

УДК 669.017

Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко, Б. Б. Хина, З. М. Ловшенко, И. А. Лозиков

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННОГО
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ ЛЕГИРОВАНИИ В СИСТЕМАХ
НА ОСНОВЕ МЕДИ**

UDC 669.017

F. G. Lovshenko, G. F. Lovshenko, B. B. Khina, Z. M. Lovshenko, I. A. Lozikov

**THERMODYNAMIC MODELING OF HETEROGENEOUS INTERACTION IN
MECHANICALLY ALLOYED CU-BASED SYSTEMS**

Аннотация

Термодинамическими расчетами, выполненными для ряда химически реагирующих при механическом легировании гетерогенных медных систем, определены адиабатические температуры взаимодействия и равновесные фазовые составы в интервале температур 300...1350 К. Установлено, что механически синтезированные фазы представляют собой термодинамически стабильные тугоплавкие соединения – оксиды, карбиды, бориды легирующих элементов (Cr, Zr, Ti), и интерметаллид Cu_6Zr_2 , устойчивые в контакте с твердофазной медной основой.

Ключевые слова:

механическое легирование, электротехнические медные сплавы, лигатуры, термодинамическое моделирование, фазовый состав, структура.

Abstract

Adiabatic temperatures of interaction and equilibrium phase compositions in the 300...1350 K temperature range are determined by thermodynamic calculations made for a number of heterogeneous copper systems which react chemically when mechanically alloyed. Mechanically synthesized phases are found to be thermodynamically stable refractory compounds – oxides, carbides, borides of alloying elements (Cr, Zr, Ti) and intermetallic compound Cu_6Zr_2 , stable in contact with the solid-state Cu base.

Key words:

mechanical alloying, electrotechnical copper alloys, addition alloys, thermodynamic modeling, phase composition, structure.

Введение

Термодинамическое моделирование (ТМ) является универсальным методом исследования, который широко применяется при создании новых металлических, керамических и композиционных материалов и разработке новых эффективных, ресурсо- и энергосберегающих методов их синтеза. Например, для расчета бинарных и многокомпонентных диаграмм фазового равновесия, которые являются основой

для разработки новых сплавов и составляют одну из важнейших основ материаловедения, используется метод CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams – расчет фазовых диаграмм) [1–3]. Моделирование равновесного состояния в многокомпонентных многофазных химически реагирующих системах применяется для разработки и оптимизации многих процессов синтеза неорганических веществ в материаловедении, электронной промышленности, нефтехимии и различных областях

химической технологии, а также при изучении горения топлив [4–6]. При этом ТМ проводят в различных режимах, например, изобарно-изотермическом, адиабатическом и др., и используют различные компьютерные методы и специализированные программы [2, 4, 6]. ТМ позволяет определить равновесный состав продуктов взаимодействия (газообразных и конденсированных) в многокомпонентных гетерогенных системах, температуру химически реагирующей системы в адиабатических условиях (т. е. без учета теплопотерь в окружающую среду), оценить влияние различных факторов на выход продукта и создать основу для определения вероятного механизма физико-химического взаимодействия, фазо- и структурообразования в сложных системах при синтезе и эксплуатации новых материалов. Так, ТМ в изобарно-изотермическом и адиабатическом режимах было использовано для анализа и выбора оптимальных условий (состав восстановительной газовой среды, температурный интервал, массовое соотношение окалина–газ) при восстановлении железной окалины в газообразных продуктах конверсии метана в плазмохимическом реакторе [7].

Применительно к синтезу новых материалов, ТМ было успешно использовано при разработке и оптимизации процессов получения методом алюминотермии многокомпонентных порошковых насыщающих сред для последующего получения износостойких карбидных покрытий на углеродистых сталях путем химико-термической обработки (ХТО) [8], при прогнозировании равновесного фазового состава и стабильности многокомпонентных микро- и наноструктурных металлических материалов, получаемых методом механического легирования (МЛ), ана-

лиза механизмов их формирования в процессе реакционного МЛ (РМЛ) и оценки возможности теплового взрыва в реакторе для МЛ [9]. Термодинамическое моделирование, применяемое в данном исследовании, является важным этапом при создании новых материалов и процессов их получения, основанных на явлении самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [10–12].

Целью данной работы являлось определение адиабатической температуры механически активируемого взаимодействия между компонентами гетерогенных порошковых композиций на основе меди, подвергаемых реакционному механическому легированию, установление их равновесного фазового состава и прогнозирование его термической стабильности в широком интервале температур, верхнее значение которого соответствует точке плавления металла-основы.

Обоснование методики термодинамического моделирования

В СВС-процессах, которые могут иметь место при РМЛ, важной характеристикой является адиабатическая температура взаимодействия $T_{ад}$. При протекании одной СВС-реакции термодинамический расчет величины $T_{ад}$ основан на следующем допущении [10]: реакция протекает полностью (со степенью превращения 100 %) в адиабатических условиях, т. е. теплота реакции при начальной температуре T_0 ($T_0 \geq 298$ К) расходуется на разогрев до $T_{ад}$ и возможное плавление продуктов. Расчет сводится к определению величины $T_{ад}$ из нелинейного уравнения баланса энтальпии

$$\begin{aligned} \Delta H_{T_0}(r) &= \sum_r \left[\Delta H_{298}^0(r) + \int_{298}^{T_0} c_p(r) dT \right] = \\ &= \Delta H_{T_{ад}}(pr) = \sum_{pr} \left[\Delta H_{298}^0(pr) + (1 - x_m) \times \right. \\ &\quad \times \int_{298}^{T_{ад}} c_p(pr_s) dT + x_m \left(\int_{298}^{T_m} c_p(pr_m) dT + \right. \\ &\quad \left. \left. + \Delta H_m(pr_m) + \int_{T_m}^{T_{ад}} c_p(pr_m) dT \right) \right], \quad (1) \end{aligned}$$

где ΔH_{298}^0 – стандартная энтальпия образования вещества (для элементов $\Delta H_{298}^0 = 0$); ΔH_m и T_m – теплота и температура плавления; c_p – теплоемкость; x_m – мольная доля расплава в продуктах реакции; r – реагент; pr – продукты реакции; нижние индексы s и m относятся к твердым веществам и расплаву соответственно.

Как видно из формулы (1), величина $T_{ад}$ определяется разностью между исходной энтальпией системы и ее энтальпией в равновесном состоянии при $T_{ад}$. Однако такой подход годится только для малого числа реагентов и возможных реакций и не подходит для многокомпонентных гетерогенных систем, в которых возможно одновременное протекание нескольких конкурирующих реакций с образованием различных продуктов. Кроме того, в формуле (1) не учитывается возможность неполного превращения, как известно, ни одна реакция не протекает полностью – всегда устанавливается равновесие между продуктами и реагентами при некоторой концентрации и тех и других.

Поэтому для многофазных многокомпонентных систем необходимо применять другие методы расчета термодинамического равновесия. В последние годы для ТМ используют компьютерные программы с термодинамическими базами данных (ТБД), которые основаны на поиске минимума энергии Гиббса многофазной многокомпонентной системы [4, 6, 11–14]. При этом ТМ сво-

дится к поиску в ТБД соединений, которые могут образоваться из элементов, входящих в состав исходных веществ, и определению их количественного соотношения, отвечающего равновесию при заданных условиях. Для СВС-процессов в многокомпонентных системах в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН, г. Черноголовка Московской обл.) разработана специализированная программа ИСМАН-ТЕРМО, которая позволяет проводить ТМ только в адиабатическом режиме [11, 12]. Разработанная в МГТУ им. Н. Э. Баумана универсальная программа АСТРА-4 выполняет поиск равновесного состава, отвечающего условию локального максимума энтропии системы S при наличии ограничений (условие сохранения массы каждого элемента и полной внутренней энергии системы) для заданного исходного состава и термодинамического режима [13, 14]. ТБД программы АСТРА-4 основана на справочной литературе по термодинамике индивидуальных веществ [16–23] и включает большое число неорганических соединений.

Методика применения программы АСТРА-4 для ТМ синтеза материалов в адиабатическом режиме была разработана ранее применительно к классическому СВС [15] и синтезу порошковых сред для ХТО сталей. Она включает проведение серии расчетов с учетом всех возможных бинарных диаграмм состояния [24–26] и введение в ТБД новых (отсутствующих в стандартной конфигурации) соединений. Состав конечных продуктов, полученных при остывании системы после синтеза от температуры $T_{ад}$ до комнатной, может отличаться от равновесного состава при $T_{ад}$. Поэтому далее проводится ТМ в изобарно-изотермических условиях при температуре ниже точек фазовых превращений в данной многокомпонентной системе. На каждом этапе расчеты выполняются несколько раз, т. е. итератив-

но, с учетом температурных областей существования тех или иных фаз-продуктов.

В данной работе для ТМ использована компьютерная программа Тетра (разработка МГТУ им. Н. Э. Баумана), которая представляет собой новую версию программы АСТРА-4, предназначенная для работы в операционной системе Windows и обладающая новыми опциями для работы с ТБД, более удобным интерфейсом и расширенными возможностями для выполнения расчетов. В частности, в ней реализован более устойчивый алгоритм численного

решения задачи, позволяющий проводить вычисления для вариантов, при которых программа АСТРА-4 прерывает свою работу.

Разрабатываемые материалы предназначены для использования в качестве лигатур/лигатур-раскислителей при производстве хромовых, циркониевых и хромциркониевых электротехнических бронз, обладающих высокими значениями электропроводности и механических свойств, включая характеристики жаропрочности. Назначение материалов определяет их химический состав, который представлен в табл. 1.

Табл. 1. Химический состав медных композиций и возможные твердые фазы в состоянии термодинамического равновесия

Состав реакционной смеси, % масс.	Возможные конденсированные фазы по диаграммам состояния
Cu + 10 % Cr + 0,3 % O	Cu ₂ O, Cr ₂ O ₃ , узкая область твердого раствора Cr в Cu
Cu + 5 % Zr + 0,3 % O	Cu ₂ O, ZrO ₂ , Cu ₉ Zr ₂
Cu + 10 % Cr + 1 % Zr + 0,3 % O	Cu ₂ O, Cr ₂ O ₃ , ZrO ₂ , Cu ₉ Zr ₂ , узкая область твердого раствора Cr в Cu
Cu + 10 % Cr + 1 % Zr + 0,1 % B + 0,3 % O	Cu ₂ O, Cr ₂ O ₃ , ZrO ₂ , Cu ₉ Zr ₂ , CrB, Cr ₃ B ₄ , CrB ₂ , ZrB ₂ , узкая область твердого раствора Cr и B в Cu
Cu + 10 % Cr + 1 % Zr + 0,1 % P + 0,3 % O	Cu ₂ O, Cr ₂ O ₃ , ZrO ₂ , Cu ₉ Zr ₂ , Cu ₃ P, узкая область твердого раствора Cr и P в Cu
Cu + 10 % Cr + 1,5 % Zr + 0,05 % C + 0,3 % O	Cu ₂ O, Cr ₂ O ₃ , ZrO ₂ , Cu ₉ Zr ₂ , ZrC, Cr ₂₃ C ₆ , Cr ₇ C ₃ , Cr ₃ C ₂ , узкая область твердого раствора Cr и C в Cu
Cu + 1 % Cr + 0,15 % Zr + 0,085 % C + 0,028 % B + 0,1 TiH ₂ + 0,3 % O	Cu ₂ O, Cr ₂ O ₃ , ZrO ₂ , Cu ₉ Zr ₂ , TiC, ZrC, Cr ₂₃ C ₆ , Cr ₇ C ₃ , Cr ₃ C ₂ , TiB, TiB ₂ , ZrB ₂ , CrB, Cr ₃ B ₄ , CrB ₂ , узкая область твердого раствора Cr, B и C в Cu

Основными легирующими элементами являлись хром и цирконий, максимальное содержание которых определялось технологической целесообразностью и составляло 10 и 5 % соответственно. Кроме того, во всех случаях в виде примеси в количестве 0,3 % присутствует кислород. В ряде систем в отдельности или комплексе содержатся фосфор, бор, углерод (графит), выполняющие роль раскислителей.

В качестве исходных компонентов использованы порошок меди марки ПМС1 (ГОСТ 4960-86), а также технически чистые порошки хрома циркония, аморфного бора, серебристого графита,

гидрида титана (TiH₂). Поставщиком фосфора являлся порошок фосфористой меди, содержащей 10 % этого элемента.

Результаты термодинамического моделирования и их обсуждение

В состав исходной шихты вводили вещества, которые при гетерогенном взаимодействии в процессе РМЛ способны образовывать друг с другом и с основной композицией (Cu) ряд тугоплавких соединений. Возможные конденсированные продукты взаимодействия в данных системах, определенные на основании анализа всех доступных бинар-

ных диаграмм фазового равновесия [24–26] с учетом того, что медь во всех композициях присутствует в избытке,

перечислены в табл. 1. Используемые для анализа бинарные диаграммы состояния приведены на рис. 1.

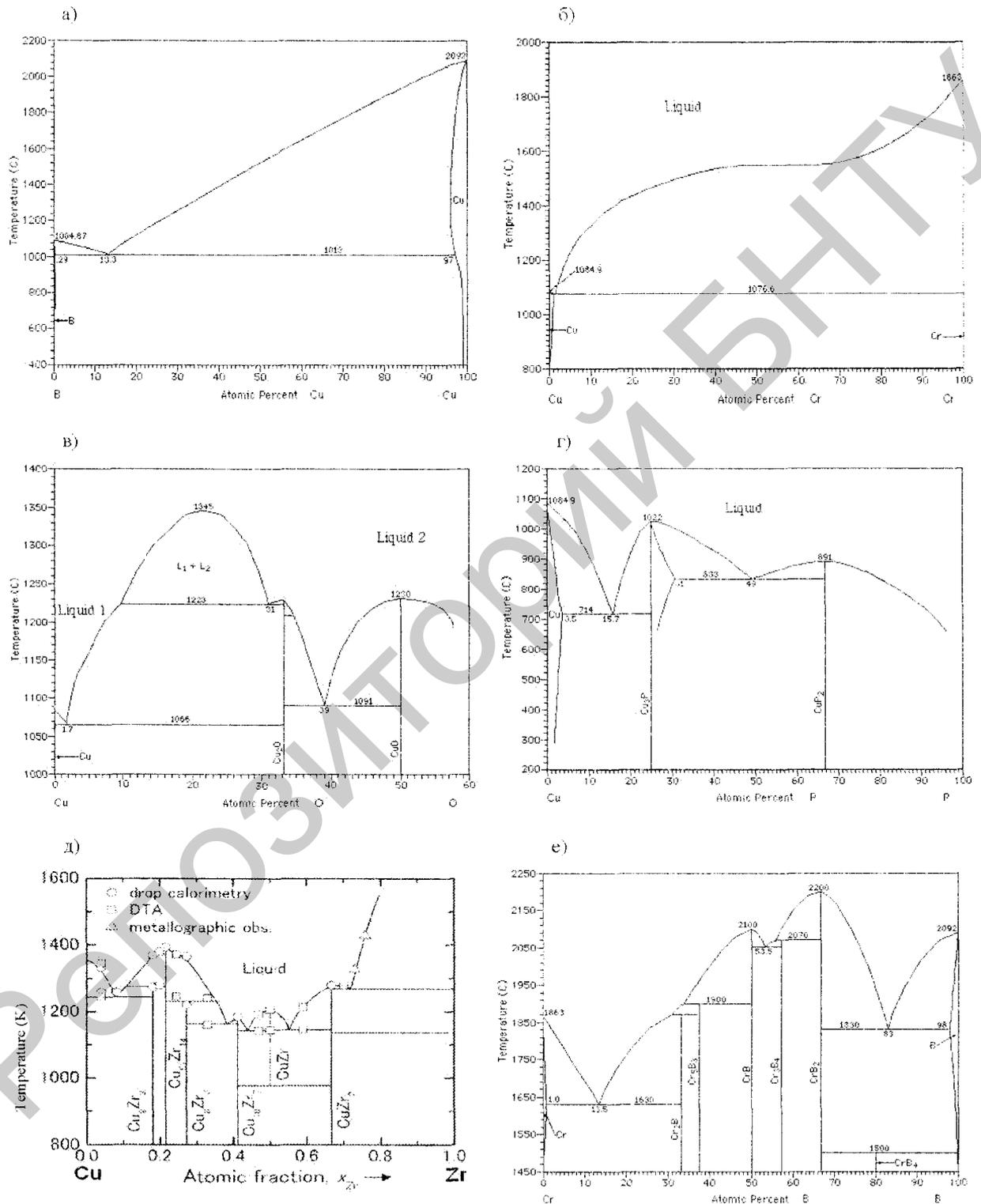
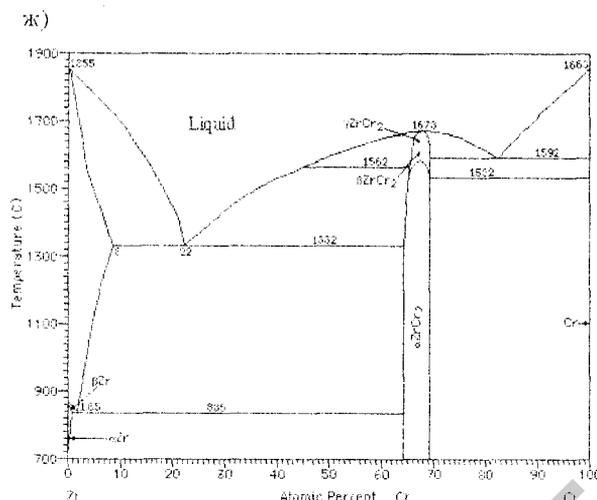


Рис. 1. Бинарные диаграммы состояния В-Сu (а), Сu-Сr (б), Сu-О (в), Сu-Р (г), Сu-Зr (д), Cr-В (е) и Zr-Cr (ж) [0, 0], использованные при ТМ



Окончание рис. 1

Поскольку термодинамические данные для ряда соединений, которые могут образоваться при РМЛ, отсутствуют в ТБД программы Ttgga в состоянии поставки, в нее была дополнительно введена информация по следующим фазам: Cu_3P , CrV , Cr_3V_4 и CrV_2 [23], $\alpha\text{-Cr}_2\text{Zr}$ [27] и Cu_9Zr_2 [28]. При этом термодинамические параметры фаз $\alpha\text{-Cr}_2\text{Zr}$ и Cu_9Zr_2 , полученные оптимизацией при расчете диаграмм состояния бинарных систем Cr-Zr [27] и Cu-Zr [28] по методу CALPAD, были преобразованы к виду, необходимому для ввода в ТБД Ttgga.

В результате ТМ определены значения T_{ad} и равновесный состав продуктов гетерогенного взаимодействия при этой температуре (табл. 2 и рис. 2). Адиабатическая температура взаимодействия при РМЛ в данных системах невелика – она не превышает 615 К (композиция 2). При этом интерметаллид Cr_2Zr в равновесном состоянии отсутствует, т. е. в композициях 4–7, где в исходный состав входят одновременно Cr и Zr, термодинамически более выгодно формирование оксида циркония ZrO_2 (составы 4–7), боридов хрома и циркония CrV_2 и ZrV_2 (состав 4), карбида циркония ZrC (составы 6 и 7), карбидов хрома Cr_7C_3 и Cr_{23}C_6 и карбида титана TiC (состав 7).

тана TiC (состав 7).

Таким образом, упрочняющие фазы, сформировавшиеся в процессе РМЛ, представляют собой термодинамически стабильные тугоплавкие соединения – оксиды, карбиды и бориды легирующих элементов (Cr, Zr, Ti), а также интерметаллид Cu_9Zr_2 , устойчивый в контакте с медной основой до температуры 1311 К.

Следовательно, при РМЛ в данных системах вероятность развития экзотермического взаимодействия в режиме теплового взрыва в реакторе весьма мала.

Результаты ТМ данных композиций на медной основе в изобарно-изотермических условиях при варьировании температуры от 600 до 1350 К (327...1077 °C), т. е. вплоть до точки плавления меди (основы всех композиций), приведены на рис. 3. Из данных ТМ видно, что во всех исследованных композициях равновесный фазовый состав не изменяется при нагреве. В составе 7 (см. рис. 3, ж) с повышением температуры до 570 °C происходит некоторое увеличение массовой доли карбида хрома Cr_7C_3 за счет уменьшения равновесного содержания карбида Cr_{23}C_6 , а затем состав не меняется. Это возможно только за счет диффузии атомов углерода в медной матрице. При этом концентрации остальных фазовых составляющих не изменяются (см. рис. 3, ж).

Табл. 2. Результаты термодинамического расчета адиабатической температуры взаимодействия T_{ad} и равновесного состава реагирующих систем при T_{ad}

T_{ad} , К	Равновесный состав конденсированных фаз при T_{ad} , % масс.
473,2	89,7 % Cu + 9,35 % Cr + 0,95 % Cr ₂ O ₃
615,5	81,7 % Cu + 17,14 % Cu ₆ Zr ₂ + 1,16 % ZrO ₂
551,6	88,25 % Cu + 0,60 % Cu ₆ Zr ₂ + 1,16 % ZrO ₂
572,2	88,6 % Cu + 9,68 % Cr + 0,38 % CrB ₂ + 1,16 % ZrO ₂ + 0,18 % ZrB ₂
563,1	87,52 % Cu + 0,72 % Cu ₃ P + 0,60 % Cu ₆ Zr ₂ + 10,0 % Cr + 1,16 % ZrO ₂
573,5	87,31 % Cu + 1,10 % Cu ₆ Zr ₂ + 10,0 % Cr + 1,16 % ZrO ₂ + 0,43 % ZrC
346,9	98,61 % Cu + 0,09 % Cr ₂ C ₃ + 0,98 % Cr ₂₃ C ₆ + 0,042 % TiC + 0,09 % TiB ₂ + 0,104 % ZrO ₂ + 0,083 % ZrC

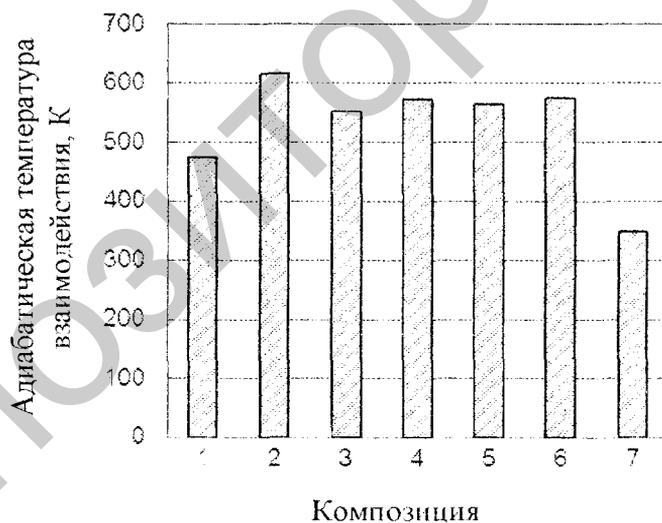


Рис. 2. Адиабатическая температура взаимодействия при РМЛ в рассмотренных композициях по данным ТМ

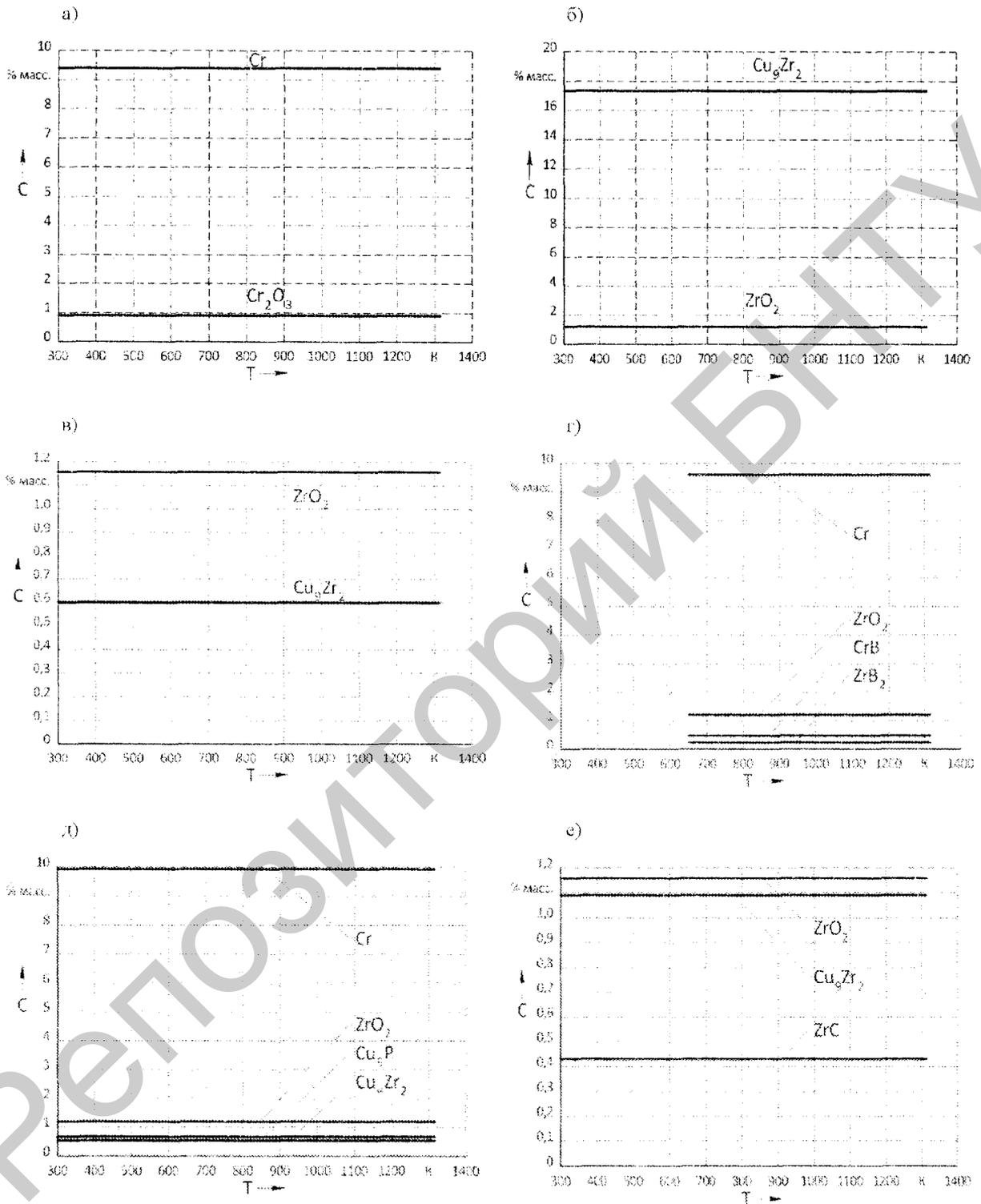
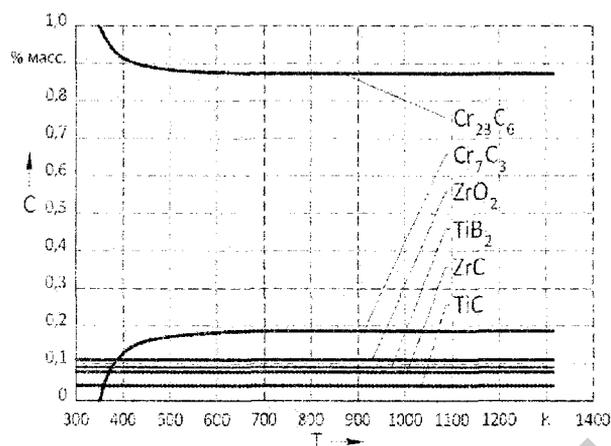


Рис. 3. Зависимости равновесного фазового состава от температуры по данным ТМ в изобарно-изотермических условиях: композиции 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г), 5 (д), 6 (е) и 7 (ж)

ж)



Окончание рис. 3

Следовательно, полученные путем РМЛ композиции являются термодинамически стабильными вплоть до точки плавления медной основы, т. е. они могут быть использованы для эксплуатации в широком интервале температур. Упрочняющие фазы, сформировавшиеся в процессе РМЛ, представляют собой термодинамически стабильные тугоплавкие соединения – оксиды, карбиды и бориды легирующих элементов (Cr, Zr, Ti), а также интерметаллид Cu_9Zr_2 , устойчивый в контакте с медной матрицей до температуры 1311 К.

Для экспериментальной проверки результатов термодинамического анализа стандартными методами рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии, включая способ электронной микродифракции, проведены исследования фазового состава и структуры механически легированных гранулированных композиций.

Механическому легированию подвергалась шихта с размером частиц менее 150 мкм. Процесс осуществлялся в течение 8 ч в четырехкамерном лабораторном механореакторе вибрационного типа с объемом помольных камер 1,0 дм³. Степень заполнения их рабочими телами –

шарами из стали ШХ15СГ, имеющих твердость HRC 62, составляла 75 %, а отношение объемов рабочих тел и шихты равнялось 8. Энергонапряженность режима обработки находилась в интервале 0,15...0,20 Дж/г.

Обработка шихты исследованных систем в механореакторе не приводит к механически активируемому аномальному растворению легирующих компонентов в основе, которая согласно результатам рентгеноструктурного анализа представляет собой чистую медь. Установлено, что независимо от состава механически легированных композиций их электронограммы имеют кольцевой характер с числом дискретных микро-рефлексов в одном кольце, принадлежащих матричному металлу, более 20. Согласно результатам исследования [29] средний размер зерен основы, соответствующий такой микродифракционной картине, не превышает 0,1 мкм. Плотность дислокаций находится в пределах $10^{-10} \dots 10^{-11} \text{ см}^{-2}$. Распределение относительной среднеквадратичной микродеформации в кристаллической решетке описывается степенной моделью, что обуславливает блочное строение зерен. Размер блоков примерно ра-

вен 30 нм. При этом формирование структуры основы происходит по механизму динамической рекристаллизации, характерному для композиций на основе металлов, получаемых механическим легированием [9, 30].

Композиции, подвергнутые обработке в механореакторе, однородны по строению и распределению легирующих элементов в основе. Во всех системах в структуре присутствуют включения равновесной фазы – хрома, средний размер которых не превышает 0,3 мкм.

Согласно результатам экспериментальных исследований механически легированные композиции являются термодинамически неравновесными наноразмерными дисперсно-упрочненными системами. Установленный фазовый состав отличается от равновесного отсутствием механически синтезированных соединений хрома (Cr_2O_3 , Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 , CrB_2), (Cu_9Zr_2 , ZrO_2 , ZrB_2 , ZrC), титана (TiC , TiB_2) и наличием элементарного циркония.

На наличие дисперсного упрочнения указывает высокая твердость гранулированных композиций, полученных обработкой шихты в механореакторе. В зависимости от состава материала она находится в пределах HV145...170 и практически сохраняется после отжига при температурах, достигающих 600...700 °С, которые можно считать нижним значением температуры начала рекристаллизации. Как и в ранее исследованных системах [9], упрочнение в этом случае вызвано механически синтезированными наноразмерными рентгеноаморфными образованиями кластерного типа, являющимися переходными соединениями на пути формирования вышеприведенных равновесных фаз. Термическое воздействие на механически легированные композиции, имеющее место при отжиге, активизирует фазовые превращения. Минимальная температура длительного нагрева, при которой имеет место переход механиче-

ски синтезированных рентгеноаморфных образований в кристаллические фазы, составляет (0,5...0,6) $T_{\text{пл.мед.}}$. Так, после отжига при 500 °С в течение 5 ч в исследованных композициях однозначно установлено наличие наноразмерных равновесных фаз при их расчетном содержании не менее 0,4 %. Наноразмерный или субмикроструктурный тип структуры механически легированных систем в значительной мере наследуется материалами, включая и классические сплавы, получаемыми с их применением [9].

Таким образом, экспериментальные данные подтверждают эффективность вышеприведенного метода термодинамического моделирования для прогнозирования фазового состава механически легированных материалов и позволяют сделать однозначный вывод о перспективности технологии их получения для производства лигатур-модификаторов, и, в первую очередь, содержащих элементы, имеющие высокое сродство с кислородом.

Выводы

1. Компьютерная программа Terra (разработка МГТУ им. Н. Э. Баумана), представляющая собой новую версию программы АСТРА-4, эффективна для термодинамического моделирования фазового состава механически легированных материалов.

2. Технология реакционного механического легирования перспективна для производства лигатур-модификаторов, содержащих элементы, имеющие высокое сродство с кислородом (хром, цирконий и др.), применяемых для производства бронз электротехнического назначения.

3. При содержании легирующих элементов в лигатуре, не превышающем 10...15 %, адиабатическая температура взаимодействия между компонентами в процессе реакционного механического легирования композиций не превышает

650 К, что исключает вероятность протекания экзотермического взаимодействия в режиме теплового взрыва.

4. Согласно экспериментально подтвержденным результатам термодинамического моделирования формирующиеся в процессе реакционного механического легирования упрочняющие фазы представляют собой термодинамически стабильные тугоплавкие соединения – оксиды, карбиды и бориды

легирующих элементов (Cr, Zr, Ti), а также интерметаллид Cu_6Zr_2 , устойчивые в контакте с медной матрицей до температуры ее плавления.

5. Наноразмерный или субмикрористаллический тип структуры механически легированных систем в значительной мере наследуется материалами, включая и классические сплавы, получаемыми с их применением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Bokstein, B. S.** Thermodynamics and Kinetics in Materials Science : A short Course / B. S. Bokstein, M. I. Mendeleev, D. J. Srolovitz. – Oxford : Oxford University Press, 2005. – 326 p.
2. **Saunders, N.** CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) : A Comprehensive Guide / N. Saunders, A. P. Miodownik. – Elsevier Science Ltd., 1998. – 479 p.
3. **Hillert, M.** Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations : Their Thermodynamic Basis / M. Hillert. – Cambridge : Cambridge University Press, 2008. – 510 p.
4. **Белов, Г. В.** Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы / Г. В. Белов. – М. : Научный мир, 2002. – 184 с.
5. **Жоров, Ю. М.** Термодинамика нефтехимических процессов. Нефтехимический синтез, переработка нефти, угля и природного газа / Ю. М. Жоров. – М. : Химия, 1985. – 312 с.
6. **Mason, P.** Modeling thermodynamic processes / P. Mason, M. Mignanelli // Advanced Materials and Processes. – 1998. – Vol. 153, № 4. – P. 21–24.
7. **Хина, Б. Б.** Моделирование восстановления железной окалины продуктами конверсии метана в плазменной струе. Термодинамическое моделирование / Б. Б. Хина, П. С. Гринчук // Инженерно-физический журнал. – 2011. – № 2. – С. 263–269.
8. Многокомпонентные диффузионные карбидные покрытия на железоуглеродистых сплавах / Л. Г. Ворошнин [и др.]. – Минск : БНТУ, 2007. – 470 с.
9. **Ловпенко, Г. Ф.** Наноструктурные механически легированные материалы на основе металлов : монография / Г. Ф. Ловпенко, Ф. Г. Ловпенко, Б. Б. Хина. – Могилев : Белорус.-Рос. ун-т, 2008. – 679 с.
10. **Новиков, Н. П.** Термодинамический анализ реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Н. П. Новиков, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов // Проблемы горения в химической технологии и металлургии. – Черноголовка : ОИХФ, 1975. – С. 174–188.
11. **Мамян, С. С.** Термодинамические исследования возможности образования неорганических материалов в режиме СВС с восстановительной стадией / С. С. Мамян, А. А. Ширяев, А. Г. Мержанов // Инженерно-физический журнал. – 1993. – № 4. – С. 431–438.
12. **Shiryaev, A.** Thermodynamics of SHS processes : An advanced approach / A. Shiryaev // International Journal of SHS. – 1995. – № 4 – P. 351–362.
13. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов / Г. Б. Силяев [и др.]. – М. : Наука, 1982. – 264 с.
14. **Ваголин, Н. А.** Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах / Н. А. Ваголин, Г. К. Моисеев, Б. Г. Трусов. – М. : Металлургия, 1994. – 352 с.
15. **Хина, Б. Б.** Термодинамическое моделирование многокомпонентной поровковой СВС-системы / Б. Б. Хина, А. Ф. Ильющенко, А. В. Беляев // Порошковая металлургия. – 2003. – № 26. – С. 35–42.
16. **Barin, I.** Thermochemical Properties of Inorganic Substances / I. Barin, O. Knacke. – Berlin : Springer-Verlag, 1973. – 257 p.
17. **Barin, I.** Thermochemical Properties of Inorganic Substances. Supplement / I. Barin, O. Knacke, O. Kubaschewski. – Berlin : Springer-Verlag, 1977. – 243 p.
18. Термодинамические свойства неорганических веществ : справочник / У. Д. Верягин [и др.]. – М. : Атомиздат, 1965. – 460 с.
19. Термические константы веществ / Под ред. В. П. Глушко. – М. : ВНИИТИ, 1979. – 197 с.
20. Термодинамические свойства индивидуальных соединений / Под ред. В. П. Глушко. – М. : Наука, 1982. – Т. 1–4.

21. **Barin, I.** Thermochemical Data of Pure Substances / I. Barin // Third Edition. – New York : VCH Publishers, Inc., 1995. – 2003 p.
22. **Chase, M. W.** Thermochemical Tables, / M. W. Chase // Journal of Physics and Chemistry Reference Data. – 4th edition. – 1998. – Monograph 9. – P. 1–19.
23. **Binnewies, M.** Thermochemical Data of Elements and Compounds / M. Binnewies, E. Milke. – Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002. – 928 p.
24. Binary Alloy Phase Diagrams / Ed. by T. B. Massalski [etc.]. – Metals Park : ASM International, 1990. – 1824 p.
25. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник / Под ред. Н. П. Лякишева – М. : Машиностроение, 1999. – Т. 2. – 1023 с.
26. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди : справочник / М. Е. Дриц [и др.]. – М. : Наука, 1979. – 248 с.
27. **Pavlu, J.** Stability of Laves phases in the Cr–Zr system / J. Pavlu, J. Vrestal, M. Sob // Calphad. – 2009. – Vol. 33, № 2. – P. 382–387.
28. The thermodynamic re-assessment of the Cu–Zr system / N. Wang [etc.] // Calphad. – 2006. – Vol. 30, № 4. – P. 461–469.
29. **Иванов, Ю. Ф.** Электронно-микроскопический анализ нанокристаллических материалов / Ю. Ф. Иванов, А. В. Пауль, П. А. Конева // Физика металлов и металловедение. – 1991. – № 7. – С. 206–208.
30. **Ловшенко, Ф. Г.** Механизмы формирования структуры, фазового состава и свойств механически легированных медных композиций / Ф. Г. Ловшенко, П. Ф. Ловшенко // Литье и металлургия. – 2011. – № 3. – С. 142–151.

LIST OF LITERATURE

1. **Bokstein, B. S.** Thermodynamics and Kinetics in Materials Science : A short Course / B. S. Bokstein, M. I. Mendeleev, D. J. Srolovitz. – Oxford : Oxford University Press, 2005. – 326 p.
2. **Saunders, N.** CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) : A Comprehensive Guide / N. Saunders, A. P. Miodownik. – Elsevier Science Ltd., 1998. – 479 p.
3. **Hillert, M.** Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations : Their Thermodynamic Basis / M. Hillert. – Cambridge : Cambridge University Press, 2008. – 510 p.
4. **Belov, G. V.** Thermodynamic modeling: methods, algorithms, programs / G. V. Belov. – М. : Nauchny Mir, 2002. – 184 p.
5. **Zhorov, Y. M.** Thermodynamics of petrochemical processes. Petrochemical synthesis, processing of oil, coal and natural gas / Y. M. Zhorov. – М. : Khimiya, 1985. – 312 p.
6. **Mason, P.** Modeling of thermodynamic processes / P. Mason, M. Mignanelli // Advanced Materials and Processes. – 1998. – Vol. 153, № 4. – P. 21–24.
7. **Khina, B. B.** Modeling of iron scale reduction by products of methane conversion in plasma jet. Thermodynamic modeling / B. B. Khina, P. S. Grinchuk // Journal of engineering physics. – 2011. – Vol. 84, № 2. – P. 263–269.
8. Multi-component diffusion carbide coatings on iron-carbon alloys / L. G. Voroshnin [etc.]. – Minsk : BNTU, 2007. – 470 p.
9. **Lovshenko, G. F.** Nano-structured mechanically alloyed metal-based materials : monograph / G. F. Lovshenko, F. G. Lovshenko, B. B. Khina. – Mogilev : Belarus.-Rus. Un-ty, 2008. – 679 p.
10. **Novikov, N. P.** Thermodynamic analysis of reactions of self-propagating high temperature synthesis / N. P. Novikov, I. P. Borovinskaya, A. G. Merzhanov // Problems of combustion in chemical technology and metallurgy. – Chernogolovka : OICF, 1975. – P. 174–188.
11. **Mamyan, S. S.** Thermodynamic research into the possibility of formation of Publisherinorganic materials in the SHS mode with the reduction stage / S. S. Mamyan, A. A. Shiryayev, A. G. Merzhanov // Journal of engineering physics. – 1993. – Vol. 65, № 4. – P. 431–438.
12. **Shiryayev, A.** Thermodynamics of SHS processes : An advanced approach / A. Shiryayev // International Journal of SHS. – 1995. – Vol. 4, № 4. – P. 351–362.
13. Usage of computers for thermodynamic calculations of metallurgic processes / G. B. Sinyarev [etc.]. – М. : Nauka, 1982. – 264 p.
14. **Vatolin, N. A.** Thermodynamic modeling in high-temperature inorganic systems / N. A. Vatolin, G. K. Moiseyev, B. G. Trusov. – М. : Metallurgy, 1994. – 352 p.
15. **Khina, B. B.** Thermodynamic modeling of multi-component powder SHS-system / B. B. Khina, A. F. Pyushchenko, A. V. Belyayev // Powder metallurgy. – 2003. – № 26. – P. 35–42.
16. **Barin, I.** Thermochemical Properties of Inorganic Substances / I. Barin, O. Knacke. – Berlin : Springer-Verlag, 1973. – 257 p.

17. **Barin, I.** Thermochemical Properties of Inorganic Substances. Supplement / I. Barin, O. Knacke, O. Kubaschewski. – Berlin : Springer-Verlag, 1977. – 243 p.
18. Thermodynamic properties of inorganic substances : handbook / U. D. Veryatin [etc.]. – M. : Atomizdat, 1965. – 460 p.
19. Thermal constants of substances / Ed. by V. P. Glushko. – M. : VINITI, 1979. – 197 p.
20. Thermodynamic properties of individual compounds / Ed. by V.P. Glushko. – M. : Nauka, 1982. – Vol. 1–4.
21. **Barin, I.** Thermochemical Data of Pure Substances / I. Barin // Third Edition. – New York : VCH Publishers, Inc., 1995 – 2003 p.
22. **Chase, M. W.** Thermochemical Tables / M. W. Chase // Journal of Physics and Chemistry Reference Data. – 4th edition. – 1998. – Monograph 9. – P. 1–19.
23. **Binnewies, M.** Thermochemical Data of Elements and Compounds / M. Binnewies, E. Milke. – Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002. – 928 p.
24. Binary Alloy Phase Diagrams / Ed. by T. B. Massalski [etc.]. – Metals Park : ASM International, 1990. – 1824 p.
25. Binary metal systems diagrams : handbook / Ed. by N. P. Lyakishev. – M. : Mashinostroenie, 1999. – Vol. 2. – 1023 p.
26. Binary and multi-component Cu-based systems : handbook / M. E. Drits [etc.]. – M. : Nauka, 1979. – 248 p.
27. **Pavlu, J.** Stability of Laves phases in the Cr–Zr system / J. Pavlu, J. Vrestal, M. Sob // Calphad. – 2009. – Vol. 33, № 2. – P. 382–387.
28. The thermodynamic re-assessment of the Cu–Zr system / N. Wang [etc.] // Calphad. – 2006. – Vol. 30, № 4. – P. 461–469.
29. **Ivanov, Y. F.** Electro-microscopic analysis of nano-crystalline materials / Y. F. Ivanov, A. V. Paul, N. A. Koneva // Physics of metals and metal science. – 1991. – № 7. – P. 206–208.
30. **Lovshenko, F. G.** Mechanisms of formation of structure, phase composition and properties of mechanically alloyed copper composites / F. G. Lovshenko, G. F. Lovshenko // Casting and metallurgy. – 2011. – № 3. – P. 142–151.

Статья сдана в редакцию 24 января 2012 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.

Борис Борисович Хина, д-р физ.-мат. наук, Физико-технический институт НАН РБ.

Зинаида Михайловна Ловшенко, канд. техн. наук, доц., Белорусско-Российский университет.

Игорь Александрович Лозиков, ст. преподаватель, Белорусско-Российский университет.

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.

Boris Borisovich Khina, DSc, Institute of Physics and Technology of the NAS of the Republic of Belarus.

Zinaida Mikhailovna Lovshenko, PhD, Associate Professor, Belarusian-Russian University.

Igor Alexandrovich Lozikov, senior lecturer, Belarusian-Russian University.