

УДК 621.762:669.71

**Г. Ф. Ловшенко, канд. техн. наук, доц., Ф. Г. Ловшенко д-р техн. наук, проф.****ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ РЕАКЦИОННОМ МЕХАНИЧЕСКОМ ЛЕГИРОВАНИИ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ**

Применив термодинамическое моделирование с использованием программы АСТРА-4, определены адиабатические температуры химического взаимодействия при механическом легировании в многокомпонентных композициях на основе железа и никеля и равновесные составы продуктов взаимодействия при адиабатической температуре, что необходимо для выбора оптимальных составов систем и безопасных режимов механического легирования, а также для прогнозирования равновесного фазового состава продуктов механохимического синтеза.

**Введение**

Основной задачей, стоящей перед предприятиями Республики Беларусь машиностроительного профиля в условиях рыночной экономики, является повышение качества продукции и снижение затрат на ее производство. Одним из условий ее решения является применение новых конструкционных материалов, способных улучшить важнейшие параметры машин и механизмов, повысить их надежность и долговечность и снизить материалоемкость. Особая роль отводится композиционным материалам, обладающим высокими значениями прочности, жаропрочности, жесткости, низкой плотностью и рядом других положительных свойств. Наиболее перспективными композиционными материалами являются дисперсно-упрочненные. Эти материалы относятся к классу нанокристаллических. В оптимальном случае их структура представляет собой матрицу из металла или сплава, в которой равномерно распределены наноразмерные частицы упрочняющей фазы. В качестве последней применяются термодинамически стабильные соединения с высоким значением модуля сдвига – оксиды, карбиды, нитриды, бориды, интерметаллиды. Основным преимуществом дисперсного упрочнения, по сравнению с применяющимся в классическом материаловедении дисперсионным, является то, что оно обеспечивает повышение основных

механических свойств материалов как при низких, так и при высоких температурах, достигающих  $0,85T_{пл}$  основы. В связи с этим применение дисперсно-упрочненных материалов увеличивает надежность и долговечность изделий, работающих в жестких температурно-силовых условиях. Кроме того, эти материалы наряду с жаропрочностью могут обладать особыми свойствами, например, заданными значениями коэффициента линейного расширения, электропроводности, эффективного сечения захвата тепловых нейтронов, стойкостью против радиационного облучения, коррозионной стойкостью, что делает перспективным их применение в таких областях как энергетика, включая ядерную; моторо-, турбино-, приборостроение; электротехника и др.

Известными способами получения дисперсно-упрочненных композиций, нашедшими промышленное применение, являются химическое смешивание, разложение смеси солей, водородное восстановление в растворах, химическое осаждение из растворов, внутреннее окисление, механическое смешивание, механическое легирование, реакционное механическое легирование. Технология производства материалов, основанная на большинстве из перечисленных способов, является дорогостоящей и не позволяет реализовать все преимущества дисперсного упрочнения. Химические методы, кроме этого, экологически небезо-

пасны. Механическое смешивание и механическое легирование требуют дефицитных, дорогих и нетехнологичных тонких порошков и не обеспечивают получение оптимальной структуры основы, равномерность и дисперсность упрочняющих фаз. В связи с этим большой интерес представляет технология, базирующаяся на реакционном механическом легировании [1–3], предполагающем взаимодействие исходных компонентов при обработке порошковой шихты в энергонапряженных мельницах-механореакторах.

Дисперсно-упрочненные механически легированные материалы являются многокомпонентными системами. Наряду с основным металлом в их состав, как правило, входят один или несколько элементов из ряда O, N, C, B, с одной стороны, и металлы, имеющие большое сродство к этим элементам, с другой. Первая группа элементов (O, N, C, B) может вводиться связанными в термодинамически нестойкое соединение, например, оксид, гидроксид, карбонат, нитрат, органическое соединение и др. В этом случае в процессе реализации технологии имеет место взаимодействие между компонентами первой и второй групп, сопровождающееся значительным экзотермическим эффектом.

При механическом легировании под действием ударов мелющих тел (шаров) происходит пластическая деформация частиц исходных компонентов, их разрушение и сварка по образующимся ювенильным поверхностям. В результате на определенной стадии механического легирования образуются композиционные частицы. При этом резко возрастает контактная поверхность реагентов. При ударе типа «шар–частица (или группа спрессованных частиц)–шар» или «шар–частица–стенка» из-за диссипации энергии пластической деформации происходит кратковременный (за время  $\sim 10^{-4}$  с) локальный адиабатический разогрев с последующим относительно медленным ( $\sim 10^{-2}$ – $10^{-1}$  с) охлаждением до окружающей температуры за счет кондуктив-

ного теплоотвода [4]. В связи с этим в системах, содержащих реакционноспособные компоненты, за время удара протекают сложные и малоизученные процессы химического взаимодействия, диффузии, фазо- и структурообразования, сопровождающиеся, в свою очередь, экзотермическим эффектом.

Как показали оценки локального кратковременного (время соударения  $\sim 10^{-4}$  с) разогрева частиц при лобовом ударе типа «шар–частица–шар» или «шар–частица–стенка» в вибромельнице, повышение температуры мало: 4–8 °С для Al, 12–16 °С для Cu [5]; в энергонагруженной лабораторной вибромельнице типа SPEX–800 локальный разогрев частиц железа при механическом легировании не превышает 30 °С [6]. Однако по оценкам [5, 7, 8], при скользящем ударе локальный кратковременный разогрев может быть значительно более высоким – около 1000 °С, что связано с диссипацией механической энергии при динамическом трении. Это может инициировать самораспространяющуюся экзотермическую реакцию (или тепловой взрыв) во всем объеме реактора, что во многих случаях нежелательно, так как может привести к оплавлению реакционной шихты, разрыву корпуса, разрушению окружающего оборудования и травмированию персонала.

Поэтому при разработке новых процессов необходимо оценить локальный адиабатический разогрев шихты при протекании в ней химических реакций, так как известно, что взаимодействие в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза начинается, когда  $T_{ad}$  близка к температуре плавления более легкоплавкого компонента или к температуре эвтектики системы. В связи с многокомпонентностью композиции, сложностью механически и термически активируемых превращений и трудностями их экспериментального исследования большое значение приобретает термодинамическое моделирование фазовых превращений. Результаты его могут явиться

основой для анализа механизмов фазо- и структурообразования, определения оптимальных режимов процесса и конструирования механореакторов.

Оптимальным методом решения этой задачи является проведение термодинамического моделирования в данных системах. Кроме того, термодинамическое моделирование позволит определить равновесный состав реагирующей системы при адиабатической температуре  $T_{ad}$ , т.е. оценить количественный фазовый состав продукта. Результаты расчетов могут служить основой для более детального анализа механизмов фазо- и структурообразования в волне синтеза, определения оптимальных режимов реакционного механического легирования, а также для конструирования опытных реакторов и другой аппаратуры. Определение равновесного фазового состава позволяет прогнозировать физико-механические свойства получаемых материалов и корректировать состав исходной шихты.

*В связи с этим целью работы являлось термодинамическое моделирование фазовых превращений, протекающих при механическом легировании систем на основе железа и никеля, позволяющее определить адиабатическую температуру взаимодействия  $T_{ad}$  и равновесный состав композиции при  $T_{ad}$ .*

#### **Методика расчета и исходные данные**

В данной работе для термодинамического моделирования равновесного состояния системы при механическом легировании использована универсальная программа АСТРА-4 с базой данных неорганических соединений. В ней расчет равновесного состава гетерогенной многокомпонентной системы осуществляется путем нахождения локального экстремума энтропии системы  $S$  при наличии ограничений (условие сохранения массы каждого элемента и полной внутренней энергии системы) при заданном исходном составе и термодинамическом режиме [9–11].

При термодинамическом моделировании процессов реакционного механического легирования предполагается, что локальный состав реагирующей системы (т.е. состав индивидуальной композиционной частицы или группы частиц, в которой протекает химическое взаимодействие во время соударения), соответствует исходному составу, т.е. смесь хорошо перемешана (гомогенизирована). Следует также отметить, что при термодинамическом моделировании не учитываются кинетические факторы, связанные с наличием межфазных границ, конечных скоростей реакций и диффузионного транспорта реагирующих атомов, а также теплоперенос между частицами реагентов и теплопотери в окружающую среду. В связи с этим результаты термодинамического моделирования нужно рассматривать лишь как некоторое приближение к реальному состоянию многокомпонентной системы при реакционном механическом легировании.

Моделировали равновесное состояние систем, в которых при механическом легировании может протекать экзотермическое химическое взаимодействие, в адиабатическом режиме, т.е. без учета возможных теплопотерь в окружающую среду, при атмосферном давлении  $P = 98$  кПа. Рассчитанный равновесный состав сравнивали с бинарными и тройными диаграммами состояния [12–17] и уточняли, какие фазы устойчивы при данной температуре. Далее проводили расчеты, варьируя возможный качественный состав (т.е. учитывая возможность растворения тех или иных элементов в твердом растворе) и параметры образующихся растворов.

Для бинарного раствора учитывали избыточную энергию смешения. Выражения, аппроксимирующие избыточные парциальные энтальпии смешения  $i$ -го компонента  $\Delta h_i^{(ex)}$ , приводили к виду, соответствующему модели квазисубрегулярного раствора (с учетом зависимости  $\Delta h_i^{(ex)}$  от температуры и концентрации):

$$\Delta h_i^{(ex)} = (1 - x_i)^2 [a + bT + (c + dT)x_i], \quad (1)$$

где  $x_i$  – доля  $i$ -го элемента в растворе (для бинарного раствора  $i = 1,2$ ). Значения коэффициентов  $a, b, c,$  и  $d$  для твердых растворов на основе железа или никеля определяли на основе [18–21]. Параметры бинарных растворов, использованные в расчетах, приведены в табл. 1. В случае, когда может образоваться многокомпонентный твердый раствор, при термодинамическом моделировании использовали избыточные энтальпии растворения для металла-основы (Ni или Fe) и растворенного компонента с наиболь-

шей концентрацией, а для остальных компонентов энтальпию растворения не учитывали ( $\Delta h_i^{(ex)} = 0$ ), т.е. во внимание принимали только энтропийный фактор.

### Результаты термодинамического моделирования и их обсуждение

Исходные составы многокомпонентных смесей для реакционного механического легирования и результаты термодинамического моделирования приведены в табл. 2 для группы I (системы на основе Fe) и II (на основе Ni).

Табл. 1. Избыточные энтальпии смешения для регулярных бинарных твердых растворов [22–24], использованные в расчетах

Система	Фаза	Интервал температуры, К	Элемент	Выражение для $\Delta h_i^{ex}$ , Дж/моль
Fe-Cr [22, 23]	$\alpha$ (ОЦК)	300–2200	Fe	$(1 - x_{Fe})^2 (25104 - 10,46T)$
			Cr	$(1 - x_{Cr})^2 (25104 - 10,46T)$
Fe-Ni [23]	$\alpha$ (ОЦК)	$T < 1800$	Fe	$-16275,8(1 - x_{Fe})^2$
			Ni	$-16275,8(1 - x_{Ni})^2$
	$\gamma$ (ГЦК)	$T < 1800$	Fe	$-34810,9(1 - x_{Fe})^2$
			Ni	$-34810,9(1 - x_{Ni})^2$
Ni-Cr [24]	$\gamma$ (ГЦК)	500–1728	Ni	$(1 - x_{Ni})^2 [36349,96 - 35,648T - (123085,46 - 76,157T)x_{Ni}]$
			Cr	$(1 - x_{Cr})^2 [-25192,74 + 2,429T + (123085,46 - 76,157T)x_{Cr}]$
Ni-Al [23]	$\gamma$ (ГЦК)	300–2000	Ni	$(1 - x_{Ni})^2 (-19907 - 182,506T)$
			Al	$(1 - x_{Al})^2 (-19907 - 182,506T)$
Ni-Mo [23]	$\gamma$ (ГЦК)	300–1800	Ni	$(1 - x_{Ni})^2 (-13598 - 13,807T)$
			Mo	$(1 - x_{Mo})^2 (-13598 - 13,807T)$

Табл. 2. Исходные составы смесей для РМЛ и результаты термодинамического моделирования в адиабатических условиях

Обозначение	Исходный состав, % масс.	$T_{ad}$ , К	Равновесный состав, % масс., при $T_{ad}$	Примечание
1	2	3	4	5
Группа I: смеси на основе железа				
Ж2	0,05 % C + 13 % Cr + + 86,95 % Fe	302,6	99,4 % (87,44 % Fe + 12,56 % Cr) <sub>ss</sub> + + 0,55 % Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	$\alpha$ (ОЦК) – тв. раствор
Ж3	0,05 % C + 13 % Cr + + 1 % Al + 2,8 % MoO <sub>3</sub> + + 83,15 % Fe	629	97,5 % (85,91 % Fe + 12,25 % Cr + + 1,84 % Mo) <sub>ss</sub> + 1,82 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + + 0,135 % Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0,535 % Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	$\alpha$ (ОЦК) – тв. раствор
Ж4	0,05 % C + 18 % Cr + + 10 % Ni + 71,95 % Fe	302,6	99,4 % (72,35 % Fe + 17,59 % Cr + + 10,06 % Ni) <sub>ss</sub> + 0,55 % Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	$\alpha$ (ОЦК) – тв. раствор

Окончание табл. 2

1	2	3	4	5
Ж5	0,05 % C + 18 % Cr + +10 % Ni + 1 % Al + +2,8 % MoO <sub>3</sub> + 68,15 % Fe	640,5	97,4 % (69,96 % Fe + 17,86 % Cr + +10,26 % Ni + 1,92 % Mo) <sub>ss</sub> + +1,89 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0,14 % Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + +0,55 % Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	α(ОЦК) или γ(ГЦК) – тв. раствор
Ж6	0,05 % C + 1,5 % Cr + + 3,5 % Ni + 94,95 % Fe	302	99,62 % (95,31 % Fe + 1,18 % Cr + +3,51 % Ni) <sub>ss</sub> + 0,375 % Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	α(ОЦК) – тв. раствор
Ж7	0,05 % C + 1,5 % Cr + +3,5 % Ni + 1 % Al + +2,8 % MoO <sub>3</sub> + 91,15 % Fe	638	97,59 % (93,39 % Fe + 3,59 % Ni + + 1,11 % Cr + 1,91 % Mo) <sub>ss</sub> + +1,89 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0,14 % Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + +0,375 % Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	α(ОЦК) – тв. раствор
Группа II: смеси на основе никеля				
Н5	16 % Cr + 2 % Ti + 2 % Al + +5 % Fe + 5 % W + +10 % MoO <sub>3</sub> + 60 % Ni	1294	91,82 % (65,34 % Ni + 16,51 % Cr + +7,26 % Mo + 5,44 % Fe + 5,44 % W) <sub>ss</sub> + + 3,78 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3,17 % Ti <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + + 1,22 % Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	γ(ГЦК) – тв. раствор
Н6	1 % Al + 2,8 % MoO <sub>3</sub> + +96,2 % Ni	630	97,92 % (98,23 % Ni + 1,77 % Mo) <sub>ss</sub> + +1,89 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0,18 % MoO <sub>2</sub>	γ(ГЦК) – тв. раствор
Н7	20 % Cr + 1 % Al + +2,8 % MoO <sub>3</sub> + 76,2 % Ni	634,2	97,96 % (77,78 % Ni + 20,32 % Cr + +1,91 % Mo) <sub>ss</sub> + 1,89 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + +0,14 % Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	γ(ГЦК) – тв. раствор
Н8	20 % Cr + 2 % Ti + 1 % Al + +77 % Ni	356,3	97,22 % (79,2 % Ni + 20,57 % Cr + +0,23 % Ti) <sub>ss</sub> + 2,78 % TiAl	γ(ГЦК) – тв. раствор
Н9	20 % Cr + 2 % Ti + 1 % Al + +2,8 % MoO <sub>3</sub> + 74,2 % Ni	641,6	97,82 % (75,79 % Ni + 20,43 % Cr + +1,91 % Mo + 1,87 % Ti + 0,005 % Al) <sub>ss</sub> + + 1,87 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0,21 % TiO + + 0,013 % TiAl	γ(ГЦК) – тв. раствор
Примечание– ss – твердый раствор (solid solution)				

### Системы на основе железа (группа I)

**Состав Ж2.** Расчеты показали, что адиабатическая температура взаимодействия ничтожно мала – разогрев не превышает  $\Delta T_{ad} = T_{ad} - T_0 = 5 \text{ K}$  (отметим, что исходная температура  $T_0 = 298 \text{ K}$ ); при этом основным источником тепловыделения является реакция образования карбида хрома. Состав сплава на основе Fe попадает в область α-твердого раствора ниже температуры существования σ-фазы системы Fe–Cr [12–17] (точнее, смесь фаз α (твердый раствор на основе Fe) и α' (твердый раствор на основе Ni), имеющих одну и ту же ОЦК-решетку). При этом, по данным термодинамического моделирования, образуется карбид Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> (см. табл. 2), а не Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>. Формирование последнего воз-

можно, если в расчетах предположить, что хром не растворяется в железе, а присутствует в виде отдельной фазы. Иначе говоря, в равновесии с твердым раствором на основе железа (как идеальным, так и регулярным, т.е. с учетом избыточной энтальпии растворения) в равновесии находится карбид с меньшим содержанием хрома – Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. Это связано с тем, что при высоком содержании хрома (13 %) и малом количестве углерода (0,05 %) термодинамически более выгодно растворение хрома в феррите, чем образование карбида Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> с высоким содержанием хрома. Карбид Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> играет роль дисперсной упрочняющей фазы в полученном материале.

**Состав Ж3.** Основным источником тепловыделения является реакция восстановления оксида молибдена MoO<sub>3</sub> алю-

миниум, входящим в состав исходной шихты, с образованием  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Величина адиабатического разогрева  $\Delta T_{\text{ad}} = 330 \text{ K}$  – невелика, т.е. неспособна вызвать самораспространяющуюся реакцию (как известно, для возникновения СВС необходимо наличие зоны расплава, т.е. нагрев группы из нескольких реакционноспособных частиц до температуры эвтектического плавления). Концентрации металлических компонентов, включая восстановленный молибден, попадают в область  $\alpha$ -твердого раствора на основе железа. Конечным равновесным продуктом взаимодействия является  $\alpha$ -твердый раствор хрома и молибдена в железе и дисперсные частицы упрочняющих фаз:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  (см. табл. 2). Отметим, что здесь, как и в предыдущем случае, в равновесии с  $\alpha$ -твердым раствором, содержащим высокую концентрацию хрома, находится карбид  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ .

**Состав Ж4.** По результатам термодинамического моделирования, адиабатический разогрев весьма мал  $\Delta T_{\text{ad}} = 5 \text{ K}$  и обусловлен образованием небольшого количества карбида хрома  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . Согласно тройной диаграмме состояния Fe–Cr–Ni [18, 19], ниже 923 K состав системы попадает в двухфазную область  $\alpha$  (ОЦК-твердый раствор на основе Fe) +  $\gamma$  (ГЦК). По бинарной диаграмме Fe–Ni, при данном составе при  $T_{\text{ad}} = 303 \text{ K}$  имеется  $\alpha$ -фаза и небольшое количество  $\text{FeNi}_3$ , а согласно диаграмме Fe–Cr, имеется только  $\alpha$ -твердый раствор [12–17] (необходимо отметить, что стали аустенитного класса, содержащие 18 % Cr и 10 % Ni, поставляются в закаленном состоянии от  $\approx 1050 \text{ }^\circ\text{C}$  [18, 19], где имеется только  $\gamma$ -фаза). Поэтому ТМ проводили с учетом образования  $\alpha$ -фазы (см. табл. 2). В равновесном состоянии упрочняющей фазой является малое количество  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  (0,55 %).

**Состав Ж5.** Здесь, по данным ТМ, адиабатический разогрев невелик:  $\Delta T_{\text{ad}} = 340 \text{ K}$ , т.е. не может вызвать тепловой взрыв в реакторе для РМЛ. Глав-

ной причиной тепловыделения, как и в системе Ж3, является реакция восстановления алюминием оксида молибдена  $\text{MoO}_3$  с образованием оксида  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . При  $T_{\text{ad}} = 640 \text{ K}$  ( $367 \text{ }^\circ\text{C}$ ) на диаграмме Fe–Ni исходный состав (10 % Ni) попадает в двухфазную область  $\alpha + \gamma$  (ближе к границе  $\alpha$ -области), а по бинарной диаграмме Fe–Cr состав с 18 % Cr является  $\alpha$ -фазой (точнее, смесью двух твердых растворов –  $\alpha$  на основе Fe и  $\alpha'$  на основе Ni) [12–16]. Поэтому при ТМ рассматривали 3 варианта – с использованием данных для  $\alpha$ -фазы системы Fe–Cr и для  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фаз системы Fe–Ni (см. табл. 1). Расчеты показали, что для всех вариантов равновесный состав и адиабатическая температура системы весьма близки. При этом весь восстановленный молибден уходит в твердый раствор, а упрочняющими фазами являются  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1,89 %),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0,14 %) и  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  (0,55 %) (см. табл. 2).

**Состав Ж6.** В связи с отсутствием окислительно-восстановительных реакций адиабатический разогрев весьма мал:  $\Delta T_{\text{ad}} = 4 \text{ K}$  (см. табл. 2). Исходный состав соответствует  $\alpha$ -твердому раствору систем Fe–Cr и Fe–Ni. По данным термодинамического моделирования, весь никель и почти весь хром растворяются в  $\alpha$ -фазе, и образуется малое количество (0,375 %) упрочняющей фазы – карбида  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  (по диаграмме Cr–C это карбид с минимальным содержанием хрома [12–16]). В данной ситуации термодинамически более выгодно растворение хрома в феррите, чем образование карбидов  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  или  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  с более высоким содержанием хрома. Это связано с малым количеством хрома и углерода в исходной шихте.

**Состав Ж7.** Здесь адиабатический разогрев невелик ( $\Delta T_{\text{ad}} = 340 \text{ K}$ ) и обусловлен, в основном, восстановлением оксида молибдена алюминием с образованием соединения  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Как и в предыдущем случае, исходный состав соответствует  $\alpha$ -твердому раствору, весь восста-

новленный молибден растворяется в  $\alpha$ -фазе, и образуется карбид  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Наряду с  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , дисперсными упрочняющими фазами являются  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и малое количество (0,14 %) оксида хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Таким образом, в данных системах на основе железа адиабатический разогрев невелик и тепловой взрыв в реакторе для реакционного механического легирования невозможен. Величина  $\Delta T_{\text{ad}}$  равна 4–5 К при отсутствии Al и  $\text{MoO}_3$  в смеси, и 330–340 К при протекании окислительно-восстановительной реакции  $2\text{Al} + \text{MoO}_3 \rightarrow \text{Mo} + \text{Al}_2\text{O}_3$ . Металлические компоненты шихты и восстановленный молибден растворяются в  $\alpha$ -твердом растворе на основе железа, а дисперсными упрочняющими фазами являются карбиды хрома (при отсутствии кислорода в системе) или оксид алюминия, карбид хрома и малое количество оксида хрома – при введении в исходный состав  $\text{MoO}_3$  и алюминия.

#### *Системы на основе никеля (группа II)*

**Состав Н5.** Рассчитанная адиабатическая температура системы составляет  $T_{\text{ad}} = 1294$  К (см. табл. 2), что выше точки плавления алюминия ( $T_m(\text{Al}) = 933$  К) и соединения  $\text{MoO}_3$  ( $T_m(\text{MoO}_3) = 1075$  К), но ниже температуры эвтектики бинарной системы Ni–Cr (1618 К), которая является основой смеси (суммарное содержание Ni + Cr составляет 76 %). Такое значительное тепловыделение связано с протеканием окислительно-восстановительных реакций взаимодействия алюминия, титана и хрома с  $\text{MoO}_3$ , приводящих к образованию твердых оксидных частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Последние являются упрочняющими фазами.

При указанной температуре состав системы Ni–Cr–Fe–W–Mo попадает в область  $\gamma$ -твердого раствора на основе никеля [27–30], поэтому при расчетах использовали данные для этой фазы (см. табл. 1). В связи с относительно высокой адиабатической температурой, в облас-

тях, где имеется контакт частиц Al– $\text{MoO}_3$ , Cr– $\text{MoO}_3$  и Ti– $\text{MoO}_3$ , возможно интенсивное взаимодействие в режиме локального теплового взрыва. Кроме того, если теплота, выделившаяся в результате реакций восстановления оксида молибдена, разогреет соседние области, где имеются контакты Al–Ni, Al–Fe, Al–Cr, Al–W, то из-за плавления алюминия возможно образование бинарных жидких эвтектик [27–30], в которых могут растворяться другие элементы, что снижает температуру эвтектического плавления.

Распространение волны СВС в разбавленной инертным веществом (в данном случае никелем) порошковой шихте определяется перколяционным фактором – взаимным расположением и числом контактов реакционноспособных частиц, а также условиями теплоотвода [31]. Объемные концентрации в шихте  $v_i$  определяются по формуле

$$v_i = (c_i / \rho_i) / \sum_{i=1}^n c_i / \rho_i, \quad (2)$$

где  $c_i$  – массовая концентрация  $i$ -го компонента;  $\rho_i$  – его плотность;  $v_i$  – объемная доля;  $n$  – число компонентов.

Тогда для указанного состава смеси Н5 (см. табл. 1) объемные концентрации составят:

$$\begin{aligned} &16,88 \% \text{ Cr} + 3,37 \% \text{ Ti} + 5,62 \% \text{ Al} + \\ &+ 4,83 \% \text{ Fe} + 1,97 \% \text{ W} + \\ &+ 16,18 \% \text{ MoO}_3 + 51,15 \% \text{ Ni}. \end{aligned}$$

По перколяционному критерию Шера-Заллена для трехмерной упаковки из сферических частиц одинакового размера бесконечный кластер (непрерывная цепочка частиц одного сорта) может образоваться при объемной концентрации частиц данного компонента около 15,4 % [32]. Объемная доля  $\text{MoO}_3$  превышает этот предел. Поэтому в данной системе из-за достаточно высокой адиабатической температуры существует вероят-

ность развития теплового взрыва в объеме реактора. Этот процесс носит в значительной степени случайный характер и связан с образованием перколяционного кластера (связной цепочки) реакционно-способных частиц в порошковой шихте.

**Состав Н6.** В этом составе адиабатический разогрев невелик,  $\Delta T_{ad} = 662$  К (см. табл. 2), и обусловлен реакцией восстановления оксида  $MoO_3$  алюминием с образованием небольшого количества  $Al_2O_3$ , частицы которого являются упрочняющей фазой в получаемой композиции. Состав системы попадает в область  $\gamma$ (ГЦК)-твердого раствора на основе никеля, поэтому при расчете учитывали термодинамические параметры регулярного бинарного раствора молибдена в никеле (см. табл. 1). При данном исходном содержании алюминия оксид  $MoO_3$  восстанавливается не полностью, в состоянии равновесия имеется малое количество (0,18 %)  $MoO_2$  (см. табл. 2). В связи с небольшим адиабатическим разогревом тепловой взрыв при РМЛ в данной системе маловероятен.

**Состав Н7.** Здесь величина адиабатического разогрева также невелика,  $\Delta T_{ad} = 334$  К, и связана с восстановлением соединения  $MoO_3$  алюминием и частично хромом с образованием  $Al_2O_3$  и малого количества (0,14 %)  $Cr_2O_3$  (см. табл. 2). Хром и восстановленный молибден полностью растворяются в  $\gamma$ -фазе на основе никеля. Из-за небольшого тепловыделения тепловой взрыв в реакторе маловероятен.

**Состав Н8.** Адиабатическое повышение температуры мало,  $\Delta T_{ad} = 59$  К, и обусловлено взаимодействием алюминия с титаном с образованием частиц интерметаллида  $TiAl$ . Хром и малое количество титана растворяются в никеле, образуя  $\gamma$ -твердый раствор (см. табл. 2). Согласно бинарным диаграммам  $Ni-Ti$  и  $Ni-Al$  [27–31], растворимость титана в  $\gamma$ -фазе при  $T = 356$  К составляет около 5 %, а алюминия в никеле – около 3 %, но, по результатам ТМ, термодинамически бо-

лее выгодно образование алюминида титана  $TiAl$ . В связи с малым тепловыделением возникновение теплового взрыва при РМЛ невозможно.

**Состав Н9.** В этой системе адиабатический разогрев невелик:  $\Delta T_{ad} = 340$  К. В равновесном состоянии при  $T_{ad} = 638$  К имеется  $\gamma$ -твердый раствор хрома, молибдена и титана в никеле и частицы упрочняющих фаз:  $Al_2O_3$  (1,84 %), малое количество  $TiO$  (0,27 %) и следы  $TiAl$  (см. табл. 2). Тепловыделение обусловлено восстановлением молибдена из  $MoO_3$  алюминием и частично титаном с образованием оксидов  $Al_2O_3$  и  $TiO$ . Из-за низкого теплового эффекта, связанного с малым содержанием  $MoO_3$  и  $Al$  в исходном составе, тепловой взрыв при РМЛ маловероятен.

### Выводы

В результате термодинамического моделирования по программе АСТРА-4 с использованием литературы по диаграммам состояния и данных по избыточной энтальпии образования бинарных твердых растворов на основе железа и никеля, определены адиабатические температуры  $T_{ad}$  взаимодействия при реакционном механическом легировании в многокомпонентных системах на основе  $Fe$  и  $Ni$ , а также равновесные составы продуктов взаимодействия при  $T_{ad}$ . Показано, что в большинстве составов тепловой взрыв маловероятен. Основной вклад в адиабатический разогрев вносят окислительно-восстановительные реакции, вклад избыточной энтальпии растворения хрома в никеле в составах Н5 и Н7–Н9 незначителен. Полученные результаты необходимы для определения оптимальных составов систем и безопасных режимов реакционного механического легирования, а также для прогнозирования равновесного фазового состава продуктов механохимического синтеза – в частности, вида и количества дисперсных упрочняющих частиц.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Витязь, П. А.** Механически легированные сплавы на основе алюминия и меди / П. А. Витязь, Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко. – Минск : Белорусская наука, 1998. – 352 с.
2. Новые ресурсосберегающие технологии и композиционные материалы / Ф. Г. Ловшенко [и др.]. – М.–Гомель : Энергоатомиздат, 2004. – 350 с.
3. Наноконпозиционные машиностроительные материалы: опыт разработки и применения / Ф. Г. Ловшенко [и др.]. – Гродно : ГрГУ, 2006. – 403 с.
4. **Benjamin, J. S.** Fundamentals of mechanical alloying / J. S. Benjamin // Materials Science Forum. – 1992. – V. 88–90. – P. 1–18.
5. **Ловшенко, 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.
6. **Maurice, D. R.** The physics of mechanical alloying : a first report / D. R. Maurice, T. H. Courtney // Metallurgical Transactions A. – 1990. – V. 21, № 2. – P. 289–303.
7. **Urakaev, F. Kh.** Mechanism and kinetics of mechanochemical processes in comminuting devices : 1. Theory / F. Kh. Urakaev, V. V. Boldyrev // Powder Technology. – 2000. – V. 107, № 1. – P. 93–107.
8. **Urakaev, F. Kh.** Mechanism and kinetics of mechanochemical processes in comminuting devices : 2. Applications of the theory. Experiment / F. Kh. Urakaev, V. V. Boldyrev // Powder Technology. – 2000. – V. 107, № 3. – P. 197–206.
9. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов / Г. Б. Синярев [и др.]. – М. : Наука, 1982.
10. **Ватолин, Н. А.** Термодинамическое моделирование металлургических процессов / Н. А. Ватолин, Г. К. Моисеев, Б. Г. Трусов. – М. : Металлургия, 1994.
11. **Ловшенко, Г. Ф.** Термодинамическое моделирование фазовых превращений при реакционном механическом легировании композиций на основе меди / Г. Ф. Ловшенко // Вестн. Белорусско-Российского университета. – 2006. – № 1. – С. 130–137.
12. **Хансен, М.** Структуры двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко. – М. : Металлургиздат, 1962. – Т. 1, 2.
13. **Эллиот, Р. П.** Структуры двойных сплавов / Р. П. Эллиот. – М. : Металлургия, 1968. – Т. 1, 2.
14. **Шанк, Ф. А.** Структуры двойных сплавов / Ф. А. Шанк. – М. : Металлургия, 1973.
15. **Кубашевски, О.** Диаграммы состояния двойных систем на основе железа : справочник : пер. с англ. / О. Кубашевски. – М. : Металлургия, 1985.
16. Binary Alloy Phase Diagrams / Т. В. Massalski [etc.]. – ASM, Materials Park, OH, 1990.
17. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа : справочник / Под ред. О. А. Банных, М. Е. Дрица. – М. : Металлургия, 1986.
18. **Kaufman, L.** Calculation of binary phase diagrams of iron, chromium, nickel and cobalt / L. Kaufman, H. Nesor // Z-t fur Metallkunde. – 1973. – V. 64, № 4. – P. 249–257.
19. **Гольдштейн, М. И.** Специальные стали / М. И. Гольдштейн, С. В. Грачев, Ю. Г. Векслер. – М. : Металлургия, 1985.
20. **Могутнов, Б. М.** Термодинамика сплавов железа / Б. М. Могутнов, И. А. Томилин, Л. А. Шварцман. – М. : Металлургия, 1984.
21. **Chuang, Y.-Y.** A thermodynamic analysis of the nickel-chromium system / Y.-Y. Chuang, Y. A. Chang // Z-t fur Metallkunde. – 1986. – V. 77, № 7. – P. 460–466.
22. **Kaufman, L.** Calculation of binary phase diagrams of iron, chromium, nickel and cobalt / L. Kaufman, H. Nesor // Z-t fur Metallkunde. – 1973. – V. 64, № 4. – P. 249–257.
23. **Могутнов, Б. М.** Термодинамика сплавов железа / Б. М. Могутнов, И. А. Томилин, Л. А. Шварцман. – М. : Металлургия, 1984.
24. **Chuang, Y.-Y.** A thermodynamic analysis of the nickel-chromium system / Y.-Y. Chuang, Y. A. Chang // Z-t fur Metallkunde. – 1986. – V. 77, № 7. – P. 460–466.
25. Percolation combustion: is it possible in SHS? / O. S. Rabinovich [etc.] // International Journal of SHS. – 2002. – V. 11, № 3. – P. 257–270.
26. **Stauffer, D.** Introduction to Percolation Theory / D. Stauffer, A. Aharony. – London : Taylor & Francis, 1994.
27. **Хансен, М.** Структуры двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко. – М. : Металлургиздат, 1962. – Т. 1, 2.
28. **Эллиот, Р. П.** Структуры двойных сплавов / Р. П. Эллиот. – М. : Металлургия, 1968. – Т. 1, 2.
29. **Шанк, Ф. А.** Структуры двойных сплавов / Ф. А. Шанк. – М. : Металлургия, 1973.
30. Binary Alloy Phase Diagrams / Т. В. Massalski [etc.]. – ASM, Materials Park, OH, 1990.
31. Percolation combustion: is it possible in SHS? / O. S. Rabinovich [etc.] // International Journal of SHS. – 2002. – V. 11, № 3. – P. 257–270.
32. **Stauffer, D.** Introduction to Percolation Theory / D. Stauffer, A. Aharony. – London : Taylor & Francis, 1994.

Белорусско-Российский университет  
Материал поступил 16.10.2006

**G. F. Lovshenko, F. G. Lovshenko**  
**Thermodynamic modeling of phase transformation while reaction mechanic alloying of the compositions based on iron and nickel**  
Belarusian-Russian University

Having applied thermodynamic modeling utilizing ASTRA-4 software the adiabatic temperatures of chemical interaction while mechanical alloying within multicomponent compositions based on iron and nickel as well as equilibrium compounds of the interaction products under adiabatic temperature have been determined. It is required to choose the optimal compounds of the systems and safe models of mechanic alloying and also to forecast equilibrium phase compounds of mechanic-chemical synthesis products.