительно высокое значение изобарно-изотермического потенциала их образования, что оказывает негативное влияние как на скорость протекания механохимических превращений, так и на стойкость механически синтезированных частиц в контакте с основой. Исходя из этого наиболее перспективными в качестве упрочняющих фаз для дисперсного упрочнения являются вышеприведенные оксиды, синтезированные в процессе реализации технологии.

Таблица 1

Характеристики карбидов и нитридов
Characteristics of carbides and nitrides

Соединение	Энергия Гиббса образования ΔG_T^0 , кДж/(моль·атом С (N))	Температура плавления $T_{пл}$, °C [28]	Микротвердость, HV [28]
HfC	195	3890	2910
ZrC	180	3530	2925
TiC	180	3260	2850
TaC	160	3880	1600
NbC	135	3760	1961
Mo ₂ C	55	2690	1479
VC	50	2830	2094
Al ₄ C ₃	50	–	–
ZrN	335	3700	1520
TiN	310	3280	1994
AlN	295	2350	1230

Полиморфные превращения сопровождаются объемными изменениями и ослаблением межатомной связи и как следствие снижением прочности и стабильности соединения. В связи с этим предпочтение следует отдавать упрочняющим фазам, не испытывающим полиморфных превращений, по меньшей мере в интервале рабочих температур материала. Таким образом, основными критериями при выборе упрочняющих фаз являются высокие значения модуля сдвига, твердости, прочности, отсутствие полиморфных превращений в области рабочих температур, химическая стабильность.

Методика подбора легирующих компонентов. Механически активируемое химическое взаимодействие между компонентами, имеющее место при механическом легировании, сопряжено с диссипацией энергии в твердой фазе.

Для его описания необходимо использовать термодинамику необратимых процессов. Наличие явления диссипации энергии делает теоретически возможным протекание реакций как с положительным, так и с отрицательным сродством, обуславливает метастабильное состояние механически легированных систем [29]. Увеличение энергонапряженности обработки расширяет область этих превращений. Следует отметить, что режимы, применяемые в практике механического легирования, характеризуются относительно низкой энергонапряженностью, при которой возможность реакций с отрицательным сродством близка к нулю, и наиболее вероятны механохимические превращения с минимальной энергией Гиббса. Зависимость механически активируемых реакций от большого количества факторов и отсутствие необходимых данных для расчета не позволяют корректно описать реальный процесс.

Для механохимических превращений характерна низкая эффективность [29]. В связи с этим состояние равновесия в процессе обработки в механореакторе большинства композиций, исключая системы, реагирующие по механизму, подобному тепловому взрыву, как правило, не достигается. Однако с учетом того, что механически легированные композиции при последующей переработке в полуфабрикаты подвергаются длительному высокотемпературному воздействию, в большинстве случаев фазовый состав конечного продукта приближается к равновесному, и, как показывает практика, достаточно надежным методом его прогнозирования является термодинамический анализ равновесных процессов [3].

Термодинамическое моделирование реакций – универсальный инструмент исследования, широко используемый в различных областях современного материаловедения. Оно позволяет определить равновесный состав многофазной многокомпонентной химически реагирующей системы в различных условиях, оценить возможное отклонение от равновесия, построить равновесные диаграммы состояния для многокомпонентных систем. Применительно к процессам синтеза новых материалов с помощью термодинамического моделирования можно сделать заключение о возможных физико-химических механизмах взаимодействия и фазообразования. Известны два метода расчета равновесного состава многокомпонентных гетерогенных реагирующих систем: метод констант равновесия и метод минимизации энер-

гии Гиббса всей системы в целом при заданных условиях взаимодействия. В данной статье для термодинамического моделирования равновесного состояния системы при механическом легировании использована универсальная программа «АСТРА-4». В ней расчет равновесного состава гетерогенной многокомпонентной системы осуществляется путем нахождения локального экстремума энтропии системы при наличии ограничений (условие сохранения массы каждого элемента и полной внутренней энергии системы) при заданном исходном составе и термодинамическом режиме (в данном случае – адиабатическом). В базу термодинамических данных этой программы входит большое число неорганических соединений, являющихся надежной основой для расчета равновесного фазового состава алюминиевых, медных, железных и никелевых систем, исследованных авторами.

В первом приближении вещества, применяемые в качестве легирующих компонентов при реализации разрабатываемой технологии получения ДУКМ, основанной на реакционном механическом легировании, должны отвечать следующим требованиям:

- быть дешевыми, доступными и экологически безопасными;
- взаимодействовать с основой или между собой при температурах, ниже температуры плавления материалов;
- хотя бы одна из фаз, образующихся в процессе реализации технологии, должна обладать большой термодинамической стабильностью и иметь высокое значение модуля сдвига;
- другие образующиеся фазы должны улучшать или по меньшей мере не снижать физико-механические свойства материалов.

Таким образом, определение преобладающего направления фазовых превращений, имеющих место в системе, и фазовый состав получаемых композиций являются основными факторами, требующими учета при проектировании исходного состава шихты для ДУКМ, получаемого с применением реакционного механического легирования. При этом научная база для решения этой задачи – нижеприведенные закономерности и зависимости, установленные на основе анализа более ранних результатов исследований [1–5, 30–33], дополненных и расширенных новыми:

- для получения ДУКМ разного функционального назначения в общем случае как с теоретической, так и с практической стороны

представляют интерес системы «основной металл – вещество, содержащее О, С, N в комплексе или в отдельности, – элемент, имеющий высокое сродство к О, С, N»; последним может быть и металл основы, как это имеет место, например, в алюминиевых материалах;

- кислород, углерод или азот эффективно вводить в шихту связанными в химические соединения – оксиды, гидроксиды, карбонаты, нитраты и органические соединения, имеющие низкую термодинамическую стабильность; использование этого приема существенно упрощает технологический процесс получения механически легированных композиций, улучшает воспроизводимость результатов и увеличивает значения прочности и, прежде всего, жаропрочности материала;

- в данных системах в процессе реализации технологии протекают механически и термически активируемые превращения, конечными продуктами которых являются оксиды, карбиды, нитриды, обладающие высокими значениями термодинамической стабильности и модуля сдвига и эффективно упрочняющие основу;

- механически активируемое взаимодействие между компонентами инициируется ударным воздействием рабочих тел на композиционные частицы и протекает «по частям» – реакция затухает из-за теплопотерь и возобновляется при последующим ударном нагружении;

- исходя из комплекса термодинамических и физико-механических свойств, наиболее предпочтительными упрочняющими фазами для жаропрочных ДУКМ являются оксиды;

- при механическом легировании в механореакторах вибрационного типа композиций с относительно невысокой концентрацией реагирующих компонентов фазовые превращения происходят в направлении уменьшения свободной энергии систем; протекание механохимических превращений с положительным значением ΔG_T^0 взаимодействия между компонентами не установлено;

- для достаточно полного протекания механически активируемого взаимодействия между легирующими компонентами по меньшей мере один из них, как правило легирующий металл, должен обладать высокой растворимостью в основе;

- скорость и полнота протекания однотипных механически активируемых реакций возрастают с уменьшением значения ΔG_T^0 взаимо-

действия между компонентами; в композициях системы «основной металл – легирующий оксид – металл, имеющий высокое сродство к кислороду» механически активируемые окислительно-восстановительные процессы получают существенное развитие при величине ΔG_T^0 реакции более 200–250 кДж/(моль·атом О), процесс карбидообразования с приемлемой для практики скоростью протекает в системах с ΔG_T^0 реакции более 80 кДж/(моль·атом С);

- механохимические превращения характеризуются относительно низкой эффективностью, и состояние равновесия в процессе обработки шихты в механореакторе в разбавленных системах не достигается;

- последующая термическая обработка механически легированных композиций, находящихся в термодинамически неравновесном состоянии, активирует превращения, направленные на уменьшение свободной энергии системы;

- после термической обработки при температурах $(0,7-0,9)T_{пл.основы}$ фазовый состав механически легированных композиций приближается к равновесному, но не достигает его; наряду с равновесными фазами в структуре, как правило, присутствуют исходные компоненты и продукты термодинамически разрешенных промежуточных превращений.

ВЫВОД

Приведенные закономерности и зависимости, экспериментальной основой установления которых являлись результаты многочисленных исследований фазовых превращений при механическом легировании разнообразных по составу композиций на основе алюминия, меди, железа и никеля в лабораторных и промышленных энергонапряженных вибротельных, обеспечивающих нормальное ускорение рабочих тел (находящееся в пределах 120–180 м/с²), – универсальны и выполняются при реализации процесса в механореакторах других типов, имеющих реальное практическое применение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Витязь, П. А. Механически легированные сплавы на основе алюминия и меди / П. А. Витязь, Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко. Минск: Беларус. 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: Беларус.-Рос. ун-т, 2005. 276 с.
3. Ловшенко, Г. Ф. Наноструктурные механически легированные материалы на основе металлов / Г. Ф. Ловшенко, Ф. Г. Ловшенко, Б. Б. Хина; под ред. Ф. Г. Ловшенко. Могилев: Беларус.-Рос. ун-т, 2008. 679 с.
4. Ловшенко, Ф. Г. Наноструктурные механически легированные материалы на основе никеля / 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: Беларус.-Рос. ун-т, 2013. 216 с.
6. Физика прочности и пластичности / под ред. М. Эшби. М.: Металлургия, 1972. 304 с.
7. Ashby, M. F. The Hardening of Metals by Non-Deforming Particles / M. F. Ashby // *Metallkunde*. 1964. Bd. 55, No 1. P. 5–17.
8. Ashby, M. F. Oxide Dispersion Strengthening / M. F. Ashby // *Proc. Second Bolton – Landing Conf / G. S. Ansell [et al.]*. N.-Y.: Gordon and Breach, 1968. P. 143–205.
9. Wilcox, B. A. Creep of Thoriated Nickel Above and Below $0,5T_m$ / B. A. Wilcox, A. H. Clauer // *Trans. AIME*. 1966. Vol. 236, No 4. P. 570–580.
10. Fisher, J. C. The Hardening of Metal Crystals by Precipitate Particles / J. C. Fisher, E. W. Hart, R. H. Pry // *Acta Metallurgica*. 1953. Vol. 1, No 3. P. 336–339.
11. Ansell, G. S. Creep of a Dispersion-Hardened Aluminum Alloy / G. S. Ansell, J. Weertmann // *Trans. AIME*. 1959. Vol. 215, No 5. P. 838–843.
12. Физическое металловедение: в 3 т. / под ред. Р. Кана. М.: Мир, 1968.
13. Ashby, M. F. The Theory of Critical Shear Stress and Work Hardening of Dispersion-Hardened Crystals / M. F. Ashby, G. S. Ansell, T. D. Cooper // *Oxide Dispersion Strengthening: Metallurgical Society Conf.* N.-Y.: Corden and Breach, 1966. P. 143–205.
14. Портной, К. И. Дисперсно-упрочненные материалы / К. И. Портной, Б. Н. Бабич. М.: Металлургия, 1974. 200 с.
15. Портной, К. И. Композиционные материалы на никелевой основе / К. И. Портной, Б. Н. Бабич, И. Л. Светлов. М.: Металлургия, 1979. 264 с.
16. Fisher, J. C. Dispersion Strengthened Metals / J. C. Fisher, E. W. Hart, K. M. Pry // *Acta Metallurgica*. 1953. Vol. 1, No 1. P. 336–343.
17. Ansell, G. S. Criteria for Yielding of Dispersionstrengthened Alloys / G. S. Ansell, F. V. Lenel // *Acta Metallurgica*. 1960. Vol. 8, No 9. P. 612–616.
18. Каттрелл, А. Х. Дислокации и пластическое течение в кристаллах / А. Х. Каттрелл. М.: Металлургиздат, 1958. 264 с.
19. Petch, N. J. The Cleavage Strength of Polycrystals / N. J. Petch // *Iron Steel Inst.* 1953. Vol. 174, No 1. P. 25–28.
20. Портной, К. И. Об особом характере рекристаллизации дисперсно-упрочненного никеля / К. И. Портной, Е. Р. Горобец // *Сплавы цветных металлов*. М.: Наука, 1972. С. 156–160.
21. Структура и свойства композиционных материалов / К. И. Портной [и др.]. М.: Машиностроение, 1979. 255 с.
22. Wilcox, B. A. The Role of Grain Size and Shape in Strengthening of Dispersion Hardened Nickel Alloys / B. A. Wilcox, A. H. Claur // *Acta Metallurgica*. 1972. Vol. 20, No 5. P. 743–757.
23. Petrovic, J. J. Elevated Temperature Deformation of TD-Nikel / J. J. Petrovic, L. J. Ebert // *Metal. Trans.* 1973. Vol. 4, No 5. P. 1301–1308.
24. Greval, M. S. The Influence of Mechanical Deformation on the Mechanical Properties of TD-Nikel / M. S. Greval, S. A. Sactri, N. J. Crant // *Metal. Trans.* 1975. Vol. 6A, No 7. P. 1393–1404.
25. Modern Developments in Powder Metallurgy / H. Hausner [et al.]. N.-Y.–London: Premium-Press. 1971. Vol. 5. 494 p.
26. Термодинамические свойства неорганических веществ: справ. / У. Д. Верятин [и др.]. М.: Атомиздат, 1965. 460 с.
27. Смитлз, К. Дж. Металлы: справ.; пер. с англ. / К. Дж. Смитлз. М.: Металлургия, 1980. [Перевод изд.: *Metals Reference Book / C. I. Smithells – Butterworth*. London, 1976].
28. Свойства порошков металлов, тугоплавких соединений и спеченных материалов / под ред. И. М. Федорченко // Академия наук Украинской ССР, Институт проблем материаловедения. Киев: Наук. думка, 1978. 184 с.
29. Хайнике, Г. М. Трибохимия: пер. с англ. / Г. М. Хайнике. М.: Мир, 1987. 584 с.
30. Ловшенко, Ф. Г. Анализ фазовых и структурных превращений при механическом легировании систем на основе меди / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко // *Вестник Белорусско-Российского университета*. 2014. № 4. С. 30–41.
31. Ловшенко, Ф. Г. Влияние механического легирования на фазовый состав и теплосодержание термореагирующих порошковых композиций на основе железа и никеля / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко, А. С. Федосенко // *Литье и металлургия*. 2014. № 4. С. 99–108.
32. Ловшенко, Ф. Г. Закономерности формирования фазового состава, структуры и свойств при механическом легировании двойных алюминиевых композиций / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко // *Наука и техника*. 2015. № 1. С. 3–13.
33. Ловшенко, Ф. Г. Закономерности формирования структуры и фазового состава двухкомпонентных механически легированных композиций на основе железа / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко // *Литье и металлургия*. 2015. № 1. С. 113–122.

Поступила 24.08.2015

Подписана в печать 27.10.2015

Опубликована онлайн 24.05.2016

REFERENCES

1. Vityaz P. A., Lovshenko F. G., Lovshenko G. F. (1998) *Mechanically Doped Alloys on the Basis of Aluminium*

- and Copper. Minsk, Belaruskaya Navuka. 352 (in Russian).
2. Lovshenko, G. F., Lovshenko F. G. (2005) *Theoretical and Technological Aspects for Creation of Nano-Structural Mechanically Doped Materials on the Basis of Metals*. Mogilev: Belarusian-Russian University. 276 (in Russian).
3. Lovshenko G. F., Lovshenko F. G., Khina B. B. (2008) *Nano-Structural Mechanically Doped Materials on the Basis of Metals*. Mogilev: Belarusian-Russian University. 679 (in Russian).
4. Lovshenko F. G., Lovshenko G. F. (2012) *Nano-Structural Mechanically Doped Materials on the Basis of Nickel*. Minsk: BNTU. 297 (in Russian).
5. Lovshenko F. G., Lovshenko G. F. (2013) *Composite Nano-Structural Mechanically Doped Powders for Gas-Thermal Coatings*. Mogilev: Belarusian-Russian University. 216 (in Russian).
6. Ashby M. ed. (1972) *Physics of Strength and Plasticity*. Moscow, Metallurgiya. 304 (in Russian).
7. Ashby M. F. (1964) The Hardening of Metals by Non-Deforming Particles. *Metallkunde*, 55 (1), 5–17.
8. Ashby M. F. (1968) Oxide Dispersion Strengthening. Ansell G. S., Cooper T. D., Lenel F. V. (ed.). *Proc. Second Bolton – Landing Conf.* New York, Gordon and Breach, 143–205.
9. Wilcox B. A., Claur A. H. (1966) Creep of Thoriated Nickel Above and Below $0.5T_m$. *Trans. AIME*, 236 (4), 570–580.
10. Fisher J. C., Hart E. W., Pry R. H. (1953) The Hardening of Metal Crystals by Precipitate Particles. *Acta Metallurgica*, 1 (3), 336–339.
11. Ansel G. S., Weertmann J. (1959) Creep of a Dispersion-Hardened Aluminum Alloy. *Trans. AIME*, 215 (5), 838–843.
12. Kan R. ed. (1968) *Physical Metallurgy*. Moscow, Mir. (in Russian).
13. Ashby M. F., Ansell G. S., Cooper T. D. (1966) The Theory of Critical Shear Stress and Work Hardening of Dispersion-Hardened Crystals. *Oxide Dispersion Strengthening: Metallurgical Society Conf.* New York, Corden and Breach, 143–205.
14. Portnoy K. I., Babich B. N. (1974) *Dispersion-Strengthened Materials*. Moscow, Metallurgiya. 200 (in Russian).
15. Portnoy K. I., Babich B. N., Svetlov I. L. (1979) *Composite Materials on Nickel Basis*. Moscow, Metallurgiya. 264 (in Russian).
16. Fisher J. C., Hart E. W., Pry K. M. (1953) Dispersion Strengthened Metals. *Acta Metallurgica*, 1 (1), 336–343.
17. Ansel G. S., Lenel F. V. (1960) Criteria for Yielding of Dispersion-Strengthened Alloys. *Acta Metallurgica*, 8 (9), 612–616.
18. Cottrell A. H. (1958) *Dislocation and Plastic Flow in Crystals*. Moscow, Metallurgizdat. 264 (in Russian).
19. Petch N. J. (1953) The Cleavage Strength of Polycrystals. *Iron Steel Inst.*, 174 (1), 25–28.
20. Portnoy K. I., Gorobets E. R. (1972) On Specific Character of Recrystallization of Dispersion-Strengthened Nickel. *Splavy Tsvetnykh Metallov. Sbornik Statei* [Alloys of Non-Ferrous Metals. Collection Of Papers]. Moscow, Nauka, 156–160 (in Russian).
21. Portnoy K. I., Salibekov S. E., Svetlov I. L., Chubarov V. M. (1979) *Structure and Properties of Composite Materials*. Moscow, Mashinostroyenie. 255 (in Russian).
22. Wilcox B. A., Claur A. H. (1972) The Role of Grain Size and Shape in Strengthening of Dispersion Hardened Nickel Alloys. *Acta Metallurgica*, 20 (5), 743–757. DOI: 10.1016/0001-6160(72)90103-4.
23. Petrovic J. J., Ebert L. J. (1973) Elevated Temperature Deformation of TD-Nickel. *Metallurgical Transactions*, 4 (5), 1301–1308. DOI: 10.1007/BF02644525.
24. Grewal M. S., Sastri S. A., Crant N. J. (1975) Structure-Property Relationships in Thermomechanically Treated Beryllia Dispersed Nickel. *Metallurgical Transactions*, 6A (7), 1393–1404. DOI: 10.1007/BF02641932.
25. Hausner H., Domşa A., Szabó L., Spířchez Z., Pálfalvi A. (1971) *Modern Developments in Powder Metallurgy. Vol. 5*. New York, London, Premium-Press. 494.
26. Veryatin U. D., Mashirev V. P., Riabtsev N. G., Tarasov V. I., Rogozkin B. D., Korobov I. V., Zefirov A. P. (1965) *Thermodynamic Properties of Inorganic Matters*. Moscow, Atomizdat. 460 (in Russian).
27. Smithells C. J. (1976) *Metals Reference Book*. London, Butterworth. London. (Russ. ed.: Smithells C. J. (1980) *Metally. Spravochnik*. Moscow, Metallurgiya).
28. Fedorchenko I. M. ed. (1978) *Properties of Powders, Metals, High-Melting Compounds and Sintered Materials*. Kiev, Naukova Dumka. 184 (in Russian).
29. Heiniche G. M. (1984) *Tribochemistry*. Berlin, Akademie-Verlag (Russ. ed.: Heiniche G. M. (1987) *Tribokhimiia*. Moscow, Mir. 584).
30. Lovshenko F. G., Lovshenko G. F. (2014) Analysis of Phase and Structural Transformations During Mechanical Alloying of Systems on the Basis of Copper. *Vestnik Belorussko-Rossiiskogo Universiteta* [Bulletin of the Belarusian-Russian University], (4), 30–41 (in Russian).
31. Lovshenko F. G., Lovshenko G. F., Fedosenko A. S. (2014) Influence of Mechanical Alloying on Phase Composition and Heat Content of Heat Sensitive Powder Compositions on the Basis of Ferrum and Nickel. *Lityo i Metallurgiya* [Foundry Production and Metallurgy], (4), 99–108 (in Russian).
32. Lovshenko F. G., Lovshenko G. F. (2015) Regularities in Formation of Phase Composition, Structure and Properties During Mechanical Alloying of Double Aluminium Compositions. *Nauka i Tekhnika* [Science and Technique], (1), 3–13 (in Russian)
33. Lovshenko F. G., Lovshenko G. F. (2015) Regularities in Formation of Structure and Phase Composition of Two-Component Mechanically Doped Compositions on the Basis of Ferrum. *Lityo i Metallurgiya* [Foundry Production and Metallurgy], (1), 113–122 (in Russian).

Received: 24.08.2015

Accepted: 27.10.2015

Published online: 24.05.2016