



*Mechanisms of formation of structure of phase composition and characteristics of dispersion strengthened granulated compositions on the basis of copper produced by method of reactionary mechanical alloying are determined.*

Ф. Г. ЛОВШЕНКО, ГУ ВПО «Белорусско-Российский университет», Г. Ф. ЛОВШЕНКО, БНТУ

УДК 669.017

## МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ, ФАЗОВОГО СОСТАВА И СВОЙСТВ МЕХАНИЧЕСКИ ЛЕГИРОВАННЫХ МЕДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

### Введение

Развитие современных отраслей промышленности, включая моторо-, турбино-, авиа-, ракето-, приборостроение, ядерную энергетику, требует создания новых материалов, обладающих наряду с особыми свойствами высокой прочностью и жаропрочностью. Классическое материаловедение в данном направлении свои возможности практически исчерпало и одним из перспективных путей решения проблемы является разработка и внедрение композиционных материалов. Наиболее перспективные из них – дисперсно-упрочненные. Они выгодно отличаются от армированных и слоистых изотропией свойств, универсальностью и относительной простотой технологии получения [1]. В оптимальном случае их структура представляет собой матрицу из металла или сплава, в которой равномерно распределены дисперсные частицы термодинамически стабильной упрочняющей фазы, имеющей высокое значение модуля сдвига. Предельное упрочнение имеет материал [2–4] с максимально развитой поверхностью границ зерен и субзерен, закрепленных и стабилизированных наноразмерными частицами упрочняющей фазы, не испытывающих существенных изменений при нагреве до температуры плавления основы. По существующей классификации эти материалы относятся к наноструктурным.

Из основных технологических этапов изготовления дисперсно-упрочненных материалов, включающих получение дисперсно-упрочненной композиции; формование, спекание, горячую экструзию или прокатку брикетов; деформационно-термическую обработку полуфабрикатов, наиболее важным является первый. Фазовый состав, структура и свойства дисперсно-упрочненной композиции в значительной мере наследуются материалом, изготовленным из нее [2–4].

Известные способы получения композиций, нашедшие промышленное применение – химическое смешивание, разложение смеси солей, водородное восстановление в растворах, химическое осаждение, внутреннее окисление, механическое легирование (МЛ) [5], являются сложными, дорогостоящими и не позволяют реализовать все преимущества дисперсного упрочнения. Химические методы, кроме того, экологически небезопасны. В связи с этим большой интерес представляет технология, основанная на реакционном механическом легировании, предполагающая взаимодействие между компонентами и образование упрочняющих фаз на стадии обработки в механореакторе шихты, состоящей из промышленно выпускаемых порошков и при последующем отжиге композиции, полученной из нее [2–4].

Большинство исследований в области реакционного механического легирования направлено на разработку новых материалов, обладающих особыми свойствами, – катализаторов, адсорбентов, керамики, магнитных материалов и др. В тоже время комплексные исследования по теории и технологии создания механически легированных дисперсно-упрочненных материалов на основе металлов: меди, железа и никеля с низким содержанием легирующих элементов, которые могут найти широкое применение в качестве конструкционных для деталей, работающих в жестких температурно-силовых условиях, крайне ограничены и ряд работ в этой области направлены на изучение отдельных сторон процесса. Законченный и систематизированный характер носят исследования, выполненные в последние 15 лет в Белорусско-Российском университете и Белорусском национальном техническом университете [2–4].

Целью данной работы являлось установление механизмов формирования структуры, фазового состава и свойств гранулированных композиций на основе меди, получаемых методом реакционно-механического легирования.

#### Методика исследования

В качестве исходных компонентов для получения сплавов служили стандартные порошки алюминия ПМС-1, ПА4; технически чистые порошки  $\text{CuO}$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Be}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ . Оксиды в качестве поставщиков кислорода вводили в композиции, содержащие металлы ( $\text{Be}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Al}$ ), имеющие высокое сродство к последнему. При этом предполагались механически активируемые окислительно-восстановительные превращения с образованием оксидов легирующих металлов. Методика подбора легирующих компонентов и соотношение изложены в [4]. Основа – медный порошок ПМС-1 в виде примесей содержал 0,4% кислорода. Последний находился связанным в оксиды меди.

Реакционное механическое легирование осуществлялось в механореакторе-вибромельнице инерционного типа при оптимальных параметрах процесса обработки. Степень заполнения помольной камеры рабочими телами составляла 75–80%, отношение объемов рабочих тел и шихты – 7–8 и ускорение рабочих тел – 130–135 м·с<sup>-2</sup>.

Исследования структуры, фазового состава и свойств проводили с использованием стандартных методик рентгеноструктурного анализа, оптической, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Проводили ситовой и дюраметрический анализы.

Методической особенностью работы является то, что она содержит как обобщенные результаты ранее опубликованных исследований авторов, так и новые. При этом результаты, сопоставляемые в работе, относятся к материалам, полученным при одинаковом режиме обработки в механореакторе.

#### Результаты исследования и их обсуждение

**Изменение морфологии шихты при механическом легировании.** При обработке порошковых смесей в механореакторе имеют место многообразные эффекты – пластическая деформация, накопление дефектов кристаллического строения, разрушение и сварка частиц по ювенильным поверхностям, вызывающие протекание механически активируемых структурных и фазовых превращений. В результате образуются композиционные гранулы, которые по составу, структуре и свойствам, как правило, существенно отличаются от исходных компонентов. Формирование их в общем случае

описывается следующей схемой [6]. При обработке порошковой шихты в механореакторе параллельно протекают процессы накопления дефектов кристаллического строения, вызывающего разрушение частиц, и последующая сварка осколков. Сварке предшествуют процессы адгезии и агломерация, получающие развитие, прежде всего, в местах контакта свежих поверхностей. При ударном воздействии размалывающих тел в этом случае происходит сварка осколков, сопровождающаяся диффузионными процессами. В результате многократно повторяющихся разрушения и сварки формируется гранулированная композиция, в которой исходные компоненты или продукты их взаимодействия связаны и равномерно распределены между собой. На начальном этапе обработки, как правило, превалирует разрушение, в последующем – процессы агломерации и сварки, в результате протекания которых средний размер гранул непрерывно увеличивается. На данном этапе грануляции структура характеризуется ярко выраженной слоистостью, указывающей на то, что рост гранул происходит путем послойного наваривания осколков с их последующей пластической деформацией. При дальнейшей обработке толщина слоев непрерывно уменьшается и происходит гомогенизация композиции. На этапе образования гранулы достаточно рыхлые со значительным количеством пор и несплошностей. В дальнейшем поры практически исчезают. На определенном этапе между сваркой и разрушением устанавливается динамическое равновесие, размер гранул стабилизируется. На этой стадии в большей или меньшей мере получает развитие собирательная грануляция, которая приводит к формированию отдельных относительно крупных композиционных частиц, образующихся путем сварки между собой нескольких гранул, каждая из которых сохраняет свою текстуру. Размер композиционных частиц в 2–4 раза превышает средний размер гранул. С увеличением продолжительности обработки объемная доля их возрастает.

Способность к пластической деформации – величина обратная упрочнению и является одним из основных свойств, определяющих интенсивность протекания адгезии и сварки осколков, а следовательно, и кинетику изменения размера гранул. В зависимости от последней системы, подвергаемые механическому легированию, делятся на три группы.

**К первой группе** относятся, прежде всего, композиции, в которых механически активируемые фазовые превращения большого развития не получают. Упрочнение в них происходит в основном за счет измельчения структуры основы и частиц ле-



гирующего компонента и величина его относительно невелика.

**Во второй группе** композиций получают заметное развитие механохимические превращения, вызывающие образование наноразмерных упрочняющих фаз. Эффект упрочнения в этом случае достаточно высок.

**Для третьей группы** характерно высокое упрочнение механически легированных гранулированных композиций, обусловленное механохимическими превращениями и сочетающее, как правило, дисперсное, дисперсионное и твердорастворное.

Вышеприведенный процесс формирования гранулированных композиций в наибольшей мере характерен для систем второй группы. В композициях первой группы, к которым относятся, прежде всего, системы на основе мягких и пластичных металлов, например, алюминий, медь, с небольшим количеством низкоактивных легирующих добавок, первая стадия процесса – измельчение исходных компонентов – может не проявляться. В этом случае сварка превалирует над разрушением и размер образовавшихся композиционных гра-

нул непрерывно увеличивается. Причем адгезионные процессы приводят как к агломерации композиции, так и к схватыванию осколков частиц с шарами.

**Механизм механически активируемой диффузии.** Обработка реакционно-способной порошковой композиции в механореакторе вызывает протекание механохимических превращений. Формирование новых фаз происходит за счет массопереноса на атомном уровне. Известны концепции деформационного и диффузионного перемешивания при механическом легировании. Первое существенно на начальной стадии, когда сдвиговая деформация приводит в контакт свежие поверхности [7, 8]. Определяющую роль в скорости протекания механохимических превращений играет диффузия. Ускорение ее при механическом легировании связано с генерацией неравновесных дефектов и термическим эффектом при пластической деформации. Теоретические расчеты показывают, что во время периодической пластической деформации гранулированной композиции, имеющей место при механическом легировании, мгновенный коэффициент диффузии может повышаться на не-

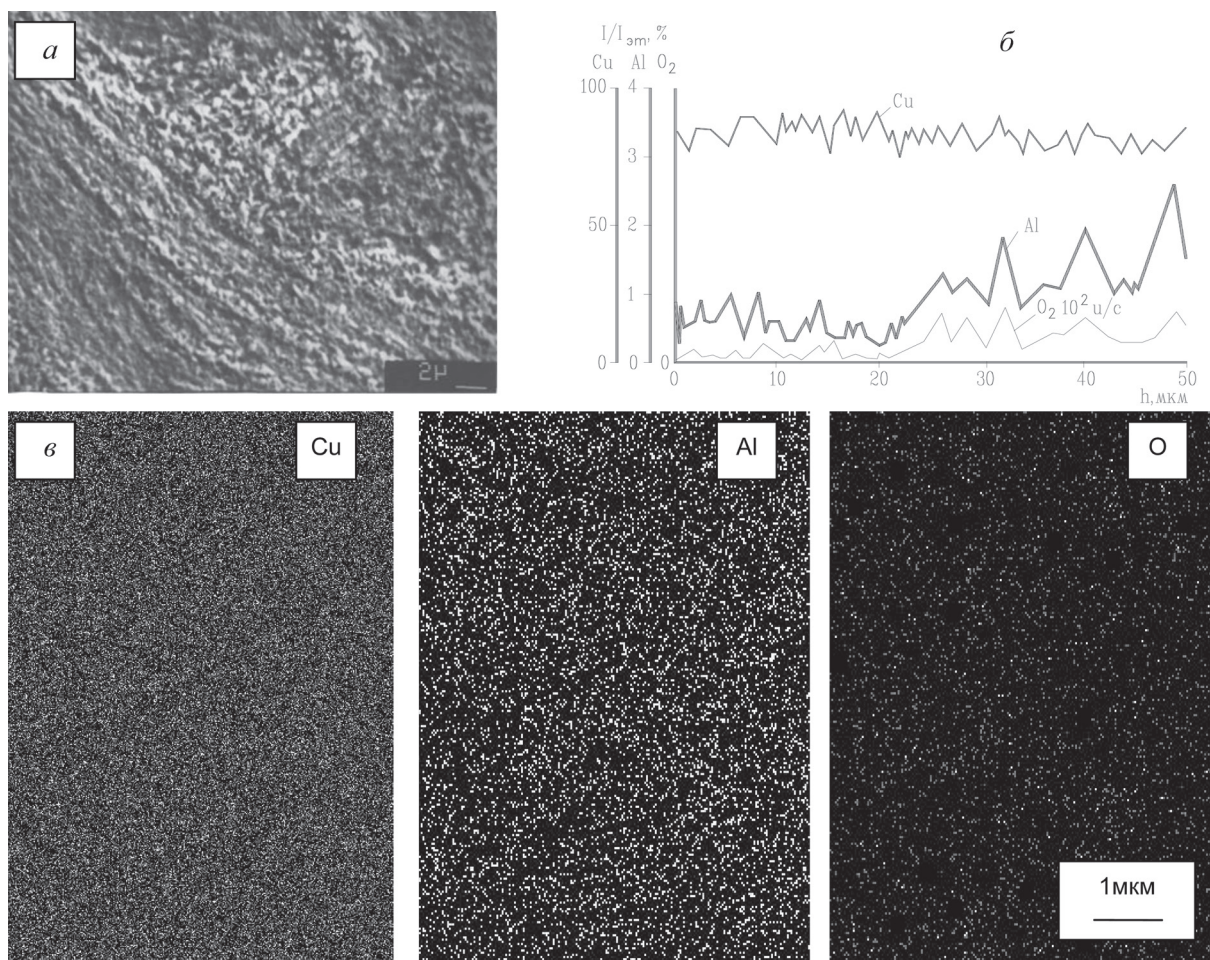


Рис. 1. Микроструктура (а) и распределение интенсивности рентгеновского излучения элементов гранулированной композиции Cu – Al(0,80%) – CuO(3,53%) при сканировании по линии (б) и площади (в). СЭМ

сколько порядков, приближаясь к значению в состоянии предплавления [4].

Согласно разработанной новой физико-математической модели неравновесного ускоренного диффузионного массопереноса в бинарных металлических системах в условиях пластической деформации, протекающей при механическом легировании, ускорение диффузионного массопереноса обусловлено совместным действием группы факторов: накопление вакансий из-за их быстрой генерации во время деформации и медленной релаксации в объеме фаз в паузах между ударами; возрастание собственных коэффициентов диффузии атомов из-за наличия неравновесных вакансий; перекрестное влияние потоков атомов и вакансий за счет недиагональных коэффициентов диффузии (обратный эффект Киркендалла); взаимодействие диффузионных потоков атомов и вакансий с границей прослоек. Установленный механизм позволяет на полуколичественном уровне описать имеющее место в процессе механического легирования: формирование твердых растворов, квазикластеров и аморфных фаз [2–4]. Расчеты, выполненные по созданной модели, показывают, что при обработке в механореакторе шихты системы «медь – алюминий» для растворения последнего в основе сформировавшаяся композиционная частица диаметром 50–100 мкм с толщиной слоев 0,1–1,0 мкм должна подвергнуться примерно 200 000 ударным воздействиям, вызывающим пластическую деформацию. Согласно многочисленным экспериментальным исследованиям [2–4], продолжительность обработки в механореакторе, обеспечивающая гомогенизацию композиций, включая многокомпонентные, составляет 6–9 ч, что в 5–7 раз больше расчетной. Большая разница обусловлена тем, что

число циклов пластической деформации для отдельной частицы не совпадает с количеством пульсаций мельницы за время обработки. Она оказывается между соударяющимися шарами не при каждой вибрации. Кроме того, приведенное значение включает и время, необходимое на формирование слоистой гранулы, которое составляет 1,5–2,0 ч.

В качестве примера на рис. 1, 2 приведены результаты электронной микроскопии и микро-рентгеноспектрального анализа при сканировании по линии и площади комплекснолегированных гранулированных композиций обработкой в механореакторе в течение 8 ч. Они имеют однородное и равномерное распределение компонентов по сечению, что может быть обусловлено как образованием твердых растворов, так и формированием гетерогенных систем с дисперсным строением.

**Механизм механически активируемых структурных превращений** в определенной мере раскрывает результаты комплексных исследований, полученных просвечивающей электронной микроскопией и рентгеноструктурным анализом. Следует отметить, что препарирование гранул, имеющих диаметр, как правило, не более десятых долей миллиметра, необходимое для изучения тонкой структуры методом ПЭМ, практически невозможно. В связи с этим объектом исследования служили не реплики, а тонкие края мелких гранул, что обусловливает невысокое качество изображения. Во всех случаях микродифракционная картина, полученная с материала, подвергнутого механическому легированию, является кольцевой с дискретными рефлексами (рис. 2, в), что свидетельствует о суб-микроструктурном типе структуры основы [9]. В материалах независимо от их состава сред-

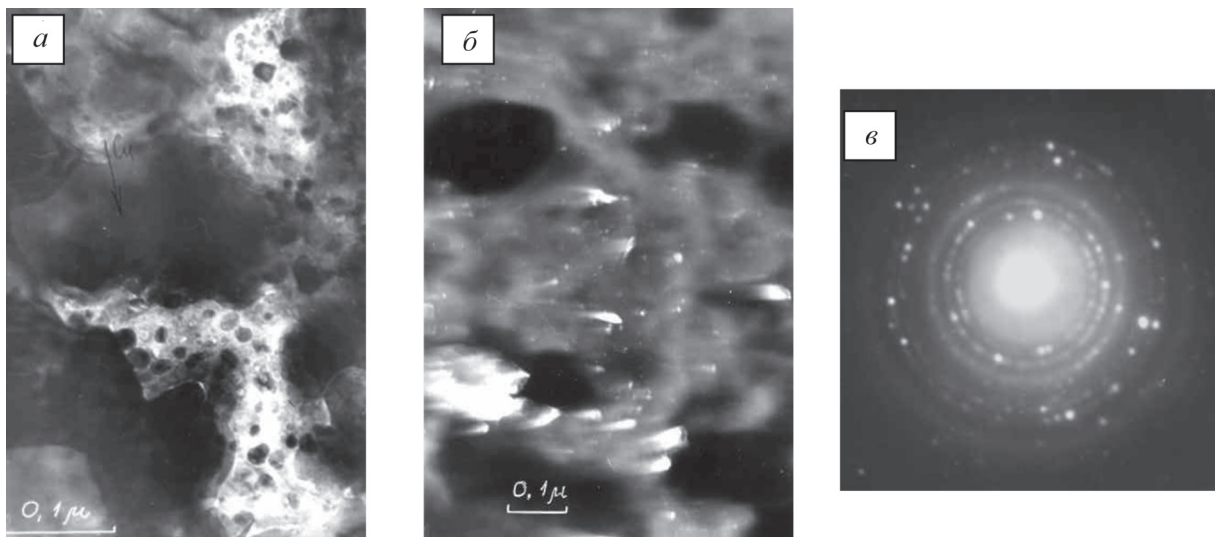


Рис. 2. Микроструктура гранул, полученных обработкой в течение 8 ч в механореакторе композиции Cu – Al (0,80%) – MoO<sub>3</sub> (2,13%): а – светлое поле; б – темное поле в рефлексах фаз [111]Cu + [111]Al; в – микроэлектроннограмма. ПЭМ



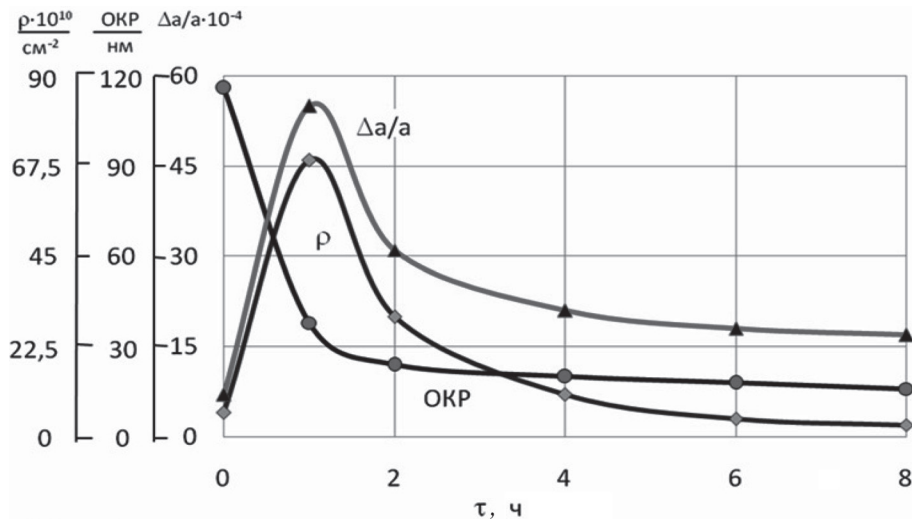


Рис. 3. Влияние продолжительности механического легирования на параметры тонкой структуры композиции Cu – Al (0,80%) – MoO<sub>3</sub> (2,13%)

нее число рефлексов, укладывающихся на одном кольце, более 25. Размер зерен, соответствующий такой микродифракции, не превышает 90 нм [9]. По данным электронно-микроскопических исследований структуры, эта величина находится в пределах 50–100 нм.

Анализ кинетики изменения параметров тонкой структуры материала (рис. 3) позволяет сделать вывод о том, что измельчение зерен при механическом легировании происходит в результате протекания процесса динамической рекристаллизации [2–4]. На начальной стадии размола в частицах происходит 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. 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. Фрагментация приводит к измельчению кристаллитов до значений, не превышающих 100 нм. Плотность дислокаций при этом уменьшается до  $10^{10}$  см<sup>-2</sup>. Величина ОКР составляет 20–40 нм. По этой схеме происходит формирование тонкой структуры основы всех композиций, получаемых механическим легированием. Субмикроструктурная структура с большой протяженностью поверхности раздела между компонентами способствует образованию центров кристаллизации новых фаз и ускоряет их формирование.

**Механизм механически активируемых фазовых превращений.** Сложность процессов, проте-

кающих при механическом воздействии на многокомпонентные композиции, не позволяет до настоящего времени разработать общую теорию механохимических превращений. Предполагается, что инициирование взаимодействия может осуществляться теплом, выделяющимся при обработке композиции – тепловая теория [10]; энергией дислокаций, выходящих на поверхность частиц, подвергающихся пластической деформации – дислокационная теория [11]; «сбросом» упругой энергии в момент разрушения и образованием короткоживущих активных центров – теория короткоживущих активных центров [12]; «сбросом» квазиабатически аккумулированной энергии удара – деформационная модель [8].

В [4, 13] представлены разработанные на основе концепции упругого удара модели деформации и локального адиабатического разогрева порошковых металлических частиц при соударениях типа «шар-частица-шар» и «шар-частица-стенка» при механическом легировании и проведены расчеты с учетом механических и теплофизических свойств материалов шаров и частиц и реальных рабочих параметров промышленно применяемого механореактора вибрационного типа. Они позволили определить характеристики деформации частиц шихты (время, величину и скорость деформации) и оценить температуру локального разогрева исходной шихты в высоконагруженной вибромельнице для двух типичных случаев: лобовой и скользящий удар. Установлено, что при лобовом ударе адиабатический разогрев мал (не более 10 °С), при этом наблюдаются высокие значения степени и скорости пластической деформации в частицах, которые приводят к ускорению твердофазной диффузии. При скользящем ударе возможен кратко-

временный ( $\sim 10^{-4}$  с) локальный (на глубину  $\approx 0,5$  мкм) разогрев обрабатываемых частиц до температур, приближающихся к точке эвтектического плавления. Исходя из этого, следуют два наиболее вероятных механизма инициирования и протекания механически активируемых превращений. Первым является изотермический механизм, обусловленный неравновесной деформационно-ускоренной диффузией при лобовом ударе; вторым – тепловой механизм, реализующийся при скользящем ударе по композиционной частице, состоящей из способных к экзотермической реакции компонентов. Типичным случаем протекания механохимических реакций по тепловому механизму является периодически возобновляющееся взаимодействие между компонентами – инициирование экзотермической реакции при скользящем механическом ударе и ее последующее угасание из-за теплопотерь. В зависимости от свойств системы (коэффициент взаимной диффузии в продукте, наличие низкотемпературной эвтектики) локальная экзотермическая реакция в частице может протекать за счет термически активируемой диффузии в твердом состоянии либо в режиме «плавление-кристаллизация» (аналогично СВС в условиях теплового взрыва). Оцененный размер частиц продукта, образующихся по тепловому механизму, составляет  $\approx 20$  нм, что согласуется с экспериментальными данными. Ускоренная диффузия и высокая концентрация дефектов создают предпосылки для формирования наряду со стабильными метастабильными фазами, например, пересыщенных твердых растворов, промежуточных соединений.

#### **Фазовые превращения в двойных системах.**

Для установления механизма и природы механически активируемых фазовых превращений наиболее пригодны двойные системы. К сожалению, причисление систем, на которых были проведены исследования, к двухкомпонентным является в определенной мере условным, так как все исходные порошки содержат оксиды, адсорбированный кислород и воду.

Типичным механически активируемым фазовым превращением является образование твердых растворов. Исследования выполнены на системах меди с Al, Be, Mg, Zn, Zr, Mo, Nb, Ta. Первая группа элементов, включающая Al, Be, Mg, Zn, образует с медью твердые растворы, а также ряд соединений. Исследования фазовых превращений при МЛ и последующем отжиге полученной гранулированной композиции в двойных 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 показывают, что растворение в меди 1% алюминия вызывает увеличение параметра кристаллической решетки на 0,000447 нм. Чистая медь имеет решетку ГЦК с параметром, равным 0,36074 нм. Параметр порошка меди ПМС-1, обработанного в механореакторе без легирующих добавок,  $a = 0,36161$  нм. Величина  $a = 0,36161$  нм принята за базу.

Как следует из рис. 4, увеличение продолжительности обработки композиции Cu – Al (5,0%) в механореакторе приводит к возрастанию параметра кристаллической решетки, смещению интерференционных линий от равновесного положения, снижению их интенсивности и уширению, а также асимметричности, что однозначно указывает на механически активируемое растворение алюминия в основе с формированием неоднородного квазираствора с разной концентрацией компонентов в микрообъемах [2–4]. После механического легирования в течение 8 ч материал состоит из двух твердых растворов, различающихся по составу. 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 твердом растворе непрерывно возрастает, но в основной фазе ее значение всегда остается ниже среднего содержания Al в материале, 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. Так, после МЛ в течение 8 ч концентрация Al в основной фазе составляет 3,65%, а в дополнительной – 18,16%.

Наряду с растворением легирующего элемента в основе происходит также образование интерметаллических соединений. После механического легирования в течение 8 ч установлено наличие фазы  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ , концентрация алюминия в которой находится в пределах 16,0–18,8 % [14]. Заслуживает внимания тот факт, что содержание компонентов в высококонцентрированных твердых растворах и интерметаллических соединений близко. Это позволяет предположить, что образующийся в результате восходящей диффузии неравновесный

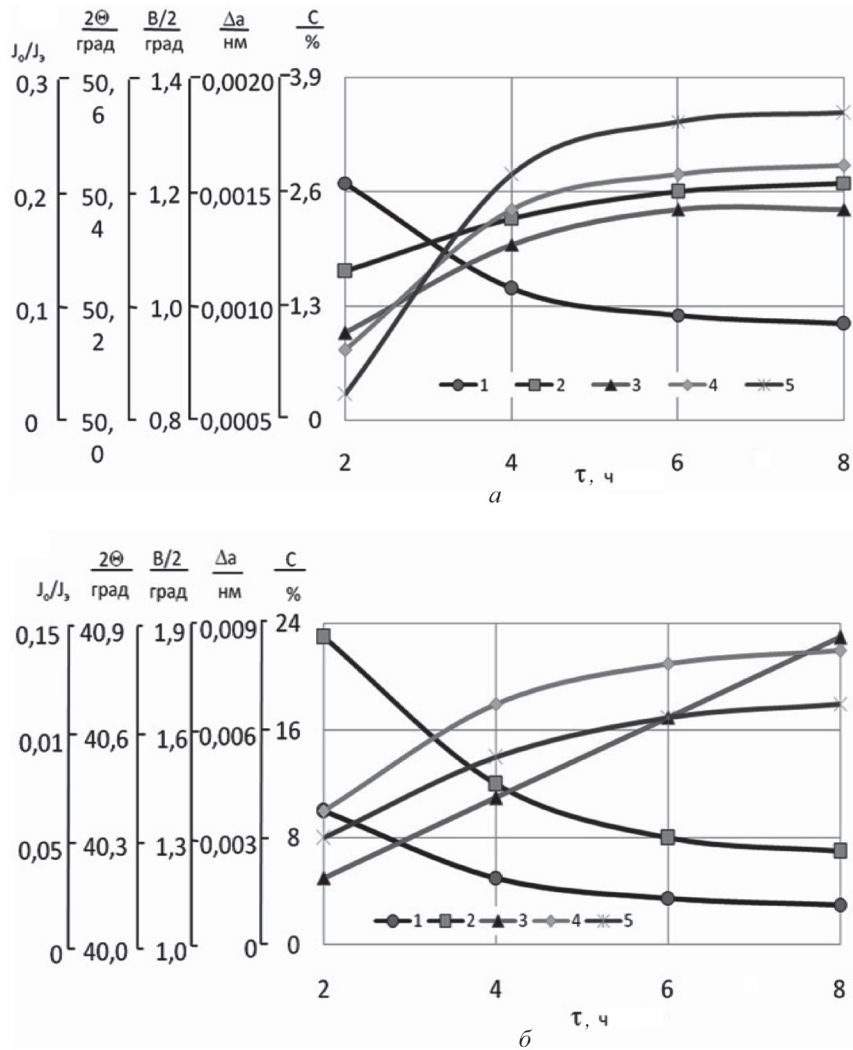


Рис. 4. Влияние продолжительности обработки в механореакторе композиции Cu–Al (5,0%) на формирование основного (а) и дополнительного (б) твердого раствора алюминия в меди: 1 – относительная интенсивность линии (002) ( $J_0/J_3$ ); 2 – положение максимума линии (002) ( $2\Theta$ ); 3 – полуширина линии (002) ( $B/2$ ); 4 – изменение параметра кристаллической решетки ( $\Delta a$ ); 5 – концентрация Al в твердом растворе (C)

высококонцентрированный твердый раствор является одной из промежуточных фаз на пути формирования интерметаллического соединения.

В равновесных условиях наличие интерметаллических соединений в материале термодинамически не оправдано. Согласно диаграмме [14], алюминий в количестве до 10% растворяется в меди. 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. Снижение содержания Al в системе с 5 до 1 % не вносит качественных изменений в фазовый состав гранулированной композиции. После обработки в механореакторе в течение 8 ч и в низколегированных материалах большая часть второго элемента растворяется в основе. Причем, по данным метода электронных микродифракций, и в этом случае также имеет ме-

сто образование микрообъемов с концентрацией алюминия в твердом растворе до 20 % и фазы  $Cu_9Al_4$ . Проведенная качественная оценка показала, что вероятность наличия на микроэлектронограммах рефлексов, даваемых высококонцентрированным твердым раствором, равна 0,35. Этот показатель для фазы  $Cu_9Al_4$  и Al составляет 0,80 и 0,55 соответственно.

Установленные закономерности носят универсальный характер, что подтверждается исследованиями, выполненными для системы Cu–Zn с содержанием второго компонента в количестве 20% (рис. 5). Растворение 1 % Zn изменяет параметр кристаллической решетки меди на 0,000245 [14]. В этой системе так же, как и в композиции с алюминием при МЛ, 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 высококонцентриро-

ванном твердом растворе находится в интервале растворимости его в  $\beta$ -фазе, который изменяется в пределах 36–55% [14]. Кроме того, на рентгенограмме наблюдаются 3–4 слабые линии, относящиеся к одной из многочисленных фаз, существующих в системе Cu–Zn, однозначно идентифицировать которые не удалось.

Формирование твердого раствора при механическом легировании установлено и в композициях Cu–Be и Cu–Mg. При растворении 1% Be параметр кристаллической решетки меди увеличивается на 0,00143 нм. После обработки в течение 8 ч предельное содержание Be в твердом растворе достигает 1,21%. Равновесная растворимость Be в меди при 300 °С составляет 0,2% [14]. 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, которая после МЛ в течение 8 ч составляет 0,00106 нм. Это указыва-

ет 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 2–3 слабые линии могут быть отнесены к фазе Cu<sub>2</sub>Mg.

Следует отметить, что спектр фаз, образующихся при реакционном механическом легировании, значительно шире установленного рентгеноструктурным анализом. Для большинства реакционно-способных систем, подвергнутых обработке в механореакторе, характерно наличие механически синтезированных наноразмерных рентгеноаморфных фаз, вызывающих дисперсное упрочнение композиций, определяющее их высокую жаропрочность [4]. В системах, содержащих металлы, имеющие высокое сродство к кислороду (Be, Zr, Mg, Al), упрочняющими фазами являются интерметаллиды и оксиды. Последние в этом случае образуются в результате протекания механически ак-

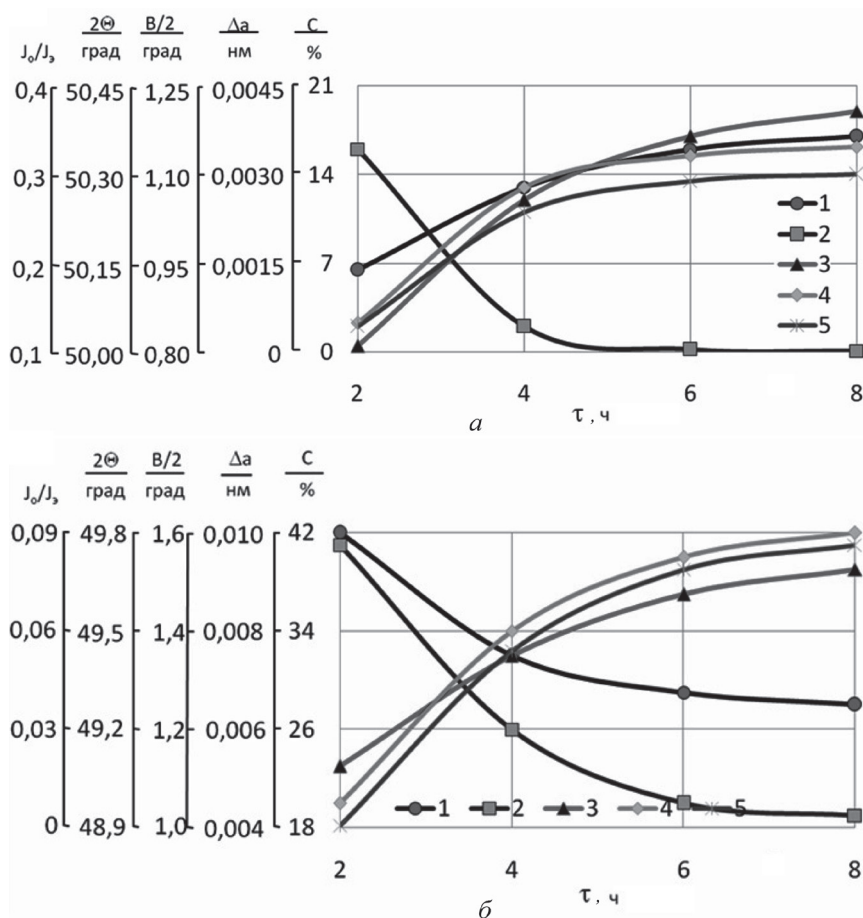


Рис. 5. Влияние продолжительности обработки в механореакторе композиции Cu–Zn (20,0%) на формирование основного (а) и дополнительного (б) твердого раствора цинка в меди: 1 – относительная интенсивность линии (002) ( $J_0/J_3$ ); 2 – положение максимума линии (002) ( $2\Theta$ ); 3 – полуширина линии (002) ( $B/2$ ); 4 – изменение параметра кристаллической решетки ( $\Delta a$ ); 5 – концентрация цинка в твердом растворе (C)



тивируемых окислительно-восстановительных реакций между вышеперечисленными металлами и кислородом – примесью медного порошка. При этом оксиды в упрочнении играют основную роль. Приведенные закономерности формирования фазового состава при механическом легировании полностью подтверждают результаты исследования, приведенные в таблице.

К легирующим элементам, не взаимодействующим в равновесных условиях с медью и представляющим интерес для ее дисперсного упрочнения, отнесены тугоплавкие металлы Mo, Nb, Ta, а также Zr, который, как и приведенные выше, не растворяется в основе, но способен образовывать с ней ряд соединений ( $Cu_7Zr_2$ ;  $Cu_{51}Zr_{14}$ ;  $Cu_8Zr_3$ ;  $Cu_{10}Zr_7$ ;  $CuZr$ ;  $CuZr_2$ ). Возможность использования тугоплавких металлов для дисперсного упрочнения меди обусловлена высокой температурой плавления и рекристаллизации, а также повышенной твердостью. Так, температура плавления Mo составляет 2615 °C; Nb – 2467; Ta – 2980 °C. Твердость Mo примерно равна 160 НВ; Nb – 88; Ta – 108 НВ. Достаточно высокой температурой плавления, равной 1852 °C, обладает цирконий, однако твердость его относительно низкая – 65 НВ. В системе Cu–Zr упрочнение предполагалось в результате образования приведенных выше соединений, эффективно выполняющих роль упрочняющих фаз у дисперсно-упрочненных бронз.

Содержание легирующих элементов составляло: Mo – 2,85 мас.%; Nb – 2,40; Ta – 4,55; Zr – 2,02%, что во всех случаях отвечало 2,5 об.% (см. таблицу).

В системах, содержащих Mo, Nb, Ta, их взаимодействие с медью на стадии механического легирования не установлено. На рентгенограмме механически легированной композиции системы Cu–Zr наряду с интерференционными линиями, принадлежащими исходным компонентам, при углах  $2\theta$ , равных 40,871 и 42,560°, имеются слабые рефлексы, указывающие на наличие фазы  $Cu_{51}Zr_{14}$  ( $Cu_3Zr$ ). В механически легированных композициях тугоплавкий металл находится в виде включений размером, не превышающим десятых долей микрометра, вызывающих дисперсное упрочнение, на наличие которого указывают данные исследования микротвердости (см. таблицу). Упрочняющий эффект от диспергирования тугоплавких металлов значительно ниже по сравнению с наноструктурными фазами, механически синтезированными в системах с Al, Mg и Be.

**Фазовые превращения в многокомпонентных системах.** Для получения классических дисперсно-упрочненных механически легированных медных материалов, упрочненных термодинамически стабильными фазами, имеющими высокое значение модуля сдвига, к которым относятся оксиды таких металлов, как Th, Hf, Be, Zr, Mg, Al, перспективными являются композиции систем медь – металл (Th, Hf, Be, Zr, Mg, Al) – оксид с высоким значением термодинамического потенциала образования. При реализации технологии в этих системах имеют место окислительно-восстановительные превращения с образованием оксида легирующего металла.

В комплексно-легируемых композициях для протекания механически активируемого взаимо-

Фазовый состав и микротвердость двухкомпонентных механически легированных композиций

Легирующий компонент, %	Фазовый состав (рентгеноструктурный анализ)	Микротвердость HV, гранул после	
		МЛ (8 ч)	МЛ (8 ч) и отжига (850 °C, 10 ч)
Al (0,80)	Cu(Al); $Cu_9Al_4$ ; Al	230	220
Mg (1,08)	Cu(Mg); $Cu_2Mg$ ; 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
Al (0,80); CuO(3,53)	Cu(Al); $Cu_9Al_4$ ; Al; $Cu_2O$	260	240
Al (0,80); $MoO_3$ (2,13)	Cu(Al); $Cu_9Al_4$ ; Al; $MoO_2$ ; Mo	270	260
Al (0,80); $ZrO_2$ (2,73)	Cu(Al); $Cu_9Al_4$ ; Al; $ZrO_2$	225	215
Mg(1,08); $MoO_3$ (2,13)	Cu(Mg); Mg; $MoO_2$ ; Mo	275	255
Be(0,80); $MoO_3$ (2,13)	Cu(Be); Be; $MoO_2$ ; Mo	275	260
Zr(2,02); $MoO_3$ (2,13)	Cu; Zr; $Cu_{51}Zr_{14}$ ; $MoO_2$ ; $MoO_3$	175	185

действия между легирующими компонентами по меньшей мере один из них должен обладать высокой растворимостью в основе. В случае использования газовой фазы в качестве поставщика кислорода (например, оксидов азота) окислительно-восстановительные превращения протекают по следующему механизму: растворение легирующего металла в основе, окисление основного металла кислородсодержащей газовой фазой, последующее внутреннее окисление легирующего металла, вызывающее образование наноразмерных включений термодинамически стабильного оксида, упрочняющего основу. Механически активируемое восстановление легирующего оксида, как и при термическом воздействии, протекает поэтапно: высший оксид – низший оксид – восстановленный элемент, что указывает на основную роль теплового механизма в механохимических превращениях [2–4].

Экспериментально доказано, что во всех исследованных композициях механически активируемые фазовые превращения происходят в направлении уменьшения свободной энергии системы. При этом скорость и полнота протекания однотипных реакций возрастают с уменьшением энергии Гиббса реакций между компонентами. При применяемом режиме обработки в механореакторе образования термодинамически запрещенных фаз не установлено и для моделирования фазового состава материалов применимы методы расчета термодинамического равновесия системы [2–4]. Анализ данных по комплексно-легированным композициям, наиболее характерные из которых приведены в таблице, однозначно подтверждает приведенные выше закономерности.

Независимо от типа «разбавленной» системы механически легированные композиции являются наноструктурными термодинамически неравно-

весными дисперсно-упрочненными материалами, основа которых представляет собой негомогенный твердый раствор с размером зерен  $\leq 100$  нм, размером блоков  $\leq 50$  нм и плотностью дислокаций  $\leq 10^{10}$  см<sup>-2</sup>, расположенных по границам, стабилизированных наноразмерными включениями ( $d < 5$  нм) механически синтезированных соединений, представляющих собой квазикластеры, и находящихся, как правило, в рентгеноаморфном состоянии. Во всех случаях в структуре присутствуют дисперсные включения ( $d < 0,1$  мкм) исходных легирующих компонентов шихты, количество которых зависит от их природы и не превышает 20% от исходного. Материалы, полученные из разработанных механически легированных наноразмерных дисперсно-упрочненных медных композиций, по прочности и жаропрочности в 1,2–1,4 раза превосходят известные [2–4].

### Выводы

Установленные механизмы раскрывают универсальные закономерности формирования структуры, фазового состава и свойств наноразмерных дисперсно-упрочненных медных композиций с высоким комплексом физико-механических свойств, получаемых реакционным механическим легированием, и являются теоретической основой для выбора исходных компонентов шихты, ее состава и условий реализации процесса, выгодно отличающегося от химических способов и внутреннего окисления универсальностью, надежностью, хорошей воспроизводимостью, экологической безопасностью, экономичностью. Материалы, полученные из разработанных механически легированных наноразмерных дисперсно-упрочненных медных композиций, по прочности и жаропрочности в 1,2 – 1,4 раза превосходят известные.

### Литература

1. Композиционные материалы: Справ. / Под ред. Д. М. Карпиноса. Киев: Наукова думка, 1985.
2. В и т я з ь, П. А. Механически легированные сплавы на основе алюминия и меди / П. А. Витязь, Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко. Мн.: Беларуская навука, 1998.
3. Л о в ш е н к о, Г. Ф. Теоретические и технологические аспекты создания наноструктурных механически легированных материалов на основе металлов / Г. Ф. Ловшенко, Ф. Г. Ловшенко. Могилев: Беларус.-Рос. ун-т, 2005.
4. Л о в ш е н к о, Г. Ф. Наноструктурные механически легированные материалы на основе металлов / Г. Ф. Ловшенко, Ф. Г. Ловшенко Б. Б. Хина; под ред. Ф. Г. Ловшенко. Могилев: Беларус.-Рос. ун-т, 2008.
5. П о р т н о й, К. И. Дисперсно-упрочненные материалы / К. И. Портной, Б. Н. Бабич. М.: Металлургия, 1974.
6. Л о в ш е н к о, Г. Ф. Закономерности формирования дисперсно-упрочненных механически легированных композиций на основе металлов // Вест. Белор.-Рос. ун-та. 2008. № 4. С. 85–95.
7. А в в а к у м о в, Е. Г. Механические методы активации химических процессов / Е. Г. Аввакумов. Новосибирск: Наука, 1986.
8. Х а й н и к е, Г. Трибохимия / Г. Хайнике. М.: Мир, 1987.
9. И в а н о в, Ю. Ф. Электронномикроскопический анализ нанокристаллических материалов / Ю. Ф. Иванов, А. В. Пауль, Н. А. Конева // Физика металлов и металловедение. 1991. № 7. С. 206–208.
10. Б о у д е н, Ф. П. Трение и смазка твердых тел: Пер. с англ. / Ф. П. Боуден, Д. Тейбор. М.: Машиностроение, 1960.
11. Б о а с, В. Дефекты решетки в пластически деформируемых металлах / В. Боас // Дислокации и механические свойства кристаллов. М.: Ин. лит-ра, 1960.
12. Б у т я г и н, П. Ю. Первичные активные центры в механохимических реакциях / П. Ю. Бутягин // ВХО им. Д. И. Менделеева. 1973. Т. 18. С. 90–95.
13. Л о в ш е н к о, Г. Ф. Оценка факторов, активирующих механохимические превращения при механическом легировании в вибромельнице / Г. Ф. Ловшенко, Б. Б. Хина // Трение и износ. 2005. Т. 26. № 4. С. 434–445.
14. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди: справочник / М. Е. Дриц [и др.]. М.: Наука, 1979.