

УДК 621.762.2

В.И. ЖОРНИК, д-р техн. наук, проф.начальник отделения технологий машиностроения и металлургии — заведующий лабораторией наноструктурных и сверхтвердых материалов¹

E-mail: zhornik@inmash.bas-net.by

С.А. КОВАЛЕВАстарший научный сотрудник¹

E-mail: sveta_kovaleva@tut.by

¹Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь

Поступила в редакцию 09.11.2020.

ОЦЕНКА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ МЕХАНОКОМПОЗИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЛЕГКОПЛАВКИЕ КОМПОНЕНТЫ, НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА ПАРАМЕТРОВ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ И ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ

Методом рентгеноструктурного анализа (РСА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проведена оценка энергетического состояния композитов, полученных механическим сплавлением (МС) порошковых смесей Cu-Sn и Fe-Ga при высокоэнергетической обработке в планетарной шаровой мельнице. Показано, что при механической обработке общее количество аккумулированной энергии может достигать 80 % от энтальпии плавления композита. Наибольший вклад в структурно-фазовые превращения вносят энергии упругих деформаций и границы зерен. Полученные данные РСА согласуются с данными ДСК. Для механокомпозита состава Cu₂₀Sn установлено три эндотермических эффекта при температурах 507, 792 и 905–1085 °С, величина тепловых эффектов которых значительно снижена (до 0,79, 16,29 и 36 Дж/г соответственно) относительно сплава аналогичного состава, полученного металлургическим путем. Исходя из энергетического состояния механокомпозитов, предложены следующие критерии оценки наиболее вероятных процессов структурно-фазовых превращений: при $\Delta E_{\epsilon} \ll \Delta E_s$ активируется структура композита; при $\Delta E_{\epsilon} \approx \Delta E_s$ формируются новые фазы (твердые растворы, интерметаллиды); при $\Delta E_{\epsilon} > \Delta E_s$ реализуются процессы упорядочения структуры. Снижение значений энергии упругих деформаций ΔE_{ϵ} при длительном МС может указывать на усиление роли диффузионных процессов и образование упорядоченных структур, что будет способствовать повышению термической стабильности границ зерен. Согласно этим критериям для получения упрочненных механокомпозитов состава Cu-Sn доза введенной механической энергии должна соответствовать условиям: $D \geq 3,4$ кДж/г — для механокомпозитов Cu-Sn; $D \geq 37,8$ кДж/г — для механокомпозитов Fe-Ga.

Ключевые слова: механокомпозиты, механическое сплавление, энергетическое состояние, дифференциальная сканирующая калориметрия, рентгеноструктурный анализ, бронза, структурно-фазовые превращения, термическая стабильность

DOI: <https://doi.org/10.46864/1995-0470-2020-4-53-77-84>

Введение. К числу современных методов получения и модифицирования порошкообразных наноструктурированных композитов относятся механическая активация (МА), МС или механохимический синтез (МХС), осуществляемые в высокоэнергетических механореакторах типа планетарной шаровой мельницы [1, 2]. Реализуемые при этом ударно-сдвиговые воздействия приводят к интенсификации различных физико-химических процессов в материалах, что способствует изменению структурно-фазового состояния компонентов и протеканию химических реакций на границе раздела их фаз с формированием наноструктурированного состояния матричного металла, образованию твердых растворов и интерметаллических соединений. Фазовый

состав и структура механохимически формируемых композитов определяются режимами МА, а получаемый продукт представляет собой порошкообразный материал, предназначенный для последующих технологических операций формования и спекания.

Энергетическое состояние любой неравновесной структуры является наиболее существенным исходным фактором ее термодинамической активности и физико-химических свойств, оказывающим влияние на характер протекания последующих стадий термической или химической обработки. Процесс подобной деформационной обработки материалов сопровождается изменением энергии их кристаллических решеток за счет формирования неравновесных состояний

и структур с высокими значениями удельной поверхности и концентрации различных типов дефектов [2]. В результате материал из исходного состояния с внутренней энергией E_0 переходит в состояние с большей энергией $E_1 = E_0 + \Delta E$, где ΔE отождествляется с запасенной энергией. При механической обработке металлических систем типа Fe-Ga и Cu-Sn, содержащих легкоплавкие компоненты, запасенная энергия расходуется на разогрев вещества, диффузионные и химические процессы с образованием интерметаллических соединений и/или пересыщенных твердых растворов [3]. После завершения процесса МС часть аккумулированной энергии ΔE будет определять термодинамические и реакционные свойства получаемых порошковых композиций в процессе их последующей термодиформационной обработки при консолидации порошкового материала. В этой связи актуальной является задача оценки энергетического состояния порошкообразных механокомпозиций и прогнозирования процессов структурообразования при их последующем спекании.

В рамках термодинамических моделей стабильность и концентрационные области существования фаз механоактивированных систем описываются, в основном, двумя параметрами: свободной энергией ΔG и теплотой образования ΔH [4]. Однако классические методы расчета этих величин очень сложны и трудоемки. В качестве основных эмпирических критериев эффективности МС обычно принимаются величина удельной поверхности образующейся порошковой системы или продолжительность ее обработки, которые не всегда являются объективными. Для оценки аккумулированной энергии используют ДСК с применением термодинамических моделей, которые позволяют оценить энергию активации фазовых превращений и их тепловой эффект.

В работах [5, 6] предложена методика оценки энергетического состояния кристаллической решетки материала с применением метода РСА. Метод РСА позволяет определить изменение межплоскостных расстояний кристаллической решетки, среднеквадратичную микродеформацию и размеры блоков когерентного рассеивания. С физической точки зрения энергия в твердом теле может запасаться в виде энергии упругих деформаций, энергии смещения атомов и изменения потенциалов межатомного взаимодействия ΔE_d , энергии границ зерен ΔE_s . Источниками упругих деформаций могут быть как линейные, двумерные и другие дефек-

ты, возникающие при пластической деформации (определяются потенциальной энергией микродеформаций ΔE_e), так и остаточные напряжения объемного упруго-деформированного состояния кристаллической ячейки (определяются потенциальной энергией ΔE_v). Генерация различного типа дефектов в условиях импульсного интенсивного пластического деформирования приводит к значительному уширению дифракционных пиков, снижению интенсивности брегговского отражения I и увеличению интенсивности теплового диффузного рассеяния $I_{\text{дп}}$, при этом довольно сложно выделить вклад каждого из них в отдельности в дифракционную картину. Величина среднеквадратичных смещений атомов ($\langle u_z^2 \rangle^{1/2}$) характеризует нарушение периодичности пространственного расположения атомов материалов; микроискажения, дефектность структуры в данном случае будут давать такой же эффект, как и смещение атомов при тепловых колебаниях [7]. Общая запасенная при активации энергия (ΔE_s) является аддитивной величиной энергий для каждого из параметров [5].

Целью данной работы является изучение возможности применения методов РСА и ДСК для оценки энергетического состояния металлических механокомпозиций, содержащих легкоплавкие компоненты, на примере систем Fe-Ga и Cu-Sn.

Материалы и методика РСА. Основные физические характеристики меди и железа представлены в таблице 1.

МС исходных компонентов проводилось в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице АГО-2 с энергонапряженностью $I_{\text{пшм}} = 7$ Вт/г при водяном охлаждении в атмосфере аргона с различной длительностью механической обработки. Объем барабана мельницы — 250 см³, диаметр размольных шаров — 5 мм, загрузка измельчающих тел — 200 г, навеска обрабатываемого образца — 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~1000 об/мин. В качестве исходных порошков использовались порошки меди ПМС 1 (размер частиц <45 мкм), железа карбонильного Р-10 (размер частиц 3–5 мкм, ГОСТ 13610-79), олова ПОЭ (размер частиц <71 мкм), галлия (ГОСТ 12797-77).

Изучение фазового состава порошковых композиций и параметров их тонкой структуры проводилось методами рентгеновской дифрактометрии в геометрии съемки Брэгг–Брентано в характеристическом излучении CuK_α на дифрактометре D8 Advance, шаг сканирования — 0,02°, длительность выдержки — 5 с. Расчет и уточнение про-

Таблица 1 — Основные физические величины металлов железа и меди
Table 1 — Main physical quantities of iron and copper

Элементы	Модуль упругости, E , ГПа	Молярный объем $V_{\text{мол}}$, см ³ /моль	Удельная поверхностная энергия σ_s , Дж/м ² [8]	Температура Дебая, θ_d , К	Коэффициент Пуассона, ν	Энтальпия плавления, $\Delta H_{\text{пл}}$, кДж/моль
Fe	200	7,1	1,85	464	0,20	13,8
Cu	110	7,1	1,354	315	0,35	13,0

фильных и структурных параметров выполнялись с проведением в ПО «ТОПАЗ» полнопрофильного анализа дифрактограмм (Whole Powder Pattern Decomposition) с использованием итерационной процедуры разложения Паули (Pawley). Анализ ширины дифракционных линий (FWHM — ширина пика дифракционного максимума на половинной высоте) и определение микроструктурных характеристик проводились с использованием аналитической аппроксимации профиля рентгеновских линий функцией псевдо-Фойгта (Pseudo-Voigt) [9], соответственно средний размер кристаллитов $\langle L \rangle$ (нм) рассчитывался с учетом функции Лоренца, а микронапряжения e — функции Гаусса [9].

Изменению каждого из этих параметров соответствует изменение энергетики кристаллической решетки обрабатываемого материала [6].

Вычисление энергии упругой деформации ΔE_ε за счет дефектов с учетом микродеформаций e до и после МС на объем 1 моля вещества можно осуществить с помощью соотношения:

$$\Delta E_\varepsilon = \frac{3}{2(1-\nu)} E (e_i^2 - e_0^2) V_{mol}, \quad (1)$$

где E — модуль Юнга (ГПа); ν — коэффициент Пуассона V_{mol} — мольный объем вещества (см³/моль); e_0, e_i — микродеформации для исходного и механоактивированного материала (в долях) соответственно.

Формирование твердых растворов и процессы атомного разупорядочения в кристаллической решетке приводит к упруго-деформированному состоянию элементарного объема ячейки $(V - V_0)/V_0$ и сопровождается приращением потенциальной энергии, которую можно оценить с помощью соотношения:

$$\Delta E_V = \frac{E}{6(1-2\nu)} \cdot \frac{(V - V_0)^2}{V_0^2} V_{mol}, \quad (2)$$

где V_0 и V — объемы элементарной ячейки металла до и после МС.

Приращение энергии границ зерен ΔE_s в зависимости от размеров кристаллитов определяется как

$$\Delta E_s = 3\sigma_L V_{mol} \left(\frac{1}{L_i} - \frac{1}{L_0} \right), \quad (3)$$

где σ_L — удельная энергия границ зерен; L_0 и L_i — размер кристаллитов до и после механоактивации соответственно.

Для оценки неупругой части запасенной энергии ΔE_d , обусловленной смещением атомов и изменением потенциалов межатомного взаимодействия, используется соотношение:

$$\Delta E_d = KH_{пл}, \quad (4)$$

где K — коэффициент пропорциональности отношений экспериментальных значений $\langle u_z^2 \rangle$ к критическим $\langle u_z^2 \rangle_{кр}$; $H_{пл}$ — удельная теплота плавления. В большинстве случаев величина $\langle u_z^2 \rangle^{1/2}$

составляет порядка 1/8–1/10 межатомного расстояния и лежит в интервале значений 0,15–0,3 Å [10].

Среднеквадратичное значение смещения атомов определяется сравнением относительных интенсивностей линий исследуемого образца с эталоном вещества в недеформированном состоянии. Величина смещения атомов из равновесного положения в решетке может быть определена по соотношению [11]:

$$\langle u \rangle^2 = \frac{3a^2 \ln \left[\frac{(I_1/I_2)_{деф}}{(I_1/I_2)_{недеф}} \right]}{4\pi^2 [(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2) - (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)]}. \quad (5)$$

Величина $\langle u_z^2 \rangle$ позволяет определить температуру «внутреннего разогрева» вещества, что может быть полезно для оценки фазообразования по выражению (6) с использованием данных равновесных диаграмм состояния:

$$u_d^2 = \frac{9h^2 T}{4\pi^2 m \Theta^2 k} \left[\frac{\Theta}{4T} + \Phi \left(\frac{\Theta}{T} \right) \right], \quad (6)$$

где $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж/с — постоянная Планка; $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана;

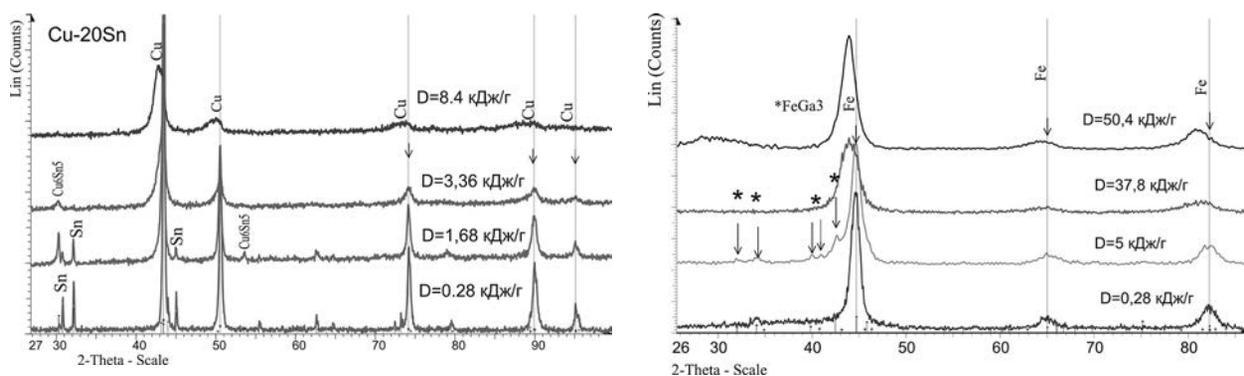
$m = \frac{\rho V}{4}$ — атомная масса (кг); Θ — характеристическая температура Дебая, связанная с уровнем сил межатомных связей в кристаллах (К); T — температура эксперимента (К); $\Phi \left(\frac{\Theta}{T} \right)$ — функция Дебая.

ДСК и термогравитационные (ТГ) исследования проводились на приборе STA 449F1 (фирма NETZSCH) в среде аргона со скоростью нагрева 10 град/мин в диапазоне 20–1100 °С. Нагрев механокомпозиции порошка проводили дважды. По термоаналитической кривой определялись температуры начала и конца плавления, величина теплового эффекта ΔH (Дж/г) оценивалась по площади пика.

Результаты и их обсуждение. Проведенные ранее исследования эволюции процесса структурообразования механокомпозиций в системах Fe-Ga [12] и Cu-Sn [13] показали, что формирование механокомпозиций в системах с легкоплавким металлом проходит стадии образования интерметаллических соединений, причем в направлении от интерметаллида с максимальным содержанием легкоплавкого компонента к формированию твердого раствора (рисунок 1).

В литературе начало химического взаимодействия связывают с достижением в металлах критического размера кристаллитов (~10 нм) [1]. При этом отмечается повышенная растворимость второго компонента в металле. Однако исчезновение рефлексов второй фазы происходит раньше формирования пересыщенного твердого раствора. Можно предположить существование рентгеноаморфных зернограничных сегрегаций с легкоплавким металлом.

В литературе начало химического взаимодействия связывают с достижением в металлах критического размера кристаллитов (~10 нм) [1]. При этом отмечается повышенная растворимость второго компонента в металле. Однако исчезновение рефлексов второй фазы происходит раньше формирования пересыщенного твердого раствора. Можно предположить существование рентгеноаморфных зернограничных сегрегаций с легкоплавким металлом.



a

b

Рисунок 1 — Дифрактограммы механосинтезированных порошков на основе меди и железа при различной длительности обработки: а — Cu-20%Sn; б — Fe-20%Ga

Figure 1 — Diffraction patterns of mechano-synthesized powders based on copper and iron at different processing time:

а — Cu-20%Sn; б — Fe-20%Ga

Таблица 2 — Данные PCA параметров микроструктуры железа и меди после МС
Table 2 — XRD parameters of the microstructure of iron and copper after mechanical alloying

Доза механической энергии D , кДж/г	Фазовый состав композита	Период a , Å	V , Å ³	$\langle L \rangle$, нм	e , %	$\langle u_z^2 \rangle$, Å ²	$\langle u_z^2 \rangle^{1/2}$, Å (5) / T , К (6)
Fe исх		2,866	23,556	161	0,0027	—	—
Fe-20масс.%Ga							
0,42	Fe, Ga	2,867	23,5658	30	1,23	0,0171	0,1309/350
5,0	Fe, FeGa ₃	2,871(3)	23,6720	20	1,45	0,0162	0,1273/350
25,2	Fe, Fe(Ga) _{неупор}	2,882(5)	23,9501	10	3,056	0,0179	0,1336/400
37,8	Fe, Fe(Ga) _{неупор}	2,882(4)	23,9476	12	3,6692	0,0207	0,1440/450
50,4	Fe, Fe(Ga) _{неупор} , Fe ₃ Ga ($D0_3$ и $L1_2$)	2,919(8)	24,8919	8	1,9249	0,0258	0,1608/550
63,0	Fe, Fe(Ga) _{неупор} , Fe ₃ Ga ($D0_3$ и $L1_2$)	2,89069	24,1549	5	1,8849	0,0261	0,1617/550
Cu-20масс.%Sn							
0,28	Cu, Sn, Cu ₆ Sn ₅	3,615	47,2655	62	0,0164	0,0067	0,0820
0,42	Cu, Sn, Cu ₆ Sn ₅	3,615	47,2391	85	0,3125	0,0307	0,1752/400
1,68	Cu, Cu(Sn), Sn, Cu ₆ Sn ₅	3,659	48,99	8	0,1996	0,0400	0,2002/420
3,36	Cu — 53 %, Cu(Sn) — 37 %, Cu ₆ Sn ₅	3,668	49,3628	8	2,4791	0,0480	0,2190/570
8,4	Cu — 26 %, Cu(Sn) — 74 %	3,66748	49,3295	11	1,74107	0,0523	0,2288/650

Для оценки энергетических параметров исследуемых образцов ниже приведены результаты PCA для сплавов на основе железа (таблица 2) и меди (таблица 3).

По полученным данным увеличение дозы введенной энергии приводит к увеличению значений запасенной энергии. В системах с легкоплавким металлом величина ΔE_z может достигать более высоких значений (до 80 %) $\Delta H_{пл}$. Высокие значения величины ΔE_z отмечены также в ряде работ, представленных в обзоре [14]. Показано, что при

измельчении чистых металлов запасенная энергия деформации может достигать 50 % от энтальпии плавления, что намного превышает известные величины при обычных методах деформирования.

Энергия упругих деформаций составляет всего 1,5–22 % от общей ΔE_z на различных стадиях МС. Рост упругой составляющей в системах с легкоплавким металлом может быть обусловлен выделением интерметаллидных фаз, а также образованием кластеров, зон Гинье–Престона. В системе Fe-Ga при $D = 25,2$ кДж/г ΔE_z достигает своего

Таблица 3 — Результаты расчетов общей запасенной энергии (ΔE_{Σ}) и соотношений энергетических вкладов упруго-деформированного состояния ($\Delta E_{\epsilon} + \Delta E_{\nu}$), энергии поверхности (ΔE_s) и тепловых колебаний (ΔE_d)
 Table 3 — Calculation data of the total stored energy (ΔE_{Σ}) and energy contributions of the elastically deformed state ($\Delta E_{\epsilon} + \Delta E_{\nu}$), surface energy (ΔE_s) and thermal vibrations (ΔE_d)

Режимы МА	ΔE_{ν} , кДж/моль	ΔE_{ϵ} , кДж/моль	ΔE_s , кДж/моль	ΔE_d , кДж/моль	ΔE_{Σ} , кДж/моль (% $\Delta H_{пл}$)
Fe/Ga					
0,42	0,00007	0,53712	0,9574	2,8	4,6 (33 %)
5,0	0,0095	0,7464	1,4710	2,7	5,4(39 %)
25,2	0,1104	3,3154	3,7940	2,9	10,1(73 %)
37,8	0,109	4,7793	3,1195	3,4	11,4(83 %)
50,4	1,2686	1,3154	4,8058	4,2	11,6(84 %)
63,0	0,2549	1,2613	4,5233	4,3	10,5(76 %)
Cu/Sn					
0,28	0,0001	0,00005	0,2638	0,6	0,9 (7 %)
0,42	1,5793E-07	0,0177	0,1435	3,1	3,3(25 %)
1,68	0,5971	0,0072	0,2638	4,0	8,0(62 %)
3,36	0,8786	1,1108	1,0156	4,8	10,2(79 %)
8,4	0,8512	0,5479	1,3286	5,3	9,3(72 %)

критического значения (критическое напряжение разрушения железа — 2–4 кДж/моль), и фиксируется образование твердого раствора. Снижение значений ΔE_{ϵ} и ΔE_{ν} при больших длительностях МС может указывать на процессы упорядочения структуры и усиление роли диффузионных процессов. Стоит отметить, что кинетика образования твердого раствора для композиций на основе железа значительно отличается от кинетики формирования структурно-фазового состояния композиций на основе меди. В данном случае наибольший вклад в ΔE_{Σ} вносит энергия поверхности ΔE_s и энергия тепловых колебаний ΔE_d , и максимальные значения энергии ΔE_d соответствуют стадии формирования твердого раствора.

На основании выполненных расчетов можно предположить, что строение механокомпозитов представляет собой фрагментированную гетерогенную структуру с сегрегациями на границах зерен основного металла (и/или твердого раствора) (на-нокомпозит). Образование пересыщенного твердого раствора определяется длительностью МС. При последующей термической обработке возможна реализация как процессов упорядочения структуры с образованием интерметаллидных включений в зернограничной фазе и ускорением диффузионных процессов с формированием фаз гомогенного твердого раствора, так и рекристаллизационных процессов, обусловленных снятием упругих деформаций и ростом зерна и протекающих с экзотермическим эффектом.

На основе анализа полученных данных о вкладе аккумулированной энергии упругих деформаций от структурных дефектов (ΔE_{ϵ}) и энергии границ зерен (ΔE_s) (см. таблицу 3), можно предположить следующие критерии оценки энергетического состояния механокомпозитов: при соотношении $\Delta E_{\epsilon} \ll \Delta E_s$ активируется структура и обеспечи-

вается повышенная реакционная способность; примерное равенство $\Delta E_{\epsilon} \approx \Delta E_s$ способствует формированию новых фаз; при $\Delta E_{\epsilon} > \Delta E_s$ реализуются процессы упорядочения структуры; при $\Delta E_{\epsilon} < \Delta E_s$ в условиях высоких значений D и предельно низких значений L идет формирование стабильных наноструктурированных состояний механокомпозитов. В соответствии с этими критериями для получения упрочненных механокомпозитов Cu-Sn необходима доза введенной механической энергии $D \geq 3,4$ кДж/г, а для механокомпозитов Fe-Ga — $D \geq 37,8$ кДж/г.

Для изучения тепловых эффектов в механо-синтезированном порошке Cu20Sn после МС при $D = 8,4$ кДж/г использовалась ДСК. Двойной нагрев одного и того же образца позволяет оценить эффекты после МС и его термообработки (рисунок 2, таблица 4).

При нагреве активированного образца наблюдается три эндотермических эффекта. Процесс плавления бронз является поливариантным, т. е. протекает в интервале температур между солиду-

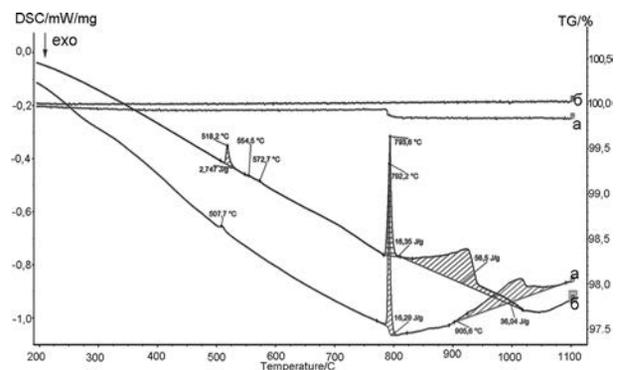


Рисунок 2 — ДСК и ТГ порошков механокомпозита Cu20Sn при $D = 8,4$ кДж/г: а — первый нагрев; б — повторный нагрев
 Figure 2 — DSC and thermogravimetry of powders of Cu20Sn mechano-composite at $D = 8.4$ kJ/g: a — first heating; b — second heating

Таблица 4 — Тепловые эффекты механокомпозитов Cu20Sn при $D = 8,4$ кДж/г
 Table 4 — Heat effects of Cu20Sn mechanocomposites at $D = 8.4$ kJ/g

Нагрев	1 пик		2 пик		3 пик	
	$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta H^1, \text{Дж/г}$	$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta H^2, \text{Дж/г}$	$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta H^3, \text{Дж/г}$
1-й	507	0,79	792	16,29	905–1085	36
2-й	518	2,76	793	16,35	816–1020	56,5

сом и ликвидусом [15]. Убыль массы активированного образца при температуре 789°C составила $0,3\%$ и может быть обусловлена дегазацией при появлении жидкой фазы в перитектической реакции. При повторном нагреве изменения массы не происходит.

Первый тепловой эндотермический эффект обусловлен образованием γ -фазы Cu_3Sn в эвтектоидной реакции δ -фазы и меди $\gamma \leftarrow (\text{Cu}) + \delta\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$, при этом в МС реакция проходит с малым поглощением тепла ΔH_1^1 и снижением температуры образования на 13°C относительно равновесного состояния (520°C [16]) (см. таблицу 4). При повторном нагреве эвтектоидная реакция проходит в соответствии с равновесной диаграммой при температуре 518°C с ростом теплового эффекта ΔH_2^1 относительно первого нагрева в 3,5 раза. Можно предположить, что данный эффект обусловлен аккумулированной энергией после МС. Оценивая $\Delta H^1 = \Delta H_2^1 - \Delta H_1^1$ при молярной массе $M_{\text{Cu}_3\text{Sn}} = 310$ г/моль, количество запасенной энергии будет соответствовать $\Delta E = \Delta H^1 M_{\text{Cu}_3\text{Sn}} \sim 0,611$ кДж/моль, что достаточно близко оказывается к значениям энергии упругих деформаций $\Delta E_\epsilon \sim 0,54$ кДж/моль, рассчитываемой по данным РСА.

При первом нагреве механосинтезированных порошков отсутствуют тепловые эффекты формирования β -фазы, а при повторном — регистрируется весьма незначительный эндотермический эффект с последующей перитектической реакцией с формированием жидкой фазы $(\text{Cu}) + L$ при $T = 793^\circ\text{C}$, что соответствует равновесной диаграмме состояния. Незначительные дополнительные эндотермические эффекты при 554°C могут быть связаны с полиморфной трансформацией β -твердого раствора [17].

Согласно равновесной диаграмме состояния плавление бронзы состава Cu20Sn происходит в интервале $798\text{--}940^\circ\text{C}$, а энтальпия плавления, например, БрОФ-10-1 $\Delta H^0 = 11,5$ кДж/моль [15]. Плавление твердого раствора в механосинтезированном порошке происходит при более высокой температуре ($905\text{--}1085^\circ\text{C}$), с тепловым эффектом ΔH_1^3 в 1,6 раз (см. таблицу 4) ниже, чем при повторном нагреве ΔH_2^3 , что для сплава Cu20Sn с молярной массой $M_{\text{Cu}_{20}\text{Sn}} = 70,6$ г/моль составляет $\Delta H^3 \cdot M_{\text{Cu}_{20}\text{Sn}} = 1,45$ кДж/моль. Полученные значения достаточно близко оказываются к значениям аккумулированной энергии границ зерен $\Delta E_\zeta \sim 1,33$ кДж/моль, определяемой на основе данных РСА. Общая запасенная энергия в механосинтезиро-

ванном порошке бронзы по данным ДСК, оцениваемая по сумме тепловых эффектов ($\Delta H^2 + \Delta H^3$), может составлять $E_\Sigma \sim 68\%$ от ΔH^0 , что достаточно близко к данным РСА ($E_\Sigma \sim 72\%$) (см. таблицу 3):

$$\Delta E_\Sigma = \frac{\Delta H^0 - \Delta H^1}{\Delta H^0}. \quad (7)$$

При повторном нагреве температурный диапазон плавления приближается к варианту, соответствующему равновесной диаграмме, и составляет $800\text{--}1020^\circ\text{C}$, но теплота плавления увеличивается лишь в 1,5 раза (до $\Delta H^3 \sim 56,5$ Дж/г), что указывает на снижение аккумулированной энергии (при аналогичной оценке по формуле (7)) до $E_\Sigma \sim 55\%$ от ΔH^0 . Таким образом, можно предположить, что при повторном нагреве равновесной структуры сплава не образуется.

Заключение. Применение РСА для оценки энергетического состояния композиционных порошков на основе железа и меди, получаемых в энергонагруженных планетарных шаровых мельницах, позволяет проследить общую картину и динамику структурных и энергетических изменений в условиях импульсных ударно-сдвиговых воздействий и прогнозировать реакционную способность механокомпозитов и их термическую стабильность при последующей термической обработке. Значения запасенной энергии ΔE_Σ могут достигать примерно 80% от энтальпии плавления композита. Показано, что наибольший вклад в уровень запасенной энергии оказывает энергия поверхности ΔE_s , обусловленная измельчением структуры, и энергия тепловых колебаний ΔE_d , обусловленная среднеквадратичными смещениями атомов $\langle u_z^2 \rangle$. Значения ΔE_Σ могут составлять порядка 35% от энтальпии плавления, а ΔE_d — порядка 40% . Такая доля энергии ΔE_d указывает на высокую реакционную способность порошков и возможное формирование интерметаллидных фаз при более низких значениях температуры спекания или термической обработки. Образование дисперсных зернограничных фаз в материале будет способствовать его упрочнению и замедлению процессов рекристаллизации.

В то же время информация о вкладе в общую запасенную энергию энергии упругих деформаций ΔE_ϵ и ΔE_V может быть использована для оценки зернограничных процессов и связанных с ними процессов упрочнения при механосплавлении. Снижение значений ΔE_ϵ при длительном МС указывает на усиление роли диффузионных процессов, что при спекании может приводить к диффузионному выравниванию состава с формированием однородного твердого раствора.

Список литературы

1. Аввакумов, Е.Г. Механические методы активации химических процессов / Е.Г. Аввакумов // Новосибирск: Наука, 1986. — 302 с.
2. Анчаров, А.И. Механокомпозиты — прекурсоры для создания материалов с новыми свойствами / А.И. Анчаров; ред.: О.И. Ломовский // Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2010. — 424 с.
3. Bakker, H. Mechanically driven disorder and phase transformations in alloys / H. Bakker, G.F. Zhou, H. Yang // *Progr. Mater. Sci.* — 1995. — Vol. 39. — Pp. 159–241.
4. Русанов, А.И. Термодинамические основы механохимии / А.И. Русанов. — М.: Наука, 2006. — 224 с.
5. Богатырева, Е.В. Прогнозирование эффективности предварительной механоактивации лопаритового концентрата с применением рентгеноструктурного анализа / Е.В. Богатырева, А.Г. Ермилов, О.В. Хохлова // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. Обогащение полезных ископаемых. — 2013. — № 4. — С. 166–172.
6. Ковалева, С.А. Применение рентгеноструктурного анализа для оценки энергетического состояния механокомпозитов на основе железа и меди / С.А. Ковалева, В.И. Жорник, П.А. Витязь // Порошковая металлургия: Инженерия поверхности. Новые порошковые композиционные материалы. Сварка: сб. докл. 11-го междунар. симп., Минск, 10–12 апр. 2019 г. / Нац. акад. наук. Беларуси [и др.]; редкол.: А.Ф. Ильюшенко (гл. ред.) [и др.]. — Минск: Беларус. наука, 2019. — С. 498–515.
7. Мартынюк, М.М. Роль испарения и кипения жидкого металла в процессе взрыва проводников / М.М. Мартынюк // Журнал технической физики. — 1974. — Т. 44, № 6. — С. 1262–1270.
8. Вертман, А.А. Строение и свойства жидких металлов / А.А. Вертман, А.М. Самарин. — М.: Изд-во АН СССР. — 1960. — 350 с.
9. Balzar, D. Voigt-Function Modeling in Fourier Analysis of Size- and Strain-Broadened X-Ray Diffraction Peaks / D. Balzar, H. Ledbetter // *J Appl Crystallogr.* — 1993. — Vol. 26, Iss. 1. — Pp. 97–103. — DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889892008987>.
10. Алексеев, Д.Б. Процессы плавления нанокластеров Cu на поверхности меди (100) / Д.Б. Алексеев, А.М. Салецкий, О.В. Степанюк // Вестн. Московского ун-та. Сер. 3. Физика. Астрономия. — 2008. — № 2. — С. 54–57.
11. Ковба, Л.М. Рентгенофазовый анализ / Л.М. Ковба, В.К. Трунов. — М.: МГУ, 1976. — 232 с.
12. Кинетика фазообразования порошковых композитов системы Fe–Ga при механохимическом сплавлении / П.А. Витязь [и др.] // Вестн. НАН Беларуси. Сер. физ.-техн. наук. — 2012. — № 1. — С. 5–11.
13. Влияние режимов механоактивации на структуру и свойства порошков-прекурсоров системы «медь — олово» и сплавов, спеченных на их основе / П.А. Витязь [и др.] // Вестн. Витебского гос. технологич. ун-та. — 2014. — № 1(26). — С. 110–120.
14. Диагностика нанопорошков и наноматериалов: учебное пособие / А.П. Ильин. — Томск: Изд-во Томского политехнич. ун-та, 2008. — 249 с.
15. Исследование свойств порошка бронзы с применением метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) / Д.С. Асанова [и др.] // сб. науч. тр. XVIII Междунар. науч.-техн. конф. «Уральская школа-семинар металлургов — молодых ученых» / Уральский федерал. ун-т им. первого Президента России Б.Н. Ельцина. — Екатеринбург, 2017. — С. 161–165.
16. Furtauer, S. The Cu-Sn phase diagram, Part I: New experimental results / S. Furtauer, D. Li, D. Cupid, H. Flandorfer // *Intermetallics.* — 2013. — Vol. 34. — Pp. 142–147.
17. Stockdale, D. The alpha-phase boundary in the copper-tin system / D. Stockdale // *J. Inst. Metals.* — 1925. — Vol. 34. — Pp. 111–124.

ZHORNİK Viktor I., D. Sc. in Eng., Prof.

Head of the Department of Mechanical Engineering and Metallurgy — Head of the Laboratory of Nanostructured and Superhard Materials¹

E-mail: zhornik@inmash.bas-net.by

KOVALIOVA Svetlana A.

Senior Researcher¹

E-mail: sveta_kovaleva@tut.by

¹Joint Institute of Mechanical Engineering of the NAS of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

Received 9 November 2020.

ENERGY STATE ESTIMATION OF MECHANOCOMPOSITES CONTAINING FUSIBLE COMPONENTS BASED ON ANALYSIS OF FINE STRUCTURE PARAMETERS AND THERMAL EFFECTS

Energy state of composites obtained by mechanical alloying of the Cu-Sn and Fe-Ga powder mixtures during high-energy processing in the planetary ball mill is evaluated by the methods of X-ray diffraction analysis (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC). It is shown that during mechanical alloying the total amount of accumulated energy can reach 80 % of the composite melting enthalpy. The greatest contribution to the structural-phase transformations is made by the phase changes of elastic deformations and grain boundaries. The obtained XRD data are consistent with the DSC data. Three endothermic effects are established at temperatures of 507, 792 and 905–1085 °C for the mechanocomposite with the composition Cu₂₀Sn, the value of these thermal effects is significantly reduced (to 0.79, 16.29 and 36 J/g, respectively) relative to an alloy of similar composition obtained by metallurgical methods. The following criteria of estimation of the most probable processes of structural-phase transformations are proposed based on the energy state of mechanocomposites: the structure of the composite

is activated at $\Delta E_e \ll \Delta E_s$; new phases (solid solutions, intermetallic compounds) are formed at $\Delta E_e \approx \Delta E_s$; the structure ordering processes take place at $\Delta E_e > \Delta E_s$. The decrease in the values of the energy of elastic deformations ΔE_e during prolonged mechanical alloying may indicate the increase of the role of the diffusion processes and the formation of ordered structures, which will contribute to the increase of thermal stability of the grain boundaries. According to these criteria, the dose of the introduced mechanical energy to obtain hardened mechanocomposites of the Cu-Sn composition is to meet the conditions: $D \geq 3.4$ kJ/g for Cu-Sn mechanocomposites; $D \geq 37.8$ kJ/g for Fe-Ga mechanocomposites.

Keywords: mechanocomposites, mechanical alloying, energy state, differential scanning calorimetry, X-ray diffraction analysis, bronze, structural-phase transformations, thermal stability

DOI: <https://doi.org/10.46864/1995-0470-2020-4-53-77-84>

References

1. Avvakumov E.G. *Mekhanicheskie metody aktivatsii khimicheskikh protsessov* [Mechanical methods of activation of chemical processes]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1986. 302 p. (in Russ.).
2. Ancharov A.I. *Mekhanokompozity — prekursory dlya sozdaniya materialov s novymi svoystvami* [Mechanocomposites — precursors for creation of materials with new properties]. Novosibirsk, SO RAN Publ., 2010. 424 p. (in Russ.).
3. Bakker H., Zhou G.F., Yang H. Mechanically driven disorder and phase transformations in alloys. *Progress in materials science*, 1995, vol. 39, pp. 159–241.
4. Rusanov A.I. *Termodinamicheskie osnovy mekhanokhimii* [Thermodynamic foundations of mechanochemistry]. Moscow, Nauka Publ., 2006. 224 p. (in Russ.).
5. Bogatyreva E.V., Ermilov A.G., Khokhlova O.V. Prognozirovaniye effektivnosti predvaritelnoy mekhanooaktivatsii loparitovogo koncentrata s primeneniem rentgenostruktornogo analiza [Predicting the effectiveness of preliminary mechanical activation of loparite concentrate using X-ray diffraction analysis]. *Fiziko-tekhnicheskie problemy razrabotki poleznykh iskopaemykh*, 2013, no. 4, pp. 166–172 (in Russ.).
6. Kovaliova S.A., Zhornik V.I., Vityaz P.A. Primenenie rentgenostruktornogo analiza dlya otsenki energeticheskogo sostoyaniya mekhanokompozitov na osnove zheleza i medi [Application of X-ray diffraction analysis to assess the energy state of mechanocomposites based on iron and copper]. *Powder metallurgy. Surface engineering, new powder composite materials. Welding*, 2019, pp. 498–515 (in Russ.).
7. Martynyuk M.M. Rol ispareniiya i kipeniya zhidkogo metallu v protsesse vzryva provodnikov [Role of evaporation and boiling of liquid metal in the explosion of conductors]. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*, 1974, vol. 44, no. 6, pp. 1262–1270 (in Russ.).
8. Vertman A.A., Samarin A.M. *Stroenie i svoystva zhidkikh metallov* [Structure and properties of liquid metals]. Moscow, AN SSSR Publ., 1960. 350 p. (in Russ.).
9. Balzar D., Ledbetter H. Voigt-function modeling in Fourier analysis of size- and strain-broadened X-ray diffraction peaks. *Journal of applied crystallography*, 1993, vol. 26, iss. 1, pp. 97–103. DOI: <https://doi.org/10.1107/S002188982008987>.
10. Alekseev D.B., Saletskii A.M., Stepanyuk O.V. Protssesy plavlenniya nanoklasterov Cu na poverkhnosti medi (100) [Melting of copper nanoclusters on a (100) copper surface]. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 3. Fizika. Astronomiya*, 2008, no. 2, pp. 54–57 (in Russ.).
11. Kovba L.M., Trunov V.K. *Rentgenofazovyy analiz* [X-ray phase analysis]. Moscow, Moskovskiy gosudarstvennyy universitet Publ., 1976. 232 p. (in Russ.).
12. Vityaz P.A., Kovaliova S.A., Kiseleva T.Yu., Grigorieva T.F. Kinetika fazoobrazovaniya poroshkovykh kompozitov sistema Fe–Ga pri mekhanokhimicheskom splavlennii [Kinetics of phase formation of powdered composites of Fe–Ga during mechanochemical alloying]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2012, no. 1, pp. 5–11 (in Russ.).
13. Vityaz P.A., Zhornik V.I., Kovaliova S.A., Grigorieva T.F. Vliyaniye rezhimov mekhanooaktivatsii na strukturu i svoystva poroshkov-prekursorov sistemy “med – olovo” i splavov, spechennykh na ikh osnove [Effect of mechanical activation modes on the structure and properties of precursor powders of the “copper – tin” system and alloys sintered on their basis]. *Vestnik of Vitebsk State Technological University*, 2014, no. 1(26), pp. 110–120 (in Russ.).
14. Ilin A.P. *Diagnostika nanoporoshkov i nanomaterialov* [Diagnostics of nanopowders and nanomaterials]. Tomsk, Tomskogo politekhnicheskogo universiteta Publ., 2008. 249 p. (in Russ.).
15. Asanova D.S., Gusakova (Shlyapkina) N.S., Vasilyev A.S., Popov N.A. Issledovaniya svoystv poroshka bronzy s primeneniem metoda differentsialnoy skaniruyushchey kalorimetrii (DSK) [Investigate properties powder of bronze with use method of differential scanning calorimetry (DSC)]. *Materialy 18 Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii “Uralskaya shkola-seminar metalovedov — molodykh uchenykh”* [Proc. 18th International scientific-technical conference “The Ural school-seminar of metal scientists — young researchers”]. Yekaterinburg, 2017, pp. 161–165 (in Russ.).
16. Furtauer S., Li D., Cupid D., Flandorfer H. The Cu-Sn phase diagram, Part I: New experimental results. *Intermetallics*, 2013, vol. 34, pp. 142–147.
17. Stockdale D. The alphaphase boundary in the coppertin system. *Journal of the Institute of Metals*, 1925, vol. 34, pp. 111–124.