



УДК 669.017

Поступила 20.01.2015

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ МЕХАНИЧЕСКИ ЛЕГИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

TRENDS OF FORMATION OF STRUCTURE AND PHASE STRUCTURE OF THE TWO-COMPONENT MECHANICALLY ALLOYED COMPOSITIONS ON THE BASIS OF IRON

Ф. Г. ЛОВШЕНКО, ГУ ВПО «Белорусско-Российский университет», г. Могилев, Беларусь,
Г. Ф. ЛОВШЕНКО, Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь

F. LOVSHENKO, Belarussian-russian University, Mogilev, Belarus,
G. LOVSHENKO, Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus

Представлены результаты исследования, направленного на установление закономерностей формирования структуры и фазового состава материалов, получаемых обработкой в механореакторе двухкомпонентных композиций, перспективных для производства механически легированных сталей.

The results of the research are presented on establishment of the patterns of formation of structure and phase composition of materials, received by processing of the two-component compositions in the mechanoreactor. The process is perspective for production of mechanically alloyed steel.

Ключевые слова. Реакционное механическое легирование, композиции на основе железа, закономерности, превращения, фазовый состав, структура.

Keywords. Reactive mechanical alloying, compositions on basis of ferrum, trends, transformations, phase composition, structure.

Введение

Одним из условий улучшения основных эксплуатационных параметров машин и механизмов, повышения их надежности и долговечности и снижения материалоемкости является применение новых конструкционных материалов с требуемым комплексом физико-механических свойств. В ряде случаев проблема решается путем использования композитов, обладающих высокими значениями прочности, жаропрочности, жесткости, электропроводности, низкой плотностью и рядом других, часто не совместимых, исходя из классического материаловедения, свойств. В качестве конструкционных на металлической основе наиболее перспективными композиционными материалами являются дисперсно-упрочненные.

Дисперсно-упрочненные железные материалы по характеристикам жаропрочности существенно превосходят жаропрочные ферритные и аустенитные стали и как более дешевые перспективны также для замены материалов этого класса на основе никеля [1]. Последние находят широкое применение в энергетических установках, авиационной и космической технике. Их используют для изготовления камер сгорания и лопаток газовых турбин, стабилизаторов пламени и других деталей, эксплуатируемых при температурах, достигающих 1200 °С. Предполагается, что дисперсно-упрочненные композиционные материалы на основе железа могут успешно заменить никелевые материалы для изготовления тяжело нагруженных деталей, работающих в интервале от 700 °С (предельная температура эксплуатации жаропрочных аустенитных сталей) до 900 °С. Дисперсно-упрочненные композиционные материалы на основе железа обладают также уникальным свойством – стойкостью против охрупчивания в условиях нейтронного облучения и могут использоваться в конструкциях атомных реакторов, подверженных интенсивному радиационному воздействию при повышенных температурах. Кроме того, дисперсное

упрочнение позволяет существенно повысить прочность и жаропрочность фехралей и, как следствие, увеличить их температуру эксплуатации.

Перспективной является технология получения дисперсно-упрочненных материалов, основанная на реакционном механическом легировании, предполагающем взаимодействие между компонентами и образование упрочняющих фаз на стадии обработки порошковой смеси в механореакторе и при последующем отжиге полученной гранулированной композиции. Сформировавшийся при этом суб-/микросталлический тип структуры основы, упрочненной наноразмерными включениями механически синтезированных фаз, в большой мере наследуется компактным материалом, получаемым, как правило, горячим прессованием. Технология универсальна и позволяет производить жаропрочные материалы на основе металлов, включая и железо, различного функционального назначения [2].

Цель данной работы – установление закономерностей формирования структуры и фазового состава материалов, получаемых обработкой в механореакторе двухкомпонентных композиций, перспективных для производства механически легированных сталей.

Исходные материалы, приборы, оборудование и методика исследования

Классическими элементами, входящими в состав конструкционных железных сплавов, являются углерод, хром, никель, алюминий. Для установления механизма и природы механически активируемых фазовых превращений наиболее пригодны двойные системы. В связи с этим исследование выполнено на композициях, полученных обработкой в механореакторе шихты, вторым компонентом которой являлся порошок одного из приведенных выше элементов. Выбор этих систем обусловлен тем, что они являются базовыми для создания большой группы многокомпонентных механически легированных наноструктурных композиционных дисперсно-упрочненных железных сплавов различного функционального назначения, включая и порошки для газотермических покрытий.

Основой шихты являлся порошок железа – ПЖ2М2 (ГОСТ 9849-74). Легирующими добавками служили порошки технического углерода – ПМ-100 (ГОСТ 7885-77), никеля – ПНК-ОНТ2 (ГОСТ 9722-79), алюминия – ПА-4 (ГОСТ 6058-73), а также порошок хрома марки «Ч». Содержание легирующих порошков в двухкомпонентной шихте составляло: ПМ-100–0,2%, ПНК-ОНТ2 – 10, ПА-4 – 3, хрома – 13%. Необходимо отметить, что исследованные композиции к двухкомпонентным относятся условно, так как все исходные порошки содержали в значительном количестве примеси. Основные из них – углерод и кислород. Так, концентрация последних в порошке железа составляла 0,15 и 0,25% соответственно.

Реакционное механическое легирование осуществлялось в энергонапряженной вибромельнице (механореакторе) по оптимальному режиму. Основные исследования структурных и фазовых превращений проведены на материалах, полученных обработкой шихты в течение 16 ч. Условия механического легирования, оборудование, приборы и методики исследования приведены в работе [3].

Результаты исследования и их обсуждение

Исходный состав двухкомпонентной шихты на основе железного порошка не оказывает существенного влияния на последовательность стадий формирования гранулированных композиций и изменение их морфологии при механическом легировании. При оптимальном режиме реализации технологии закономерности процесса общие для всех систем и не зависят от природы основного компонента, но продолжительность отдельных этапов заметно отличается. В процессе обработки порошковых смесей в механореакторе происходит разрушение частиц и сварка осколков, вызывающие формирование гранулированной композиции [2–4]. Первый процесс определяется скоростью накопления дефектов кристаллического строения, возникающих при пластической деформации частиц.

Параллельно с разрушением частиц имеют место процессы адгезии, агломерации и грануляции. При ударном воздействии размалывающих тел в агломерированной композиции происходит сварка, сопровождающаяся взаимодиффузией и химическим взаимодействием между компонентами. В результате многократно повторяющихся разрушений и сварки формируется гранулированная композиция, в которой исходные компоненты или продукты их взаимодействия связаны и равномерно распределены между собой. Соотношение между скоростями измельчения и грануляции зависит от суммарного воздействия ряда взаимосвязанных процессов, выделить количественный вклад каждого из которых практически невозможно.

На начальном этапе обработки, продолжительность которого составляет 1–3 ч, исходная осколочная форма порошков изменяется на пластинчатую (рис. 1). Дальнейшая обработка приводит к измельчению

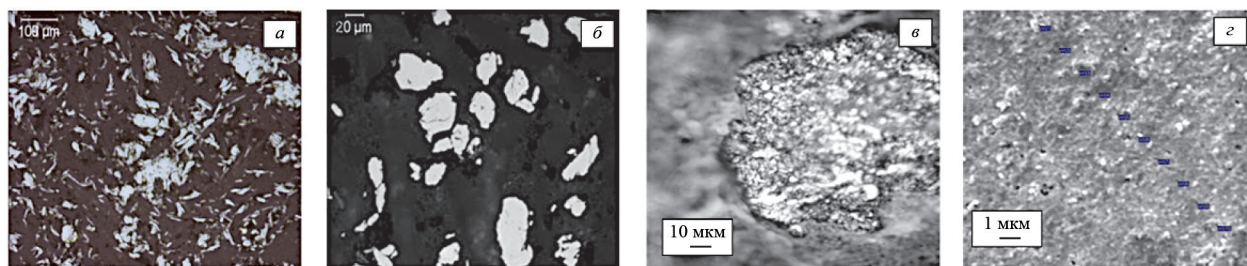


Рис. 1. Форма, размер и структура частиц композиции «железо – хром», подвергнутой обработке в механореакторе в течение 2 ч (а) и 8 ч (б, в, з)

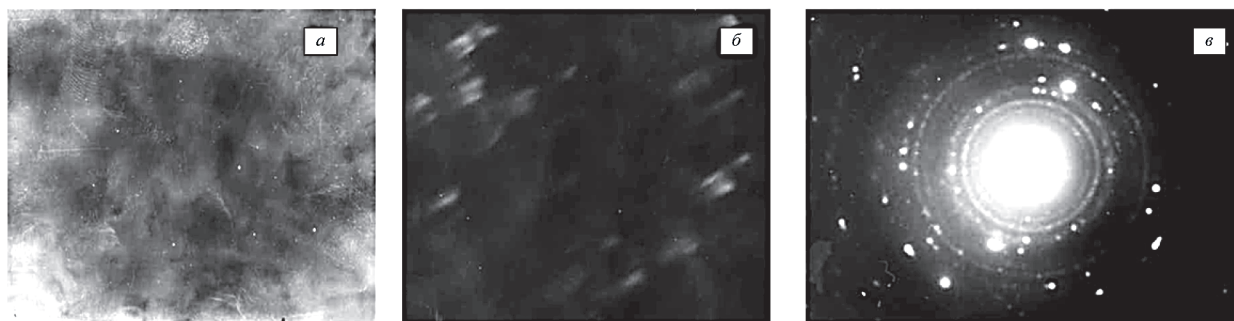


Рис. 2. Микроструктура механически легированной композиции «железо – хром»: а – светлое поле; б – темное поле в рефлексах α -Fe[111] + Cr[111]; в – электронограмма

пластинок и образованию ультратонких частиц осколочного типа размером менее 10 мкм с последующей их агломерацией и сваркой, что формирует гранулированную композицию с формой частиц осколочного типа, часто близкой к равноосной (рис. 1). Динамическое равновесие между процессами разрушения и сварки композиционных частиц наступает после обработки в механореакторе в течение 6–7 ч. Дальнейшая обработка практически не изменяет форму и размер частиц. Таким образом, основным механизмом роста гранул является «наваривание» на них мелких осколков, как правило, чешуйчатой формы. Средний размер гранулированных частиц исследованных композиций, полученных механическим легированием в течение 8–10 ч, находится в пределах 30–60 мкм. Наряду с этим получает некоторое развитие собирательная грануляция. Последняя приводит к формированию относительно крупных композиционных частиц, образующих путем сварки нескольких гранул, каждая из которых сохраняет свою текстуру.

Гранулы характеризуются высокой плотностью с отдельными порами и трещинами (рис. 1). Исходные компоненты и продукты их взаимодействия в пределах каждой гранулы распределены равномерно и композиция в целом металлографически гомогенна и имеет ультрадисперсное строение.

Анализ данных СЭМ и ПЭМ (рис. 1 в, з, рис. 2) позволил сделать вывод, что в механически легированных композициях размер зерен основы и включений не превышает 0,1 мкм [2]. На ультрадисперсное строение материала указывает кольцевой характер электронограмм, содержащих дискретные микрорефлексы. Число рефлексов, укладывающихся в одно кольцо, достигает 50. В этом случае можно утверждать, что размер зерен и/или субзерен основы не превышает 40 нм [5]. Данный размер отвечает нанокристаллическому типу структуры.

Теоретические расчеты, представленные в [2], позволяют сделать вывод, что во время периодической пластической деформации гранулированной композиции, имеющей место при механическом легировании, мгновенный коэффициент диффузии может повышаться на несколько порядков, приближаясь к значению в состоянии предплавления. Ускорение диффузионного массопереноса обусловлено совместным действием и конкуренцией ряда таких физических факторов, как генерация неравновесных вакансий во время деформации и их медленная релаксация в объеме фаз в периодах между ударами, возрастание собственных (диагональных) коэффициентов диффузии из-за наличия неравновесных вакансий, перекрестное влияние потоков решеточных атомов и вакансий за счет недиагональных коэффициентов диффузии, взаимодействие диффузионных потоков атомов и вакансий с границей фаз. Ускоренная диффузия и высокая концентрация дефектов создают необходимые условия для формирования наряду со стабильными и метастабильными фаз, например, пересыщенных твердых растворов, промежуточных соединений.

Расчеты, выполненные по разработанным моделям локальной пластической деформации и адиабатического разогрева железных частиц при соударениях «шар-частица-шар» и «шар-частица-стенка», имеющих место при механическом легировании, показали зависимость протекания этих процессов от вида ударного воздействия [6]. Установлено, что при лобовом ударе адиабатический разогрев мал (не более 5 К для систем на основе Fe), при этом наблюдаются высокие значения степени и скорости пластической деформации в частицах, которые приводят к ускорению твердофазной диффузии. При скользящем ударе возможен кратковременный ($\sim 10^{-4}$ с) локальный (на глубину $\approx 0,5$ мкм) разогрев обрабатываемых частиц до температур, приближающихся к точке эвтектического плавления.

Исходя из приведенных оценок, возможна реализация двух механизмов: инициирование и протекание механически активируемых превращений. Первый, обусловленный неравновесной деформационно-ускоренной диффузией при лобовом ударе, является изотермическим, второй, имеющий место при скользящем ударе по композиционной частице, состоящей из способных к экзотермической реакции компонентов, – тепловым. Наличие последнего подтверждается экспериментальными данными [7], согласно которым температура в области контакта трущихся тел может достигать 1300 К. Время существования очага разогрева и релаксации температуры примерно одинаково и находится в пределах 10^{-4} – 10^{-3} с.

Превращения в системе «Fe–C». В системе «Fe–C» после механического легирования установлено наличие двух фаз железа с решеткой ОЦК и тетрагональной (табл. 1, рис. 3). Последняя фаза представляет собой пересыщенный твердый раствор углерода в α -железе (мартенсит). С увеличением продолжительности обработки в механореакторе количество второй фазы и концентрация углерода в ней возрастают. После механического легирования в течение 16 ч максимальная концентрация углерода в мартенсите достигала 0,99% ($C_{0,09}Fe_{1,91}$). Количество мартенситной фазы составляет 14,2%. Наличие мартенсита косвенно подтверждает аномально высокая твердость гранулированной композиции, достигающая 900 HV и снижающаяся до 200 HV после отжига при 400 °С.

Таблица 1. Результаты рентгеноструктурного анализа механически легированной композиции «99,8% Fe + 0,2% C»

2-Theta	D-Spacing	Intensity	Width	Phases
33,405	2,6802	1	0,268	Fe ₄ C _{0,63}
34,684	2,5842	2	0,300	Fe ₄ C _{0,63}
37,761	2,3804	4	0,363	Fe ₃ C
39,428	2,2835	3	0,272	Fe ₄ C _{0,63}
39,669	2,2702	6	0,600	Fe ₃ C
40,446	2,2284	7	0,325	Fe ₄ C _{0,63}
43,876	2,0618	85	0,500	C _{0,09} Fe _{1,91} , Fe ₄ C _{0,63}
44,684	2,0263	478	0,443	α -Fe, C _{0,09} Fe _{1,91}
45,514	1,9913	66	0,500	Fe ₄ C _{0,63}
45,877	1,9764	28	0,500	Fe ₄ C _{0,63}
50,446	1,8076	2	0,297	Fe ₄ C _{0,63}
51,945	1,7589	3	0,360	Fe ₄ C _{0,63}
58,383	1,5793	3	0,328	Fe ₄ C _{0,63}
65,052	1,4326	23	0,460	α -Fe, C _{0,09} Fe _{1,91}
66,138	1,4117	5	0,600	Fe ₃ C
69,501	1,3514	3	0,283	Fe ₄ C _{0,63}
70,432	1,3358	3	0,314	Fe ₄ C _{0,63}
71,918	1,3118	1	0,306	Fe ₄ C _{0,63}
76,898	1,2388	2	0,353	Fe ₄ C _{0,63}
80,235	1,1954	2	0,325	C _{0,09} Fe _{1,91}
81,029	1,1857	10	0,600	Fe ₃ C
82,406	1,1693	59	0,496	α -Fe, C _{0,09} Fe _{1,91} , Fe ₄ C _{0,63} , Fe ₃ C
87,413	1,1148	3	0,388	Fe ₄ C _{0,63}
88,855	1,1004	2	0,343	Fe ₄ C _{0,63}
96,425	1,0331	1	0,246	C _{0,09} Fe _{1,91}
99,306	1,0107	5	0,456	α -Fe, C _{0,09} Fe _{1,91}
115,454	0,9110	2	0,306	C _{0,09} Fe _{1,91}
136,556	0,8292	4	0,326	α -Fe
137,755	0,8258	2	0,306	α -Fe

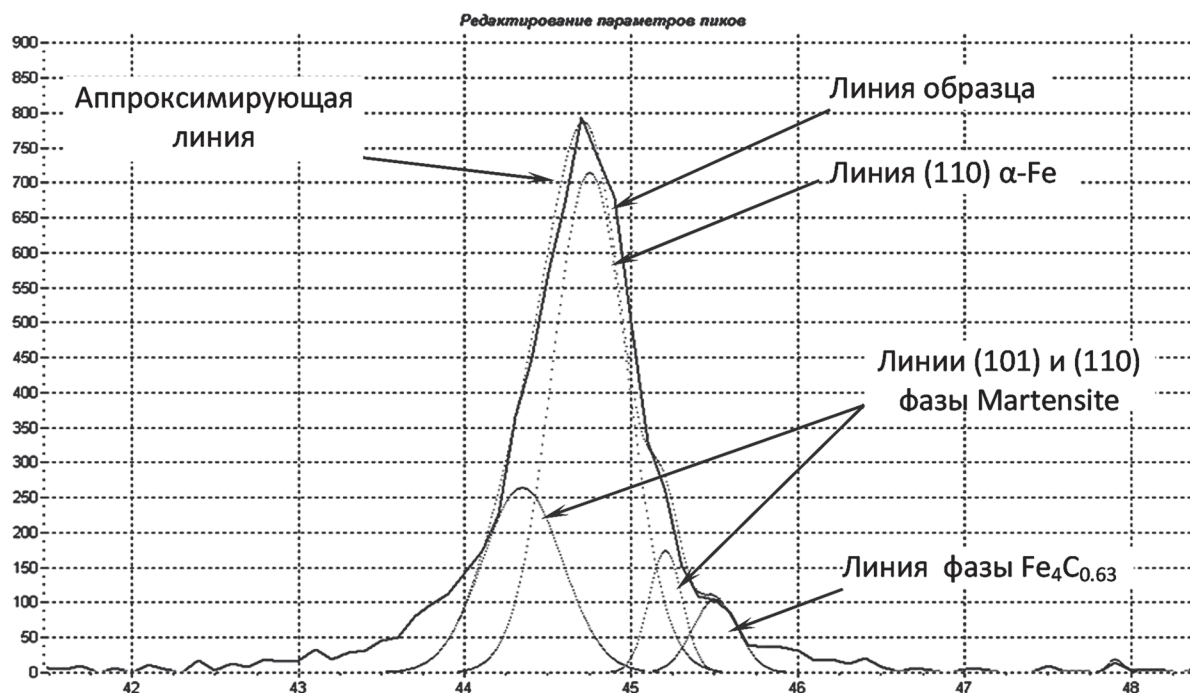


Рис. 3. Участок рентгенограммы гранулированной композиции состава «99,8% Fe + 0,2% C» в интервале углов 42–48°

Таким образом, при механическом легировании в композициях на основе железа, содержащих углерод, имеют место превращения, подобные термомеханической обработке стали. Это подтверждает приведенные выше теоретические расчеты по адиабатическому разогреву микрообъемов обрабатываемой композиции, испытывающей многократное ударное воздействие рабочих тел. Как показано ранее, в результате ударного воздействия при скользящем ударе температура в микрообъемах гранулированной композиции превышает 1000 °С, что находится выше температуры $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -превращения. Многократное ударное воздействие, вызывающее пластическую деформацию, разогрев микрообъемов с их последующим охлаждением, создают условия для протекания фазовых превращений $Fe_{\alpha} + C \rightarrow Fe_{\gamma}(C) \rightarrow Fe_{\alpha}(C)$, результатом которых является наноразмерная мартенситная фаза, вызывающая эффект дисперсного упрочнения.

Одним из фактов, подтверждающим решающую роль теплового фактора в протекании механически активируемых превращений, является образование при механическом легировании железа углеродом карбида $Fe_4C_{0,63}$, имеющего орторомбическую решетку и являющегося одним из «промежуточных» соединений в цепочке превращений, конечным продуктом которых служит цементит (Fe_3C). С большой вероятностью можно утверждать, что образование $Fe_4C_{0,63}$ вызвано механически активируемым распадом мартенсита, подобным первому превращению при отпуске.

Кроме перечисленных фаз в механически легированной композиции, рентгеноструктурный анализ показывает наличие цементита в количестве 2%. Следует отметить, что эта фаза в таком же количестве присутствует в исходном порошке.

После обработки в механореакторе в течение 16 ч параметр решетки основной фазы механически легированной композиции α -Fe равен 0,2864 нм и примерно соответствует эталону (0,2866 нм). Функция физического уширения (ФФУ) $\beta_{1/2}$ равна 1,6698 рад, относительная среднеквадратическая микродеформация (ОСМД) $\sqrt{\langle E^2 \rangle} = 1,36 \cdot 10^{-3}$, плотность дислокаций в объеме кристалла $\rho = 5,9098 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, распределение ОСМД в зависимости от расстояния в кристаллической решетке описывается степенной моделью, что указывает на образование дислокационных стенок, являющихся границами субзерен.

Превращения в системе «Fe–Cr». Согласно двойной диаграмме «железо- хром» [8], хром неограниченно растворим в α -Fe и образует с последним промежуточное соединение (σ -фаза).

Предельная растворимость хрома в γ -Fe достигает 13%. Исследование механически активируемой растворимости Cr в α -Fe рентгеноструктурным методом, применявшимся в работе, затруднено в связи с тем, что они имеют одинаковый тип и близкие значения параметра кристаллической решетки – 0,2866 нм (α -Fe) и 0,2893 (Cr) нм. Параметр кристаллической решетки γ -Fe (912–1394 °С), полученный экстраполяцией на комнатную температуру, равен 0,3564 нм [9].

Таблица 2. Результаты рентгеноструктурного анализа механически легированной композиции «87% Fe + 13% Cr»

2-Theta	D-Spacing	Intensity	Width	Confidence, %	Matches
30,660	2,9135	3	0,600	100	(Fe, Cr)
31,425	2,8443	4	0,600	100	(Fe, Cr)
37,761	2,3804	4	0,363	45,9	Fe ₃ C
39,669	2,2702	6	0,600	100	Fe ₃ C
43,203	2,0923	10	0,600	100	C _{0,09} Fe _{1,91} ; Fe ₃ C; γ-Fe (C)
43,610	2,0737	33	0,600	100	C _{0,09} Fe _{1,91} ; Fe ₃ C; γ-Fe (C)
44,596	2,0301	237	0,521	100	(Fe, Cr); C _{0,09} Fe _{1,91} ; Fe ₃ C; α-Fe
44,633	2,0285	289	0,600	100	(Fe, Cr); C _{0,09} Fe _{1,91} ; Fe ₃ C; α-Fe
44,666	2,0271	291	0,600	100	(Fe, Cr); C _{0,09} Fe _{1,91} ; Fe ₃ C; α-Fe
44,748	2,0236	68	0,600	100	(Fe, Cr); C _{0,09} Fe _{1,91} ; Fe ₃ C; α-Fe
45,354	1,9980	57	0,600	100	(Fe, Cr); C _{0,09} Fe _{1,91} ; Fe ₃ C
45,993	1,9717	10	0,600	100	Fe ₃ C
48,949	1,8593	1	0,600	100	Fe ₃ C
50,787	1,7962	1	0,600	100	γ-Fe (C)
54,350	1,6866	5	0,407	68,0	Fe ₃ C
55,373	1,6578	1	0,600	100	(Fe, Cr); Fe ₃ C
59,995	1,5407	1	0,600	100	Fe ₃ C
61,114	1,5151	1	0,600	100	Fe ₃ C
61,778	1,5004	2	0,600	100	C _{0,09} Fe _{1,91} ; Fe ₃ C
64,693	1,4397	7	0,762	58,3	(Fe, Cr); C _{0,09} Fe _{1,91} ; Fe ₃ C; α-Fe
65,868	1,4168	7	0,600	100	C _{0,09} Fe _{1,91} ; Fe ₃ C
66,138	1,4117	5	0,600	100	Fe ₃ C
66,471	1,4054	4	0,600	100	Fe ₃ C
70,863	1,3287	2	0,600	100	Fe ₃ C
72,239	1,3067	1	0,352	21,3	Fe ₃ C
74,785	1,2684	3	0,600	100	Fe ₃ C; γ-Fe (C)
76,594	1,2429	2	0,600	100	Fe ₃ C
76,729	1,2411	1	0,298	6,0	Fe ₃ C
78,965	1,2114	2	0,298	16,0	Fe ₃ C
79,165	1,2089	2	0,600	100	C _{0,09} Fe _{1,91} ; Fe ₃ C
79,899	1,1996	4	0,600	100	C _{0,09} Fe _{1,91} ; Fe ₃ C
81,029	1,1857	10	0,600	100	Fe ₃ C
82,441	1,1689	22	0,530	96,7	(Fe, Cr); C _{0,09} Fe _{1,91} ; Fe ₃ C; α-Fe
83,531	1,1564	7	0,600	100	Fe ₃ C
88,849	1,1004	3	0,600	100	Fe ₃ C
89,866	1,0906	3	0,600	100	γ-Fe (C)
90,039	1,0890	2	0,321	27,2	γ-Fe (C)
95,623	1,0396	1	0,311	4,3	C _{0,09} Fe _{1,91} ; γ-Fe (C)
96,780	1,0302	1	0,600	100	C _{0,09} Fe _{1,91} ; γ-Fe (C)
98,827	1,0143	5	0,582	63,7	(Fe, Cr); C _{0,09} Fe _{1,91} ; α-Fe
109,153	0,9453	2	0,600	100	C _{0,09} Fe _{1,91} ;
110,385	0,9381	1	0,308	5,3	C _{0,09} Fe _{1,91} ;
115,948	0,9086	3	0,388	34,6	C _{0,09} Fe _{1,91} ; Fe
117,521	0,9009	2	0,600	100	C _{0,09} Fe _{1,91} ; γ-Fe (C); α-Fe
135,124	0,8334	2	0,600	100	C _{0,09} Fe _{1,91}
136,672	0,8288	5	0,423	63,5	α-Fe
138,665	0,8233	2	0,340	29,7	α-Fe

После обработки в механореакторе в течение 16 ч шихты, состоящей из порошков железа (ПЖ2М2) и технически чистого хрома, рентгеноструктурным анализом механически легированной композиции, результаты которого приведены в табл. 2, установлено наличие следующих фаз: феррит, промежуточное соединение железа и хрома, имеющее примитивную кубическую решетку РМЗМ, аустенит, мартенсит, цементит. Содержание феррита составляет 64%, промежуточного соединения – 22, аустенита – 6, мартенсита – 6, цементита – 2%. Карбид железа (Fe₄C_{0,63}) с орторомбической решеткой, наличие которого установлено в механически легированной композиции «Fe-C», в данном случае не идентифицирован, что обусловлено малым содержанием мартенсита, продуктом распада которого он является. Промежу-

точное соединение с примитивной кубической решеткой, вероятно, служит одной из «разновидностей» σ -фазы. Следует заметить, что тип кристаллической решетки σ -фазы в классических сплавах до настоящего времени не установлен. По данным, приведенным в [10], взятых из разных источников, она может быть кубической, тетрагональной, ромбической и др. Содержание углерода в мартенсите составляло 0,99% ($C_{0,09}Fe_{1,91}$). Источником его являлся порошок железа ПЖ2М2. Несомненно, что все установленные фазы содержат хром. Однако определить количественное распределение последнего между фазами не представляется возможным.

Широкий спектр фаз в механически легированной композиции указывает на активное протекание механохимических превращений, а наличие аустенита и мартенсита подтверждает превалирующую роль теплового механизма их формирования.

После обработки в механореакторе в течение 16 ч параметр решетки основной фазы механически легированной композиции α -Fe равен 0,2864 нм и примерно соответствует эталону (0,2866 нм). ФФУ $\beta_{1/2}$ равна 2,0513 рад, ОСМД $\sqrt{\langle E^2 \rangle} = 0,559 \cdot 10^{-3}$, плотность дислокаций в объеме кристалла $\rho = 2,0352 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, распределение ОСМД в зависимости от расстояния в кристаллической решетке, как и в системе «железо – углерод», описывается степенной моделью, что указывает на одинаковый механизм структуры основы.

Превращения в системе «Fe–Ni». Согласно равновесной диаграмме «Fe–Ni» [8], никель обладает ограниченной растворимостью в α (δ)-железе, достигающей 6%, и неограниченной – в γ -железе. Повышение концентрации никеля в твердом растворе приводит к увеличению периода кристаллической решетки основы. Кроме того, в этой системе образуется промежуточное соединение (сверхструктура) $FeNi_3$.

Результаты рентгеноструктурного анализа, представленные в табл. 3, показывают, что обработка железо-никелевой шихты в механореакторе сопровождается протеканием механохимических превращений.

Таблица 3. Результаты рентгеноструктурного анализа механически легированной композиции «90% Fe + 10% Ni»

2-Theta	D-Spacing	Intensity	Width	Confidence, %	Matches
43,711	2,0692	15	0,500	100	$C_{0,08} Fe_{1,92}$
44,643	2,0281	226	0,460	100	α -Fe(Ni); $C_{0,08} Fe_{1,92}$; γ -Fe(Ni)
51,479	1,7737	1	0,500	100	$FeNi_3$
52,024	1,7564	3	0,500	100	γ -Fe(Ni)
62,964	1,4750	3	0,500	100	$C_{0,08} Fe_{1,92}$
64,984	1,4339	10	0,544	85,1	α -Fe(Ni); $C_{0,08} Fe_{1,92}$
71,558	1,3175	1	0,237	11,9	$FeNi_3$
75,823	1,2536	3	0,399	54,0	γ -Fe(Ni)
82,362	1,1699	27	0,446	99,7	α -Fe(Ni); $C_{0,08} Fe_{1,92}$
91,867	1,0720	3	0,500	100	γ -Fe(Ni)
91,976	1,0710	1	0,308	22,6	γ -Fe(Ni)
97,643	1,0234	1	0,281	16,4	$C_{0,08} Fe_{1,92}$; γ -Fe(Ni)
97,729	1,0227	3	0,500	100	$C_{0,08} Fe_{1,92}$; $FeNi_3$
98,947	1,0134	5	0,437	55,1	α -Fe(Ni); B
110,574	0,9371	1	0,254	15,2	$C_{0,08} Fe_{1,92}$
116,544	0,9056	4	0,360	49,6	α -Fe(Ni); $C_{0,08} Fe_{1,92}$

Как и в системе «Fe–Cr», механическое легирование железа никелем приводит к механически активируемому растворению легирующей добавки в железе. После обработки шихты в механореакторе основной композиции является фаза α -Fe(Ni), содержание которой составляет 86%. Растворение никеля в железе приводит к увеличению параметра кристаллической решетки от 0,28664 до 0,28681 нм. На высокий разогрев и последующее быстрое охлаждение микрообъемов обрабатываемой композиции указывает наличие мартенсита $C_{0,08} Fe_{1,92}$. Содержание его составляет 5%. Кроме того, в структуре в количестве 6% присутствует аустенит (γ -Fe(Ni)), образование которого обусловлено наличием микрообъемов с высоким содержанием никеля (более 10%). Это указывает на неомогенность механически легированной композиции и существование твердых растворов с разной концентрацией легирующего элемента, что подтверждает ранее установленный механизм формирования этих фаз [2]. Кроме твердых растворов, имеет место образование промежуточного соединения $FeNi_3$, содержание которого составляет 3%.

Структурообразование при механическом легировании в большой степени лимитируется скоростью протекания диффузионных процессов. В системе «Fe–Ni» наряду с деформационно и термически активируемой диффузией никеля в α -железе ускорение процесса растворения никеля в основе должно происходить в результате многократно повторяющихся термически активируемых превращений $\text{Fe}_\alpha(\text{Ni}) \leftrightarrow \text{Fe}_\gamma(\text{Ni})$, вызванных пластической деформацией микрообъемов обрабатываемой композиции рабочими телами. Как и в случае непрерывного нагрева и охлаждения при термической обработке литых железо-никелевых сплавов [10], превращения $\text{Fe}_\alpha(\text{Ni}) \leftrightarrow \text{Fe}_\gamma(\text{Ni})$, имеющие место при механическом легировании, протекают по бездиффузионному (мартенситному) механизму, что вызывает дополнительное измельчение структуры основы и повышает ее твердость. Следует отметить, что вероятность реализации этого механизма при механическом легировании значительно выше, чем при традиционной термической обработке. Наноструктурные включения мартенсита и FeNi_3 являются одним из факторов, вызывающих дисперсионное упрочнение. Твердость механически легированной композиции достигает HV 680.

После обработки в механореакторе в течение 16 ч параметр решетки основной фазы механически легированной композиции $\alpha\text{-Fe}(\text{Ni})$ равен 0,28681 нм. ФФУ $\beta_{1/2}$ равна 1,5277 рад, ОСМД $\sqrt{\langle E^2 \rangle} = 6,319 \cdot 10^{-3}$, плотность дислокаций в объеме кристалла $\rho = 4,2739 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, распределение ОСМД в зависимости от расстояния в кристаллической решетке, как и в предыдущих системах, описывается степенной моделью.

Превращения в системе «Fe–Al». В соответствии с равновесной диаграммой «Fe–Al» [8] алюминий относится к элементам, повышающим точку A_3 и понижающим точку A_4 железа, и характеризуется ограниченной растворимостью как в α -железе ($\approx 28\%$), так и в γ -железе ($< 1\%$). Кроме образования твердых растворов, алюминий с железом образует ряд соединений и сверхструктур (FeAl , FeAl_2 , Fe_2Al_5 , FeAl_3). Железо в алюминии не растворяется.

Как и во всех приведенных выше материалах, при обработке в механореакторе композиции «Fe–Al» механически активируемые фазовые превращения протекают в направлении уменьшения свободной энергии, однако термодинамического равновесия системы не достигается. Согласно рентгеноструктурному анализу, в этом случае основным превращением является растворение алюминия в α -железе, на что однозначно указывает увеличение параметра кристаллической решетки железа от 0,28664 до 0,28778 нм ($\Delta a/a = 3,977 \cdot 10^{-3}$). Уширение интерференционных линий, уменьшение интенсивности, их асимметричность указывают на неоднородность твердого раствора по химическому составу. Кроме того, в углах 2Θ , равных 44,39, 64,54 и 81,58, имеются слабые линии, которые принадлежат промежуточному соединению FeAl . Так, в углах 2Θ , равных 38,68, 44,47 и 64,82, присутствуют малоинтенсивные пики, принадлежащие алюминию. Так же как и в предыдущих системах, материал характеризуется высокой плотностью дислокаций в объеме кристалла $\rho = 4,0218 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Распределение ОСМД в зависимости от расстояния в кристаллической решетке описывается степенной моделью, что позволяет сделать вывод об образовании дислокационных стенок и формировании блочной структуры.

Механически легированная композиция характеризуется высокой твердостью, достигающей HV 710 и снижающейся до HV 590 после длительной выдержки при 750 °С. Отжиг при температуре 1000 °С приводит к уменьшению исходной твердости примерно в 2,4 раза, но при этом она остается достаточно высокой (290 HV), что однозначно указывает на наличие фаз, обеспечивающих комплексное упрочнение материала, сочетающее как дисперсионное, так и дисперсное. Первое обеспечивают механически и термически синтезированные наноразмерные алюминиды, второе – оксиды алюминия. Наличие как первых, так и вторых однозначно выявляется в механически легированных композициях, подвергнутых отжигу (старению) при температурах выше 500 °С.

Выводы

1. Основные закономерности реализации механически активируемых структурных и фазовых превращений при обработке в механореакторе железных композиций, содержащих в качестве второго компонента порошки углерода, хрома, никеля, алюминия, подобны имеющим место в алюминидных, медных и никелевых системах, что указывает на их универсальный характер.

2. Продуктом механического легирования являются гранулированные композиции, средний размер частиц которых зависит от состава шихты и находится в пределах 30–60 мкм. Гранулы имеют осколочную форму, характеризуются высокой плотностью, металлографически гомогенны по структуре и фазовому составу, но являются гетерогенными на нано- и субмикроструктурном уровне.

3. Основа композиций формируется по механизму динамической рекристаллизации (динамического возврата). Механически активируемое накопление дислокаций и их перестройка приводят к образованию структуры субмикроструктурного типа с размером зерен менее 100 нм, состоящих из субзерен величиной не более 50 нм, имеющей большую поверхность раздела между компонентами, способствующую образованию центров кристаллизации новых фаз и ускоряющую их рост.

4. При механическом легировании композиций на основе железа получают развитие фазовые превращения, уменьшающие свободную энергию и вызывающие образование твердых растворов и соединений различного типа, при этом системы термодинамического равновесия не достигают.

5. В работе подтверждены ранее теоретически установленные, одновременно реализующиеся механизмы инициирования и протекания механически активируемых превращений. Первым является механизм, обусловленный неравновесной деформационно-ускоренной диффузией, протекающей при лобовом ударе в условиях, близких к изотермическим. Вторым – тепловой механизм, имеющий место при скользящем ударе по композиционной частице, состоящей из реакционно способных компонентов, вызывающем повышение температуры до значений, превышающих 1000 °С.

6. Механизм механически активируемого растворения легирующих элементов включает в себя следующие стадии: образование неоднородного по составу квазираствора; формирование в микрообъемах нескольких, различающихся по концентрации твердых растворов; гомогенизацию.

7. Механически активируемое образование соединений (карбидов, оксидов, интерметаллидов) происходит по двум одновременно протекающим механизмам: путем непосредственного взаимодействия между исходными компонентами и в результате распада пересыщенных твердых растворов.

Литература

1. Композиционные материалы: справочник / Под ред. Д. М. Карпиноса. Киев: Наукова думка, 1985. 592 с.
2. Л о в ш е н к о Г. Ф. Наноструктурные механически легированные материалы на основе металлов / Г. Ф. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко Б. Б. Хина; под ред. Ф. Г. Ловшенко. Могилев: Беларус.-Рос. ун-т, 2008. 679 с.
3. Л о в ш е н к о Ф. Г. Композиционные наноструктурные механически легированные порошки для газотермических покрытий / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко. Могилев: Беларус.-Рос. ун-т, 2012. 216 с.
4. В и т я з ь П. А. Механически легированные сплавы на основе алюминия и меди / П. А. Витязь, Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко. Мн.: Беларуская наука, 1998. 351 с.
5. И в а н о в Ю. Ф. Электронно-микроскопический анализ нанокристаллических материалов / Ю. Ф. Иванов, А. В. Пауль, Н. А. Конева // Физика металлов и металловедение. 1991. № 7. С. 206–208.
6. Л о в ш е н к о Г. Ф. Оценка факторов, активирующих механохимические превращения при механическом легировании в вибрмельнице / Г. Ф. Ловшенко, Б. Б. Хина // Трение и износ. 2005. Т. 26, № 4. С. 434–445.
7. Б о у д е н Ф. П. Трение и смазка твердых тел: пер. с англ. / Ф. П. Боуден, Д. Тейбор. М.: Машиностроение, 1960. 151 с.
8. M a s s a l s k i Т. В. Binary Alloy Phase Diagrams / Т. В. Massalski [and oth.] ASM, Materials Park, OH, 1990. 1824 p.
9. С м и т л з К. Дж. Металлы: справ. изд. / К. Дж. Смитлз. М.: Металлургия, 1980. 447 с.
10. Х а н с е н М. Структуры двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко. М.: Металлургиздат, 1962. Т. 1, 2.

References

1. *Kompozicionnye materialy: spravochnik* [Composite Materials: A Handbook] Pod red. D. M. Karpinosa. Kiev, Naukova dumka, Publ., 1985. 592 p.
2. L o v s h e n k o G. F. *Nanostrukturnye mehanicheski legirovannye materialy na osnove metallov* [Nanostructured mechanically alloyed materials based on metals]. G. F. Lovshenko, F. G. Lovshenko, B. B. Hina; pod red. F. G. Lovshenko. Mogilev. Belarus.-Ros. un-t Publ., 2008. 679 p.
3. L o v s h e n k o F. G. *Kompozicionnye nanostrukturnye mehanicheski legirovannye poroshki dlja gazotermicheskikh pokrytij* [Composite nanostructure mechanically alloyed powders for thermal coatings] monografija. F. G. Lovshenko, G. F. Lovshenko. Mogilev, Belarus.-Ros. un-t Publ., 2012. 216 p.
4. V i t j a z ' P. A. *Mehanicheski legirovannye splavy na osnove aljuminija i medi* [Mechanically alloyed aluminum-base alloys and copper]. P. A. Vitjaz', F. G. Lovshenko, G. F. Lovshenko. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 1998. 351 p.
5. I v a n o v J u. F. *Jelektronnomikroskopicheskij analiz nanokristallicheskih materialov* [Electron microscopic analysis of nanocrystalline materials] Ju. F. Ivanov, A. V. Paul', N. A. Koneva. *Fizika metallov i metallovedenie*. 1991. no. 7. pp. 206–208.
6. L o v s h e n k o G. F. *Ocenka faktorov, aktivirujushhih mehanohimicheskie prevrashhenija pri mehanicheskom legirovanii v vibromel'nice* [Evaluation of factors activating mechanochemical transformations during mechanical alloying in a vibratory mill] G. F. Lovshenko, B. B. Hina. *Trenie i iznos*. 2005. Vol. 26, no. 4. pp. 434–445.
7. B o u d e n F. P. *Trenie i smazka tverdyh tel* [Friction and Lubrication of Solids] per. s angl. / F. P. Bouden, D. Tejbor. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1960. 151 p.
8. M a s s a l s k i Т. В. Binary Alloy Phase Diagrams / Т. В. Massalski [and oth.]. *ASM, Materials Park*, OH, 1990. 1824 p.
9. С м и т л з К. Дж. *Metally: spravochnoe izdanie* [Metals: reference book]. K. Dzh. Smitlz. Moscow, Metallurgiya Publ., 1980. 447 p.
10. H a n s e n M. *Struktury dvojnnyh splavov* [Structure of binary alloys]. M. Hansen, K. Anderko. Moscow, Metallurgizdat Publ., 1962. Vol. 1, 2.

Сведения об авторах

Ловшенко Григорий Федорович, д-р техн. наук, проф., Белорусский национальный технический университет, Беларусь, г. Минск, пр. Независимости, 65, e-mail: greg-lovshenko@mail.ru.

Ловшенко Федор Григорьевич, д-р техн. наук, Белорусско-Российский университет, Беларусь, г. Могилев, пр. Мира, 43.

Information about the authors

Lovshenko Grigori', Doctor of Technical Sciences, Professor, Belorussian National Technical University, Belarus, Minsk, pr. Nezavisimosti, 65, e-mail: greg-lovshenko@mail.ru.

Lovshenko Fedor, Doctor of Technical Sciences, Belarussian-Russian University, 43 Mira Pr., Mogilev City, Belarus.