

---

---

УДК 669.017

*Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко*

**АНАЛИЗ ПРЕВРАЩЕНИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ ЛЕГИРОВАНИИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА**

---

---

UDC 669.017

*F. G. Lovshenko, G. F. Lovshenko*

**ANALYSIS OF TRANSFORMATIONS OCCURRING DURING MECHANICAL ALLOYING OF IRON-BASED MULTICOMPONENT SYSTEMS**

---

---

**Аннотация**

Представлены закономерности формирования структуры и фазового состава материалов, получаемых обработкой в механореакторе многокомпонентных композиций, перспективных для производства механически легированных жаропрочных сталей различного функционального назначения, имеющих температуру рекристаллизации выше 1000 °С.

**Ключевые слова:**

железные композиции, механическое легирование, закономерности, структурно-фазовые превращения, типы упрочнения.

**Abstract**

The papers presents patterns of formation of structure and phase composition of materials obtained by treating multicomponent compositions in the mechano-reactor which are promising for the production of mechanically alloyed heat resistant steels for different functional purposes, their recrystallization temperature being above 1000 °С.

**Key words:**

iron compositions, mechanical alloying, patterns, structure and phase transformations, types of strengthening.

---

**Введение**

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 дис-

персно-упрочненные композиционные материалы на основе железа могут успешно заменить никелевые материалы для изготовления тяжело нагруженных деталей, работающих в интервале от 700 (предельная температура эксплуатации жаропрочных аустенитных сталей) до 900 °С. Также такие материалы обладают 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 увеличить прочность и жаропрочность фехралей и, как следствие, их температуру эксплуатации.

Перспективной является технология получения дисперсно-упрочненных материалов, базирующаяся на реакционном механическом легировании, предполагающем взаимодействие между компонентами и формирование упрочняющих фаз на стадии обработки порошковой смеси в механореакторе и при последующем отжиге образованной гранулированной композиции. При этом суб-/микроструктурный тип структуры основы, упрочненной наноразмерными включениями механически синтезированных фаз, в большей мере наследуется компактным материалом, получаемым, как правило, горячим прессованием. Технология универсальна и позволяет производить жаропрочные материалы на базе металлов, включая и железо, различного функционального назначения [1, 2]. Дисперсно-упрочненный материал представляет собой матрицу из металла или твердого раствора, в которой равномерно распределены дисперсные частицы упрочняющей фазы, стойкие против коагуляции и роста при нагреве до температур, достигающих  $0,90T_{пл}$  основы.

Для дисперсного упрочнения металлов и сплавов, имеющих температуру плавления более  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , к которым относится железо, в качестве упрочняющих фаз представляют интерес тугоплавкие оксиды, нитриды и в некоторых случаях – карбиды, бориды, силициды, интерметаллиды, обладающие низкой величиной изобарно-изотермического потенциала образования и высоким значением модуля сдвига, а также термодинамически стабильные оксиды. По мере возрастания  $\Delta G^{\circ}_T$  их образования от  $\sim -600$  кДж/(моль·атом) кислорода до  $\sim -450$  кДж/(моль·атом) кислорода они располагаются в следующем порядке: CaO, ThO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BeO, MgO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HfO<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [3, 4]. Приве-

денные оксиды имеют микротвердость  $H_{\square 0,49} > 2000$ , 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Если принимать во внимание вышеизложенные ограничения, в качестве упрочняющих фаз следует рассмотреть также нитриды ZrN, TiN, AlN,  $\Delta G^{\circ}_T$  – образования которых изменяется от  $\sim -330$  кДж/(моль·атом) азота до  $\sim -290$  кДж/(моль·атом) азота [3, 4]. Вместе с тем в связи с химической инертностью молекулярного азота непосредственный синтез нитридов в процессе реализации технологии маловероятен. Ряд карбидов HfC, ZrC, TiC, Nb<sub>2</sub>C, TaC, Ta<sub>2</sub>C, NbC имеют высокие значения температуры плавления и микротвердость, что указывает на возможность их использования в качестве упрочняющих фаз в жаропрочных материалах. Исходя из комплекса свойств роль карбидов как дисперсно-упрочняющих фаз по сравнению с оксидами и нитридами существенно ниже, что обусловлено их меньшей термодинамической стабильностью. В то же время общеизвестно, что карбиды таких элементов, как W, V, Mo, Cr, несмотря на относительно высокое значение термодинамического потенциала образования, широко применяются для дисперсионного упрочнения сталей, определяющего их теплостойкость. Для дисперсного упрочнения перспективнее оксиды. При учете наряду с физико-химическими свойствами технологического и экономического факторов наиболее пригодными для этой цели являются оксиды алюминия. Эффективный поставщик, необходимый для образования упрочняющих оксидов, – оксид молибдена MoO<sub>3</sub>.

**Целью работы** являлось установление закономерностей формирования структуры и фазового состава материа-

лов, получаемых обработкой в механореакторе многокомпонентных композиций, перспективных для производства механически легированных жаропрочных сталей различного функционального назначения, имеющих температуру рекристаллизации выше 1000 °С.

### ***Исходные материалы, приборы, оборудование и методика исследования***

Цель работы достигалась созданием комплексно-упрочненных сталей, сочетающих зернограничное, дисперсионное и дисперсное упрочнения. Выбор исходных порошковых композиций определялся следующими факторами:

- основными легирующими элементами для получения сталей различных классов (перлитный, мартенситный, аустенитный, ферритный) являются Cr и Ni;

- высокая прочность материалов в широком интервале температур обеспечивается сочетанием зернограничного, дисперсионного (карбидного) и дисперсного (оксидного) упрочнений;

- перспективной фазой для дисперсного упрочнения является оксид  $Al_2O_3$ , образующийся в результате взаимодействия алюминия с легирующим оксидом  $MoO_3$ , имеющего место при реализации технологии, основанной на реакционном механическом легировании (РМЛ);

- дисперсионное упрочнение эффективно обеспечивают карбиды железа, хрома и молибдена, а также интерметаллиды;

- исходные порошковые композиции для получения жаропрочных сталей различного функционального назначения, имеющих температуру рекристаллизации выше 1000 °С, должны содержать легирующие металлы, способные образовывать термодинамически стабильные фазы с высоким значением модуля сдвига (оксиды и карбиды), с одной стороны, а также кислородосо-

держивающее соединение с высоким значением энергии Гиббса образования и углерод, с другой.

Исходя из данных, приведенных во введении, для достижения поставленной цели оптимальными являются композиции на основе системы «железо–легирующие металлы Al, Cr, имеющие высокое сродство к O и C, – оксид с низкой термодинамической стабильностью  $MoO_3$  и C». Согласно термодинамическим расчетам при реализации технологического процесса в этом случае наблюдаются механически и термически активируемые взаимодействия между металлами, с одной стороны, и кислородом, углеродом, с другой. Главными продуктами превращений являются оксиды, карбиды легирующих металлов, имеющие большую термодинамическую стабильность и высокое значение модуля сдвига.

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 порошки хрома и оксида молибдена  $MoO_3$  марки «Ч». Исходные шихты содержали в значительном количестве примеси. Основные из них – углерод и кислород. Так, концентрация последних в порошке железа и никеля составляла примерно 0,20 % каждого. Наличие этих элементов учитывалось при проектировании состава материалов.

Реакционное механическое легирование осуществлялось в энергонапряженной вибромельнице (механореакторе) по оптимальному режиму. Исследования структурных и фазовых превращений проведены на материалах, полученных обработкой шихты в течение 16 ч. Условия механического легирования, оборудование, приборы и методики исследования представлены в [1, 5].

### Результаты исследования и их обсуждение

Механически активируемые фазовые превращения в многокомпонентных композициях исследованы на наиболее типичных системах, широко применяемых при производстве сталей. Компонентный состав композиций шихты, а также равновесный и фазовый составы механически легированных композиций приведены в табл. 1 [1, 5, 6]. В исходную шихту первой системы в количестве 0,2 % дополнительно вводился технический углерод ПМ-100. С учетом наличия этого элемента в виде примеси общее содержание углерода равнялось

0,4 %. Концентрация углерода во всех остальных композициях соответствовала его содержанию в виде примеси и составляла примерно 0,2 %.

**Превращения в системе «Fe–Cr (13)–C (0,4)».** Дополнительное введение в шихту, состоящую из порошков железа и технического хрома, 0,2 % порошка технического углерода ПМ-100 не оказывает принципиального влияния на механически активируемые превращения, наблюдающиеся при обработке композиции в механореакторе, что указывает на одинаковый механизм их протекания.

Табл. 1. Состав композиций

Легирующий компонент шихты, %	Фазовый состав материала	
	после механического легирования	равновесный
Cr(13); C(0,2)	$Fe_{\alpha}$ ; $Fe_{\alpha}(C)$ ; $Fe_{\gamma}(C)$ ; (Fe, Cr); $Fe_2C$	$Fe_{\alpha}(Cr)$ ; $Cr_7C_3$
Cr(13); $MoO_3(6)$	$Fe_{\alpha}$ ; $Fe_{\alpha}(C)$ ; $Fe_{\gamma}(C)$ ; (Fe, Cr); $Fe_3Mo$ ; $Fe_2C$	$Fe_{\alpha}(Cr, Mo)$ ; $Cr_2O_3$ ; $Cr_7C_3$
Cr(13); Al(3); $MoO_3(6)$	$Fe_{\alpha}$ ; $Fe_{\alpha}(C)$ ; $Fe_{\gamma}(C)$ ; (Fe, Cr); $Fe_3Mo$ ; FeAl; $Fe_2C$	$Fe_{\alpha}(Cr, Mo)$ ; $Al_2O_3$ ; $Cr_2O_3$ ; $Cr_7C_3$
Al(3); $MoO_3(6)$	$Fe_{\alpha}$ ; $Fe_{\alpha}(C)$ ; $Fe_3Mo$ ; FeAl	$Fe_{\alpha}(Mo, Al)$ ; $Al_2O_3$
Cr(18), Ni(10)	$Fe_{\gamma}(Cr, Ni)$ ; $Fe_{\alpha}(Ni)$ ; $Fe_{\alpha}(C)$ ; (Fe, Cr); $FeNi_3$ ; $Fe_2C$ ; Ni	$Fe_{\gamma}(Cr, Ni)$ ; $Cr_7C_3$
Cr(18), Ni(10); $MoO_3(6)$	$Fe_{\gamma}(Cr, Ni)$ ; $Fe_{\alpha}(Ni)$ ; $Fe_{\alpha}(C)$ ; (Fe, Cr); $Fe_3Mo$ ; $FeNi_3$ ; $Fe_2C$ ; Ni	$Fe_{\gamma}(Cr, Ni, Mo)$ ; $Cr_2O_3$ ; $Cr_7C_3$
Cr(18), Ni(10); Al(3); $MoO_3(6)$	$Fe_{\gamma}(Cr, Ni)$ ; $Fe_{\alpha}(Ni)$ ; $Fe_{\alpha}(C)$ ; (Fe, Cr); $Fe_3Mo$ ; $FeNi_3$ ; $Ni_3Al$ ; $Fe_2C$ ; Ni	$Fe_{\gamma}(Cr, Ni, Mo)$ ; $Al_2O_3$ ; $Cr_2O_3$ ; $Cr_7C_3$

Как и в механически легированной композиции, состоящей из порошков железа и хрома [7] в рассматриваемой системе (табл. 2), установлено наличие феррита, мартенсита, аустенита, промежуточного соединения (Fe, Cr) и цемента. Содержание углерода в мартенсите достигает  $\approx 1\%$  ( $C_{0,09}Fe_{1,91}$ ). Кроме того, установлено наличие карбида  $Fe_2C$ . Количественная оценка содержания фаз указывает на увеличение в тройной композиции, по сравнению с двойной, концентрации мартенсита с 6 до 21 %, аустенита с 6 до 8 % и уменьшение количества феррита. Рост количества аустенита остаточного объясняется влиянием

углерода на положение точек  $M_n$  и  $M_k$  мартенситной диаграммы.

После обработки шихты в механореакторе параметр решетки основной фазы (феррита) равен 0,2863 нм, что несколько меньше, чем у эталона (0,2866 нм). Функция физического уширения (ФФУ)  $\beta_{1/2}$  равна 2,0626 рад, относительная среднеквадратическая микродеформация ОСМД  $\sqrt{\langle E^2 \rangle} = 0,679 \cdot 10^{-3}$ , плотность дислокаций в объеме кристалла  $\rho = 3,3745 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ . Степенное распределение ОСМД позволяет сделать вывод о формировании блочной структуры.

Табл. 2. Результаты рентгеноструктурного анализа механически легированной композиции «Fe–Cr (13)–C (0,4)»

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 <sub>3</sub> C
39,669	2,2702	6	0,600	100 %	Fe <sub>3</sub> C
43,203	2,0923	10	0,600	100 %	Fe <sub>1,91</sub> C <sub>0,09</sub> , Fe <sub>3</sub> C, γ-Fe
43,610	2,0737	33	0,600	100 %	Fe <sub>1,91</sub> C <sub>0,09</sub> , Fe <sub>3</sub> C, γ-Fe
44,596	2,0301	237	0,521	100 %	(Fe, Cr), Fe <sub>1,91</sub> C <sub>0,09</sub> , Fe <sub>3</sub> C, α-Fe
44,633	2,0285	289	0,600	100 %	(Fe, Cr) Fe <sub>1,91</sub> C <sub>0,09</sub> , Fe <sub>3</sub> C, α-Fe
44,666	2,0271	291	0,600	100 %	(Fe, Cr) Fe <sub>1,91</sub> C <sub>0,09</sub> , Fe <sub>3</sub> C, α-Fe
44,748	2,0236	68	0,600	100 %	(Fe, Cr) Fe <sub>1,91</sub> C <sub>0,09</sub> , Fe <sub>3</sub> C, α-Fe
45,354	1,9980	57	0,600	100 %	(Fe, Cr), Fe <sub>1,91</sub> C <sub>0,09</sub> , Fe <sub>3</sub> C
45,993	1,9717	10	0,600	100 %	Fe <sub>3</sub> C
48,949	1,8593	1	0,600	100 %	Fe <sub>3</sub> C
50,787	1,7962	1	0,600	100 %	γ-Fe(C)
54,350	1,6866	5	0,407	68,0 %	Fe <sub>3</sub> C
55,373	1,6578	1	0,600	100 %	(Fe, Cr), Fe <sub>3</sub> C
59,995	1,5407	1	0,600	100 %	Fe <sub>3</sub> C
61,114	1,5151	1	0,600	100 %	Fe <sub>3</sub> C
61,778	1,5004	2	0,600	100 %	Fe <sub>1,91</sub> C <sub>0,09</sub> , Fe <sub>3</sub> C
64,693	1,4397	7	0,762	58,3 %	(Fe, Cr), Fe <sub>1,91</sub> C <sub>0,09</sub> , Fe <sub>3</sub> C, α-Fe
65,868	1,4168	7	0,600	100 %	Fe <sub>1,91</sub> C <sub>0,09</sub> , Fe <sub>3</sub> C
66,138	1,4117	5	0,600	100 %	Fe <sub>3</sub> C
66,471	1,4054	4	0,600	100 %	Fe <sub>3</sub> C
70,863	1,3287	2	0,600	100 %	Fe <sub>3</sub> C
72,239	1,3067	1	0,352	21,3 %	Fe <sub>3</sub> C
74,785	1,2684	3	0,600	100 %	Fe <sub>3</sub> C, γ-Fe(C)
76,594	1,2429	2	0,600	100 %	Fe <sub>3</sub> C
76,729	1,2411	1	0,298	6,0 %	Fe <sub>3</sub> C
78,031	1,2236	2	0,305	0,0 %	Fe <sub>3</sub> C
78,965	1,2114	2	0,298	16,0 %	Fe <sub>3</sub> C
79,165	1,2089	2	0,600	100 %	(Fe <sub>1,91</sub> C <sub>0,09</sub> ), Fe <sub>3</sub> C
79,899	1,1996	4	0,600	100 %	B Fe <sub>3</sub> C
81,029	1,1857	10	0,600	100 %	Fe <sub>3</sub> C
82,441	1,1689	22	0,530	96,7 %	(Fe, Cr), Fe <sub>1,91</sub> C <sub>0,09</sub> , Fe <sub>3</sub> C, α-Fe
83,531	1,1564	7	0,600	100 %	Fe <sub>3</sub> C
88,849	1,1004	3	0,600	100 %	Fe <sub>3</sub> C
89,866	1,0906	3	0,600	100 %	γ-Fe(C)

Окончание табл. 2

2-Theta	D-Spacing	Intensity	Width	Confidence	Matches
90,039	1,0890	2	0,321	27,2 %	$\gamma$ -Fe(C)
95,623	1,0396	1	0,311	4,3 %	Fe <sub>1,91</sub> C <sub>0,09</sub> , $\gamma$ -Fe
96,780	1,0302	1	0,600	100 %	Fe <sub>1,91</sub> C <sub>0,09</sub> , $\gamma$ -Fe
98,827	1,0143	5	0,582	63,7 %	(Fe, Cr) Fe <sub>1,91</sub> C <sub>0,09</sub> , $\alpha$ -Fe
109,153	0,9453	2	0,600	100 %	Fe <sub>1,91</sub> C <sub>0,09</sub>
110,385	0,9381	1	0,308	5,3 %	Fe <sub>1,91</sub> C <sub>0,09</sub>
115,948	0,9086	3	0,388	34,6 %	Fe <sub>1,91</sub> C <sub>0,09</sub> , $\alpha$ -Fe
117,521	0,9009	2	0,600	100 %	Fe <sub>1,91</sub> C <sub>0,09</sub> , $\gamma$ -Fe $\alpha$ -Fe
135,124	0,8334	2	0,600	100 %	Fe <sub>1,91</sub> C <sub>0,09</sub>
136,672	0,8288	5	0,423	63,5 %	$\alpha$ -Fe
138,665	0,8233	2	0,340	29,7 %	$\alpha$ -Fe

Механически легированные композиции характеризуются высокой

твердостью (табл. 3), достигающей 780 HV.

Табл. 3. Твердость многокомпонентных гранулированных композиций на основе железа

Легированный компонент, %	Твердость, HV, после	
	механического легирования	механического легирования и отжига (1000 °С, 2 ч)
Cr(13); C(0,4)	780	395
Cr(13); MoO <sub>3</sub> (6)	710	420
Cr(13); Al(3); MoO <sub>3</sub> (6)	720	500
Al(3); MoO <sub>3</sub> (6)	670	460
Cr(18), Ni(10)	620	410
Cr(18), Ni(10); MoO <sub>3</sub> (6)	640	450
Cr(18), Ni(10); Al(3); MoO <sub>3</sub> (6)	700	490

Высокая стойкость против отжига (395 HV) при температурах, достигающих 1000 °С, указывает на наличие дисперсного упрочнения. Наиболее вероятной упрочняющей фазой является оксид Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, находящийся в наноструктурном рентгеноаморфном состоянии.

**Превращения в системе «Fe–Cr (18)–Ni (10)».** Согласно данным рентгеноструктурного анализа гранулированная композиция, полученная обработкой в механореакторе шихты, состоящей из порошков железа, хрома

(18 %) и никеля (10 %), имеет сложный фазовый состав, включающий: твердые растворы легирующих элементов в железе – феррит, мартенсит, аустенит; сверхструктуру – (Fe, Cr); интерметаллид – FeNi<sub>3</sub>; карбид – Fe<sub>2</sub>C; никель. Количество феррита – примерно 35 %. Эта фаза легирована никелем и, вероятно, хромом. На растворение никеля в  $\alpha$ -железе указывает увеличение параметра кристаллической решетки с 0,28664 до 0,28693 нм. Аустенит легирован как никелем, так и хромом и опи-

сывается формулой  $\text{Cr}_{0,19}\text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,11}$ . Растворение никеля и хрома в  $\gamma$ -железе приводит к уменьшению параметра кристаллической решетки с 0,35911 (эталон) до 0,35765 нм. Количество аустенита составляет  $\approx 40\%$ . Содержание мартенсита с концентрацией углерода около 0,9 % достигает 15 %. Сверхструктура –  $\sigma$ -фаза (Fe, Cr), интерметаллид –  $\text{FeNi}_3$ , элементарный никель присутствуют примерно в равных количествах.

Плотность дислокаций, распределение которых описывается степенной моделью, составляет  $2,0427 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ . Гранулированная композиция имеет высокую микротвердость, равную 620 HV, снижающуюся до 410 HV после отжига при 1000 °C (см. табл. 3). Высокая стойкость против длительного высокотемпературного воздействия обусловлена наличием дисперсного упрочнения, связанного с образованием наноструктурных включений оксидов хрома, находящихся в рентгеноаморфном состоянии.

**Превращения в композициях на основе системы «Fe–легирующий металл, обладающий высоким сродством к кислороду (Cr и/или Al), –  $\text{MoO}_3$  (б)».** Составы исследованных композиций приведены в табл. 1. Как отмечалось выше, оксид  $\text{MoO}_3$  во всех случаях вводился в композицию в качестве поставщика кислорода. При этом, исходя из равновесной термодинамики, он должен взаимодействовать с металлом, имеющим высокое сродство к кислороду (Cr и/или Al). Один из продуктов этого взаимодействия – термодинамически стабильный оксид ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) – основная упрочняющая фаза.

Характерной особенностью фазового состава механически легированных композиций, содержащих в исходной шихте  $\text{MoO}_3$ , является наличие фазы  $\text{Fe}_3\text{Mo}$ . Количество ее зависит от состава шихты и находится в пределах 4...8 %. Согласно расчетам в случае полного восстановления молибдена из

оксида  $\text{MoO}_3$  и при взаимодействии его с железом с образованием  $\text{Fe}_3\text{Mo}$  количество последнего должно составлять примерно 11 %. Минимальное содержание  $\text{Fe}_3\text{Mo}$  находится в композициях, легированных хромом, максимальное – хромом и алюминием. Присутствие этой фазы однозначно указывает на протекание механически активируемых окислительно-восстановительных превращений с образованием оксида металла, имеющего высокое сродство к кислороду, и молибдена с последующим взаимодействием его с железом.

Более полное протекание механически активируемых окислительно-восстановительных превращений в композициях с алюминием, по сравнению с композициями, легированными хромом, обусловлено меньшим значением энергии Гиббса образования оксида  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , чем  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , что дополнительно подтверждает достоверность ранее установленной закономерности влияния термодинамического фактора на скорость механически активируемых превращений [1, 5, 8, 9].

Наряду со взаимодействием с оксидом  $\text{MoO}_3$  некоторая часть алюминия растворяется в  $\alpha$ -железе, а также образует с последним соединение  $\text{FeAl}$ . В композициях, содержащих никель, вместо алюминиды железа формируются алюминиды никеля  $\text{Ni}_3\text{Al}$ .

Во всех механически легированных композициях с  $\text{MoO}_3$ , так же, как и без него, присутствуют фазы феррит, аустенит и мартенсит. Основные фазы (феррит и аустенит) характеризуются высокой плотностью дислокаций, находящейся в пределах  $8 \cdot 10^{11} \dots 2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ . Исходя из распределения относительной среднеквадратической микродеформации (ОСМД) в кристаллитах, описываемого степенной зависимостью, зерна этих фаз имеют блочное строение. Гранулированные композиции обладают высокой микротвердостью, находящейся в пределах 640...720 HV (см. табл. 3). Минимальную твердость име-

ют материалы, легированные хромом и никелем с преобладающим содержанием в структуре аустенита. Гранулированные композиции характеризуются высокой жаропрочностью. После отжига при 1000 °С их микротвердость находится в пределах 410...500 НV. Высокая жаропрочность композиций обусловлена дисперсным упрочнением наноразмерными частицами оксидов хрома и алюминия, синтезирующихся в процессе реализации технологии.

При прочих равных условиях легирование алюминием приводит к увеличению жаропрочности, что объясняется более полным протеканием окислительно-восстановительных превращений, а также большей термодинамической и «механической» стабильностью оксида  $Al_2O_3$  по сравнению с оксидами хрома.

**Формирование структуры основы.** Анализ кинетики изменения тонкой структуры основы железных композиций, подвергнутых механическому легированию (рис. 1), позволяет сделать

вывод, что измельчение зерен при обработке шихты в механореакторе подчиняется общей закономерности, характерной для металлических систем, и происходит в результате протекания процесса динамического возврата (динамической рекристаллизации) [1, 10]. На начальной стадии размол в частицах наблюдается увеличение дефектности кристаллического строения. В течение 1...2 ч обработки в механореакторе плотность дислокаций повышается до значений не ниже  $10^{12}$  см<sup>-2</sup>. Достигнув критической величины, они перестраиваются, образуя соответствующие субструктуры, и плотность их уменьшается. При большой плотности дефектов возникают фрагментированные зерна. С увеличением степени деформации размер фрагментов уменьшается, а угол разориентировки между ними возрастает. Границы между фрагментами становятся большеугловыми. Результат превращений – структура, подобная структуре динамической рекристаллизации.

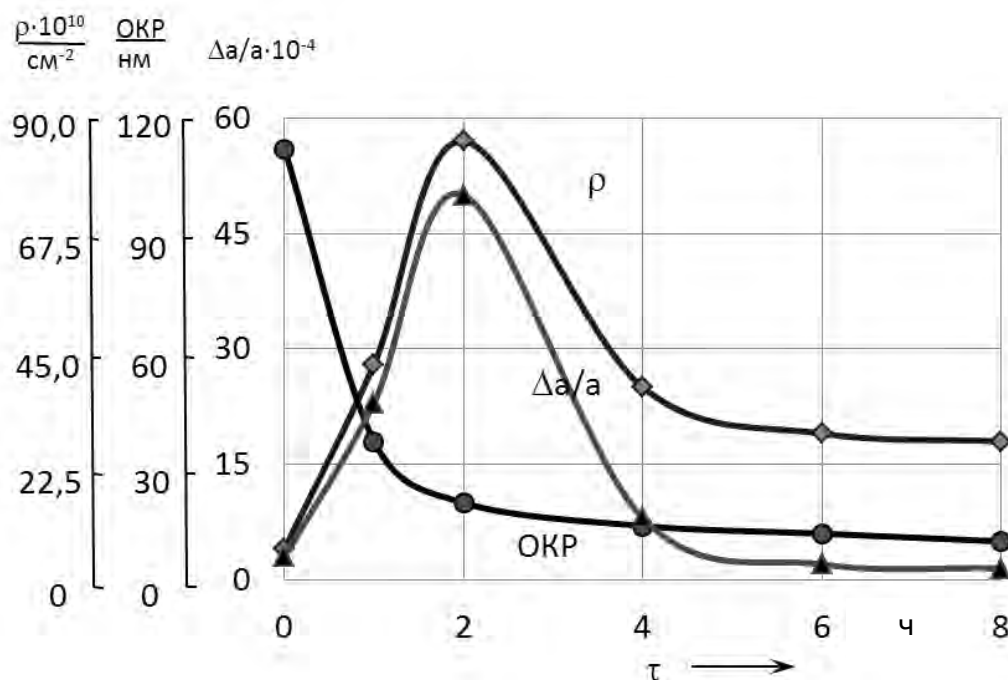


Рис. 1. Влияние продолжительности МЛ на параметры тонкой структуры гранулированной композиции «Fe–Cr (18 %)–MoO<sub>3</sub>(6 %)»



Основа механически легированных железных систем является твердым раствором элементов, входящих в состав легирующих компонентов в железе. Механически активируемая фрагментация приводит к измельчению кристаллитов до значений, не превышающих 100 нм. Размер ОКР составляет 10...20 нм. Субмикроструктурная структура с большой протяженностью поверхности раздела между компонентами способствует образованию центров кристаллизации упрочняющих фаз и ускоряет процесс их формирования.

Как и ранее изученные алюминиевые, медные и никелевые системы [1, 11, 12], механически легированные железные композиции являются комплексно-упрочненными, термодинамически неравновесными системами. Термически активируемые превращения, имеющие место при отжиге, не оказывая заметного влияния на структуру, по фазовому составу приближают механически легированные композиции к термодинамическому равновесию, но не достигают его. Преобладающим типом упрочнения как в механически легированных композициях, так и подвергнутых последующей термической обработке является зернограничный. Основная роль механически и термически синтезированных наноструктурных упрочняющих фаз заключается в стабилизации границ зерен и субзерен.

### **Выводы**

1. При механическом легировании многокомпонентных композиций, являющихся основой для производства жаропрочных перлитных, мартенситных, ферритных, аустенитных сталей, протекают фазовые превращения, уменьшающие свободную энергию систем, но не обеспечивающие достижения их равновесного состояния. В зависимости от состава исходной шихты продукт механически активируемых превращений – твердые растворы и соеди-

нения, включающие интерметаллиды, оксиды и карбиды.

2. Основа механически легированных железных систем является твердым раствором элементов, входящих в состав легирующих компонентов в железе. Механически активируемая фрагментация приводит к измельчению кристаллитов до значений, не превышающих 100 нм. Размер ОКР составляет 10...20 нм. Субмикроструктурная структура с большой протяженностью поверхности раздела между компонентами способствует образованию центров кристаллизации упрочняющих фаз и ускоряет процесс их формирования.

3. Термически активируемые превращения, имеющие место при отжиге, не оказывая заметного влияния на структуру, по фазовому составу приближают механически легированные композиции к термодинамическому равновесию, но не достигают его.

4. Высокая жаропрочность материалов достигается сочетанием зернограничного, дисперсионного (интерметаллидного, карбидного) и дисперсного (оксидного) упрочнений; дисперсионное упрочнение эффективно обеспечивают карбиды железа, хрома и молибдена, а также интерметаллиды; перспективной фазой для дисперсного упрочнения является оксид  $Al_2O_3$ ,

5. Для получения жаропрочных сталей, имеющих температуру рекристаллизации выше 1000 °С, оптимальными являются композиции на основе системы «железо–легирующие металлы Al, Cr, имеющие высокое сродство к O и C, – оксид с низкой термодинамической стабильностью  $MoO_3$  и C».

6. Преобладающим типом упрочнения как в механически легированных композициях, так и подвергнутых последующей термической обработке является зернограничный. Основная роль механически и термически синтезированных наноструктурных упрочняющих фаз заключается в стабилизации границ зерен и субзерен.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Ловшенко, Г. Ф.** Наноструктурные механически легированные материалы на основе металлов : монография / Г. Ф. Ловшенко, Ф. Г. Ловшенко, Б. Б. Хина ; под ред. д-ра техн. наук, проф. Ф. Г. Ловшенко. – Могилев : Белорус.-Рос. ун-т, 2008. – 679 с. : ил.
2. **Ловшенко, Г. Ф.** Теоретические и технологические аспекты создания наноструктурных механически легированных материалов на основе металлов / Г. Ф. Ловшенко, Ф. Г. Ловшенко. – Могилев : Белорус.-Рос. ун-т, 2005. – 276 с.
3. **Верягин, У. Д.** Термодинамические свойства неорганических веществ : справочник / У. Д. Верягин, В. П. Маширев, Н. Г. Рябцев. – М. : Атомиздат, 1965. – 460 с.
4. **Смитлз, К. Дж.** Металлы / К. Дж. Смитлз. – М. : Metallurgia, 1980. – 447 с.
5. **Ловшенко, Ф. Г.** Композиционные наноструктурные механически легированные порошки для газотермических покрытий: монография / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко. – Могилев : Белорус.-Рос. ун-т, 2013. – 216 с.
6. **Ловшенко, Г. Ф.** Термодинамическое моделирование фазовых превращений при реакционном механическом легировании композиций на основе железа и никеля / Г. Ф. Ловшенко, Ф. Г. Ловшенко // Вестн. Белорус.-Рос. ун-та. – 2006. – № 4. – С. 109–118.
7. **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. 81–90.
8. **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.
9. **Ловшенко, Ф. Г.** Анализ фазовых и структурных превращений при механическом легировании систем на основе меди / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко // Вестн. Белорус.-Рос. ун-та. – 2014. – № 4. – С. 30–41.
10. **Ловшенко, Г. Ф.** Закономерности и механизм формирования структуры основы механически легированных композиций на базе металлических систем / Г. Ф. Ловшенко, Ф. Г. Ловшенко // Литье и металлургия. – 2014. – № 4. – С. 88–98.
11. **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. : ил.
12. **Ловшенко, Ф. Г.** Наноструктурные механически легированные материалы на основе никеля: монография / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко. – Минск : БНТУ, 2012. – 297 с.

*Статья сдана в редакцию 23 марта 2015 года*

**Федор Григорьевич Ловшенко**, д-р техн. наук, проф., Белорусско-Российский университет. Тел. +375-296-25-21-26.

**Григорий Федорович Ловшенко**, д-р техн. наук, проф., Белорусский национальный технический университет. E-mail: Greg-lovshenko@mail.ru.

**Fedor Grigoryevich Lovshenko**, DSc, Professor, Belarusian-Russian University. Tel.: +375-296-25-21-26.

**Grigory Fedorovich Lovshenko**, DSc, Professor, Belarusian National Technical University. E-mail: Greg-lovshenko@mail.ru.