

УДК 669.017

Ф. Г. Ловшенко, д-р техн. наук, проф., Г. Ф. Ловшенко, д-р техн. наук, проф.,  
Б. Б. Хина, д-р физ.-мат. наук, А. С. Федосенко

## РАСЧЕТ МАКСИМАЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ РЕАГИРУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ В ШИХТЕ, ПОДВЕРГАЕМОЙ РЕАКЦИОННОМУ МЕХАНИЧЕСКОМУ ЛЕГИРОВАНИЮ

На основе современных представлений о механизме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и с использованием метода термодинамического моделирования решена задача определения максимального содержания реагирующих веществ в подвергаемой обработке в механореакторе шихте, обеспечивающего безопасность реализации процесса реакционного механического легирования.

### *Введение*

Развитие современных отраслей промышленности, включая моторо-, турбино-, авиа-, ракето-, приборостроение, ядерную энергетику, требует создания новых материалов, обладающих, наряду с особыми свойствами, высокой жаропрочностью и способных работать в жестких температурно-силовых условиях. Оптимальный комплекс часто взаимоисключающих свойств может быть достигнут в композиционных материалах, наиболее перспективными из которых являются дисперсно-упрочненные. Структура их представляет собой матрицу из металла или сплава с равномерно распределенными в ней дисперсными частицами термодинамически стабильной упрочняющей фазы, имеющей высокое значение модуля сдвига. Максимальное упрочнение достигается у материалов с основной суб-/микроструктурного типа, обладающей высокоразвитой поверхностью границ зерен и субзерен, закрепленных и стабилизированных наноразмерными частицами упрочняющей фазы [1]. Материалы производит, как правило, порошковая металлургия. Наиболее сложная операция – получение дисперсно-упрочненных порошковых (гранулированных) композиций. Известные способы их изготовления, нашедшие промышленное применение: химическое смешивание, разложение смеси солей, водородное восстановление

в растворах, химическое осаждение из растворов, внутреннее окисление, механическое легирование [2, 3] – являются дорогостоящими и не позволяют реализовать все преимущества дисперсного упрочнения, а химические методы, кроме этого, экологически небезопасны. В связи с этим большой интерес представляет способ, основанный на реакционном механическом легировании, при котором на стадии обработки порошковой смеси в механореакторе и при последующем отжиге в реакционно-способных системах получают развитие механически и термически активируемые фазовые и структурные превращения, включая взаимодействие между компонентами и образование упрочняющих фаз, вызывающие формирование наноструктурной дисперсно-упрочненной гранулированной композиции [2].

Механически легированные композиционные порошки могут применяться как для получения компактных материалов различного функционального назначения, так и для покрытий. В ряде случаев, прежде всего при производстве порошков, для газопламенных покрытий концентрация реагирующих компонентов в шихте, подвергаемой обработке в механореакторе, достаточно высока, а механически активируемые экзотермические реакции протекают с большим тепловыделением. При содер-

жании реагирующих компонентов выше предельного взаимодействия в реакторе может происходить в режиме теплового взрыва или горения по типу СВС – самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [4–7].

**Целью работы** являлось решение актуальной задачи определения предельного содержания реагирующих веществ, обеспечивающего безопасность реализации процесса реакционного механического легирования.

### **Методика исследования**

Методической основой для решения поставленной задачи служили современные представления о механизме СВС-процессов, выработанные в результате многочисленных экспериментальных [8–17] и теоретических [18–22] исследований, а также универсальный метод термодинамического моделирования. В ряде экспериментальных работ на примере системы «Ti–C» и некоторых других [23, 24] прямым наблюдением в малоразмерных прозрачных реакторах показано, что механическое легирование в режиме ВС носит перколяционный характер, т. е. на определенной стадии процесса происходит воспламенение в малой локальной области (частица или группа частиц), и экзотермическая реакция распространяется почти по всему объему, оставляя после себя конечный продукт; при этом в некоторых областях (куда волна горения не проникает) может оставаться непрореагировавшая шихта. Применительно к СВС подобный перколяционный режим горения был исследован теоретически [18] в порошковой системе при наличии пор и/или инертных частиц. Математическим моделированием установлено, что необходимым условием такого режима горения, даже при достаточно интенсивных теплопотерях в окружающую среду, является наличие цепочек реакционноспособных частиц (так на-

зываемых перколяционных кластеров), между которыми имеется тепловая связь, т. е. когда теплота, выделяющаяся при горении одной частицы (даже при теплоотводе к соседним инертным частицам и в окружающую среду), способна обеспечить подогрев другой частицы до температуры зажигания  $T_{ig}$  ( $T_{ig} < T_{ad}$ , где  $T_{ad}$  – адиабатическая температура СВС в данной системе) [18]. Применительно к реакционному механическому легированию из вышеизложенного следует, что экзотермическая реакция даже в одной частице, вызванная ее разогревом до величины  $T_{ig}$  за счет механического соударения с мелкими телами (шарами), способна вызвать воспламенение всей реакционноспособной шихты в объеме механохимического реактора.

Многочисленные экспериментальные исследования для систем «Ti–C» [12], «Ti–C–Ni–Mo» [13, 14], «Mo–Si» [15], «Ti–C–M» (M = Ni, Co, Cr) [11], «Ni–Al» [16, 17] и др. показали, что СВС-процесс начинается, когда исходная шихта нагревается до температуры плавления более легкоплавкого компонента или температуры эвтектики системы  $T_{eu}$  [8–15], т. е. при  $T_{ig} = T_{eu}$ . Это обусловлено тем, что основным механизмом фазо- и структурообразования при СВС является не твердофазная диффузия, а растворение более тугоплавкого реагента в локальном расплаве и кристаллизация из него зерен тугоплавкого продукта [18–23]. Причем процесс часто имеет неравновесный характер: растворение одного реагента в расплаве другого (например, C(тв.) в Ti(ж.) или Ni(тв.) в расплаве алюминия) протекает без тонкой промежуточной прослойки равновесной твердой фазы (TiC или NiAl соответственно) [19–22]. Это связано с малой скоростью диффузии в тугоплавких фазах – продуктах синтеза. Например, расчет для СВС в системе «Ti–C» показал, что для экспериментально известных коэффициентов диффузии в фазе TiC толщина равновесной прослойки карбида между

твердой частицей углерода и расплавом титана должна быть меньше периода решетки [19, 22].

Таким образом, в качестве критерия для начала взаимодействия в режиме СВС в объеме механохимического реактора при реакционном механическом легировании следует принять такой состав реакционноспособной шихты, для которого адиабатическая температура реакции образования продукта  $T_{ad}$  достигает величины легкоплавкой эвтектики  $T_{eu}$  на основе одного из реагентов. Следовательно, для определения безопасных режимов реакционного механического легирования необходимо оценить адиабатическую температуру взаимодействия в многокомпонентной шихте при протекании в ней химических реакций и выбрать область составов, для которых  $T_{ad} \leq T_{eu}$ . Для таких расчетов целесообразно использовать метод термодинамического моделирования [25, 26].

Термодинамический расчет адиа-

батической температуры СВС для одной реакции основан на простом допущении [27]: 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  $T_{ad}$  и на возможное плавление продуктов. Расчет сводится к определению величины  $T_{ad}$  из нелинейного уравнения баланса энтальпии. В данном случае, как и в вышеприведенных расчетах равновесного состояния систем конструкционных материалов, использована универсальная программа АСТРА-4 [28, 29].

Системы для расчета, приведенные в табл. 1, являются основой для создания большой группы порошков дисперсно-упрочненных железных и никелевых сплавов, упрочненных  $Al_2O_3$  или TiC, ряд составов которых выходит за рамки композиций, исследуемых в данной работе.

Табл. 1. Исходные составы смесей для реакционного механического легирования и качественный равновесный фазовый состав при адиабатической температуре взаимодействия  $T_{ad}$

Исходный состав, % масс.	Равновесный состав при $T_{ad}$
<i>Системы на основе железа</i>	
$(1-x)Fe + x(74,745\% Fe_2O_3 + 25,255\% Al \rightarrow 52,28\% Fe + 47,72\% Al_2O_3)$	Fe, $Al_2O_3$ (упрочняющая фаза)
$(1-x)Fe + x(79,95\% Ti + 20,05\% C \rightarrow 100\% TiC)$	Fe, TiC (упрочняющая фаза)
$(1-x)[(72 - 52,28x / (1-x))\% Fe + 10\% Ni + 18\% Cr] + x(74,745\% Fe_2O_3 + 25,255\% Al \rightarrow 52,28\% Fe + 47,72\% Al_2O_3)$	Fe-Ni-Cr (твердый раствор), $Al_2O_3$ (упрочняющая фаза)
$(1-x)(72\% Fe + 10\% Ni + 18\% Cr) + x(79,95\% Ti + 20,05\% C \rightarrow 100\% TiC)$	Fe-Ni-Cr (твердый раствор), TiC (упрочняющая фаза)
<i>Системы на основе никеля</i>	
$(1-x)Ni + x(75,4\% Ni_2O_3 + 24,6\% Al \rightarrow 53,52\% Ni + 46,48\% Al_2O_3)$	Ni, $Al_2O_3$ (упрочняющая фаза)
$(1-x)Ni + x(79,95\% Ti + 20,05\% C \rightarrow 100\% TiC)$	Ni, TiC (упрочняющая фаза)
$(1-x)[(80 - 53,52x / (1-x))\% Ni + 20\% Cr] + x(75,4\% Ni_2O_3 + 24,6\% Al \rightarrow 53,52\% Ni + 46,48\% Al_2O_3)$	Ni-Cr (твердый раствор), $Al_2O_3$ (упрочняющая фаза)
$(1-x)(80\% Ni + 20\% Cr) + x(79,95\% Ti + 20,05\% C \rightarrow 100\% TiC)$	Ni-Cr (твердый раствор), TiC (упрочняющая фаза)
Примечание – Подчеркнут металл-основа твердого раствора	

Поскольку целью термодинамического моделирования было определение исходного состава шихты (параметр  $x$  в табл. 1), при котором становится возможным взаимодействие в режиме СВС, для анализа использовали бинарные и тройные равновесные диаграммы состояния для данных систем [30–34]. Полученные в результате термодинамического моделирования значения  $T_{ad}$  сравнивали с величиной  $T_{eu}$  на диаграммах.

Для бинарного твердого раствора хрома в никеле (составы 7 и 8) учитывали избыточную энергию смешения. Выражения, аппроксимирующие избыточные парциальные энтальпии смешения  $i$ -го компонента  $\Delta h_i^{(ex)}$ , приводили к виду, соответствующему модели квази-

субрегулярного раствора (с учетом зависимости  $\Delta h_i^{(ex)}$  от температуры и концентрации):

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

где  $x_i$  – доля  $i$ -го элемента в растворе (для бинарного раствора  $i = 1, 2$ ).

Значения коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , и  $d$  для  $\gamma$ -твердого раствора на основе никеля определяли по данным [35]. Значения параметров, использованных при термодинамическом моделировании, приведены в табл. 2. Расчеты показали, что учет образования твердого раствора вносит небольшую поправку в величину  $T_{ad}$  по сравнению с ситуацией, когда этот фактор не принимали во внимание.

Табл. 2. Избыточная энтальпия смешения бинарного твердого раствора на основе никеля, использованная в расчетах [35]

Система	Фаза	Интервал температуры, К	Элемент	Выражение для $\Delta h_i^{ex}$ , Дж/(г·атом)
Ni–Cr	$\gamma$ (ГЦК)	1000...1728	Ni	$(1 - x_{Ni})^2 [36349,96 - 35,648T - (123085,46 - 76,157T)x_{Ni}]$
			Cr	$(1 - x_{Cr})^2 [-25192,74 + 2,429T + (123085,46 - 76,157T)x_{Cr}]$
Примечание – $x_i$ – атомная доля $i$ -го компонента твердого раствора				

В составах 3 и 4 при реакционном механическом легировании формируется твердый раствор хрома и никеля в  $\gamma$ -Fe. Поскольку программа АСТРА-4 не предусматривает учет трехкомпонентного раствора, при термодинамическом моделировании задавали идеальный раствор на основе железа, т. е.  $\Delta h_i^{(ex)} = 0$ .

### Результаты расчетов и их обсуждение

#### Составы на основе железа

**Состав 1.** Результаты расчета адиабатической температуры взаимодействия показаны на рис. 1. Нелинейный ход зависимости  $T_{ad}(x)$  обусловлен сложным характером зависимости теплоемкости железа (основы композиции) от температуры. Взаимодействие

в данной системе в режиме СВС, т. е. протекание термитной реакции  $Fe_2O_3 + Al \rightarrow Fe + Al_2O_3$  начинается после образования легкоплавкой эвтектики Al–FeAl<sub>3</sub>, температура которой  $T_{eu} = 928$  К близка к точке плавления алюминия. В композиционных (слоистых) частицах исходного состава всегда будет присутствовать контакт Fe–Al. При локальном нагреве в момент скользящего удара на границе Fe/Al возможно достижение температуры  $T_{eu}(Al\text{–}FeAl_3) = 928$  К и образование эвтектического расплава системы «Fe–Al» по механизму контактного плавления. В контакте с возникшей прослойкой расплава может оказаться частица или прослойка твердого Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; как известно, композиционные частицы, сформировавшиеся вследствие разрушения и хо-

лодной сварки на начальных стадиях механического легирования, состоят из переплетающихся (и необязательно плоских) прослоек всех исходных веществ. Это приведет к развитию быстрого взаимодействия по реакции

$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{тв.}) + \text{Al}(\text{ж.}) \rightarrow \text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$  и локальному разогреву, который может привести к распространению экзотермической реакции по всему объему реактора.

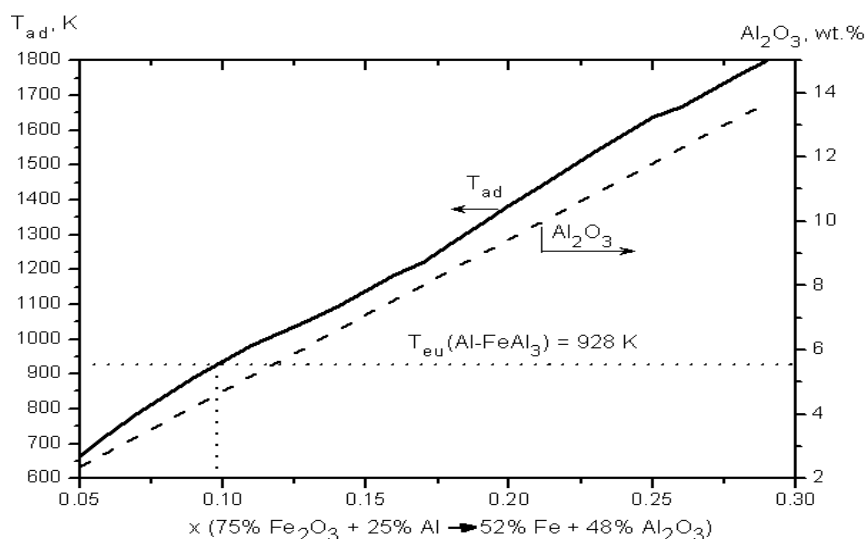


Рис. 1. Результаты термодинамического моделирования экзотермического взаимодействия в составе 1 на основе Fe: адиабатическая температура и доля упрочняющей фазы ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Поэтому величина  $x$  (содержание стехиометрической смеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}$  в шихте) для возможного начала взаимодействия в режиме СВС при реакционном механическом легировании соответствует достижению условия  $T_{\text{ad}} = T_{\text{eu}}(\text{Al-FeAl}_3) = 928 \text{ K}$ , и это значение составляет  $x \approx 10 \%$  масс. (см. рис. 1). По данным термодинамического моделирования, термитная реакция протекает почти полностью. Основной упрочняющей фазой в конечном продукте является оксид алюминия, концентрация которого при указанном предельно допустимом значении  $x$  составляет  $\approx 4 \%$  масс.

**Состав 2.** В данном составе тепловой эффект реакции образования карбида титана по реакции  $\text{Ti} + \text{C} \rightarrow \text{TiC}$  ниже, чем экзотермический эффект термитной реакции в смеси 1. Указанная реакция протекает практически полностью. В системе «Fe–Ti» наиболее легкоплавкой эвтектикой является Ti–FeTi с температурой плавления

$T_{\text{eu}}(\text{Ti-FeTi}) = 1358 \text{ K}$ . В композиционной частице имеется контакт железа с титаном, и при нагреве в момент скользящего удара локальная температура может достичь величины  $T_{\text{eu}}$ . Образование локального эвтектического расплава (по механизму контактного эвтектического плавления) приведет к растворению в нем других реагентов (в данном случае углерода), оказавшихся в контакте с расплавленной областью, и развитию экзотермической реакции формирования карбида титана по механизму растворения–кристаллизации. Поэтому содержание стехиометрической смеси Ti + C в шихте, соответствующее условию  $T_{\text{ad}} = T_{\text{eu}}(\text{Ti-FeTi})$ , следует считать пределом, при достижении которого становится возможным взаимодействие в режиме СВС. Как видно из рис. 2, предельное значение составляет  $x \approx 25 \%$  масс., при этом доля упрочняющей фазы (карбида титана) в получаемой композиции достигает  $\approx 25 \%$  масс.

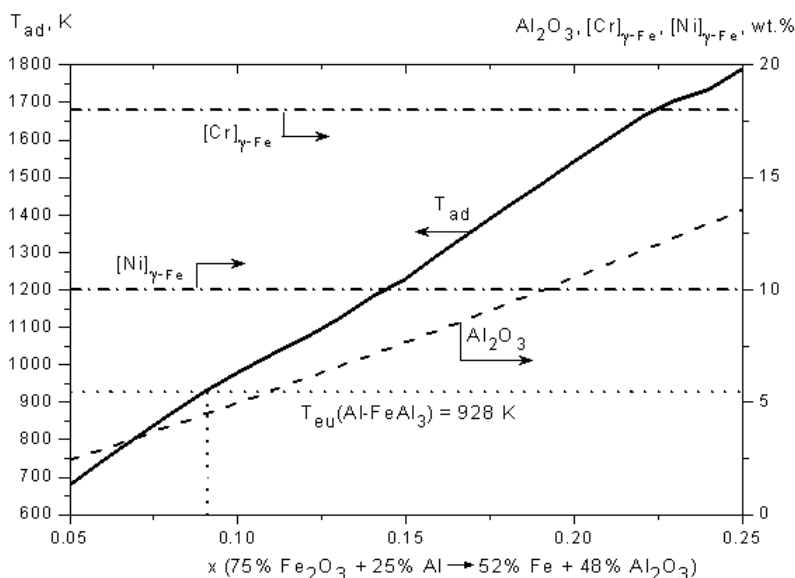


Рис. 2. Результаты термодинамического моделирования экзотермического взаимодействия в составе 2 на основе Fe: адиабатическая температура и доля упрочняющей фазы (TiC)

**Состав 3.** В данной композиции, как и в составе 1, экзотермическая реакция  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al} \rightarrow \text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$  (горение железо-алюминиевого термита, или реакция Гольдшмита) начинается после образования легкоплавкой эвтектики  $\text{Al-FeAl}_3$ . Поэтому предельным содержанием стехиометрической смеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}$  в исходной композиции является величина  $x$ , при которой адиабатическая температура взаимодействия

равна  $T_{eu}(\text{Al-FeAl}_3) = 928 \text{ K}$ . Это значение составляет  $x \approx 9\%$  масс. (рис. 3), а содержание упрочняющей фазы ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) при этом – около 4,5 % масс. По данным термодинамического моделирования, в равновесном состоянии при адиабатической температуре исходные хром и никель растворяются в аустените, образуя матрицу нержавеющей стали типа 00X18H10.

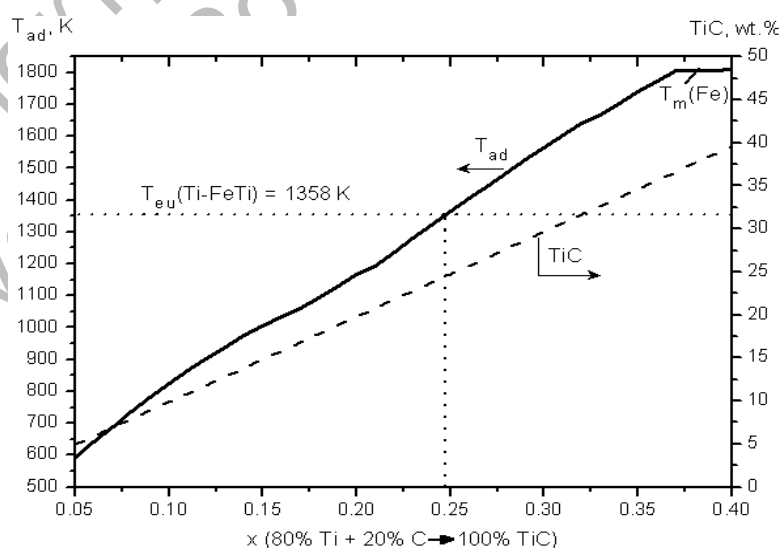


Рис. 3. Результаты термодинамического моделирования экзотермического взаимодействия в составе 3 на основе Fe: адиабатическая температура, доля упрочняющей фазы ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и содержание никеля в  $\gamma$ -твердом растворе на основе железа

**Состав 4.** Как и в составе 2, основное тепловыделение в нем обеспечивается за счет реакции образования карбида титана  $Ti + C \rightarrow TiC$ , которая протекает по механизму растворения углерода в расплаве на основе титана и кристаллизации зерен  $TiC$ . Поскольку в исходной шихте имеется достаточно высокое содержание никеля и титана, то в местах контакта  $Ni-Ti$  при локальном нагреве во время соударения возможно контактное плавление, если температура в зоне такого контакта достигнет точки эвтектики  $Ti-Ni_2Ti$ :  $T_{eu}(Ti-Ni_2Ti) = 1215 K$ .

Образование расплава в локальной области приведет к растворению в нем соседних частиц/слоев реагентов и, в частности, углерода, что, в свою очередь, приведет к началу экзотермиче-

ской реакции образования карбида титана в локальной области и затем к распространению СВС-процесса по шихте внутри реактора. Следовательно, состав шихты  $x$  (содержание экзотермической добавки  $Ti + C$ ), при котором адиабатическая температура взаимодействия в данной системе достигнет величины  $T_{eu}(Ti-Ni_2Ti) = 1215 K$ , можно считать критерием для начала СВС. По данным расчетов (рис. 4), это значение равно  $x \approx 20\%$  масс. Во всей области составов термодинамически выгодно образование  $\gamma$ -твердого раствора хрома и никеля в железе, т. е. состав матрицы будет соответствовать нержавеющей стали типа X18H10.

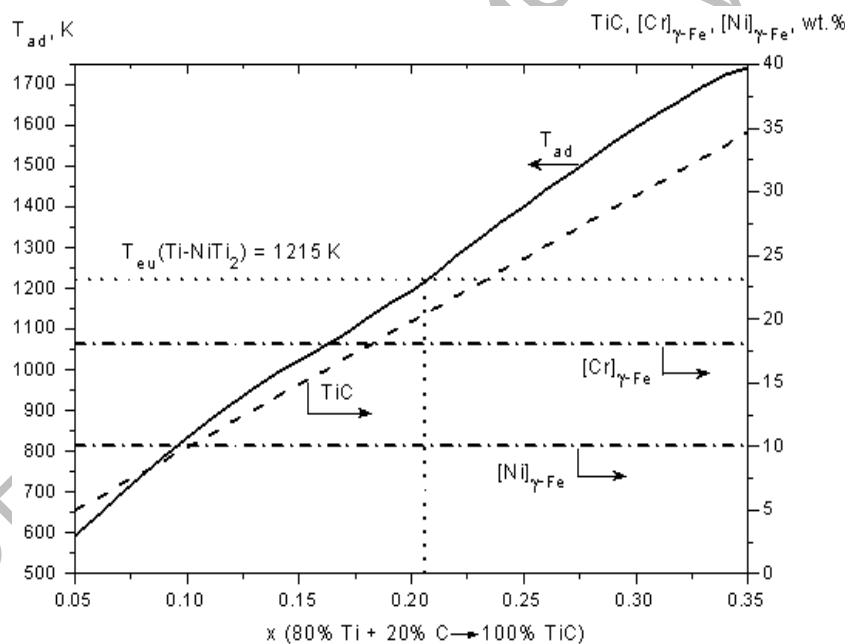


Рис. 4. Результаты термодинамического моделирования экзотермического взаимодействия в составе 4 на основе Fe: адиабатическая температура, доля упрочняющей фазы ( $TiC$ ) и содержание хрома и никеля в  $\gamma$ -твердом растворе на основе железа

#### Составы на основе никеля

**Состав 5.** Для локального инициирования экзотермической реакции  $Ni_2O_3 + Al \rightarrow Ni + Al_2O_3$  необходимо образование локального расплава на основе алюминия. В системе « $Ni-Al$ » имеет-

ся легкоплавкая эвтектика  $Al-NiAl_3$ , температура которой  $T_{eu}(Al-NiAl_3) = 913 K$  близка к точке плавления чистого алюминия  $T_m(Al) = 933 K$ . При соударении в контакте  $Al-Ni$  возможен кратковременный разогрев до указанной тем-

пературы и образование участка расплава по механизму контактного плавления. Поскольку частицы или прослойки исходных реагентов после начала МЛ расположены хаотично, всегда будет присутствовать контакт исходного  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  с образовавшимся локальным расплавом, что может привести к началу локальной экзотермической реакции и далее к ее распространению по объему шихты. Таким образом, за критерии начала СВС в данной системе следует принять такой состав  $x$  (содержание реакционноспособной добавки  $75,4\% \text{Ni}_2\text{O}_3 + 24,6\% \text{Al}$ ), при котором выполняется условие  $T_{\text{ad}} = T_{\text{eu}}(\text{Al-NiAl}_3) = 913 \text{ K}$ . По данным термодинамического моделирования (рис. 5), это значение составляет  $x \approx 6,5\% \text{ масс.}$ , а соответствующая доля упрочняющей фазы ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) в продукте синтеза – около  $3\% \text{ масс.}$

**Состав 6.** В данной композиции после начальной стадии механического легирования всегда будут присутствовать контакты Ni–Ti. Поэтому при соударении возможно образование эвтектического расплава, если локальный разогрев достигнет величины

$T_{\text{eu}}(\text{Ti-Ni}_2\text{Ti}) = 1215 \text{ K}$ . Поэтому (как и в составе 4 на основе железа) концентрация экзотермической добавки Ti + C (величина  $x$ ), при которой будет достигнуто условие  $T_{\text{ad}} = T_{\text{eu}}(\text{Ti-Ni}_2\text{Ti})$ , можно принять в качестве критерия для развития СВС-процесса в шихте в процессе реакционного механического легирования. По данным термодинамического моделирования (рис. 6), эта величина составляет  $x \approx 17,5\% \text{ масс.}$ , а соответствующая доля упрочняющей фазы (TiC) в продукте синтеза – также около  $17,5\% \text{ масс.}$

**Состав 7.** В данной композиции, как и в системе 5, возникновение режима СВС возможно для состава, при котором выполняется условие  $T_{\text{ad}} = T_{\text{eu}}(\text{Al-NiAl}_3) = 913 \text{ K}$ . Согласно результатам термодинамического моделирования, критическое значение равно  $x \approx 6\% \text{ масс.}$ , а соответствующая доля упрочняющих включений  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в продукте – около  $2,5\% \text{ масс.}$  (рис. 7). Весь исходный хром может уйти в твердый раствор на основе никеля, т. е. состав матрицы будет соответствовать нихрому X20N80.

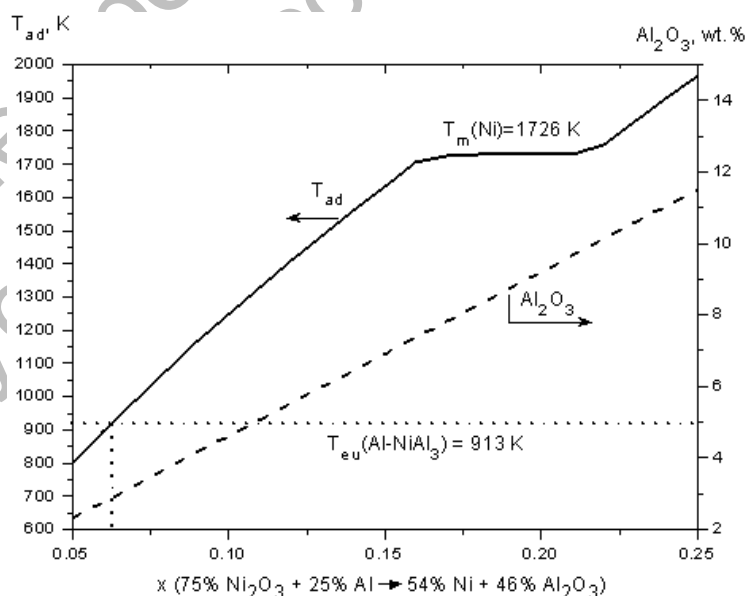


Рис. 5. Результаты термодинамического моделирования экзотермического взаимодействия в составе 5 на основе Ni: адиабатическая температура и доля упрочняющей фазы ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )



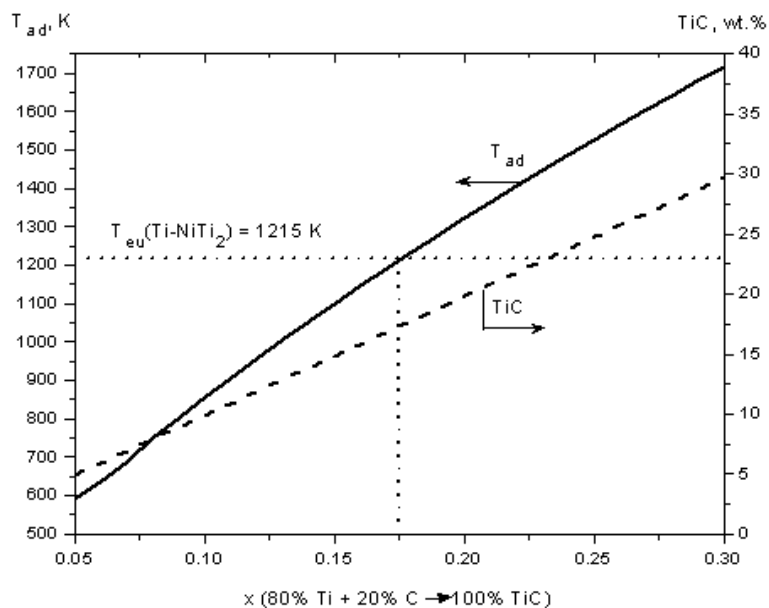


Рис. 6. Результаты термодинамического моделирования экзотермического взаимодействия в составе 6 на основе Ni: адиабатическая температура и доля упрочняющей фазы (TiC)

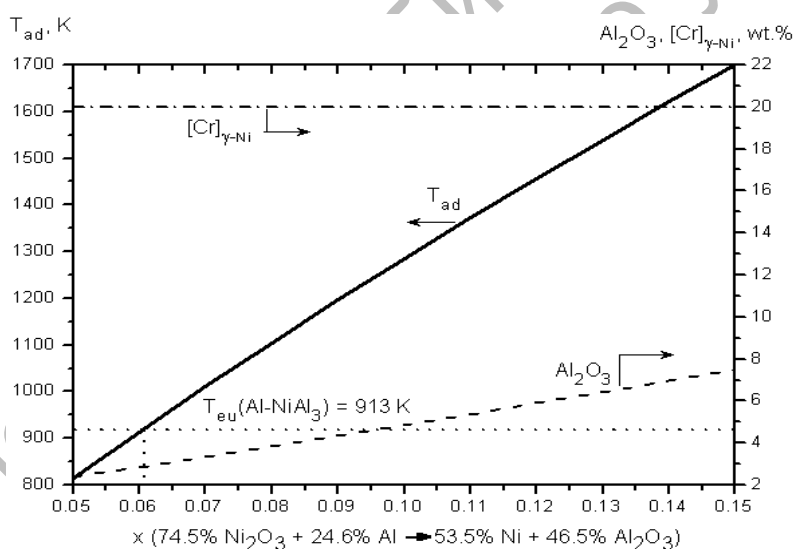


Рис. 7. Результаты термодинамического моделирования экзотермического взаимодействия в составе 7 на основе Ni: адиабатическая температура, доля упрочняющей фазы (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и содержание хрома в твердом растворе на основе никеля

**Состав 8.** Как и в шихте 6, в качестве критерия для возникновения СВС-процесса в объеме реактора для реакционного механического легирования следует принять такой состав шихты, при котором  $T_{ad} = T_{eu}(Ti-Ni_2Ti) = 1215$  К. По данным термодинамического моделирования (рис. 8), предельная доля добавки

Ti+C составляет  $x \approx 17,5$  % масс. и соответствующая концентрация упрочняющей фазы (зерен TiC) также около 17,5 % масс. Термодинамически выгодно образование твердого раствора хрома в никеле, т. е. равновесный состав матрицы будет соответствовать нихрому X20H80.

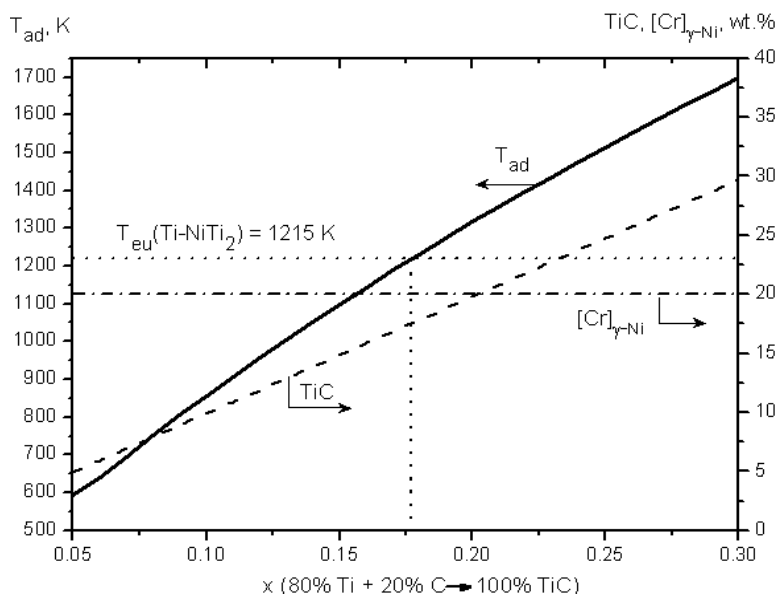


Рис. 8. Результаты термодинамического моделирования экзотермического взаимодействия в составе 8 на основе Ni: адиабатическая температура, доля упрочняющей фазы (TiC) и содержание хрома в твердом растворе на основе никеля

Как показано выше, при наличии пор и/или инертных частиц в обрабатываемой шихте необходимым условием реализации механического легирования в режиме СВС является наличие цепочек реакционноспособных частиц, между которыми имеется тепловая связь, т. е. когда теплота, выделяющаяся при горении одной частицы, способна обеспечить подогрев другой частицы до температуры зажигания  $T_{ig}$  ( $T_{ig} < T_{ad}$ , где  $T_{ad}$  – адиабатическая температура СВС в данной системе) [18]. С учетом того, что реакционное механическое легирование в металлических системах получает развитие при степени заполнения камеры 70...80 % и объемном отношении рабочих тел и шихты не менее 6, причем большая часть шихты может считаться «инертной» добавкой, выполнение этого условия при производстве конструкционных материалов маловероятно. Многократные экспериментальные исследования авторов однозначно показали, что концентрация реагирующих элементов в системах с образованием  $Al_2O_3$  и TiC без риска возникнове-

ния СВС-процесса может быть увеличена по отношению к расчетной минимум в 5 и 3 раза соответственно [1]. Вышеприведенные результаты расчета справедливы для сформировавшейся композиционной частицы или группы частиц, находящихся в контакте в момент ударного воздействия на них рабочих тел.

### Заключение

Проведенные расчеты показали, что в многокомпонентных железных и никелевых системах механически активируемое взаимодействие по механизму СВС теоретически возможно при содержании реагирующих веществ – металлов, имеющих высокое сродство к кислороду (Al) или углероду (Ti), с одной стороны, и кислородосодержащих соединений ( $Fe_2O_3$ ,  $Ni_2O_3$ ) или углерода, с другой, обеспечивающем образование  $Al_2O_3$  в железных сплавах более 4 % масс., в никелевых – более 3 % масс., TiC – 25 и 17,5 % масс. соответственно. Результаты расчета справедливы для сформировавшейся композиционной

частицы или группы частиц, находящихся в контакте в момент ударного воздействия на них рабочих тел.

Согласно экспериментальным исследованиям, концентрация реагирующих компонентов в системах с образованием  $Al_2O_3$  и TiC без риска возникновения СВС-процесса может быть увеличена по отношению к расчетной минимум в 5 и 3 раза соответственно.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Ловшенко, Г. Ф.** Наноструктурные механически легированные материалы на основе металлов : монография / Г. Ф. Ловшенко, Ф. Г. Ловшенко, Б. Б. Хина ; под ред. д-ра техн. наук, проф. Ф. Г. Ловшенко. – Могилев : Белорус.-Рос. ун-т, 2008. – 679 с. : ил.

2. Композиционные материалы : справочник / Под ред. Д. М. Карпиноса. – Киев: Наукова думка, 1985. – 592 с.

3. Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства, области применения: справочник / И. М. Федорченко [и др.] ; отв. ред. И. М. Федорченко. – Киев : Наукова думка, 1985. – 624 с.

4. **Schaffer, G. B.** Combustion synthesis by mechanical alloying / G. B. Schaffer, P. G. McCormick // Scripta Metallurgica. – 1989. – Vol. 23. – P. 835–838.

5. **Zhang, D. L.** Microstructural evolution during combustion reaction between CuO and Al induced by high energy ball milling / D. L. Zhang, J. J. Richmond // Journal of Materials Science. – 1999. – Vol. 34, № 4. – P. 701–706.

6. **Kwon, Young-Soon.** Ball temperatures during mechanical alloying in planetary mills / Young-Soon Kwon, K. B. Gerasimov, Sok-Keel Yoon // Journal of Alloys and Compounds. – 2002. – Vol. 346, № 1–2. – P. 276–281.

7. Effect of material characteristics on the ignition of the combustion reactions induced by ball milling / Ma Mingliang [et al.] // Journal of Materials Processing Technology. – 2001. – Vol. 116. – P. 124–127.

8. **Мержанов, А. Г.** Научные основы, достижения и перспективы развития процессов твердопламенного горения / А. Г. Мержанов // Изв. Академии наук. Серия химическая. – 1997. – № 1. – С. 8–32.

9. **Munir, Z. A.** Self-propagating exothermic reactions: the synthesis of high-temperature materials by combustion / Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini // Materials Science Reports. – 1989. –

Vol. 3, № 7/8. – P. 277–365.

10. **Итин, В. И.** Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений / В. И. Итин, Ю. С. Найбороденко. – Томск : Томс. гос. ун-т, 1989. – 214 с.

11. **Khusid, B. M.** Limits of the self-propagating high-temperature synthesis wave propagation in eutectic composite materials / B. M. Khusid, B. V. Khina, S. V. Demidkov // Journal of Materials Science. – 1994. – Vol. 29, № 8. – P. 2187–2191.

12. Макрокинетика структурных превращений при безгазовом горении смесей порошков титана и углерода / А. Г. Мержанов [и др.] // Физика горения и взрыва. – 1990. – Т. 26, № 1. – С. 104–119.

13. Combustion synthesis in the Ti-C-Ni-Mo system. Pt. I. Micromechanisms / J. C. LaSalvia [et al.] // Metallurgical and Materials Transactions A. – 1995. – Vol. 26, № 11. – P. 3001–3009.

14. **LaSalvia, J. C.** Combustion synthesis in the Ti-C-Ni-Mo system. Pt. II. Analysis / J. C. LaSalvia, M. A. Meyers // Metallurgical and Materials Transactions A. – 1995. – Vol. 26, № 11. – P. 3011–3019.

15. On the formation of  $MoSi_2$  by self-propagating high-temperature synthesis / J. Sung-Won [et al.] // Acta Materialia. – 1996. – Vol. 44, № 11. – P. 4317–4326.

16. **Quncheng, Fan.** Dissolution-precipitation mechanism of self-propagating high-temperature synthesis of mononickel aluminide / Fan Quncheng, Chai Huifen, Jin Zhihao // Intermetallics. – 2001. – Vol. 9, № 7. – P. 609–619.

17. **Zhu, P.** Reaction mechanism of combustion synthesis of NiAl / P. Zhu, J. C. M. Li, C. T. Liu // Materials Science and Engineering A. – 2002. – Vol. 329–331, № 1–2. – P. 57–68.

18. Percolation combustion : is it possible in SHS? / O. S. Rabinovich [et al.] // International Journal of SHS. – 2002. – Vol. 11, № 3. – P. 257–270.

19. **Khina, B. B.** Limits of applicability of the «diffusion-controlled product growth» kinetic approach to modeling SHS / B. B. Khina, B. Formanek, I. Solpan // Physica B : Physics of Condensed Matter. – 2005. – Vol. 355, № 1–4. – P. 14–31.

20. **Khina, B. B.** Modeling nonisothermal interaction kinetics in the condensed state : a diagram of phase formation mechanisms for the Ni-Al system / B. B. Khina // Journal of Applied Physics. – 2007. – Vol. 101, № 6. – P. 47–55.

21. **Khina, B. B.** Modeling heterogeneous interaction during SHS in the Ni-Al system : a phase-formation-mechanism map / B. B. Khina, B. Formanek // International Journal of SHS. – 2007. – Vol. 16, № 2. – P. 51–61.

22. **Khina, B. B.** Interaction kinetics in

SHS: is the quasi-equilibrium solid-state diffusion model valid? / B. B. Khina // International Journal of SHS. – 2005. – Vol. 14, № 1. – P. 21–32.

23. A direct view of the self-combustion behaviour of TiC system under milling / C. Deidda [et al.] // Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials. – 2003. – Vol. 15–16. – P. 215–220.

24. The self-combustion of structurally co-deformed powder mixtures: a direct view of the process / M. Monagheddu [et al.] // Journal of Physics D : Applied Physics. – 2003. – Vol. 36, № 7. – P. 1917–1922.

25. **Mason, P.** Modeling thermodynamic processes / P. Mason, M. Mignanelli // Advanced Materials and Processes. – 1998. – Vol. 153, № 4. – P. 21–24.

26. **Gallagher, R.** Computer calculation of multicomponent phase equilibria / R. Gallagher, H.-D. Nussler, P. J. Spencer // Physica B. – 1981. – Vol. 103 B, № 1. – P. 8–20.

27. **Новиков, Н. П.** Термодинамический анализ реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Н. П. Новиков, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов ; под ред. А. Г. Мержанова // Проблемы горения в химической технологии и металлургии. – Черноголовка : ОИХФ, 1975. – С. 174–188.

28. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов / Г. Б. Синярев [и др.]. – М. : Наука, 1982. – 274 с.

29. **Ватолин, Н. А.** Термодинамическое моделирование металлургических процессов / Н. А. Ватолин, Г. К. Моисеев, Б. Г. Трусов. – М. : Металлургия, 1994. – 312 с. : ил.

30. **Хансен, М.** Структуры двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко. – М. : Металлургияиздат, 1962. – Т. 1–2.

31. **Эллиот, Р. П.** Структуры двойных сплавов / Р. П. Эллиот. – М. : Металлургия, 1968. – Т. 1–2.

32. **Шанк, Ф. А.** Структуры двойных сплавов / Ф. А. Шанк. – М. : Металлургия, 1973. – 223 с.

33. **Кубашевски, О.** Диаграммы состояния двойных систем на основе железа : справочник : пер. с англ. / О. Кубашевски. – М. : Металлургия, 1985. – 398 с.

34. Binary Alloy Phase Diagrams / Т. В. Massalski [et al.] // Materials Park. – 1990. – 1824 p.

35. **Chuang, Y. Y.** A thermodynamic analysis of the nickel-chromium system / Y. Y. Chuang, Y. A. Chang // Zeitschrift fur Metallkunde. – 1986. – Vol. 77, № 7. – P. 460–466.

Белорусско-Российский университет  
Материал поступил 23.02.2011

**F. G. Lovshenko, G. F. Lovshenko,  
B. B. Khina, A. S. Fedosenko**  
**Calculation of the maximum concentration  
of reacting components in the charge under  
reactionary mechanical alloying**

On the basis of modern knowledge about the mechanism of self-extending high-temperature synthesis and with the use of the thermodynamic modelling method the problem of detection of maximum reacting substance content in the charge under processing in the mechanoreactor, providing safety of the reactionary mechanical alloying process has been solved.