

Рис. 3. Кривые ползучести сплава Cu–2% Co после различного числа проходов РКУП

которые являются источниками высоких локальных напряжений. Именно большеугловые границы становятся более эффективными, чем нанопоры, очагами образования в процессе длительного нагружения микротрещин и пор, снижающих долговечность.

#### Список литературы

1. Нанопористость ультракристаллических алюминия и сплава на его основе / В.И. Бетехтин, А.Г. Кадомцев, V. Sklenicka, I. Saxl // ФТТ. 2007.- Т. 49.- В. 10. - С.1787—1790.
2. Длительная и статическая прочность микрокристаллического титана ВТ1-0, полученного при равноканальном угловом прессовании / Бетехтин В.И., Кадомцев А.Г., Sklenicka V. и др. // ПЖТФ. – 2015. - Т.41. –В.2.-С. 58-63.
3. Влияние числа проходов при равноканальном угловом прессовании на упруго-пластические свойства, долговечность и дефектную структуру сплава Al+0.2 wt. % Sc / Бетехтин В.И., Sklenicka V., Saxl I. и др. // ФТТ. – 2010.- Т. 52.- В. 8.- С. 1517-1523.
4. Влияние гидростатического давления на дефектную структуру и долговечность ультракристаллического Al / Бетехтин В.И., Кадомцев А.Г., Sklenicka V., Нарыкова М.В. // ПЖТФ.- 2011.- Т. 37.- В. 20.- С.75-79.
5. [The effect of high hydrostatic pressure on creep behaviour of pure Al and a Cu-0.2wt% Zr alloy processed by equal-channel angular pressing](#) / Dvorak J., Sklenicka V., Betekhtin V.I. et al. // Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.- 2013. -Vol.584.- P. 103-113.

### ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ПОРОШКОВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ СИСТЕМ В УСЛОВИЯХ ИНТЕНСИВНОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

Витязь П.А.<sup>1</sup>, Жорник В.И.<sup>1</sup>, Ковалева С.А.<sup>1</sup>, Григорьева Т.Ф.<sup>2</sup>, Киселева Т.Ю.<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь, [sveta\\_kovaleva@tut.by](mailto:sveta_kovaleva@tut.by)

<sup>2</sup> Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, Россия

<sup>3</sup> Московский государственный университет, г. Москва, Россия

Проблема управления реакционной способностью твердых веществ является одной из ключевых в решении задач современного материаловедения. На реакционную способность твердых веществ влияют как внешние факторы (температура, состав окружающей

среды, механическая нагрузка), так и внутренние, связанные с составом твердого вещества, его структурой и наличием в кристаллах дефектов [1].

Механохимический подход к получению материалов с новыми свойствами является одним из относительно простых и эффективных способов изменения физико-химических свойств и реакционной способности твердых тел за счет формирования неравновесных состояний с высокими значениями удельной поверхности и концентрацией дефектов при контролируемом уровне внешних ударно-сдвиговых воздействиях [2]. Исследования структурно-фазовых превращений при механоактивации лежат в основе понимания механизмов образования механокомпозитов и нацелены на решение задач управляемого формирования объемных композиционных материалов. В свойствах механокомпозитов особую роль играет структурное состояние, которое определяется особенностями протекания механохимического взаимодействия компонентов и продолжительностью (энергонапряженностью) воздействия.

Цель работы – установление характера эволюции структурного и фазового состояния порошков бинарных металлических систем, образующих химические соединения, а также металл-оксидных систем, способных к протеканию окислительно-восстановительных химических реакций, в условиях интенсивной механической активации.

В работе были исследованы композиции Fe/Me, Cu/Me (Me = Ga, Ti, Zr) с ограниченной растворимостью компонентов (табл.1), а также смеси Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>– Fe/Me, CuO–Cu/Me (Me = Ti, Zr) .

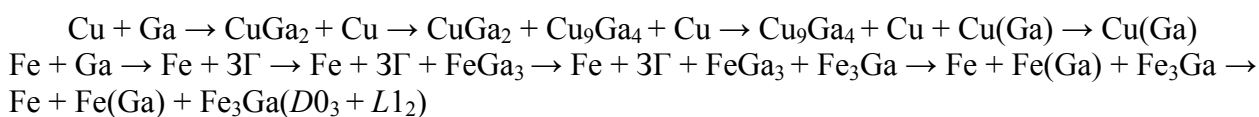
Таблица 1. Термодинамические свойства твердых растворов

	Fe(Ga)	Cu(Ga)	Fe(Ti)	Cu(Ti)	Fe(Zr)	Cu(Zr)
Растворимость, ат.%	35	18	13	1,5	-	-
Энтальпия образования твердых растворов $\Delta H_{об}$ , Дж/моль	-11,1	-9,1	-15	-17	-20	-30

Исследуемые порошки получены в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице АГО-2 с водяным охлаждением в атмосфере аргона с различной длительностью механической активации (МА). Исследования структурно-фазового состояния материалов проводились методами рентгеноструктурного анализа, электронной сканирующей и атомно-силовой микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, мессбауэровской спектроскопии.

Изучение механохимического взаимодействия порошков железа и меди с галлием показало ускоренное образование расплава легкоплавкого элемента при механической обработке, а появление жидкой фазы способствует интенсификации процессов взаимодействия. Так, при МА порошков Cu–20%Ga образование интерметаллида CuGa<sub>2</sub> регистрируется уже через 10 с, а образование твердого раствора (средний размер кристаллитов  $L_{Cu}=16$ нм) заканчивается в течение 20 мин МА. Однако, несмотря на то, что значения  $\Delta H_{об}$  твердых растворов в системах на основе меди и железа достаточно близки (табл.1), реакция механохимического взаимодействия в системе Fe–20%Ga происходит с гораздо меньшей скоростью. Первый интерметаллид FeGa<sub>3</sub> фиксируется только через 2 мин МА одновременно с формированием разупорядоченного состояния поверхности частиц железа и образованием зернограничной фазы (Fe–Ga) (ЗГ). Формирование неупорядоченного твердого раствора  $\alpha$ -Fe(Ga) происходит после 60 мин МА при снижении размера кристаллитов железа до 10 нм. При МА в течение 120 мин образуются неупорядоченные твердые растворы  $\alpha$ -Fe(Ga), а с увеличением продолжительности до 150 мин происходит их упорядочение по типу Fe<sub>3</sub>Ga со структурой  $D0_3$  и  $L1_2$ . При этом по данным мессбауэровской спектроскопии на всех стадиях фиксируется фаза  $\alpha$ -Fe с его содержанием при 150 мин МА около 18%.

По данным рентгенофазового анализа и мессбауэровской спектроскопии в процессе механоактивации формирование твердых растворов Cu(Ga) и Fe(Ga) происходит через образование ряда промежуточных интерметаллических соединений и первыми формируются интерметаллиды с максимальным содержанием элемента с меньшей температурой плавления:



Исследования микроструктуры механокомпозиатов методом сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии показали, что в зависимости от длительности механической обработки эволюция морфологии и структуры бинарных металлических порошков проходит следующие стадии: измельчение частиц исходных компонентов и их пластическое деформирование с образованием слоистых агрегатов в широком размерном диапазоне; гетерогенное механохимическое сплавление компонентов; гомогенизация по химическому и фазовому составу с формированием более равноосных частиц в узком размерном диапазоне. При этом системе на основе меди размер образующихся частиц с увеличением длительности МА растет (от 0,8-60 мкм до 60–150 мкм), а в системе на основе железа сохраняется преимущественно на исходном уровне (0,2 – 2 мкм). Предположительно, такая особенность обусловлена прочностными свойствами железа и меди. Можно отметить, что образование твердого раствора происходит при достижении предельной степени измельчения кристаллитов, которая для ОЦК-железа ниже ( $L_{\text{Fe}} = 10\text{нм}$ ), чем для ГЦК-меди ( $L_{\text{Cu}} = 20\text{нм}$ ). Данный эффект можно связать с наступлением разупрочнения при уменьшении размера зерна  $L$  ниже предельного, что приводит к изменению механизма пластической деформации в наноматериалах по сравнению с крупнозернистыми (обратный эффект Холла-Петча) [4].

Проведенные рентгенографические исследования фазового состава металлических порошков на основе меди и железа, легированных титаном и цирконием, показали, что увеличение длительности МА до 20 мин приводит лишь к измельчению компонент и уменьшению размера кристаллитов железа (с 53 до 13 нм) и меди (с 50 до 10 нм), без существенного взаимодействия между компонентами и без образования твердых растворов. При МА металлических систем с титаном возможно образование незначительного количества интерметаллидов FeTi или CuTi<sub>2</sub>, CuTi<sub>3</sub>. Согласно данным мессбауэровской спектроскопии при МА в зернограничной области частиц нанокристаллического железа формируется неупорядоченное состояние с присутствием в ней атомов Zr и Ti. По мере увеличения длительности МА и уменьшения размера зерна механоактивированных частиц, доля подспектров, обусловленных зернограничной областью возрастает. В этой области формируются интерметаллид FeZr<sub>2</sub>, который рентгенографически не наблюдается из-за малого количества (3%). Размеры формирующихся композиционных частиц с глобулярной структурой на основе меди больше (10–60 мкм), чем на основе железа (5–25 мкм). Введение циркония способствует снижению размеров агрегатов при МА в 2 раза как в системе на основе меди, так и на основе железа.

Таким образом, применение легкоплавкого компонента (Ga) способствует более быстрому протеканию механосинтеза, в то время как при применении тугоплавких требуется увеличение длительности (повышение энергонапряженности) МА для протекания диффузионных процессов.

Рентгенодифракционные исследования механоактивированных смесей Cu/Me–CuO и Fe/Me–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Me = Ti, Zr) показали образование оксидов металлов Ti и Zr, из чего можно предположить о частичном прохождении восстановительных реакций. Однако при этом регистрируется образование и вторичных оксидов железа и меди, что свидетельствует о протекании конкурирующих реакций окисления и восстановления. При 4 мин МА формируются композиционные гранулы состава Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeO/Fe/Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>O и

CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu/Cu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>O/Cu<sub>3</sub>TiO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeO/Fe/ZrO<sub>2</sub> и CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu/ZrO<sub>2</sub>. Образующиеся частицы имеют ламинарно-глобулярную структуру состава механокомпозит/оксид. Композиционные гранулы Cu/Zr-CuO и Fe/Zr – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеют больший размер гранул (до 60 и 40 мкм соответственно), чем при легировании титаном (до 40 и 25 мкм соответственно).

Применение механокомпозиционных порошков Fe/Me и Cu/Me в качестве восстановителя в реакциях с оксидами позволяет снизить активность металлов циркония и титана, что обеспечивает возможность управления кинетикой фазообразования в системах Cu/Me–CuO и Fe/Me–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Наблюдаемые различия в кинетике фазо- и структурообразования в условиях интенсивной механической активации могут быть связаны с различием типа кристаллических решеток меди (ГЦК) и железа (ОЦК) и, следовательно, различием типов генерируемых дефектов в процессе нагружения и сдвиговых деформаций.

### Список литературы

1. Ловшенко, Ф. Г. Композиционные наноструктурные механически легированные порошки для газотермических покрытий: монография / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко. Могилев: Белорус.-Рос. ун-т. - 2013. - 215 с.
2. Бутягин, П.Ю. О реакционной способности твердых тел в процессах механохимического синтеза / П.Ю. Бутягин, И.В. Повстугар // Доклады академии наук (398). – 2004. - № 5. - с. 635 – 638.
3. Григорьева, Т.Ф. Механохимический синтез в металлических системах / Т.Ф. Григорьева, А.П. Барина, Н.З. Ляхов. - Новосибирск. - 2008. - с.309
4. Юркова А. И., Белоцкий А. В., Бякова А. В., Мильман Ю. В. Механические свойства наноструктурного железа, полученного интенсивной пластической деформацией трением / А. И. Юркова, А. В. Белоцкий, А. В. Бякова, Ю. В. Мильман // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2009. - т. 7. - № 2. - с. 619-632

## MODELING OF PRECIPITATION KINETICS OF MANGANESE AND COPPER SULFIDES IN INTERSTITIAL FREE STEELS

Hong M. H., Choi K. Y.\*, Marukovich E. I.\*, Lebedinsky Y.A.\*,  
Branovitsky A. M.\*

*POSCO Department, Korea,*

*\*Institute of Metals Technology, Mogilev, Belarus;*

[info@itm.by](mailto:info@itm.by)

Low carbon steel production with copper sulfide precipitation strengthening is being now extensively investigated owing to its lower cost as compared to that with steelmaking using Nb and Ti precipitates. Copper is always available in steel scrap. In some cases steels with copper sulfide precipitates have even better mechanical properties than those with Nb/Ti precipitates. Currently such low-carbon steels with high mechanical properties are under active investigation. Precipitation hardening and strengthening have a great effect on mechanical properties of these steels.

Precipitation kinetic is modeled on the basis of classical nucleation and growth theory (CNGT).

The different numerical schemes and details are presented in [1]. For many cases the modeling of homogeneous nucleation and growth by CNGT gives satisfactory agreement with experimental data. In some cases fitting of parameters is not used at all, in others one or two parameters are fitted. But as a rule even in the latter cases good agreement is observed for a great num-