



УДК 669.017

Поступила 29.07.2015

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ФАКТОРА НА ФАЗОВО-СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ ЛЕГИРОВАНИИ КОМПОЗИЦИЙ СИСТЕМ «ОСНОВНОЙ МЕТАЛЛ – ЛЕГИРУЮЩИЙ ОКСИД – ЛЕГИРУЮЩИЙ МЕТАЛЛ С ВЫСОКИМ СРОДСТВОМ К КИСЛОРОДУ»

## THE INFLUENCE OF THERMODYNAMIC AGENT ON PHASE-STRUCTURED TRANSFORMATION PROCEEDING IN THE PROCESS OF MECHANICAL ALLOYING OF COMPOSITIONS OF SYSTEMS «PARENT METAL – ALLOYING OXIDE – ALLOYING METAL WITH HIGH OXYGEN AFFINITY»

Ф. Г. ЛОВШЕНКО, ГУ ВПО «Белорусско-Российский университет», г. Могилев, Беларусь,  
Г. Ф. ЛОВШЕНКО, Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь

F. G. LOVSHENKO, Belarusian-Russian University, Mogilev, Belarus,  
G. F. LOVSHENKO, Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus

*Представлены результаты исследования фазово-структурных превращений, протекающих при механическом легировании композиций систем «основной металл – легирующий оксид – легирующий металл с высоким сродством к кислороду», направленного на установление места и роли в этом процессе термодинамического фактора.*

*The paper presents the results of the research in phase-structured transformation proceeding in the process of mechanical alloying of compositions of systems «parent metal – alloying oxide – alloying metal with high oxygen affinity, aimed at determining the place and function of the thermodynamic agent in this process.*

**Ключевые слова.** Механическое легирование, термодинамический фактор, фазово-структурные превращения.

**Keywords.** Mechanical alloying, thermodynamic agent, phase-structured transformations.

### Введение

Большинство классических жаропрочных дисперсно-упрочненных сплавов, включая алюминиевые, и технологии их производства свои возможности исчерпали и дальнейшее повышение физико-механических свойств конструкционных материалов этого класса для различных отраслей машиностроения находится на пути разработки новых способов получения и методов упрочнения. Перспективными являются дисперсно-упрочненные материалы, изготовленные по технологии, основанной на реакционном механическом легировании (РМЛ), заключающемся в обработке реакционно способной шихты в энергонапряженных аппаратах-механореакторах, в процессе которой имеют место механически активируемые фазовые и структурные превращения. При оптимальных условиях реализации технологии РМЛ его продуктом является гранулированная композиция с субмикроструктурной основой, упрочненной наноразмерными включениями механически синтезированных фаз. Эта структура наследуется компактным материалом, получаемым из композиции методами горячего прессования и сохраняется при длительном термическом воздействии при температурах, достигающих  $0,9T_{пл.основы}$ . Перспективными для производства дисперсно-упрочненных материалов являются композиции на основе системы «основной металл – легирующий оксид– легирующий металл с высоким сродством к кислороду». Последним может быть и металл основы, как это имеет место, например, в алюминиевых материалах. При этом, исходя из равновесной термодинамики, легирующие компоненты должны взаимодействовать между собой с

образованием оксида легирующего металла, способного эффективно упрочнять основу. Этим требованиям удовлетворяют ряд композиций системы «алюминий – легирующий оксид, имеющий большее значение энергии Гиббса образования ( $\Delta G_T^0$ ), чем оксиды алюминия» [1].

В данной работе приведены результаты исследования фазово-структурных превращений, протекающих при механическом легировании композиций систем «основной металл – легирующий оксид – легирующий металл с высоким сродством к кислороду», направленного на установление места и роли в этом процессе термодинамического фактора.

#### Методика исследований

В качестве исходных компонентов для получения материалов применяли стандартные порошки в состоянии поставки: алюминия ПА4 (ГОСТ 6058-73) и оксидов марки «Ч»:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{CuO}$ . Для получения сопоставимых результатов содержание кислорода, вводимого в композиции с легирующим оксидом, как правило, составляло 3,05%. При полном взаимодействии оксида с алюминием это обеспечивало образование 6,5 мас.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , или 5,3 об.% (при плотности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , равной  $3,37 \text{ г/см}^3$ , которая приводится для материалов САП [1]). Концентрация кислорода в композиции с  $\text{CuO}$  составляла 1,26%. В этом случае содержание меди в композиции достигало 5%, превышение которого оказывает негативное влияние на механические свойства алюминиевых сплавов. Исходя из того, что легирование кремнием снижает коэффициент теплового расширения, а цирконием повышает жаропрочность алюминиевых сплавов [2–4], в композициях  $\text{Al-SiO}_2$  и  $\text{Al-ZrO}_2$  с целью увеличения количества кремния и циркония в материалах концентрация кислорода, введенного с легирующим оксидом, достигала 5,46 и 3,85% соответственно. Содержание оксидов в исходной шихте, энергии Гиббса ( $-\Delta G_T^0$ ) их образования и протекания окислительно-восстановительных превращений, а также твердость механически легированных композиций приведены в табл. 1.

Таблица 1. Микротвердость гранулированных композиций, полученных механическим легированием алюминия оксидами в течение 8 ч

Легирующий оксид		Энергия Гиббса образования оксида ( $-\Delta G_T^0$ ), кДж/(моль·атом О) [5]	Энергия Гиббса окислительно-восстановительной реакции ( $-\Delta G_T^0$ ), кДж/(моль·атом О)	Твердость гранулированной композиции, МПа	
вещество	содержание, %			без ПАВ	с ПАВ 0,5%
–	–	–	–	720	850
$\text{NO}_2$	4,38	103	630	1450	1600
$\text{CuO}$	6,26	128	399	1350	1500
$\text{Co}_3\text{O}_4$	11,47	189	338	1300	1550
$\text{CO}_2$	4,19	197	330	1400	1550
$\text{Ni}_2\text{O}_3$	10,50	215	312	1300	1400
$\text{MoO}_3$	9,14	226	301	1250	1550
$\text{MnO}_2$	8,28	233	294	1200	1450
$\text{H}_2\text{O}$	3,43	238	289	1250	1350
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	10,14	247	280	1150	1350
$\text{V}_2\text{O}_5$	6,93	286	241	1250	1450
$\text{ZnO}$	15,50	315	210	1050	1300
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	9,60	350	177	1100	1350
$\text{B}_2\text{O}_3$	4,42	395	132	950	1500
$\text{SiO}_2$	10,25	413	114	1050	1350
$\text{TiO}_2$	7,62	445	82	950	1250
$\text{ZrO}_2$	14,83	514	13	950	1200
$\text{Al}_2\text{O}_3$	14,83	527	0	950	1150

Исследование выполнено на композициях, подвергнутых реакционному механическому легированию по оптимальному режиму. Условия реализации процесса, приборы и методики изучения фазового состава, структуры и свойств механически легированных композиций приведены в [6, 7].

#### Результаты исследования и их анализ

При обработке порошковых систем в механореакторе образуются металлографически однородные гранулированные композиции с равномерным распределением элементов [6, 7]. Процесс сопровождается структурными и фазовыми превращениями. Протекание первых не зависит от состава композиций приводит к формированию основы субмикроструктурного типа. При этом ее строение подобно

структуре гранулированных композиций, полученных обработкой в механореакторе порошка алюминия и систем «алюминий – легирующий металл» [8].

Во всех случаях зерна основы имеют размер не более 0,1 мкм и состоят из блоков, величина которых не превышает 50 нм. По результатам рентгеноструктурного анализа тонкая структура характеризуется следующими параметрами: размер областей когерентного рассеивания – менее 30 нм, плотность дислокаций – не более  $10^{11}$  см<sup>-2</sup>, среднеквадратичное искажение кристаллической решетки – менее  $2 \cdot 10^{-3}$ . Представление о кинетике формирования тонкой структуры на примере композиции CuO дают результаты, приведенные в табл. 2.

Таблица 2. Влияние продолжительности механохимического легирования алюминия оксидом меди на параметры тонкой структуры гранулированной композиции

Продолжительность механического легирования, ч	Кристаллографическое направление	Параметры тонкой структуры		
		размер ОКР, нм	плотность дислокаций, $\cdot 10^{10}$ см <sup>-2</sup>	среднеквадратичное искажение решетки, $\cdot 10^{-4}$
1	[111]	41(±1,7)	109	33
	[100]	35(±2,2)	111	27
4	[111]	21(±0,9)	6	18
	[100]	19(±1,4)	7	21
8	[111]	16(±0,5)	4	16
	[100]	14(±0,7)	5	19

Близкие параметры тонкой структуры композиций, полученных механическим легированием (табл. 2), обусловлены одинаковым механизмом ее формирования, заключающимся в протекании процесса динамического возврата [9].

В отличие от гранулированного алюминия, полученного обработкой в механореакторе, в исследуемых композициях наряду с редкими, относительно грубыми включениями  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\gamma'$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, являющимися продуктами разрушения и превращений оксидной пленки, покрывавшей частицы исходного порошка, присутствуют легирующие оксиды, не прореагировавшие с основой. И первые, и вторые находятся в стыках зерен и имеют средний размер не более 0,1 мкм (рис. 1). Кроме того, наблюдаются наноразмерные образования, являющиеся оксидами ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\gamma'$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и нитридом алюминия (AlN).

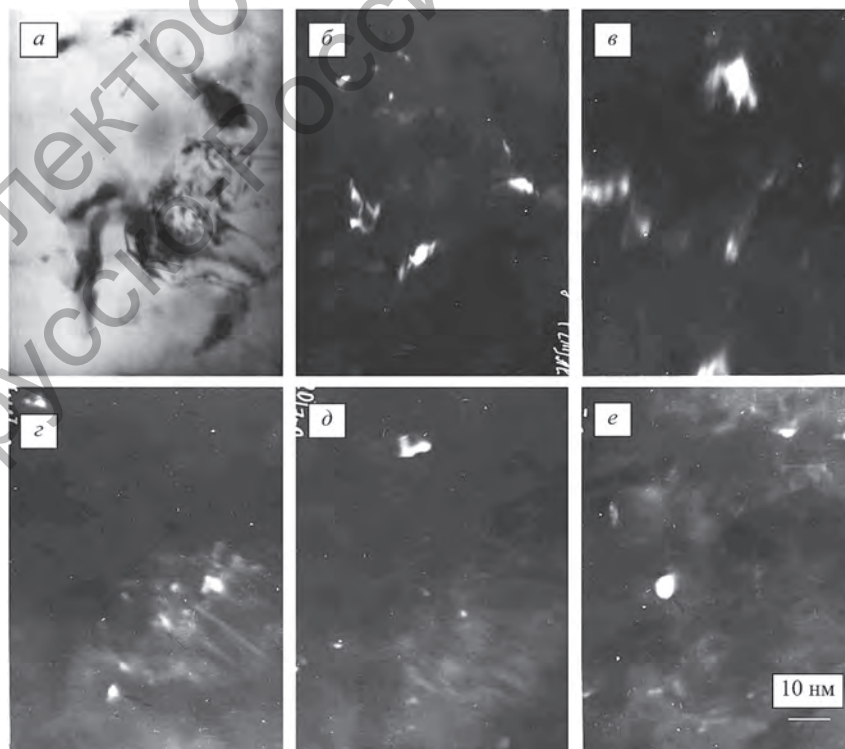


Рис. 1. Микроструктура гранул, полученных обработкой в механореакторе композиции Al-ZrO<sub>2</sub> (14,83%): а – светлое поле; б–е – темное поле в рефлексах фаз: [111] Al (б, в), [111] Al + [113]  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (в), [220] ZrO<sub>2</sub> + [012] AlN (д), [113]  $\gamma'$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (е). ПЭМ



Рис. 2. Влияние продолжительности обработки в механореакторе на твердость гранулированного алюминия (1) и композиций, легированных  $ZrO_2$  (2),  $Cr_2O_3$  (3),  $MoO_3$  (4),  $H_2O$  (5),  $CuO$  (6),  $CO_2$  (7)

С большой вероятностью можно предположить, что эти оксиды являются продуктом механохимических превращений, имеющих место в композиции при механическом легировании.

Механическое легирование алюминия оксидами приводит к повышению твердости гранул (см. табл. 1). Причем упрочнение не зависит от исходной твердости легирующего компонента, а определяется, вероятно, прежде всего, кинетикой протекания механохимических реакций, вызывающих образование упрочняющих фаз. Это однозначно проявляется в ряду композиций, испытывающих однотипные превращения, к которым относятся исследуемые. Так, наблюдается корреляция между величиной энергии Гиббса окислительно-восстановительных реакций, возможных в системах «Al-легирующий оксид», и твердостью композиций. С уменьшением значения  $\Delta G_T^0$  она возрастает (см. табл. 1), что косвенно подтверждает влияние химического фактора на кинетику превращений. Показательно, что размол алюминия с добавкой  $H_2O$ , а также обработка его в механореакторе с атмосферой  $NO_2$  и  $CO_2$  приводят к значительно большему упрочнению, чем механическое легирование оксидами  $Cr_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ , имеющими высокую твердость и низкое значение термодинамического потенциала образования.

Исходя из данных, приведенных в табл. 1 и на рис. 2, наиболее перспективно для упрочнения алюминия механическое легирование оксидами  $CuO$ ,  $Ni_2O_3$ ,  $Co_3O_4$ ,  $MoO_3$ ,  $V_2O_5$ , имеющими высокое значение энергии Гиббса образования.

Увеличение продолжительности стадии измельчения и более тонкое диспергирование компонентов при обработке в механореакторе активируют механохимические реакции, приближающие систему к термодинамически стабильному состоянию и увеличивают количество механически синтезированного оксида алюминия, что повышает упрочнение композиций. Одним из приемов, эффективно влияющим на этот процесс, является применение поверхностно-активного вещества, в качестве которого использована стеариновая кислота ( $C_{17}H_{35}COOH$ ) в количестве 0,5% (рис. 2).

Основными причинами упрочнения исследованных механически легированных композиций могут быть два фактора: диспергирование и равномерное распределение легирующего оксида, а также образование в результате механохимического взаимодействия между компонентами новых упрочняющих фаз.

Первый фактор имеет преобладающее значение в случае химической инертности легирующей добавки. Его влияние можно оценить на примере материала, полученного механическим легированием алюминия оксидом алюминия. Введение этого вещества в количестве 5,3 об.% (6,5 мас.%) увеличивает твердость гранулированной композиции на 230–300 МПа. В этом случае в механически легированной композиции без ПАВ ее значение достигает 950 МПа, а с ПАВ – 1150 МПа (см. табл. 1).

При применении в качестве легирующего компонента оксидов, имеющих большее, чем у  $Al_2O_3$  значение  $\Delta G_T^0$ , и способных взаимодействовать с алюминием, упрочнение выше. Причем эффект зависит не от исходной твердости легирующего оксида, а от величины  $\Delta G_T^0$  окислительно-восстановительной реакции. С уменьшением последней отмечается тенденция к ее увеличению, что связано с полной протекания механохимически активируемого взаимодействия между алюминием и легирующим оксидом, определяющей количество основной упрочняющей фазы –  $Al_2O_3$ .

Зависимость полноты протекания этих реакций от химического фактора качественно подтверждается рентгеноструктурным анализом, результаты которого приведены в табл. 3.

Из таблицы видно, что при обработке в механореакторе в ряде композиций достаточно интенсивно протекают механохимические окислительно-восстановительные превращения. Применяемые в качестве

Таблица 3. Фазовый состав механически легированных композиций

Легированный оксид	Фазовый состав композиции	
	рентгенографический анализ	метод электронной дифракции
CuO (6,3%)	Al, Al <sub>2</sub> Cu	Al, Al <sub>2</sub> Cu, Cu <sub>9</sub> Al <sub>4</sub> , Cu <sub>2</sub> O, CuAlO <sub>4</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cu
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (11,5%)	Al, Co	–
CO <sub>2</sub> (4,2%)	Al	–
Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10,5%)	Al, Ni	Al, Ni, Al <sub>3</sub> Ni, NiO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
MoO <sub>3</sub> (9,1%)	Al, Mo	Al, Mo, MoO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
MnO <sub>2</sub> (8,3%)	Al, Mn MnO	Al, Mn, Al <sub>6</sub> Mn, MnO, MnO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
H <sub>2</sub> O (3,4%)	Al	Al, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10,1%)	Al, Fe	Al, Fe, Al <sub>3</sub> Fe, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (6,9%)	Al, V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al, Al <sub>11</sub> V, V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
ZnO (15, 5%)	Al, ZnO	Al, Zn, ZnO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (9,6%)	Al, Cr, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al, Cr, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4,4%)	Al	–
SiO <sub>2</sub> (10,3%)	Al	–
TiO <sub>2</sub> (7,6%)	Al, TiO <sub>2</sub>	Al, TiO, TiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
ZrO <sub>2</sub> (14,8%)	Al, ZrO <sub>2</sub>	Al, ZrO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

легированных компонентов оксиды условно можно разделить на две группы: с высоким и низким значением  $\Delta G_T^\circ$  образования (см. табл. 1). К первой группе относятся соединения, в которых значение этого показателя более  $-300$  кДж/(моль·атомов О). Она представлена оксидами: N<sub>2</sub>O, CuO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Во вторую группу входят вещества с  $\Delta G_T^\circ$  менее  $-300$  кДж/(моль·атомов О). Они включают низшие оксиды марганца – Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MnO, ванадия – VO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, VO, а также ZnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>. Согласно данным, приведенным в табл. 1, расчетные значения энергии Гиббса взаимодействия алюминия с оксидами первой группы имеют величину менее  $-210$  кДж/(моль·атомов О), а второй – более  $-210$  кДж/(моль·атомов О). С уменьшением  $\Delta G_T^\circ$  образования легированного оксида, вызывающего соответственно повышение  $\Delta G_T^\circ$  его взаимодействия с алюминием, полнота протекания механохимической окислительно-восстановительной реакции снижается. Так, в композициях, легированных соединениями, входящими в первую группу, после обработки в механореакторе исходный оксид рентгенографически не обнаруживается. Одновременно отмечается наличие элементов, восстановленных из оксидов, а также в ряде случаев низших оксидов,  $\Delta G_T^\circ$  которых меньше, чем у высших, и имеет значение ниже  $-300$  кДж/(моль·атомов О). К ним относятся оксиды марганца MnO ( $\Delta G_T^\circ = -363$  кДж/(моль·атомов О)) и ванадия V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\Delta G_T^\circ = -386$  кДж/(моль·атомов О)). Наглядное представление о фазовых превращениях, протекающих на разных технологических стадиях получения материала, дают рентгенограммы, приведенные на рис. 3, 4.

В то же время в гранулированных композициях, полученных механическим легированием оксидами второй группы, легированная добавка однозначно выявляется рентгеноструктурным анализом. Однако интенсивность интерференционных линий, принадлежащих этим веществам, по сравнению с исходной уменьшается в 2–3 раза.

На некоторое развитие механохимических окислительно-восстановительных реакций в этом случае указывает также наличие восстановленных элементов, например, хрома.

Содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, который должен образовываться в композициях в случае протекания окислительно-восстановительных реакций, ни в одной из исследованных систем рентгеноструктурным анализом не установлено. Наличие Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в композициях, полученных механическим легированием, подтверждается химическим анализом. Исследование, результаты которого приведены в табл. 4, выполнено на композициях с CuO и H<sub>2</sub>O.

Таблица 4. Содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в композициях на разных технологических стадиях получения материалов

Легированная добавка	Содержание легированной добавки, %	Расчетное содержание Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в материале, %	Содержание Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в композиции, %, после		
			механического легирования	механического легирования и отжига	механического легирования, отжига и горячего прессования
CuO	15,15	9,0	6,2	8,8	8,8
H <sub>2</sub> O	3,43	9,0	6,5	8,7	8,7

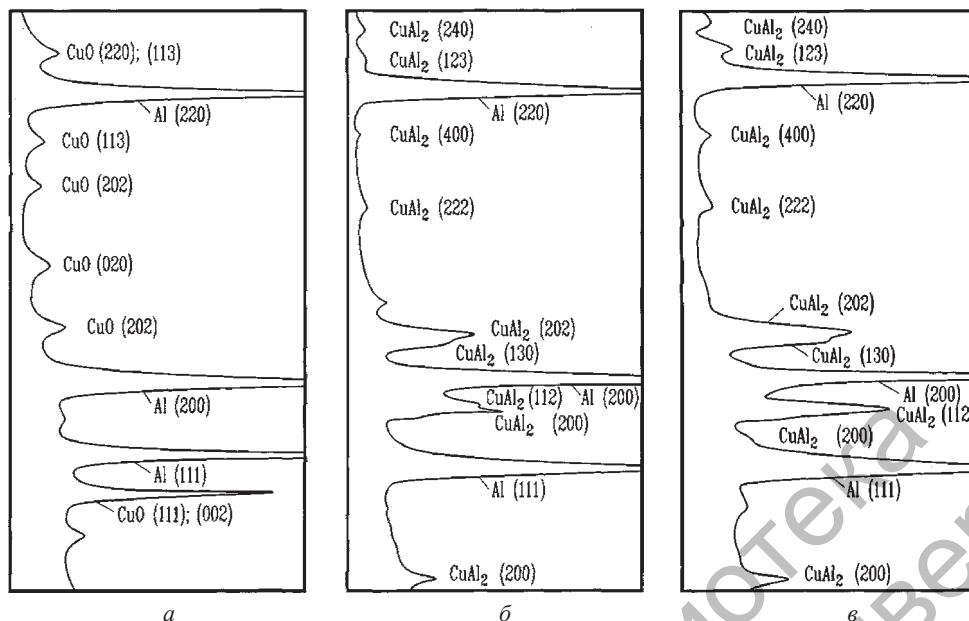


Рис. 3. Участок рентгенограммы композиции Al-CuO (6,26%). Условия получения композиции: а – 1 ч обработки в механореакторе; б – 8 ч обработки в механореакторе; в – 8 ч обработки в механореакторе и отжиг при 500 °С в течение 1 ч

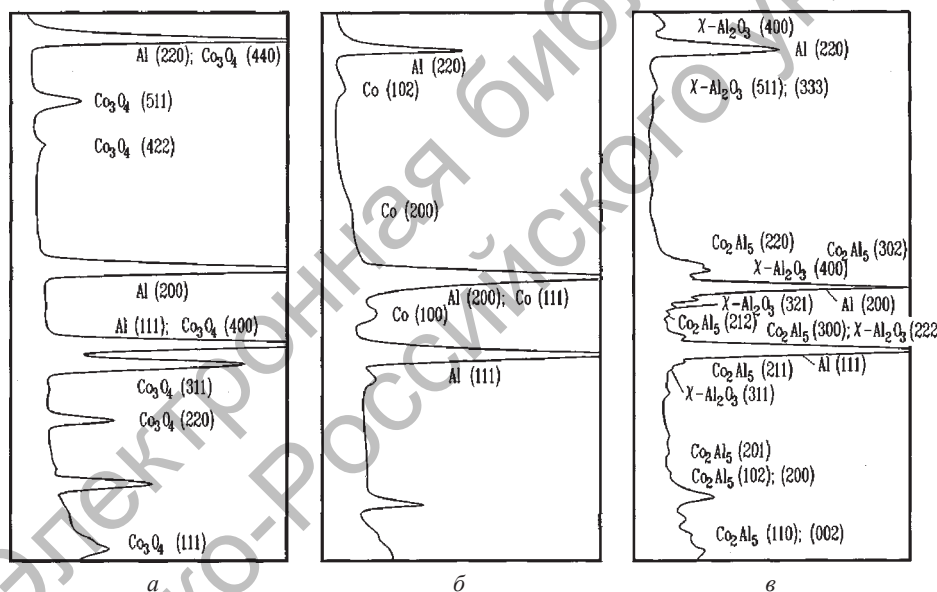


Рис. 4. Участок рентгенограммы композиции Al-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (11,47%). Условия получения композиции: а – 1 ч обработки в механореакторе; б – 8 ч обработки в механореакторе; в – 8 ч обработки в механореакторе и отжиг при 500 °С в течение 1 ч

По данным химического анализа, содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в композициях, полученных механическим легированием этими компонентами, примерно одинаково и не достигает значения, рассчитанного, исходя из полного протекания окислительно-восстановительной реакции с учетом Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>O, содержащихся в исходном алюминиевом порошке. Существенная разница между расчетным и экспериментально установленными значениями Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> указывает на то, что даже в композиции, легированной CuO, имеющим высокое значение  $\Delta G_T^0$ , механохимические окислительно-восстановительные превращения при применяемом режиме обработки в механореакторе полностью не завершаются. Примерно 30% кислорода связано в исходном или промежуточном оксидах и система находится в термодинамически неравновесном состоянии. Исследованные композиции существенно различаются по величине  $\Delta G_T^0$  реакции взаимодействия между компонентами, однако разное агрегатное состояние легирующих добавок CuO и H<sub>2</sub>O оказывает влияние на протекание процесса. Является очевидным, что на скорость их протекания наряду с химическим фактором влияет кинетический. Вероятность контакта молекул воды, находящейся при механическом легировании в основном в газовой фазе с образующимися ювенильными поверхностями частиц алюминия, значительно выше, чем твердофазного CuO. Естественно, что в композициях, легиро-

ванных другими твердофазными оксидами, обладающими по сравнению с CuO большей термодинамической стабильностью, содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> будет меньшим.

В исследуемых композициях «Al-легирующий оксид-ПАВ» наряду с первичными окислительно-восстановительными реакциями при механическом легировании получают развитие вторичные превращения, под которыми понимаются взаимодействия между элементом, восстановленным из оксида, с одной стороны, и алюминием или элементами, образующимися в результате распада ПАВ, с другой. По данным термодинамического анализа, в результате этих превращений в различных системах должны образовываться алюминиды, карбиды, твердые растворы. Рентгеноструктурным анализом образование алюминида подтверждено только в композиции, легированной CuO. Наличие карбидов легирующих элементов, так же как и Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, не установлено. В гранулированной композиции эти фазы, подобно Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, существуют в рентгеноаморфном и ультрадисперсном состоянии.

Формирование твердого раствора элемента, восстановленного из оксида, в алюминии имеет место в большинстве систем, обладающих, согласно диаграммам состояния, заметной растворимостью. К ним относятся композиции с оксидами таких элементов, как медь, марганец, ванадий, цинк, хром, кремний, титан (табл. 5).

Таблица 5. Влияние природы легирующего компонента на параметр кристаллической решетки алюминия и содержание в твердом растворе элемента, восстановленного из оксида

Легирующий оксид	Содержание основного элемента в оксиде, %	Предельная растворимость элемента в алюминии, %	Период кристаллической решетки твердого раствора, нм	Концентрация элемента в твердом растворе, %
CuO	5,00	5,67	0,404583	1,6
MnO <sub>2</sub>	5,23	1,82	0,404348	1,8
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,88	0,60	0,404663	0,7
ZnO	12,45	82,80	0,404842	3,1
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,55	0,77	0,404730	0,5
SiO <sub>2</sub>	4,79	1,65	0,404874	0,4
TiO <sub>2</sub>	4,57	1,00	0,404852	0,5

Сравнение данных, приведенных в табл. 5 и работе [10], показывает, что в композициях с величиной  $\Delta G_T^0$  окислительно-восстановительной реакции менее  $-210$  кДж/(моль·атом O) концентрация в твердом растворе металла, восстановленного из оксида, достигает предела его растворимости в алюминии. При этом она примерно равна значению, полученному механическим легированием алюминия этим элементом, введенным в исходную шихту в свободном виде. Исключение составляет система с CuO, в которой содержание легирующего металла в твердом растворе значительно ниже предельного, что вызвано формированием алюминида CuAl<sub>2</sub>. Это же имело место при легировании медью в элементарном виде.

В композициях с величиной  $\Delta G_T^0$  реакции между компонентами более  $-210$  кДж/(моль·атом O) наблюдается обратное явление – содержание металла, восстановленного из оксида, в твердом растворе не достигает предела его растворимости в алюминии. Последнее указывает на низкую концентрацию легирующего элемента в смеси, что обусловлено малой скоростью протекания механохимических окислительно-восстановительных превращений в этих системах.

Более полное представление о механохимических фазовых превращениях и составе полученных материалов дают исследования, выполненные методом дифракционной электронной микроскопии (см. табл. 3).

Установлено, что на электронограммах всех исследованных систем наряду с рефлексами фаз, идентифицированных рентгеноструктурным анализом, присутствуют рефлексы оксидов, применявшихся в качестве легирующих компонентов, или их низшие формы. В композициях с оксидами CuO, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub> исходные легирующие компоненты отсутствуют и обнаружены сложный оксид CuAlO<sub>4</sub> и низшие оксиды Cu<sub>2</sub>O, NiO, MoO<sub>2</sub>. Следует отметить, что частота выявления рефлексов на электронограммах зависит от величины  $\Delta G_T^0$  легирующего оксида. Рефлексы оксидов меди, никеля, молибдена, имеющих высокое значение этого показателя, встречаются редко – на 2–3 электронограммах из 10 исследованных. В то же время рефлексы оксидов (ZnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>), обладающих низкой величиной  $\Delta G_T^0$ , обнаружены на 8–9 рентгенограммах из 10 изученных. Образование алюминидов установлено в материалах, полученных легированием CuO, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Причем вероятность наличия на электронограммах рефлексов алюминидов меди (Al<sub>2</sub>Cu, Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub>) равна 1; железа (Al<sub>3</sub>Fe) – 0,6; никеля (Al<sub>3</sub>Ni) – 0,5; марганца (Al<sub>6</sub>Mn) – 0,3; ванадия (Al<sub>11</sub>V) – 0,2. Так как теплоты образования указанных алюминидов до-

статочны близки [11], можно предположить, что содержание этих соединений определяется концентрацией элемента, восстановленного из оксида. Наличие в композициях, подвергнутых обработке в механореакторе, низших оксидов показывает, что механохимические, как и обычные термохимические окислительно-восстановительные превращения, протекают поэтапно, проходя следующие стадии: высший оксид – низшие оксиды – восстановленный элемент. Поэтапное восстановление оксидов, имеющее место как при механическом, так и при термическом воздействии, позволяет сделать вывод о том, что механизм механохимически и термохимически активируемых окислительно-восстановительных реакций одинаков. Основным фактором, определяющим протекание процесса, является тепловой. Микрообъемы, в которых происходят механохимические превращения, обладают высокой энергией, эквивалентом которой на макроуровне служит температура. На высокоэнергетическое состояние этих областей указывает образование высокотемпературных фаз. Так, в композиции, полученной механическим легированием алюминия оксидом меди, образуется  $\gamma$ -фаза ( $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ ). В равновесных условиях она существует при температурах выше  $780^\circ\text{C}$  [12]. Как показано в [10], эта же фаза возникает и при механическом легировании меди алюминием и оксидом меди.

Во всех гранулированных материалах методом электронных микрофракций установлены фазы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\gamma'\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Заметим, что фаза  $\gamma'\text{-Al}_2\text{O}_3$  также является высокотемпературной. Эти фазы обнаруживаются на двух электронограммах из десяти, что соответствует значению, которое показывает композиция, полученная обработкой в механореакторе алюминиевого порошка без добавки легирующего оксида. Последнее позволяет сделать вывод о том, что данные фазы являются продуктами измельчения и превращений оксидной пленки, покрывавшей исходные частицы алюминиевого порошка.

Таким образом, установлено, что в процессе обработки в механореакторе в композициях «Al – легирующий оксид» протекают механохимические превращения, вызывающие образование новых фаз и направленные на уменьшение свободной энергии системы. Полнота протекания реакций зависит от химического фактора. Однако во всех случаях они полного завершения не находят и после механического легирования композиции являются термодинамически неравновесными системами.

Сопоставление данных по строению и твердости гранулированных материалов позволяет сделать определенные выводы о роли отдельных структурных факторов в упрочнении. Оно обусловлено прежде всего формированием структуры микрокристаллического типа с большой протяженностью границ зерен и субзерен, являющихся основным препятствием в движении дислокаций. Роль оксидных включений, находящихся в грубой форме, вторична. В то же время значение ультрадисперсных выделений, образующихся в результате механохимических превращений, в упрочнении велико. Механически легированные композиции системы «Al – легирующий оксид» имеют комплексное упрочнение, сочетающее, как правило, зернограничное, дисперсное, дисперсионное и твердорастворное, что обеспечивает способность материалов сохранять структуру и свойства в широком интервале температур, верхнее значение которого достигает  $0,9T_{\text{пл.основы}}$ . Материалы являются жаропрочными и относятся к дисперсно-упрочненным.

### Выводы

Сравнение приведенных выше данных по механически активируемым превращениям в алюминиевых композициях с результатами подобных исследований, полученных на медных, железных и никелевых сплавах [6, 7, 10, 13–17], однозначно указывает на общие закономерности (зависимости) и механизмы формирования фазового состава, структуры и свойств механически легированных материалов на основе металлов системы «основа (металл) – легирующий оксид – металл, имеющий высокое сродство к кислороду». Основные из них заключаются в следующем:

1. Для получения дисперсно-упрочненных материалов перспективными являются комплексно-легированные композиции системы «основной металл – легирующий оксид – легирующий металл». В качестве второго компонента возможно использование оксидов N, Cu, Co, C, Ni, Mo, Mn, H, Fe, V, Cr, B, Si. При этом легирующий и / или основной металл должны обладать высоким сродством к кислороду.

2. При обработке в механореакторе в комплексно-легированных композициях «основа – легирующий оксид – легирующий металл» имеют место фазовые превращения, направленные на уменьшение свободной энергии системы. Для моделирования фазового состава материалов в этом случае приемлем термодинамический анализ равновесных процессов.

3. Основными механически активируемыми реакциями в композициях являются окислительно-восстановительные, которые отнесены к первичным превращениям. Их продуктами служат оксиды легиру-



ющего металла, восстановленные элементы или их низшие оксиды. Кроме того, имеют место вторичные превращения, заключающиеся во взаимодействии продуктов первичных с металлом основы или между собой с формированием твердых растворов легирующих элементов в основном металле, интерметаллидов и др. Фазы, образующиеся в результате механохимических реакций, находятся в ультрадисперсном ( $\leq 5$  нм) и, как правило, рентгеноаморфном состоянии.

4. Скорость и полнота протекания механически активированных окислительно-восстановительных превращений возрастают с уменьшением значения энергии Гиббса взаимодействия между компонентами. Они с приемлемой для практики скоростью реализуются при  $\Delta G_T^0$  реакции  $\leq -170$  кДж/(моль · атом О).

5. В комплексно-легируемых композициях для достаточно полного протекания механически активируемого взаимодействия между легирующими компонентами легирующий металл должен обладать высокой растворимостью в основе. На скорость и полноту протекания окислительно-восстановительных превращений оказывают влияние агрегатное состояние оксида и наличие ПАВ. Однако во всех случаях полного завершения они не находят и механически легируемые композиции являются термодинамически неравновесными системами, в структуре которых присутствуют исходные оксиды или их низшие формы в количестве не менее 10% от их первоначального содержания.

6. Восстановление оксида при механически активируемых превращениях, так же как и термически активируемых, протекает поэтапно: высший оксид – низший оксид – восстановленный элемент, что указывает на основную роль теплового фактора в механохимических превращениях.

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

8. Термодинамический фактор не оказывает заметного влияния на структуру основы. Независимо от состава механически легируемые композиции системы «основной металл – легирующий оксид, имеющий высокое значение энергии Гиббса образования – легирующий металл с высоким сродством к кислороду», являются жаропрочными наноструктурными термодинамически неравновесными дисперсно-упрочненными материалами с основой субмикрорекристаллического типа, сформировавшейся по механизму динамической рекристаллизации, упрочненной и стабилизированной наноразмерными включениями механически синтезированных фаз. Размер включений не прореагировавшего легирующего компонента соизмерим с размером зерен основы. Механическое легирование является основной стадией, на которой формируются структура и свойства, наследуемые материалом на последующих технологических этапах обработки.

### Литература

1. Ш е л а м о в В. А. Физико-химические основы получения полуфабрикатов из спеченных алюминиевых порошков / В. А. Шеламов, А. И. Литвинцев. М.: Металлургия, 1970. 278 с.
2. Алюминиевые сплавы. Промышленные деформируемые, спеченные и литейные алюминиевые сплавы: Справ. руковод. М.: Металлургия, 1972. 552 с.
3. Алюминий: свойства и физическое материаловедение: Справ. / Под ред. Дж. Е. Хэтча. М.: Металлургия, 1989. 422 с.
4. Д о б а т к и н В. И. Гранулируемые алюминиевые сплавы / В. И. Добаткин, В. И. Елагин. М.: Металлургия, 1982. 176 с.
5. Термодинамические свойства неорганических веществ: Справ. / У. Д. Верятин [и др.]. М.: Атомиздат, 1965. 460 с.
6. Л о в ш е н к о Ф. Г. Наноструктурные механически легированные материалы на основе металлов / Ф. Г. Ловшенко, Ф. Г. Ловшенко, Б. Б. Хина; под ред. Ф. Г. Ловшенко. Могилев: Беларус.-Рос. ун-т, 2008. 679 с.
7. Л о в ш е н к о Ф. Г. Композиционные наноструктурные механически легированные порошки для газотермических покрытий / Ф. Г. Ловшенко, Ф. Г. Ловшенко. Могилев: Беларус.-Рос. ун-т, 2012. 216 с.
8. Л о в ш е н к о Ф. Г. Закономерности формирования фазового состава, структуры и свойств при механическом легировании двойных алюминиевых композиций / Ф. Г. Ловшенко, Ф. Г. Ловшенко // Наука и техника. 2015. № 1. С. 3–13.
9. Л о в ш е н к о Ф. Г. Закономерности и механизм формирования структуры основы механически легированных композиций на базе металлических систем / Ф. Г. Ловшенко, Ф. Г. Ловшенко // Литье и металлургия. 2014. № 4. С. 88–98.
10. В и т я з ь П. А. Механически легированные сплавы на основе алюминия и меди / П. А. Витязь, Ф. Г. Ловшенко, Ф. Г. Ловшенко. Минск: Беларуская навука, 1998. 351 с.
11. С м и т л з К. Дж. Металлы: Справ. изд. / К. Дж. Смитлз. М.: Металлургия, 1980. 447 с.
12. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди: Справ. / М. Е. Дриц [и др.]. М.: Наука, 1979. 248 с.
13. Л о в ш е н к о Ф. Г. Наноструктурные механически легированные материалы на основе никеля / Ф. Г. Ловшенко, Ф. Г. Ловшенко. Минск: БНТУ, 2012. 297 с.

14. Л о в ш е н к о Ф. Г. Влияние механического легирования на фазовый состав и теплосодержание термореагирующих порошковых композиций на основе железа и никеля / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко, А. С. Федосенко // *Литье и металлургия*. 2014. № 4. С. 99–108.
15. Л о в ш е н к о Ф. Г. Анализ фазовых и структурных превращений при механическом легировании систем на основе меди / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко // *Вестн. Белорус.-Рос. ун-та*. 2014. № 4. С. 30–41
16. Л о в ш е н к о Ф. Г. Закономерности формирования структуры и фазового состава двухкомпонентных механически легированных композиций на основе железа / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко // *Литье и металлургия*. 2015. № 1. С. 113–122.
17. Л о в ш е н к о Ф. Г. Анализ превращений при механическом легировании многокомпонентных систем на основе железа / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко. *Вестн. Белорус.-Рос. ун-та*. 2015. № 2. С. 34–43.

## References

1. Shelamov V. A., Litvintsev A. I. *Fiziko-khimicheskie osnovy polucheniya polufabrikatov iz spechennykh alyuminiyevykh poroshkov* [Physicochemical basics of semi-finished products formation from sintered aluminum powder]. Moscow, Metallurgy Publ., 1970, 278 p.
2. *Alyuminiyevye splavy. Promyshlennyye deformiruyemye, spechennyye i liteynyye alyuminiyevye splavy: Spravochnoe rukovodstvo* [Aluminum alloys. Industrial wrought, sintered and casting aluminum alloys: Reference manual]. Moscow, Metallurgy Publ., 1972, 552 p.
3. *Alyuminiy: svoystva i fizicheskoe materialovedenie: Spravochnik* [Aluminum: properties and material physics: Reference book]. Edited by J. E. Hatch. Moscow, Metallurgy Publ., 1989, 422 p.
4. Dobatkina V. I., Elagin V. I. *Granuliruyemye alyuminiyevye splavy* [Granulatable aluminum alloys]. Moscow, Metallurgy Publ., 1982, 176 p.
5. *Termodinamicheskie svoystva neorganicheskikh veschestv: Spravochnik* [Thermodynamic properties of inorganic substances: Reference book]. Moscow, Atomizdat Publ., 1965, 460 p.
6. Lovshenko G. F., Lovshenko F. G., Hina B. B. *Nanostrukturnyye mekhanicheski legirovannyye splavy na osnove metallov* [Nanostructured mechanically alloyed metal based materials]. Mogilev, Belarusian-Russian University Publ., 2008, 679 p.
7. Lovshenko F. G., Lovshenko G. F. *Kompozitsionnyye nanostrukturnyye mekhanicheski legirovannyye poroshki dlya gazotermicheskikh pokrytiy* [Composite nanostructured mechanically alloyed powders for gas-thermal coatings]. Mogilev, Belarusian-Russian University Publ., 2012, 216 p.
8. Lovshenko F. G., Lovshenko G. F. *Zakonomernosti formirovaniya fazovogo sostava, struktury i svoystv pri mekhanicheskom legirovani dvoynnykh alyuminiyevykh kompozitsiy* [Regularities of phase constitution, structure and properties in the process of mechanical alloying of double aluminum compositions]. *Nauka i tekhnika – Science and Technology*, 2015, no. 1, pp. 3–13.
9. Lovshenko G. F., Lovshenko G. F. *Zakonomernosti i mekhanizm formirovaniya struktury osnovy mekhanicheski legirovannykh kompozitsiy na baze metallicheskikh sistem* [Regularities and mechanism of basis structure formation of mechanically doped compositions based on metal systems]. *Lit'e i metallurgiya – Foundry production and metallurgy*, 2014, no. 4, pp. 88–98.
10. Vitiaz P. A., Lovshenko F. G., Lovshenko G. F. *Mekhanicheski legirovannyye splavy na osnove alyuminiya i medi* [Mechanically doped alloys based on aluminum and copper]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 1998, 351 p.
11. Smiths K. J. *Metally: Spravochnik* [Metals: Reference book]. Moscow, Metallurgy Publ., 1980, 447 p.
12. *Dvoynnye i mnogokomponentnyye sistemy na osnove medi. Spravochnik* [Double and multicomponent systems based on copper. Reference book]. Moscow, Nauka Publ., 1979, 248 p.
13. Lovshenko F. G., Lovshenko G. F. *Nanostrukturnyye mekhanicheski legirovannyye materialy na osnove nikelya* [Nanostructured mechanically alloyed nickel-based materials]. Minsk, BNTU Publ., 2012, 297 p.
14. Lovshenko F. G., Lovshenko G. F., Fedosenko A. S. *Vliyanie mekhanicheskogo legirovaniya na fazovyy sostav i teplosoderzhanie termoreagiryuschih poroshkovykh kompozitsiy na osnove zheleza i nikelya* [The influence of mechanical alloying on the phase composition and heat storage of heat-sensitive iron- and nickel-based powdery compositions]. *Lite i metallurgiya – Foundry production and metallurgy*, 2014, no. 4, pp. 99–108.
15. Lovshenko F. G., Lovshenko G. F. *Analiz fazovykh i strukturykh prevracheniy pri mekhanicheskom legirovani system na osnove medi* [The analysis of phase and structure transformations in the process of mechanical alloying of copper-based systems]. *Vestnik Belorussko-Rossiyskogo Universiteta – Bulletin of Belarusian-Russian University*, 2014, no. 4, pp. 30–41.
16. Lovshenko F. G., Lovshenko G. F. *Zakonomernosti formirovaniya struktury i fazovogo sostava dvukhkomponentnykh mekhanicheski legirovannykh kompozitsiy na osnove zheleza* [The principles of formation of structure and phase composition of two-component iron-based mechanically alloyed compositions]. *Lite i metallurgiya – Foundry production and metallurgy*, 2015, no. 1, pp. 113–122.
17. Lovshenko F. G., Lovshenko G. F. *Analiz prevrascheniy pri mekhanicheskom legirovani mnogokomponentnykh system na osnove zheleza* [The analysis of transformations in the process of mechanical alloying of multicomponent iron-based systems]. *Vestnik Belorussko-Rossiyskogo Universiteta – Bulletin of Belarusian-Russian University*, 2015, no. 2, pp. 34–43.

## Сведения об авторах

Ловшенко Григорий Федорович, д-р техн. наук, проф., Белорусский национальный технический университет, Беларусь, г. Минск, пр. Независимости, 65, e-mail: greg-lovshenko@mail.ru.

Ловшенко Федор Григорьевич, д-р техн. наук, проф., Белорусско-Российский университет, Беларусь, г. Могилев, пр. Мира, 43.

## Information about the authors

Lovshenko Grigori', Doctor of Technical Sciences, Professor, Belarusian National Technical University, Belarus, Minsk, 65, Nezavisimosti ave., e-mail: greg-lovshenko@mail.ru.

Lovshenko Fedor, Doctor of Technical Sciences, Professor, Belarusian-Russian University, 43, Mira ave., Mogilev City, Belarus.