

УДК 669.017

Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко

АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ И СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ ЛЕГИРОВАНИИ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ МЕДИ

UDC 669.017

F. G. Lovshenko, G. F. Lovshenko

ANALYSIS OF PHASE AND STRUCTURAL TRANSFORMATIONS IN MECHANICAL ALLOYING OF COPPER-BASED SYSTEMS

Аннотация

Представлены закономерности и механизмы формирования фазового состава, структуры и свойств двух- и многокомпонентных механически легированных медных композиций.

Ключевые слова:

механическое легирование, медные композиции, превращения, закономерности, механизмы, фазовый состав, структура, свойства.

Abstract

The paper presents patterns and mechanisms of the formation of phase composition, structure and properties of two- and multi-component mechanically alloyed copper compositions.

Key words:

mechanical alloying, copper compositions, transformations, patterns, mechanisms, phase composition, structure, properties.

Одним из перспективных направлений современного материаловедения является разработка теории и технологии получения механически легированных дисперсно-упрочненных жаропрочных сплавов с особым комплексом физико-механических свойств [1, 2].

Цель работы – установление закономерностей протекания фазовых и структурных превращений в двух- и многокомпонентных системах на основе меди при механическом легировании и последующем отжиге гранулированных композиций.

Исследование проведено на системах, подвергнутых реакционному механическому легированию по оптимальному режиму. Методика исследования, материалы, оборудование и приборы

приведены в [3].

Результаты исследования и их обсуждение

Превращения в двойных системах. Следует отметить, что причисление систем к двойным является в какой-то мере условным. Все исходные порошки содержат оксиды, адсорбированный кислород и воду, а также другие примеси, оказывающие определенное влияние на протекание механически и термически активируемых превращений. Так, согласно ГОСТ 4960-75 содержание кислорода в порошке меди ПМС1, являющегося основой шихты, может достигать 0,3 %. Исследования выполнены на композициях меди с Al,

Be, Mg, Zr, Zn, Mo, Nb, Ta.

Первая группа систем, включающих в качестве второго компонента Al, Be, Mg, Zr, Zn, широко используется в классическом материаловедении для производства бронз и латуней. При применении технологии механического легирования она, кроме того, является основой для производства дисперсно-упрочненных материалов электротехнического назначения. Элементы, входящие в эту группу, образуют с медью твердые растворы и ряд соединений. Для производства жаропрочных материалов, обладающих низким электрическим сопротивлением, перспективно механическое легирование меди тугоплавкими металлами Zr, Mo, Nb, Ta. Эти системы отнесены ко *второй группе* двойных сплавов [2].

Исследования механически и термически активируемых фазовых и структурных превращений в системах, относящихся к первой группе, выполнены на композициях со следующей концентрацией второго компонента: Al – 5,0 %, Be – 2,0 %, Mg – 2,5 %, Zn – 20 %, что ниже предельной растворимости этих элементов в меди, составляющей 10; 2,7; 2,8 и 39 % соответственно. Характер и направление фазовых превращений, протекающих в этих системах, наиболее очевидны на сплавах «Cu–Al». Алюминий имеет большую растворимость в меди. Расчеты, полученные с использованием данных [4, 5], показывают, что растворение в меди одного процента алюминия вызывает увеличение параметра кристаллической решетки на 0,000447 нм. Чистая медь имеет решетку ГЦК с $a = 0,36074$ нм. Этот показатель для порошка меди ПМС-1, обработанного в механореакторе без легирующих добавок, составляет 0,36161 нм и принят за базу.

Проведенные исследования показали, что ранее установленный механически активируемый механизм формирования твердых растворов на основе алюминия [2, 6, 7] является универсаль-

ным и реализуется также в медных сплавах. Механическое легирование меди элементами, образующими твердые растворы, приводит к увеличению периода кристаллической решетки, смещению интерференционных линий от равновесного положения, снижению их интенсивности и увеличению ширины, а также асимметричности, что однозначно указывает на механически активируемое растворение их в основе. В качестве примера на рис. 1 продемонстрирована зависимость вышеприведенных параметров от продолжительности обработки в механореакторе композиции «Cu–Al (5,0 %)».

Основной причиной асимметричности линий в медных композициях является формирование неоднородного квазираствора с разной концентрацией компонентов в микрообъемах. После механического легирования меди алюминием материал состоит из двух твердых растворов, различающихся по составу (см. рис. 1). Основная фаза по интенсивности рентгеновского излучения в несколько раз превосходит дополнительную, что позволяет сделать вывод о ее преобладающем содержании в материале. С увеличением продолжительности обработки в механореакторе концентрация легирующего элемента как в одном, так и во втором твердых растворах непрерывно возрастает. В основной фазе ее значение всегда остается ниже среднего содержания алюминия в шихте, в то время как в дополнительной – значительно превышает ее. С увеличением продолжительности обработки в механореакторе содержание основной фазы повышается, а дополнительной – уменьшается. При этом ширина линий и степень их перекрытия возрастают. После механического легирования в течение 8 ч концентрация алюминия в основной фазе составляет 3,65 %, а в дополнительной – 18,16 %.

Наряду с растворением легирующего элемента, в основе происходит также образование соединений.

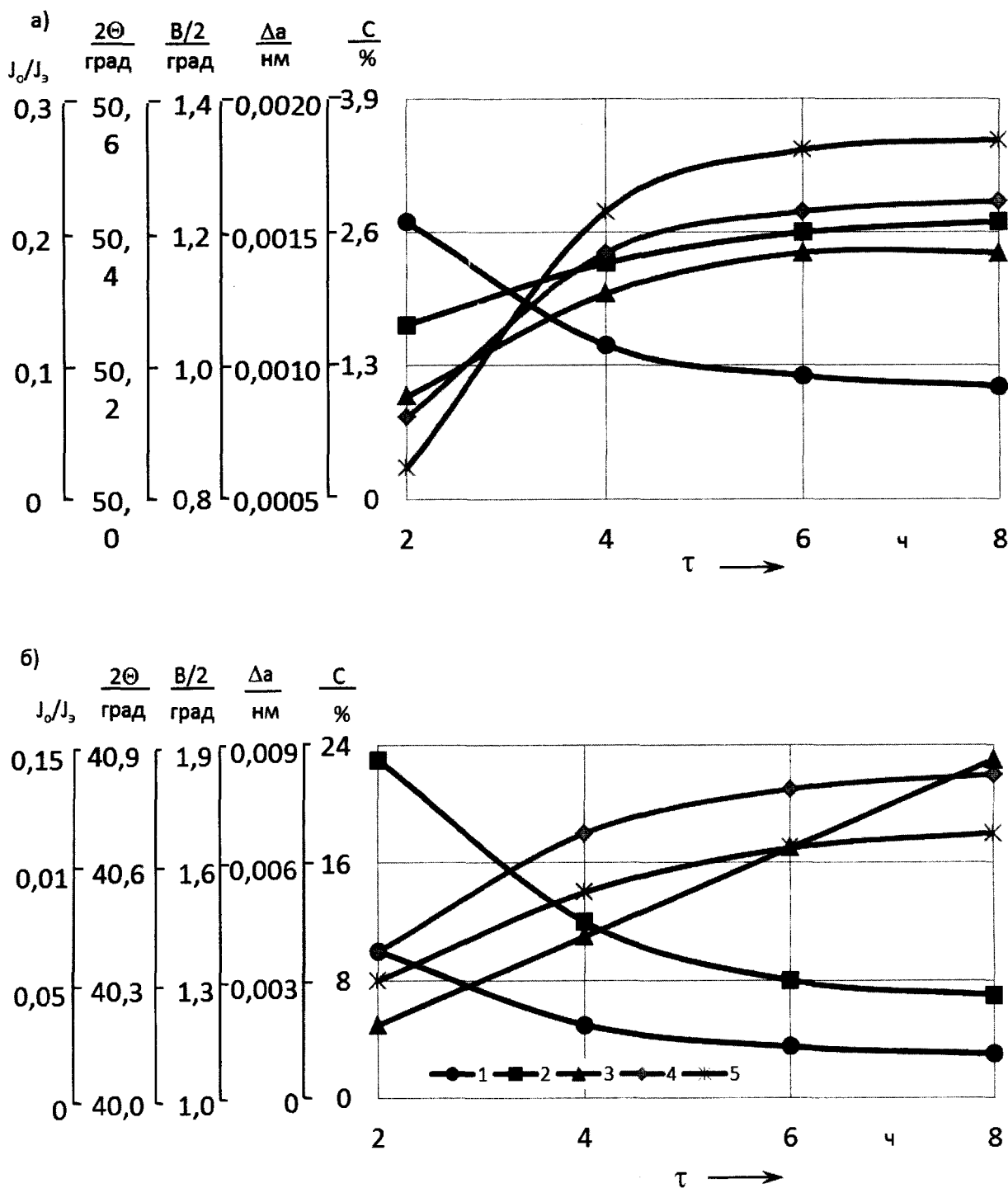


Рис. 1. Влияние продолжительности обработки в механореакторе композиции «Cu-Al(5,0 %)» на формирование основного (а) и дополнительного (б) твердых растворов алюминия в меди: 1 – относительная интенсивность линии (002) (J_0/J_3); 2 – положение максимума линии (002) (2Θ); 3 – полуширина линии (002) ($B/2$); 4 – изменение параметра кристаллической решетки (Δa); 5 – концентрация Al в твердом растворе

После механического легирования в течение 8 ч установлено наличие в системе с содержанием алюминия менее 10 % термодинамически неравновесной фазы Cu_9Al_4 с концентрацией этого элемента, находящейся в пределах 16,0...18,8 % [4, 5]. Заслуживает внимания тот факт, что содержание компонентов в высококонцентрированном твердом растворе и соединении близко. Это позволяет предположить, что образующийся в результате восходящей диффузии высококонцентрированный твердый раствор является одной из промежуточных фаз на пути формирования соединения. Длительная обработка в механореакторе (16 ч) композиции «Cu–Al (5 %)» не обеспечивает достижения равновесного состояния. Наряду с интерметаллидом, во всех случаях обнаруживается легирующий элемент в чистом виде. Проведенная качественная оценка, выполненная с применением электроннографического анализа, показала, что вероятность наличия на электроннограммах рефлексов, даваемых высококонцентрированным твердым раствором, равна 0,35. Этот показатель для фазы Cu_9Al_4 и Al составляет 0,80 и 0,55 соответственно [1, 2].

Подтверждением универсальности вышеприведенной закономерности являются результаты исследования, выполненного на системе «Cu–Zn» с содержанием в шихте второго компонента в количестве 20 %. Растворение 1 % Zn изменяет параметр кристаллической решетки меди на 0,000245 [4, 5]. В этом случае так же, как и в композиции с алюминием при механическом легировании, формируются два твердых раствора. После обработки в механореакторе в течение 8 ч концентрация Zn в этих фазах равна 14,20 и 40,82 %. Содержание Zn в высококонцентрированном твердом растворе находится в интервале растворимости его в β -фазе, ко-

торый изменяется в пределах 36...55 % [4, 5].

Формирование твердого раствора при механическом легировании установлено также и в композициях «Cu–Be» и «Cu–Mg». После обработки в течение 8 ч предельное содержание Be в твердом растворе достигает 1,21 %. Равновесная растворимость Be в меди при 300 °C составляет 0,2 % [4]. Наряду с пересыщенным твердым раствором, существует Be в элементарном виде. Наличие $\beta(\beta')$ -фазы, формирующейся на базе соединения CuBe, рентгеноструктурным методом не выявлено.

Обработка в механореакторе композиции «Cu–Mg» приводит к заметному изменению параметра кристаллической решетки меди, который после механического легирования в течение 8 ч составляет 0,00106 нм, что указывает на значительную механохимическую растворимость Mg в меди. Однако в связи с отсутствием данных по влиянию этого элемента на параметр решетки меди установить его содержание в твердом растворе не представляется возможным. Наличие других фаз однозначно не установлено. Дополнительно появившиеся на рентгенограмме в этой системе две, три слабые линии могут быть отнесены к фазе Cu_2Mg .

Полученные закономерности механически активируемых превращений полностью справедливы и для композиций, имеющих небольшое содержание легирующих элементов (Al – 0,80 %; Mg – 1,08 %; Be – 0,40 %), фазовый состав и микротвердость которых приведены в табл. 1. Как показано ниже, эти композиции явились основой для создания комплексно легированных жаропрочных дисперсно-упрочненных электротехнических материалов, имеющих важное практическое значение.

Табл. 1. Фазовый состав и микротвердость двухкомпонентных механически легированных композиций

Легированный компонент, %	Фазовый состав	Микротвердость HV гранул после	
		механического легирования (8 ч)	механического легирования (8 ч) и отжига (850 °С, 10 ч)
Al (0,80)	Cu (Al); Cu ₉ Al ₄ ; Al	230	220
Mg (1,08)	Cu (Mg); Cu ₂ Mg; Mg	245	230
Be (0,40)	Cu (Be); Be	240	210
Zr (2,02)	Cu; Zr; Cu ₅₁ Zr ₁₄	160	140
Ta (4,55)	Cu; Ta	190	170
Nb (2,40)	Cu; Nb	170	150
Mo (2,85)	Cu; Mo	200	180

Согласно равновесным диаграммам тугоплавкие металлы (Mo, Nb, Ta), отнесенные ко второй группе, не взаимодействуют с медью, а Zr при незначительной растворимости в ней способен образовывать ряд соединений (Cu₇Zr₂; Cu₅₁Zr₁₄; Cu₈Zr₃; Cu₁₀Zr₇; CuZr; CuZr₂). Возможность применения этих элементов для дисперсного упрочнения меди обусловлена их высокой температурой плавления и рекристаллизации, а также повышенной твердостью. Так, температура плавления Mo составляет 2615 °С; Nb – 2467 °С; Ta – 2980 °С, твердость Mo – 160 НВ; Nb – 88 НВ; Ta – 108 НВ. Достаточно высокой температурой плавления, равной 1852 °С, обладает цирконий, однако твердость его относительно низка – 65 НВ [8]. При одинаковом объемном содержании этих элементов в исследованных композициях, равном 2,5 %, концентрация их по массе составляла: Mo – 2,85 %; Nb – 2,40 %; Ta – 4,55 %; Zr – 2,02 %.

В двухкомпонентных материалах, содержащих Mo, Nb, Ta, их взаимодействие с медью не установлено. На рентгенограмме механически легированной композиции системы «Cu–Zr», наряду с интерференционными линиями, принадлежащими исходным компонентам, при углах 2Θ, равных 40,871 и 42,560°, имеются слабые рефлексы, указываю-

щие на наличие фазы Cu₅₁Zr₁₄ (Cu₃Zr). В механически легированных композициях тугоплавкий металл находится в виде включений размером, не превышающим десятых долей микрометра, вызывающих дисперсное упрочнение, на наличие которого указывает высокая стойкость против длительного отжига при температурах не менее 0,8 T_{пл основы} (см. табл. 1).

Следует отметить, что упрочняющий эффект от диспергирования тугоплавких металлов значительно ниже по сравнению с механически синтезированными наноразмерными фазами в системах, содержащих Al, Mg и Be. Как показано ниже, высокое упрочнение последних и стойкость их против отжига в первую очередь обусловлены механически активируемым взаимодействием между элементами (Al, Mg и Be), обладающими высоким сродством кислороду, с одной стороны, и оксидами меди, а также кислородом, находящимися в медном порошке, с другой. Продуктом этого взаимодействия являются наноразмерные, термодинамически стабильные и имеющие высокое значение модуля сдвига оксиды легирующих металлов.

Фазовые превращения в многокомпонентных системах. Для дисперсного упрочнения меди перспективными являются оксиды Al₂O₃, MgO, ZrO₂ и

BeO, а также оксиды редкоземельных металлов. Они имеют низкое значение термодинамического потенциала образования ($-\Delta G^{\circ}_T = 500 \dots 600$ кДж/моль атомов O), высокие значения модуля сдвига и температуры плавления. Для реализации технологии получения медных материалов, упрочненных синтезированными в процессе реализации технологии оксидами, исходная порошковая композиция, наряду с медью, должна содержать металл, образующий это соединение, и вещество – поставщик кислорода. При этом одним из факторов, определявшим выбор исследованных композиций, являлась их перспективность для производства жаропрочных материалов высокой электропроводности, имеющих широкое применение в электротехнике, сварочном производстве и родственных ему отраслях [1, 2].

С целью выявления закономерностей формирования фазового состава, структуры и свойств дисперсно-упрочненных материалов для легирования меди использовались вещества, отличающиеся своей природой и химической активностью. Исследование проведено на ряде композиций системы «Cu-легирующий металл, обладающий высоким сродством к кислороду, – легирующий оксид», имеющих разную величину ΔG°_T взаимодействия между легирующими добавками. В качестве элементов с высоким сродством к кислороду взяты Al, Mg, Be, Zr. Поставщиками кислорода служили оксиды – N_2O , CuO, MoO_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , NbO, значение ΔG°_T образования которых больше, чем у оксидов легирующего элемента – Al_2O_3 , MgO, BeO, ZrO_2 (табл. 2).

Табл. 2. Значение ΔG°_T образования легирующего оксида

Легирующий оксид	N_2O	CuO	MoO_3	Cr_2O_3	V_2O_5	NbO	Al_2O_3	ZrO_2	MgO	BeO
$-\Delta G^{\circ}_T$ оксида, кДж/моль атомов O	-80	15	145	175	180	300	520	550	570	570

В этих системах термодинамически вероятно взаимодействие между легирующим металлом (Me) и легирующим оксидом ($\Sigma_n O_m$), $\nu Me + \Sigma_n O_m \rightarrow Me_{\nu} O_m + n \Sigma$, продуктами которого являются оксид легирующего металла ($Me_{\nu} O_m$) и элемент, восстановленный из легирующего оксида (Σ). Наряду с термодинамическим фактором, круг легирующих оксидов существенно ограничен также тем, что элемент, восстановленный из оксида, должен обладать минимальной растворимостью в меди. В обратном случае он будет оказывать резко негативное влияние на электропроводность. Этим условиям удовлетворяют вышеприведенные оксиды таких элементов, как N, Cu, Mo, Cr, V, Nb [9].

Базовые композиции, представленные в табл. 3, содержали 0,80 % Al и 0,71 % O, вводимого с оксидами. При

этом, согласно расчету, при условии полного взаимодействия между легирующими компонентами должно образовываться 1,51 % Al_2O_3 . Для получения сопоставимых результатов в композициях с Mg, Be и Zr легирующие оксиды также содержали 0,71 % O и пропорциональное количество легирующего металла (0,40 % Be, 1,08 % Mg, 2,02 % Zr), что обеспечивает образование 1,11 % BeO, 1,79 % MgO и 2,73 % ZrO_2 .

В приведенных композициях в той или иной мере должно происходить взаимодействие между: легирующим металлом и медью; легирующими компонентами (легирующим металлом и оксидом); элементом, восстановленным из легирующего соединения, с одной стороны, и медью и/или легирующим металлом, с другой. Первых два типа превращений отнесены к первичным,

третий тип – к вторичным. Продуктами первого типа первичных превращений могут быть твердые растворы легирующего металла и меди друг в друге, а также соединения между этими элементами. Вторым типом первичных превращений в этой группе являются окислительно-восстановительные реакции. Конечные продукты их протекания – оксиды легирующего металла и восстановленные элементы. В отличие от первичных один из компонентов вторичных превращений – элемент, восстановленный из легирующего оксида.

Фазовые превращения исследовались рентгеноструктурным анализом и методами ПЭМ. Принимая во внимание относительно невысокую чувствительность рентгеноструктурного метода, концентрация легирующих компонен-

тов в композициях, подвергаемых исследованию, в 3 раза превышала базовую. Анализ данных, представленных в табл. 3 и на рис. 1, показывает, что при механическом легировании в большинстве композиций получают развитие превращения первого и второго типов. При этом наблюдается корреляция между полнотой протекания механически активированной окислительно-восстановительной реакции и энергией Гиббса процесса, которая, в свою очередь, зависит от термодинамической стабильности легирующего оксида, определяемого величиной ΔG°_T его образования. Значения энергии Гиббса реакции $2nAl + 3Э_mO_n \rightarrow nAl_2O_3 + 3mЭ$, рассчитанные для нормальных условий, представлены в табл. 4.

Табл. 3. Фазовый состав многокомпонентных гранулированных композиций на основе меди, подвергнутых механическому легированию в течение 8 ч

Легирующие компоненты (содержание, %)	Фазовый состав материала		
	после механического легирования	после механического легирования и отжига (10 ч, 850 °С)	равновесный
Al(0,8); N ₂ O(0,50)	Cu(Al); Al; Cu ₉ Al ₄ ; Cu ₂ Al; CuAlO ₄	Cu; AlN; Al ₂ O ₃	Cu; AlN; Al ₂ O ₃
Al(0,8); CuO(3,53)	Cu(Al); Al; Cu ₉ Al ₄ ; Cu ₂ O	Cu(Al); Al ₂ O ₃ ; Cu ₂ O	Cu(Al); Al ₂ O ₃
Al(0,8); MoO ₃ (2,13)	Cu(Al); Al; Mo; MoO ₂ ; Cu ₉ Al ₄	Cu; Mo; Al ₂ O ₃	Cu; Mo; Al ₂ O ₃
Al(0,8); V ₂ O ₅ (1,62)	Cu(Al); Al; V; V ₂ O ₃	Cu; V; Al ₂ O ₃ ; V ₂ O ₃	Cu; V; Al ₂ O ₃
Al(0,8); Cr ₂ O ₃ (2,25)	Cu(Al); Al; Cr ₂ O ₃ ; Cu ₉ Al ₄	Cu; Cr; Al ₂ O ₃ ; Cr ₂ O ₃	Cu; Cr; Al ₂ O ₃
Al(0,8); ZrO ₂ (2,73)	Cu(Al); (Al); ZrO ₂ ; Cu ₉ Al ₄	Cu(Al); ZrO ₂	Cu(Al); ZrO ₂
Mg(1,08); CuO(3,53)	Cu(Mg); Mg; Cu ₂ O	Cu(Mg); MgO; Cu ₂ O	Cu(Mg); MgO
Mg(1,08); MoO ₃ (2,13)	Cu(Mg); Mg; Mo; MoO ₂	Cu(Mg); Mo; MgO	Cu(Mg); Mo; MgO
Be(0,40); CuO(3,53)	Cu(Be); Be; Cu ₂ O	Cu; BeO; Cu ₂ O	Cu; BeO
Be(0,40); MoO ₃ (2,13)	Cu(Be); Be; Mo; MoO ₂	Cu; Mo; BeO	Cu; Mo; BeO
Zr(2,02); CuO(3,53)	Cu; Zr; Cu ₅₁ Zr ₁₄ ; CuO	Cu; ZrO ₂ ; Cu ₃ Zr; Cu ₂ O	Cu; ZrO ₂
Zr(2,02); MoO ₃ (2,13)	Cu; Zr; Cu ₅₁ Zr ₁₄ ; MoO ₃	Cu; Mo; Cu ₃ Zr; ZrO ₂	Cu; Mo; ZrO ₂

Табл. 4. Значения ΔG°_T окислительно-восстановительной реакции в системах «медь–алюминий–легирующий оксид»

Легирующий оксид	N ₂ O	CuO	MoO ₃	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	NbO	Al ₂ O ₃	ZrO ₂
$-\Delta G^{\circ}_T$ окислительно-восстановительной реакции, кДж/моль атомов O	630	400	300	240	170	145	0	-30

Анализ результатов, приведенных в табл. 3 и на рис. 1, позволяет сделать вывод, что в медных композициях имеет место механически активируемое взаимодействие легирующих металлов (Al, Mg, Be, Zr) с медью, продуктами которого являются термодинамически разрешенные соединения и твердые растворы.

Если исключить связывание легирующего металла, например, алюминия, в оксид, то во всех системах условия протекания этих процессов примерно одинаковы и по их развитию можно косвенно судить о количестве этого металла, участвующего в окислительно-восстановительной реакции. В первом приближении оно обратно пропорционально суммарному содержанию легирующего металла в соединениях с ме-

дью. Однако рентгеноструктурным анализом достаточно достоверно можно установить только его концентрацию в твердом растворе. С учетом того, что в работе использованы оксиды элементов, не растворяющихся в меди, изменение параметра кристаллической решетки основы зависит только от содержания в ней легирующего металла.

Результаты исследования, показывающие зависимость в системе «Cu–Al–легирующий оксид» концентрации алюминия в твердом растворе меди от величины – окислительно-восстановительной реакции, имеющей место в композиции (рис. 2), подтверждают вышеприведенный вывод о корреляции между полнотой протекания и энергией Гиббса преобразования этого типа.

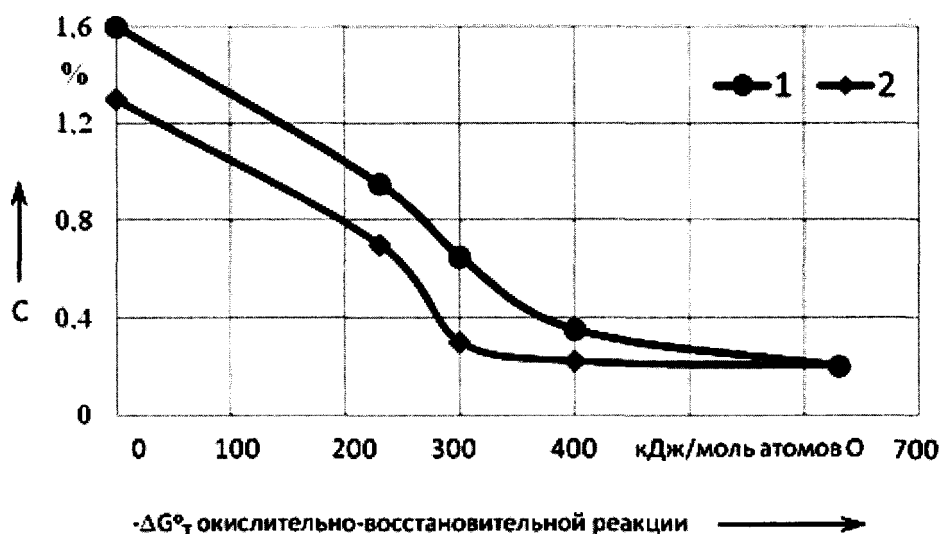


Рис. 2. Влияние величины $-\Delta G^{\circ}_T$ окислительно-восстановительной реакции, протекающей в композициях «Cu–Al (2,4 %)–легирующий оксид», на концентрацию Al в твердом растворе после механического легирования (1); механического легирования и отжига (2)

Уменьшение концентрации алюминия в твердом растворе на основе меди с увеличением значения $-\Delta G^{\circ}_T$ реакции однозначно указывает на связывание легирующего металла в оксид. При этом механически активируемые окислительно-восстановительные реакции получают заметное развитие при величине $-\Delta G^{\circ}_T$ превращения более 170 кДж/моль атомов О. В случае применения в качестве восстановителя алюминия, это имеет место в композициях, содержащих оксиды N_2O , CuO , MoO_3 и V_2O_5 .

Применение вместо алюминия магния или бериллия приводит к повышению значения $-\Delta G^{\circ}_T$ окислительно-восстановительной реакции примерно на 50 кДж/моль атомов О, что является предпосылкой для расширения круга оксидов, которые могут быть использованы в качестве поставщика кислорода, и увеличения полноты протекания превращений [1, 2].

Наличие во всех механически легированных композициях низших, а в ряде случаев и исходных оксидов, а также легирующих металлов (см. табл. 3) однозначно указывает на то, что в разбавленных системах, которыми они являются, в процессе обработки в механореакторе

окислительно-восстановительные превращения полного завершения не получают. Оксиды легирующего металла (Al_2O_3 , MgO , BeO , ZrO_2), будучи продуктом механически активируемых окислительно-восстановительных превращений, ни в одной из композиций рентгеноструктурным анализом однозначно не установлены. Как и в алюминиевых системах [1, 2], это объясняется тем, что механически синтезированные оксиды находятся в ультрадисперсном и отчасти рентгеноаморфном состоянии. Наличие этих фаз, исключая оксиды циркония, подтверждается электронно-графическим методом. Вероятность выявления рефлексов механически синтезированных оксидов находится в пределах 0,4...1,0 и возрастает по мере уменьшения энергии Гиббса окислительно-восстановительной реакции.

На протекание механически активируемых окислительно-восстановительных превращений и наличие дисперсного упрочнения в исследованных системах однозначно указывает высокая твердость механически легированных гранулированных композиций, сохраняющаяся после длительного высокотемпературного отжига (табл. 5).

Табл. 5. Твердость многокомпонентных гранулированных композиций на основе меди

Легирующие компоненты (содержание, %)	Твердость (HV) гранул после	
	механического легирования	механического легирования и отжига (10 ч, 850 °С)
Al(0,8); N_2O (0,50)	240	230
Al(0,8); CuO (3,53)	260	240
Al(0,8); MoO_3 (2,13)	270	260
Al(0,8); Cr_2O_3 (2,25)	240	235
Al(0,8); ZrO_2 (2,73)	215	185
Mg(1,08); CuO (3,53)	265	240
Mg(1,08); MoO_3 (2,13)	275	255
Mg(1,08); ZrO_2 (2,73)	230	220
Be(0,40); CuO (3,53)	270	250
Be(0,40); MoO_3 (2,13)	275	260
Be(0,40); ZrO_2 (2,73)	240	225
Zr(2,02); CuO (3,53)	170	195
Zr(2,02); MoO_3 (2,13)	175	185

На степень реализации механически активируемых окислительно-восстановительных реакций, наряду с величиной энергии Гиббса, существенное влияние оказывает растворимость легирующего металла в основе. При примерно близких значениях $-\Delta G^{\circ}_T$ образования оксидов легирующих металлов (Be, Mg, Al, Zr) отсутствием растворимости циркония в основе объясняется малая скорость протекания этого превращения, что и обуславливает низкую, по сравнению с другими системами, твердость механически легированной композиции, содержащей этот элемент (см. табл. 5). В данном случае упрочнение происходит, в основном, за счет формирования микрокристаллического типа структуры основы, измельчения частиц циркония и образования механически синтезированной наноструктурной фазы $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$.

Анализ вышеприведенных данных явился основой для разработки механизма механически активируемых окислительно-восстановительных превраще-

ний, имеющих место в композициях системы «Cu–легирующий металл, обладающий высоким сродством к кислороду,–легирующий оксид». Он в общем случае включает одновременно протекающие взаимосвязанные процессы: формирование гранулированной композиции с дисперсным и равномерным распределением легирующих компонентов; растворение легирующего металла в основе; внутреннее окисление легирующего металла легирующим оксидом, вызывающее образование наноразмерных включений термодинамически стабильного оксида, упрочняющих основу. При использовании легирующего оксида, обладающего большим значением энергии Гиббса образования, чем оксид основы, превалирует окисление основного металла с последующим восстановлением его легирующим металлом.

Типичная структура механически легированных композиций, полученная ПЭМ – просвечиванием тонких краев гранул, представлена на рис. 3.

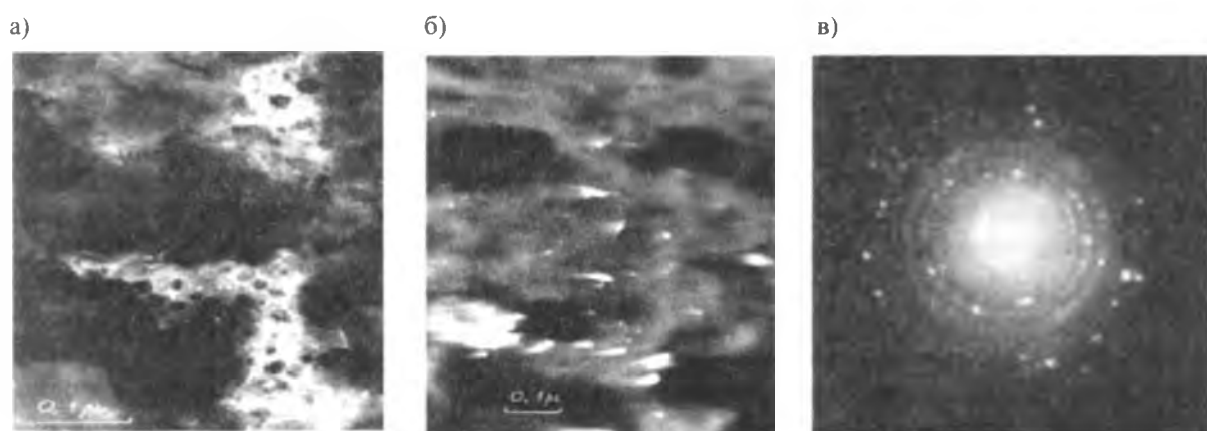


Рис. 3. Микроструктура гранул, полученных обработкой в течение 8 ч в механореакторе композиции «Cu–Al (0,80 %)– MoO_3 (2,13 %)). ПЭМ: а – светлое поле; б – темное поле в рефлексах фаз $[111]\text{Cu} + [111]\text{Al}$; в – микроэлектронграмма

Анализ результатов комплексного исследования, выполненного с применением современных методов и приборов, показывает, что независимо от состава шихты механически легированные медные композиции являются наноструктурными термодинамически неравно-

весными дисперсно-упрочненными материалами, имеющими основу субмикрокристаллического типа, сформировавшуюся по механизму динамической рекристаллизации, с размером зерен ≤ 100 нм, разделенных на блоки величиной ≤ 50 нм, и плотностью дислокаций

$\leq 1010 \text{ см}^{-2}$, расположенных по границам, стабилизированных наноразмерными включениями ($d < 5 \text{ нм}$) механически синтезированных фаз. Во всех случаях в структуре присутствуют дисперсные включения ($d < 0,1 \text{ мкм}$) исходных легирующих компонентов шихты, количество которых зависит от их природы и не превышает 20 % от исходного.

Отжиг механически легированных композиций активизирует термодинамически разрешенные фазовые превращения и, прежде всего, окислительно-восстановительные, приближая фазовый состав к равновесному, но не достигая его. При этом концентрация легирующих металлов в твердом растворе снижается (см. рис. 1), а в структуре, наряду с оксидами легирующих металлов, присутствуют исходные оксиды или их низшие формы (см. табл. 4), указывающие на незавершенность фазовых превращений. Зависимости протекания термически и механически активируемых фазовых превращений от термодинамического фактора подобны. С уменьшением энергии Гиббса окислительно-восстановительной реакции полнота взаимодействия между компонентами возрастает.

Отжиг при температуре $(0,80 \dots 0,85)T_{\text{пл. основы}}$ приводит к снижению твердости механически легированных композиций на 3...5 %, что указывает на незначительное превалирование факторов, вызывающих разупрочнение, над упрочняющими. К первым относятся процессы возврата, а также коагуляции и роста упрочняющих фаз. Вторые обусловлены увеличением суммарного количества этих фаз, вызванного более полным взаимодействием между компонентами. В отличие от других, в композициях с цирконием отжиг приводит к повышению твердости на 5...10 %. Однако во всех случаях они уступают по твердости материалам, легированным алюминием, магнием или бериллием.

Выводы

1. При механическом легировании композиций на основе меди получают

развитие фазовые превращения, уменьшающие свободную энергию системы и вызывающие образование твердых растворов и соединений различного типа. Для моделирования фазового состава материалов приемлем термодинамический анализ равновесных процессов. Скорость и полнота протекания однотипных реакций возрастают с уменьшением значения энергии Гиббса взаимодействия между компонентами.

2. Механическое легирование меди металлами (Al, Mg, Be, Zn), имеющими в равновесных условиях высокую растворимость в основе и взаимодействующими с ней, приводит к образованию твердых растворов и соединений. Взаимодействие меди с тугоплавкими металлами (Mo, Nb, Ta) не установлено; в системе с цирконием вероятно образование фазы $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ (Cu_3Zr).

3. Механизм механически активируемого растворения легирующих элементов в меди подобен ранее установленному для алюминиевых систем. Он включает следующие стадии: образование неоднородного по составу квазираствора; формирование в микрообъемах нескольких, различающихся по концентрации твердых растворов; гомогенизацию.

4. Центрами кристаллизации термодинамически неравновесных соединений являются микрообъемы с концентрацией легирующего элемента в твердом растворе, близкой к его содержанию в этих фазах.

5. Для получения дисперсно-упрочненных материалов перспективными являются комплексно легированные композиции системы «медь-легирующий металл с высоким сродством к кислороду-легирующий оксид, имеющий высокое значение энергии Гиббса образования».

6. В комплексно легированных композициях для достаточно полного протекания механически активируемого взаимодействия между легирующими компонентами легирующий металл должен обладать высокой растворимостью в

основе, а величина $-\Delta G^{\circ}_T$ окислительно-восстановительной реакции составлять более 170 кДж/моль атомов О.

7. В композициях системы «медь–легирующий металл с высоким сродством к кислороду–легирующий оксид, имеющий высокое значение энергии Гиббса образования» механически активируемые окислительно-восстановительные реакции реализуются по механизму, включающему одновременно протекающие взаимосвязанные процессы: формирование гранулированной композиции с дисперсным и равномерным распределением легирующих компонентов; растворение легирующего металла в основе; внутреннее окисление легирующего металла легирующим оксидом, вызывающее образование наноразмерных

включений термодинамически стабильного оксида, упрочняющих основу.

8. Механически легированные композиции являются жаропрочными наноструктурными термодинамически неравновесными дисперсно-упрочненными материалами с основой субмикросталлического типа, сформировавшейся по механизму динамической рекристаллизации, упрочненной и стабилизированной наноразмерными включениями механически синтезированных фаз.

9. Отжиг механически легированных композиций активирует термодинамически разрешенные фазовые превращения, приближая фазовый состав к равновесному, не достигая его. Температура рекристаллизации материалов превышает (0,80...0,85) $T_{пл. основы}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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. : ил.
2. **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 : Беларус.-Рос. ун-т, 2008. – 679 с. : ил.
3. **Ловшенко, Ф. Г.** Механизмы формирования структуры, фазового состава и свойств механически легированных медных композиций / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко // Литье и металлургия. – 2011. – № 3. – С. 142–151.
4. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди : справочник / М. Е. Дриц [и др.]. – М. : Наука, 1979. – 248 с.
5. **Хансен, М.** Структуры двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко. – М. : Металлургиздат, 1962. – Т. 1, 2.
6. **Ловшенко, Ф. Г.** Формирование фазового состава, структуры и свойств механически легированных алюминиевых сплавов / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко, З. М. Ловшенко // Весці Нац. акадэміі навук Беларусі. – 2006. – № 1. – С. 53–58.
7. **Ловшенко, Ф. Г.** Механизм формирования твердого раствора при механическом легировании композиционных материалов на основе металлов / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко // Композиционные материалы в промышленности : материалы XXV Междунар. науч.-практ. конф. – Ялта, 2005. – С. 353–356.
8. **Зеликмян, А. Н.** Металлургия редких металлов / А. Н. Зеликмян, Г. А. Меерсон. – М. : Металлургия, 1973. – 607 с.
9. Термодинамические свойства неорганических веществ : справочник / У. Д. Верятин [и др.]. – М. : Атомиздат, 1965. – 460 с.

Статья сдана в редакцию 28 октября 2014 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. Phone.: +375-296-25-21-26.
Grigory Fedorovich Lovshenko, DSc, Professor, Belarusian National Technical University. E-mail: Greg-lovshenko@mail.ru.