

Глава 8

НАНОСТРУКТУРНЫЕ МЕХАНИЧЕСКИ ЛЕГИРОВАННЫЕ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ

П.А. ВИТЯЗЬ, Ф.Г. ЛОВШЕНКО,
Г.Ф. ЛОВШЕНКО

ВВЕДЕНИЕ

В области создания жаропрочных металлических материалов для работы при высоких температурах ($0,6-0,9T_{пл}$ основы) методы классической металлургии себя исчерпали, и одним из путей решения проблемы является применение «нетрадиционных» технологий порошковой металлургии, в частности, получившей в последнее время развитие технологии, основанной на механическом легировании. При оптимальной реализации этой технологии может быть создан широкий круг дисперсно-упрочненных жаропрочных металлических материалов, в том числе и обладающих специальными свойствами, которые по основным характеристикам во всем интервале температур превосходят традиционные. Это обусловлено формированием субмикро-/микроструктурного типа структуры основы с высокоразвитой поверхностью границ зерен и субзерен, надежно стабилизированной наноструктурными включениями термодинамически стабильными включениями упрочняющих фаз, имеющих высокое значение модуля сдвига [1-7].

В работе представлены результаты собственных исследований авторов в области создания с применением технологии реакционного механического легирования наноструктурных высокостойких композиционных металлических материалов различного функционального назначения.

Приведены данные по металлическим системам на основе алюминия, меди, железа и никеля. Это обусловлено, с одной стороны тем, что данные системы представляют собой основные современные конструкционные материалы, а, с другой, эти металлы-основы, обладают разным сродством к кислороду (алюминий – высоким, медь – низким, железо и никель – средним), являющегося одним из элементов дисперсно-упрочненных материалов, необходимым для синтеза упрочняющего оксида. В связи с этим выводы, полученные на этих системах, результаты по теории и технологии создания наноструктурных высокостойких композиционных механически легированных материалов, будут носить универсальный характер.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Основными этапами типовой технологии получения материалов с использованием метода реакционного механического легирования, схема которой представлена на рис. 1, являются: выбор легирующих компонентов; обработка шихты в механореакторе; холодное прессование гранулированной композиции; термическая обработка холоднопрессованных брикетов; горячее прессование (экструзия) и получение полуфабрикатов; отжиг полуфабрикатов.

1. Материалы на основе алюминия

Жаропрочные алюминиевые материалы с особыми свойствами, например, обладающие высокой прочностью, низким электрическим сопротивлением, низким коэффициентом линейного расширения, низкой плотностью, большим значением эффективного сечения захвата тепловых нейтронов, антифрикционными свойствами, определяют прогресс в таких отраслях промышленности, как общее машиностроение, моторо-, приборо-, авиастроение, ядерная энергетика и др. Основой композиций для производства материалов являлся порошок алюминия ПА-4. Одним из компонентов всех композиций являлось ПАВ ($C_{17}H_{35}COOH$) в количестве 0,7 %.

1.1. Материалы с низким электрическим сопротивлением

Основным металлом для производства материалов высокой проводимости является медь. Однако в связи с дефицитностью последней все более широкое применение получают алюминиевые сплавы, которые в ряде случаев должны обладать способностью работать не только при компактных условиях, но и при температурах, достигающих 300 °С.

Перспективной для создания сплавов с низким значением электрического сопротивления является композиция «Al- $C_{17}H_{35}COOH$ » [8].

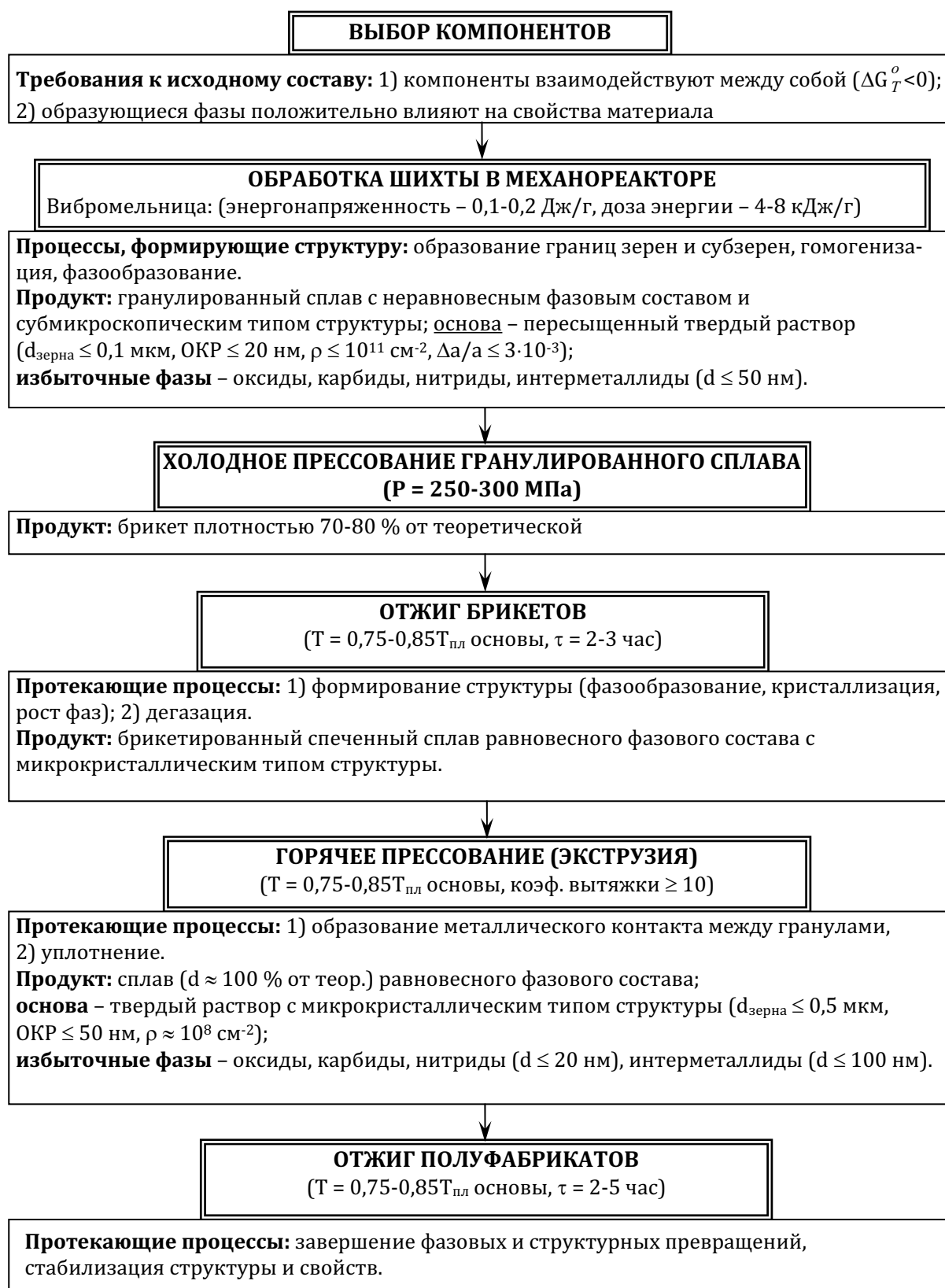


Рис. 1. Схема типовой технологии получения механически легированных сплавов

НАНОСТРУКТУРНЫЕ МЕХАНИЧЕСКИ ЛЕГИРОВАННЫЕ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ

Ниже приведены данные о структуре и фазовом составе этих материалов, изготовленных по оптимальным технологическим режимам. Их микроструктура является металлографически однородной, отдельные элементы ее выявляются методами ПЭМ. Основа материала состоит из зерен равноосной формы, средняя величина которых соответствует 1,0 мкм. Параметр кристаллической решетки равен 0,4049 нм, что соответствует параметру решетки алюминия. Внутри и по границам зерен алюминия находятся включения глобулярной формы величиной не более 10 нм, являющиеся Al_4C_3 и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma'\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$. Кроме этого, в стыках зерен основы наблюдаются отдельные включения неправильной формы со средним размером до 100 нм, которые идентифицируются как оксиды $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma'\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$. Они являются, вероятно, продуктом разрушения оксидной пленки, покрывавшей исходные частицы алюминиевого порошка. Зерна основы состоят из блоков. Согласно результатам рентгеноструктурного анализа их размер не превышает 50 нм, плотность дислокаций имеет порядок 10^8 см^{-2} , а среднеквадратичные искажения кристаллической решетки составляют $8 \cdot 10^{-3}$.

Сопоставление свойств разработанных материалов со свойствами лучших алюминиевых сплавов высокой электропроводности, показывает, что в качестве последних с успехом может быть использован дисперсно-упрочненный механически легированный алюминий, полученный из композиций, содержащих в исходной шихте от 0 до 1 % ВЖК [8-11]. Причем в этом случае в зависимости от содержания ВЖК свойства изменяются в следующих интервалах по закону, близкому к линейному: удельное электрическое сопротивление – $3,0 \cdot 10^{-8}$ – $3,02 \cdot 10^{-8}$ Ом·м (электропроводность составляет 53 – 50 % от электропроводности меди); предел прочности $\sigma_B = 210\text{--}350$ МПа, $\sigma_B^{350} = 90\text{--}120$ МПа, $\sigma_B^{500} = 54\text{--}80$ МПа, $\sigma_{100}^{500} = 40\text{--}70$ МПа; относительное удлинение 18–11 %.

Применение технологии механического легирования позволяет получить высокопрочные дисперсно-упрочненные проводниковые материалы на также основе системы «Al-La», для работы при температурах, достигающих 350 °С (таблица 1.1).

Таблица 1.1. Влияние содержания лантана на физико-механические свойства
алюминиевых материалов

Содержание La, %	Физико-механические свойства при температуре						
	20 °С				350 °С		
	Твердость МПа	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %	Электрическое сопротивление, $\times 10^{-6}$ Ом·см	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %	Электрическое сопротивление, $\times 10^{-6}$ Ом·см
2	1170	370	8	0,031	120	7	0,053
15	1430	590	5	0,045	210	5	0,081
25	1680	660	3	0,061	230	3	0,107

Наряду с Al_2O_3 и Al_4C_3 в сплавах с лантаном установлено наличие алюминидов лантана (LaAl_4 , LaAl_2 , La_3Al_2) со средним размером, не превышающим 0,2 мкм. Кроме этого в структуре присутствуют отдельные включения лантана, достигающие размера 10 мкм.

При равной электропроводности с известными гранулируемыми материалами разработанные материалы превосходят их по прочности в два раза, но уступают по пластичности в 2-3 раза. Следует отметить, что по комплексу свойств как при низких, так и при высоких температурах, механически легированные алюминиевые материалы, содержащие 15–25 % La, превосходят известные материалы на основе систем «Al-металл» и могут с успехом применяться в качестве конструкционных для работы в жестких температурно-силовых условиях.

1.2. Высокопрочные материалы.

Наиболее известными классическими высокопрочными алюминиевыми материалами являются дисперсионно-упрочняемые сплавы систем «Al-Zn-Mg-Cu» и «Al-Li-Cu-Cd(Zr)» [12]. После термической обработки, заключающейся в закалке и искусственном старении, предел прочности этих материалов находится в интервале 550–560 МПа, а относительное удлинение составляет 4–7 %. Положительным свойством сплавов, содержащих литий, является низкая плотность, минимальное значение которой составляет $2,5 \text{ г·см}^{-3}$, что определяет их перспективность применения в авиастроении. Большим недостатком классических высокопрочных сплавов является их низкая жаропрочность, обусловленная дисперсионным характером упрочнения. В свою очередь классические дисперсно-упрочненные спеченные алюминиевые материалы (САП) обладают высокой жаропрочностью, однако имеют относительно низкую прочность при комнатной температуре. Так, предел прочности при растяжении прутков из наиболее прочного материала САП-3, содержащего 13–18 % упрочняющей фазы (Al_2O_3), при 20 °С составляет 380–450 МПа, а при 500 °С – 100–120 МПа. Относительное удлинение его уменьшается с увеличением температуры испытаний и изменяется в интервале 3–5 %.

Для производства высокопрочных дисперсно-упрочненных алюминиевых материалов по технологии, основанной на механическом легировании, шихта наряду с порошком алюминия ПА-4 содержала одно из ряда химических соединений: MoO_3 (9,14 %), V_2O_5 (6,93 %), ZrO_2 (14,83 %), B_2O_3 (4,42 %), CH_3ON_2 (2,0 %), $\text{C}_7\text{H}_6(\text{NO}_2)_2$ (2,5 %), $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$ (2,5 %), $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_2$ (2,5 %). Вторая группа композиций дополнительно легирована магнием в количестве 2–5 % [1–3, 7, 10, 11]. Фазы, вызывающие дисперсное упрочнение: Al_2O_3 , MgO , карбиды, нитриды, алюминиды, формируются в результате протекания механически и термически активируемого взаимодействия между компонентами.

Разработанные материалы имеют линейную зависимость твердости и прочности от температуры испытаний, изменяющейся в пределах 20–500 °С. Причем при ее величине более 250 °С значения этих параметров выше, чем у известных алюминиевых сплавов, включая САПы. Изменение пластичности в зависимости от температуры подчиняется закономерностям, установленным для САПов, и в отличие от классических дисперсионно-упрочненных с увеличением этого фактора пластичность снижается. Зависимость твердости и пластичности от содержания упрочняющей фазы, например Al_2O_3 , при ее концентрации до 12–15 % близка к линейной. В этом интервале с увеличением ее количества твердость повышается, а относительное удлинение уменьшается. Максимальная прочность отмечается при концентрации ~ 10 %. В дальнейшем отмечается ее снижение, обусловленное охрупчиванием материала.

Дополнительное легирование материалов магнием приводит к повышению прочности при комнатной температуре минимум на 100 МПа, и в сплавах первой группы она достигает 680 МПа, а второй – 780 МПа, что обусловлено, прежде всего, возрастанием полноты протекания окислительно-восстановительных превращений в системах и, как следствие, увеличением концентрации упрочняющих фаз, основными из которых являются MgO и $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$.

Введение магния оказывает влияние на характер изменения пластичности. В этом случае данный параметр описывается кривой с экстремумом, согласно которой максимальное значение относительного удлинения, достигающего 15–20 %, имеет место при температуре ≈ 300 °С. Причиной этого является растворение алюминидов магния в основе. Негативной стороной легирования магнием является увеличение зависимости прочности материалов от температуры испытаний, которая проявляется при значениях, превышающих 250 °С, что вызвано отрицательным влиянием легирования на энергию связи между атомами основы. В то же время во всех случаях прочность остается выше, чем у аналогов.

Таким образом, применение технологии, основанной на реакционном механическом легировании, позволило создать жаропрочные материалы, превосходящие по прочности аналоги [1–3, 7, 10, 11]. Для повышения характеристик прочности, прежде всего жаропрочности, эффективно легирование алюминия оксидами молибдена (MoO_3), ванадия (V_2O_5), бора (B_2O_3), циркония (ZrO_2) и органическими соединениями (CH_3ON_2 , $\text{C}_7\text{H}_6(\text{NO}_2)_2$, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_2$). В зависи-

ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ

мости от состава предел прочности разработанных материалов при комнатной температуре σ_B изменяется в интервале 470–560 МПа, при 500 °С σ_B^{500} – 120–170 МПа. Легирование магнием в количестве 2–5 % увеличивает предел прочности σ_B до 580–760 МПа, но снижает σ_B^{500} на 10–20 % (таблица 2).

Таблица 2. Физико-механические свойства материалов

Легирующие компонен- ты	Физико-механические свойства						
	твёрдость, МПа	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	$\rho \cdot 10^{-6}$, Ом·см	КЛР·10 ⁻⁶ , К ⁻¹	σ_B^{500}
MoO ₃	1550	560	530	3	4,9	18,4	170
V ₂ O ₅	1400	470	440	8	5,8	19,0	165
B ₂ O ₃	1450	480	430	7	3,9	20,6	120
ZrO ₂	1400	500	460	5	5,1	21,1	135
MoO ₃ , Mg	1700	680	-	2	5,0	-	-
V ₂ O ₅ , Mg	1650	580	-	3	6,3	-	-
B ₂ O ₃ , Mg	1650	630	-	2	4,0	-	-
ZrO ₂ , Mg	1650	660	-	2	5,1	-	-
CH ₄ ON ₂ , Mg	2000	730	-	3	4,0	20,5	-
C ₇ H ₆ (NO ₂) ₂ , Mg	2100	740	-	3	4,2	21,0	-
C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O, Mg	2300	760	-	3	4,2	19,2	-
C ₁₀ H ₁₀ ON ₂ , Mg	2300	760	-	3	4,9	19,1	-

1.3. Материалы с низким коэффициентом теплового линейного расширения.

В гетерогенных сплавах коэффициент линейного расширения (КЛР) аддитивен значени-ям коэффициентов фаз, образующих материал [12]. К элементам, снижающим КЛР алюминия и представляющим практический интерес, относятся бериллий, никель, железо, хром, кремний. Легирование никелем, железом и хромом, наряду со снижением КЛР, приводит к повышению плотности, что существенно ограничивает количество вводимого элемента, которое, как прави-ло, не превышает 5–7 %. Бериллий имеет низкое значение КЛР и плотности, но токсичен и дорог, и в качестве легирующего элемента применяется только в том случае, когда требуется большой эффект. В связи с этим для производства алюминиевых материалов данного класса наибольший интерес представляет кремний. Он, по сравнению с вышеперечисленными элементами, обладает минимальной величиной КЛР, имеет относительно низкую плотность, стоимость, нетоксичен. Предельное содержание кремния в литых сплавах не превышает 15 %. При большем количестве, даже в случае применения разнообразных методов модифицирования, кремний образует грубые первичные кристаллы, охрупчивающие сплав и снижающие механические и технологические свойства. С учетом этого минимальная величина КЛР литых бинарных сплавов системы «Al–Si» составляет более 20·10⁻⁶ град⁻¹. При этом предел прочности не превышает 160 МПа, а относи-тельное удлинение – 5 %.

Более высоким комплексом физико-механических свойств обладают материалы, получа-емые методами порошковой металлургии. В отличие от литых у спеченных силуминов, изготов-ленных из распыленной композиции, прочность повышается и при концентрации кремния большей эвтектической. Предельное содержание кремния в этих материалах может достигать

30 %. При этом они имеют следующие свойства: КЛР $\approx 18,5 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹, $\sigma_B \approx 250$ МПа, $\delta \approx 3$ %. Введение никеля, железа или хрома в количестве 5–7 % не оказывает заметного влияния на прочность, но приводит к снижению КЛР до $(15-16) \cdot 10^{-6}$ град⁻¹. При этом относительное удлинение уменьшается до 1 %, а плотность возрастает до 2,73 г·см⁻³. Недостатком литых и порошковых материалов, получаемых по традиционной технологии, является низкая жаропрочность. Предельная температура их эксплуатации не превышает 150 °С, что является одним из факторов, ограничивающим их применение в моторостроении.

В разработанной авторами технологии получения жаропрочных дисперсно-упрочненных силуминов, основанной на реакционном механическом легировании [1-3, 7, 10, 11, 13, 14], в качестве исходных компонентов применялись порошки алюминия (основа), никеля, аморфного оксида кремния (IV), поверхностно-активного вещества (стеариновая кислота). Общее содержание оксида кремния изменялось в пределах 2,5–15,0 %. Содержание никеля составляло 7 %, ПАВ – 0,7 %. Оксид кремния являлся поставщиком кислорода, необходимого для формирования основной упрочняющей фазы – Al₂O₃, образующейся в результате протекания механически и/или термически активируемой реакции



и определяющей жаропрочность материала. Базовой являлась композиция SiO₂ (10,25 %) – C₁₇H₃₅COOH (0,7 %) – Al (ост.).

В структуре полуфабрикатов металлографически выявляются темные и светлые участки. Последние неоднородны по размеру, который изменяется в пределах от 2 до 7 мкм. Площадь темных участков увеличивается с повышением концентрации кремния в материале. Темные участки представляют собой тонкодисперсную эвтектику, состоящую из Al(Si) + Si. Кристаллы кремния имеют форму игл толщиной < 10 нм и длиной до 150 нм. Термодинамически стабильные упрочняющие фазы Al₂O₃, SiC выявляются в виде глобулярных включений диаметром до 10 нм. Размер зерен Al(Si), образующих светлые участки, не превышает 0,5 мкм. Таким образом, материалы, полученные по разработанной технологии, имеют субмикроскопический тип структуры основы, упрочненной нанокристаллическими включениями Si, Al₂O₃, SiC. Такой характер структуры определяет высокий комплекс физико-механических свойств разработанных материалов.

Наибольшую прочность имеет материал с содержанием ≈ 10 % легирующей добавки, которая достигает 450 МПа. Относительное удлинение при этом составляет 6 %, а КЛР – $19,3 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹. Увеличение содержания SiO₂ до 15 % вызывает уменьшение КЛР до $18 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹, но при незначительном снижении прочности приводит к падению относительного удлинения до 3 %.

Введение в базовую композицию Mg в количестве 5 % приводит к увеличению прочности примерно на 20 %. Упрочняющий эффект сохраняется до температур не превышающих 250 °С.

Наличие дисперсного упрочнения определяет высокую жаропрочность материалов. Разработанные материалы с содержанием SiO₂ в исходной композиции 10-15 % существенно превосходят известные сплавы. В отличие от последних, температура эксплуатации которых не превышает 250 °С, разработанные материалы могут с успехом работать при температурах, достигающих 400 °С.

Как и следовало ожидать, положительное влияние на физико-механические свойства оказывает дополнительно легирование никелем. Так, введение 7 % никеля в базовую композицию обеспечивает получение материала со следующим комплексом физико-механических свойств: КЛР $\approx 18,2 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹, $\sigma_B^{20} = 450$ МПа, $\delta^{20} = 3$ %, $\sigma_B^{500} = 98$ МПа, $\sigma_{100}^{500} = 70$ МПа.

Применение технологии, основанной на механическом легировании, позволяет существенно повысить прочность спеченных силуминов с высоким содержанием кремния (таблица 1.3).

Зависимость предела прочности материалов от температуры испытаний в интервале 20–400 °С подчиняется линейному закону. Увеличение прочности по сравнению с материалами САС в 1,4–1,5 раза вызвано измельчением кремния и стабилизацией структуры ультрадисперсными

ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ

включениями термодинамически стабильных фаз – Al_2O_3 и Al_4C_3 . Как и в материалах с относительно низким содержанием кремния, в данном случае кристаллы Si игольчатой формы имеют толщину менее 10 нм и длину – не более 150 нм. Размер глобулярных включений Al_2O_3 и Al_4C_3 не превышает 5 нм. Легирование двойных силуминов углеродом или оксидами, имеющими более высокое значение $\Delta G_{\text{т}}$, чем Al_2O_3 , приводит к дополнительному упрочнению. Наиболее эффективно введение углерода, количество которого не должно быть более 1 %. Дополнительное упрочнение в этом случае происходит в результате образования ультрадисперсных частиц SiC и Al_4C_3 . При легировании оксидом, например, Ni_2O_3 , дополнительными упрочняющими фазами являются Al_2O_3 и Al_3Ni .

Таблица 1.3. Состав и физико-механические свойства силуминов, полученные с применением механического легирования

Состав исходной композиции	Фазовый состав материала	Плотность, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	Коэффициент линейного расширения, $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	Предел прочности при растяжении, МПа, при температуре испытаний			
				20 $^\circ\text{C}$	200 $^\circ\text{C}$	300 $^\circ\text{C}$	400 $^\circ\text{C}$
30 % Si; ост. Al	Al, Si, Al_2O_3 , Al_4C_3	2,59	16,1	380	265	190	130
30 % Si; 1 % C; ост. Al	Al, Si, SiC, Al_2O_3 , Al_4C_3	2,58	15,9	420	285	220	155
30 % Si; 5 % Ni_2O_3 ; ост. Al	Al, Si, Al_3Ni , Al_2O_3 , Al_4C_3	2,67	15,6	410	275	215	145

Таким образом, анализ приведенных результатов показывает высокую эффективность технологии, основанной на механическом легировании для получения жаропрочных дисперсно-упрочненных алюминиевых материалов с низким коэффициентом линейного расширения, перспективных для моторо- и приборостроения [1-3, 7, 10, 11, 13, 14]. Температура эксплуатации разработанных материалов может достигать 350 $^\circ\text{C}$.

1.4. Материалы низкой плотности

Алюминиевые материалы низкой плотности находят широкое применение в авиационном строительстве. Основой для этих материалов служит система «Al – Mg – Li». Существующие методы получения литых и спеченных сплавов низкой плотности сложны и дорогостоящи [12, 15].

Для получения жаропрочных дисперсно-упрочненных механически легированных материалов низкой плотности в качестве исходных материалов использовались стандартные порошки алюминия и магния в состоянии поставки. Литый вводился в свободном виде и связанном в гидроксид LiOH. Концентрация легирующих компонентов изменялась в следующих пределах: магний от 0 до 5,0 %, металлический литий от 0 до 2,5 %, гидроксид магния от 0 до 5,0 % [1-3, 7, 10, 11, 16].

На свойства материалов оказывает влияние концентрация легирующих компонентов и их соотношение (таблицы 1.4 и 1.5). Увеличение содержания легирующих добавок приводит к повышению прочности при комнатной температуре. Зависимость прочности при температурах выше 0,5 $T_{\text{пл}}$ от содержания магния и лития описывается кривой с максимумом. Увеличение суммарной концентрации этих элементов до 2,5 % приводит к повышению жаропрочности, а в дальнейшем отмечается ее снижение.

Таблица 1.4. Влияние состава на физико-механические свойства материалов, легированных магнием и литием

Содержание		Плотность материала, г·см³	Механические свойства при температуре			
Li, % масс.	Mg, % масс.		20 °C		350 °C	
			σ _B , МПа	δ, %	σ _B , МПа	δ, %
-	-	2,71	310	13	92	11
-	2,0	2,68	440	8	117	7
-	2,5	2,67	460	6	114	8
-	5,0	2,62	580	5	98	10
-	7,0	2,60	660	3	82	8
2,0	-	2,54	430	6	112	6
1,0	2,5	2,59	480	7	107	7
2,0	2,5	2,51	540	6	101	8
2,5	2,5	2,42	560	4	96	6
2,5	5,0	2,47	590	3	89	8

Таблица 1.5. Влияние исходного состава порошковой композиции «Al – Mg – LiOH» на механические свойства материалов

Содержание легирующей добавки, % масс.		Механические свойства материалов при температуре						
LiOH	Mg	20 °С			400 °С		500 °С	
		твёрдость, МПа	σ_B , МПа	δ , %	σ_B , МПа	δ , %	σ_B , МПа	δ , %
1,0	2,5	1300	480	10	98	11	53	13
2,5	2,5	1450	550	7	116	7	57	8
5,0	2,5	1650	630	3	137	4	86	6
2,5	5,0	1850	640	2	113	8	62	10

Технологический процесс упрощается, а прочность материала как при низкой, так и при высокой температурах повышается в случае использования в качестве поставщика лития гидроксида лития LiOH (см. таблицу 1.5). Увеличение количества этого компонента в исходной композиции до 5 % приводит к повышению прочности материала в исследованном интервале температур. Материалы, полученные механическим легированием алюминия 2,5–5,0 % LiOH и 2,5 % Mg, имеют высокий комплекс механических свойств: твердость 1450–1650 МПа, предел прочности при растяжении 550–630 МПа, относительное удлинение 7–3 %. При 400 °С предел прочности при растяжении составляет 116–137 МПа, при 500 °С – 57–86 МПа. Как показано ниже, основным видом упрочнения в этих материалах является дисперсное, вызванное образованием в результате протекания междофазных и термически активируемых превращений оксидов магния и алюминия.

Термическая обработка, заключающаяся в закалке с 500 °С в воде и последующем старении при 170 °С в течение 10 ч, вызывает небольшое упрочнение только в сплавах, легированных 2,0–2,5 % элементарного лития. Твердость увеличивается на 80–100 МПа, предел прочности при растяжении на 20–35 МПа. Низкий эффект дисперсионного твердения указывает на то, что основными видами упрочнения являются дисперсное и твердорастворное.

Основой материала является твердый раствор лития и магния в алюминии. Основа состоит из зерен равноосной формы, средняя величина которых соответствует 0,4 мкм. В сплаве, легированном 5 % магния и 2,5 % гидроксида лития, содержание магния в твердом растворе превышает 2,5 %. Фаза AlLi обнаружена только в материалах, содержащих более 2 % лития. Зерна основы состоят из блоков размером менее 30 нм, плотность дислокации имеет порядок 10^9 см^{-2} , а среднеквадратичные искажения кристаллической решетки составляют $(6-9) \cdot 10^{-3}$. Внутри и по границам зерен находятся включения глобулярной формы величиной не более 10 нм, являющиеся оксидами алюминия различных полиморфных модификаций: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$; оксидом магния MgO и карбидом алюминия Al_4C_3 .

В материалах с элементарным литием количество упрочняющей оксидной фазы значительно меньше, чем у легированных LiOH . Дополнительное образование ультрадисперсных частиц MgO при использовании в качестве легирующего компонента LiOH , приводит к повышению жаропрочности материала. Это позволяет увеличить температуру эксплуатации минимум на 100 °C. По прочности при температурах выше 250 °C разработанные материалы превосходят известные [1-3, 7, 10, 11, 16].

Таким образом, технология, основанная на реакционном механическом легировании, перспективна для производства жаропрочных материалов низкой плотности. Оптимальным комплексом физико-механических свойств обладают материалы, полученные из шихты, содержащей 2,5 % Mg и 2,5 % Li ($\rho = 2,42 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, $\sigma_{\text{B}} = 560 \text{ МПа}$, $\delta = 4 \%$, $\sigma_{\text{B}}^{350} = 96 \text{ МПа}$, $\delta^{350} = 6 \%$) и 5–5,0 % LiOH и 2,5 % Mg (твёрдость 1450–1650 МПа, $\sigma_{\text{B}} = 550\text{--}630 \text{ МПа}$, $\delta = 7\text{--}3 \%$, $\sigma_{\text{B}}^{400} = 116\text{--}137 \text{ МПа}$, $\sigma_{\text{B}}^{500} = 57\text{--}86 \text{ МПа}$).

1.5. Материалы с большим значением эффективного сечения захвата тепловых нейтронов.

Развитие ядерной энергетики требует создания конструкционных материалов низкой плотности, работающих в жестких температурно-силовых условиях и обладающих большим значением эффективного сечения захвата тепловых нейтронов. Перспективными являются композиционные материалы системы «алюминий – бор». Алюминий, бор и их соединения имеют низкую плотность. При этом значение эффективного сечения захвата тепловых нейтронов у алюминия мало (23 барна), а у бора высоко (720 барн) [17]. Однако получить материалы с удовлетворительным комплексом физико-механических свойств традиционными методами не представляется возможным.

Для получения механически легированных жаропрочных материалов с большим значением эффективного сечения захвата тепловых нейтронов в качестве поставщика бора использовался аморфный бор в количестве до 40 %.

При реализации технологии между компонентами смеси – алюминием, боросодержащей добавкой и ПАВ интенсивно протекают механически и термически активируемые реакции, в результате которых образуются: оксид Al_2O_3 , бориды алюминия (AlB_2 , AlB_{12}) и карбид бора (B_4C), находящиеся в дисперсном состоянии и равномерно распределенные в основе.

Материалы, полученные по оптимальной технологии [1-3, 7, 10, 11, 18], характеризуются высокой дисперсностью структуры, сохраняющейся при нагреве до температур, достигающих 600 °C.

Применение технологии реакционного механического легирования обеспечивает получение высокобористых алюминиевых материалов с предельным содержанием бора до 40 %, обладающих высоким значением эффективного сечения захвата тепловых нейтронов. Дисперсное и равномерное распределение боридных частиц обеспечивает высокие значения прочности материалов. При 40 % бора характеристики прочности материала составляют: $\sigma_{\text{B}} = 380 \text{ МПа}$, $\sigma_{100}^{500} = 101 \text{ МПа}$ и увеличиваются с уменьшением концентрации бора до 10 % до значений $\sigma_{\text{B}} = 560 \text{ МПа}$, $\sigma_{100}^{500} = 150 \text{ МПа}$. Механически легированные материалы системы «Al-B» по комплексу свойств существенно превосходят аналоги [1-3, 7, 10, 11, 18].

1.6. Антифрикционные материалы.

Антифрикционные спеченные материалы на основе алюминия имеют низкую плотность, невысокую стоимость, большую коррозионную стойкость. Наряду с этим они обладают высокими антифрикционными свойствами и являются заменителями оловянных бронз [12]. В качестве основы перспективными являются материалы системы «Al–Pb» [19–22]. Наиболее высокий комплекс физико-механических свойств показывают материалы, в которых в качестве исходного сырья служит гранулированная композиция «Al–Pb», полученная распылением расплава в воду [22]. При этом предел прочности материала, содержащего 10 % свинца, не превышает 150 МПа. Существенное улучшение механических и антифрикционных свойств достигается применением технологии, основанной на реакционном механическом легировании [1–3, 7, 10, 11, 23].

Шихта для производства антифрикционных материалов наряду с порошком алюминия содержала порошки свинца и оксидов металлов (CuO, Co₃O₄, Ni₂O₃, MoO₃, MnO₂, Fe₂O₃, Cr₂O₃, TiO₂) марки ХЧ. Концентрация свинца в композициях составляло 5, 10, 15 %; легирующих оксидов – 5 %. Основные исследования проведены на композиции, содержащей 10 % свинца. Во все композиции в качестве ПАВ вводилось 0,7 % стеариновой кислоты.

Отличительной особенностью структуры материалов, легированных свинцом, является наличие последнего в виде включений, размер которых в гранулах не превышает 0,1 мкм, а в компактном материале составляет не более 2 мкм.

Как и в случае получения высокопрочных материалов, введение в исходную шихту оксидов металлов, имеющих меньшее сродство к кислороду чем алюминий, в процессе получения материалов приводит к протеканию механически и термически активируемых реакций между легирующим оксидом и металлом основы (Al), вызывающих образование оксида Al₂O₃. Антифрикционные материалы на основе системы «Al – Pb», полученные по разработанной технологии, являются наноструктурными дисперсно-упрочненными с высокоразвитой границей зерен и субзерен, стабилизированной ультрадисперсными включениями механически и термически синтезированных фаз Al₂O₃ и Al₄C₃. Величина зерен основы, состоящих из блоков величиной менее 50 нм, не превышает 0,6 мкм. Размер упрочняющих фаз составляет менее 20 нм.

Разработанные антифрикционные механически легированные материалы на основе системы «Al – Pb» выгодно отличаются от аналогов более высоким комплексом физико-механических свойств и, прежде всего, прочности при повышенных температурах (таблица 1.6). По сравнению с гранулированными материалами износостойкость в условиях сухого трения скольжения увеличивается минимум в 1,8 раза. При удельной нагрузке 10 МПа и скорости скольжения 1,0 м·с⁻¹ износ композиционного материала, содержащего 10 % Pb, не превышает 1,3 мкм·км⁻¹, тогда как у аналогов он находился в пределах 2,5– 5,0 мкм·км⁻¹.

Таблица 1.6. Влияние содержания свинца на физико-механические свойства алюминиевых материалов

Содержание Pb, %	Механические свойства при температуре					
	20 °C				350 °C	
	твёрдость, МПа	предел прочности, МПа	относительное удлинение, %	относительная износостойкость	предел прочности, МПа	относительное удлинение, %
5	760	300	11	1,2	87	14
10	670	290	11	1,4	81	29
15	640	260	13	1,8	74	36

Повышение комплекса физико-механических свойств достигается одновременным легированием свинцом и оксидами, имеющими более высокое значение ΔG_T° , чем Al₂O₃, что обу-

ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ

словлено протеканием механически и термически активируемого взаимодействия между легирующим оксидом и алюминием, вызывающим образование наноразмерных включений оксида алюминия (таблица 1.7).

Свойства зависят от природы легирующего оксида и варьируются в пределах: твердость 950–1050 МПа, $\sigma_B = 350\text{--}370$ МПа, $\delta = 9\text{--}13\%$, износ при скорости скольжения $1\text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$ и удельной нагрузке 10 МПа – $0,8\cdot 10^{-3}\text{--}1,2\cdot 10^{-3}$ мкм·м⁻¹.

Таблица 1.7. Влияние природы легирующего оксида на физико-механические свойства материалов на основе системы «Al – Pb (10 %)»

Легирующий оксид	Механические свойства					
	твердость, МПа	предел прочности, МПа	относительное удлинение, %	коэфф. трения в интервале уд. нагрузок 2-20 МПа	износ при скорости скольжения $1\text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$ и удельной нагрузке 10 МПа, $\times 10^{-3}$ мкм·м ⁻¹	предельная рабочая температура, °С
CuO	1000	360	10	0,003-0,020	1,0	360
Co ₃ O ₄	1050	370	11	0,003-0,015	1,1	350
Ni ₂ O ₃	950	355	13	0,003-0,020	0,9	330
MoO ₃	1100	350	9	0,003-0,020	1,0	345
MnO ₂	1000	365	10	0,003-0,050	0,9	340
Fe ₂ O ₃	950	360	11	0,003-0,020	1,2	340
Cr ₂ O ₃	1000	360	11	0,003-0,020	1,2	350
TiO ₂	1050	370	11	0,003-0,015	0,8	350

1.7. Типы и физико-механические свойства разработанных наноструктурных композиционных жаропрочных алюминиевых материалов

Результаты, приведенные в п. 1.1–1.6 показывают, что технология, основанная на реакционном механическом легировании, обеспечивает получение алюминиевых материалов, которые по прочности и, прежде всего, характеристикам жаропрочности примерно в 1,5 раза превосходят известные, что обусловлено высокой стабильностью элементов тонкой структуры. По результатам проведенного исследования разработаны технологии получения и составы ряда наноструктурных дисперсно-упрочненных жаропрочных алюминиевых материалов (таблица 1.8), которые могут найти применение в различных отраслях промышленности, включающих авиа-, приборо-, машиностроение, ядерную энергетику.

2. Материалы на основе меди

Применение технологии, основанной на реакционном механическом легировании, направлено на устранение основного недостатка классических медных сплавов – низкой жаропрочности, что увеличит стойкость изделий, работающих в жестких температурно-силовых условиях. Актуальность решения этой проблемы является очевидной в связи с непрерывным ростом стоимости меди, которая за последние 15–20 лет увеличилась на порядок. Созданные механически легированные жаропрочные дисперсно-упрочненные материалы по назначению условно делятся на два класса: конструкционные общего назначения и специальные, обладающие высокой электропроводностью. Жаропрочные материалы, обладающие высокой электропроводностью, находят широкое применение в электротехнике и сварочном производстве [24–26].

Таблица 1.8. Типы и физико-механические свойства разработанных наноструктурных композиционных жаропрочных материалов

Группа материалов	Система материалов	Физико-механические свойства
Высокопрочные	Al-Mg-N-O-C	$\sigma_B = 680-770$ МПа, $\sigma_B^{500} = 100-170$ МПа
	Al-Mg-Mo-O-C	$\sigma_B = 680$ МПа, $\sigma_B^{500} = 120$ МПа
	Al-Mg-Zr-O-C	$\sigma_B = 660$ МПа, $\sigma_B^{500} = 110$ МПа
	Al-Mo-O-C	$\sigma_B = 560$ МПа, $\sigma_B^{500} = 170$ МПа, $\sigma_{100}^{550} = 120$ МПа
	Al-Zr-O-C	$\sigma_B = 500$ МПа, $\sigma_B^{500} = 135$ МПа, $\sigma_{100}^{550} = 85$ МПа
Низкой плотности	Al-Mg-Li-O-C	$\sigma_B = 550-600$ МПа, $\sigma_B^{400} = 100-110$ МПа, $d = 2,5-2,6$ г·см ⁻³
С низким коэффициентом линейного расширения	Al-Si-Ni-O-C	$\sigma_B = 440-460$ МПа, $\sigma_B^{500} = 110-120$ МПа, $\sigma_{100}^{500} = 70-75$ МПа, $\alpha = (17,5-18,0) \cdot 10^{-6}$ К ⁻¹
С большим значением эффективного сечения захвата тепловых нейтронов	Al-B-O-C	$\sigma_B = 480-520$ МПа, $\sigma_B^{500} = 130-150$ МПа, $\sigma_{100}^{500} = 80-100$ МПа, эффективное сечение захвата тепловых нейтронов 300-400 барн
С высоким значением электропроводности	Al-Mg-O-C	$\sigma_B = 210-350$ МПа, $\sigma_B^{350} = 90-120$ МПа, $\sigma_B^{500} = 54-80$ МПа, $\sigma_{100}^{500} = 40-70$ МПа, $\delta = 11\%$, $\rho = (0,50-0,53)\rho_{Cu}$
Антифрикционные	Al-Pb-O-C	$\sigma_B = 260-300$ МПа, $\delta = 11-13\%$, $\sigma_B^{350} = 74-87$ МПа, $\delta^{500} = 14-36\%$
	Al-Pb-Me-O-C	$\sigma_B = 350-370$ МПа, $\delta = 9-13\%$

2.1. Физико-механические свойства материалов

Созданные материалы, полученные по оптимальной технологии, являются высокопрочными и стойкими против отжига при температурах не ниже 750 °С (таблица 2.1) [27-31]. По твердости (200–270 НВ) и пределу прочности ($\sigma_B = 800-1050$ МПа) они значительно превосходят не только стандартные электродные материалы, но и большинство известных бронз и латуней. В связи с этим одним из основных критериев выбора наиболее перспективных из них в качестве электродных является электропроводность. Результаты исследования влияния состава материалов и условий их получения (см. таблицу 2.1) показали, что электропроводность механически легированных материалов так же, как и литых сплавов определяется типом системы и полнотой превращений в ней.

Как и следовало ожидать, конструкционные материалы общего назначения (первый класс), содержащие элементы (Al, Mg, Be), растворимые в равновесных условиях в меди, имеют

ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ

высокое электрическое сопротивление, значение которого в зависимости от состава находится в пределах $4,028 \cdot 10^{-8}$ – $5,973 \cdot 10^{-8}$ Ом·м (см. таблицу 2.1). Их электропроводность составляет 30–45 % от электропроводности меди и ниже ее значения у сплавов, получаемых по традиционной технологии. Это связано с формированием у механически легированных материалов ряда высококонцентрированных неравновесных твердых растворов, типа зон Гинье-Престона, вызывающих дополнительное искажение кристаллической решетки. Несмотря на высокие значения твердости (210–295 НВ) и предела прочности ($\sigma_B = 850$ – 1090 МПа), а также стойкость против отжига при температурах до 750°C , низкая электропроводность полностью исключает возможность применения материалов этой группы в качестве электродных. По характеристикам прочности и, прежде всего, жаропрочности они существенно превосходят классические бронзы, включая бериллиевые, и могут с большой эффективностью применяться для изготовления конструкционных деталей, работающих в жестких температурно-силовых условиях.

Таблица 2.1. Физико-механические свойства материалов, полученных по оптимальному режиму

Легирующие компоненты и их содержание, %	Физико-механические свойства материала							
	исходные				отжиг ($t = 750^\circ\text{C}$, $\tau = 6$ ч)			
	НВ	σ_B , МПа	δ , %	ρ , 10^{-8} Ом·м	НВ	σ_B , МПа	δ , %	ρ , 10^{-8} Ом·м
–	53	410	6	1,946	41	310	16	1,932
Al(0,80)	210	855	6	4,483	205	850	7	4,614
Al(5,00)	270	1030	2	4,986	275	1040	3	5,083
Mg(1,08)	240	940	4	4,028	230	920	4	3,802
Mg(2,00)	260	1040	3	4,822	255	1020	3	4,524
Be(0,40)	215	805	6	4,331	210	790	6	4,175
Be(2,00)	295	1090	2	5,973	280	1050	2	5,571
Ta(5,0)	210	810	4	2,338	200	790	4	2,314
Nb(5,0)	220	835	4	2,586	205	820	4	2,463
Mo(5,0)	195	730	6	2,389	190	720	6	2,297
Zr(5,0)	205	800	5	2,418	195	780	6	2,403
Al(0,80), N_2O (1,96)	250	1030	3	2,219	240	1010	3	2,203
Al(0,80), CuO (3,53)	245	1030	3	2,317	235	990	3	2,296
Al(0,80), MoO_3 (2,13)	250	1040	3	2,220	240	1020	3	2,216
Al(0,80), Cr_2O_3 (2,25)	215	865	4	3,026	205	850	4	2,981
Al(0,80), ZrO_2 (2,73)	210	810	4	4,281	190	780	5	4,197
Mg(1,08), MoO_3 (2,13)	245	1020	3	2,334	220	970	3	2,326
Be(0,40), MoO_3 (2,13)	240	1010	3	2,348	225	970	3	2,335
Nb(2,09), C(0,30)	210	855	4	2,484	205	840	5	2,422
Ta(4,53), C(0,30)	215	860	4	2,342	210	840	5	2,316
Zr(2,00), C(0,30)	220	870	3	2,480	220	860	4	2,353

Дополнительное легирование систем первого класса соединениями – оксидами (N_2O , CuO , MoO_3 , Cr_2O_3 , ZrO_2), способных согласно термодинамическому анализу связывать легирующие металлы в термодинамически стабильные оксиды (Al_2O_3 , MgO , BeO), приводит к повышению твер-

дости и прочности и резкому снижению удельного электрического сопротивления. Влияние их на эти свойства и, прежде всего, на электрическое сопротивление определяется степенью развития взаимодействия между легирующими компонентами. Это четко прослеживается в ряду однотипных систем, например «Cu – Al – легирующий оксид».

Уменьшение энергии Гиббса образования легирующего оксида в ряду N_2O , CuO , MoO_3 , Cr_2O_3 , ZrO_2 от 103 кДж·моль атомов кислорода у первого соединения до -514 кДж·моль атомов кислорода у последнего, обуславливающее увеличение его стабильности и вызывающее, соответственно, возрастание ΔG_{298}° окислительно-восстановительной реакции с -630 до -13 кДж·моль атомов кислорода, приводит к снижению полноты протекания превращений. Это уменьшает количество легирующего металла, связанного в оксид, и увеличивает его концентрацию в твердом растворе. Оба превращения оказывают положительное влияние на упрочнение и отрицательное – на электропроводность материала. Однако первое свойство более сильно зависит от количества дисперсных включений образующегося оксида, а второе – от концентрации элемента в твердом растворе.

В связи с этим уменьшение полноты протекания окислительно-восстановительной реакции в композиции приводит к снижению твердости и прочности и увеличению удельного электрического сопротивления (см. таблицу 2.1). Указанная тенденция резко проявляется в системах с ΔG_{298}° реакции больше -200 кДж·моль атомов кислорода, что имеет место в композициях, легированных Cr_2O_3 , NbO , ZrO_2 . Исходя из этого, для производства электродных материалов, относящихся ко второму типу исследованных композиций, как поставщики кислорода эффективны N_2O , CuO , MoO_3 . Использование в этих системах в качестве легирующего металла Mg или Be, имеющих примерно на 50 кДж·моль атомов кислорода большее, чем Al, сродство к кислороду, несколько увеличивает полноту протекания окислительно-восстановительных превращений, но существенно не расширяет круг легирующих оксидом поставщиков O и не оказывает заметного влияния на физико-механические свойства (см. таблицу 2.1).

Наиболее приемлемое содержание кислорода, вводимое с легирующим оксидом в исходную композицию, обеспечивающее высокий комплекс физико-механических и технологических свойств материала, составляет 0,7 %. При этом концентрация легирующего металла должна быть стехиометрична содержанию кислорода и равна: Al – 0,80 %, Mg – 1,08 %, Be – 0,40 %. Это согласно расчету обеспечивает образование 1,5 % Al_2O_3 ; 1,8 % MgO ; 1,1 % BeO . Объемная концентрация этих фаз равна 3,9, 4,0, 3,1 % соответственно. Введение легирующих компонентов выше указанных значений приводит к охрупчиванию материалов и затрудняет получение изделий из них штамповкой.

С целью более полного связывания легирующего металла (Al, Mg, Be) в термодинамически стабильный оксид, вызывающего повышение физико-механических свойств, количество кислорода, содержащегося в третьем компоненте, может превышать стехиометрически необходимое до 2,5 раз. Однако в этом случае отжиг механически легированной композиции необходимо осуществлять в водороде или на заключительной стадии обработки шихты в механореакторе подавать водород в помольную камеру [32-34].

Относительно высоким комплексом физико-механических свойств (195-220 НВ, $\sigma_B = 730-835$ МПа, $\delta = 4-6$ %, $\rho = 2,342 \cdot 10^{-8} - 2,533 \cdot 10^{-8}$ Ом·м) обладают материалы, полученные из двойных композиций, относящихся к третьей группе, в которых в качестве второго компонента использованы тугоплавкие элементы (Ta, Nb, Mo, Zr), имеющие в равновесных условиях крайне ограниченное взаимодействие с медью. Эффективность тугоплавких элементов как упрочняющих фаз обусловлено их высоким значением температуры плавления и рекристаллизации, а также повышенной твердостью. Причем накопление дефектов кристаллического строения, имеющее место в процессе обработки шихты в механореакторе, должно приводить к многократному повышению твердости включений тугоплавких элементов, сохраняющемуся при нагреве до температуры их рекристаллизации, значение которой находится не ниже 800 °С. Малая скорость диффузии и высокая температура рекристаллизации тугоплавких элементов обуславливают стойкость против коагуляции и роста упрочняющих фаз и их механическую стабильность. Это обеспечивает стойкость против отжига композиционного материала при температурах не ниже 750 °С и

создает предпосылки для его жаропрочности. Незначительная растворимость вышеприведенных элементов в меди должна определять малое влияние легирования ими на электропроводность. Вместе с тем у разработанных материалов, полученных из композиций «Cu – тугоплавкий металл (5 %)» ее величина составляет 70–75 % от электропроводности меди, и существенно ниже этого показателя, рассчитанного исходя из правила аддитивности. Более высокое электрическое сопротивление механически легированных материалов по сравнению с литыми, вероятно, обусловлено образованием квазирастворов и искажением кристаллической решетки, вызванным наличием дисперсных включений избыточных фаз.

Полученный комплекс физико-механических свойств (см. таблицу 2.1) показывает, что материалы этой группы могут быть использованы в качестве электродных. Заметная разница в механических свойствах материалов, относящихся к этому классу, вероятно, связана с дисперсностью легирующего компонента, достигаемой при обработке в механореакторе, во многом определяющей размер и стабильность зерен и субзерен, границы которых являются основным упрочняющим фактором. Существенным тормозом на пути промышленного использования материалов этого типа может стать относительно высокая концентрация (не менее 5 %) в них дорогостоящего тугоплавкого элемента. Проблема в значительной мере решается дополнительным легированием большинства систем «Cu – тугоплавкий металл» углеродом, переводящим их во второй класс материалов. Ta, Nb, Zr имеют высокое сродство к C. При обработке в механореакторе и последующем отжиге в комплексно-легированных системах с C протекает карбидообразование. Формирующиеся в процессе реализации технологии карбиды имеют более дисперсное строение, чем образующиеся в результате измельчения включения тугоплавкого металла. В этом случае один и тот же упрочняющий эффект достигается при меньшем общем содержании упрочняющей фазы, что позволяет снизить концентрацию тугоплавкого элемента в 2–2,5 раза (см. таблицу 2.1).

Проведенный анализ влияния исходного состава композиций на структуру и физико-механические свойства материалов, полученных по оптимальной технологии, позволяет сделать научно обоснованный вывод, что в качестве электродных перспективны следующие типы систем: «Cu – металл, имеющий высокое сродство к кислороду (Al, Mg, Be) – кислородосодержащее соединение»; «Cu – металл, имеющий высокое сродство к C (Zr, Ta, Nb) – C»; «Cu – тугоплавкий металл (Nb, Ta, Zr, Mo)». Перспективность приведенных типов систем снижается от первого к третьему, а эффективность легирующих компонентов в ряду уменьшается от первого к последнему. В первом типе систем с учетом универсальности (высокое сродство к кислороду), технологического, экологического и экономического аспектов в качестве легирующего металла наиболее оптимальным является применение Al. В этом случае в качестве третьего компонента наиболее перспективно использование оксидов MoO_3 , CuO и N_2O . В результате взаимодействия между компонентами должно образовываться не более 4 % (объем.) термодинамически стабильных соединений (Al_2O_3 , MgO, BeO). В системах, относящихся ко второму типу, содержание углерода не должно превышать 0,3 %. Карбидообразующий элемент вводится в количестве стехиометрической концентрации C. В третьем типе систем содержание тугоплавкого металла должно составлять 4–5 %. Материалы, входящие в указанные типы систем, имеют сходное строение, что определяет близость их физико-механических свойств. Они являются высокопрочными и имеют низкое удельное электрическое сопротивление. В зависимости от состава их свойства изменяются в следующих пределах: $200\text{--}250$ НВ, $\sigma_B = 800\text{--}1040$ МПа, $\delta = 3\text{--}4$ %, $\rho = 2,220 \cdot 10^{-8}\text{--}2,487 \cdot 10^{-8}$ Ом·м.

3. Материалы на основе железа

Современные жаропрочные стали являются одними из распространенных в технике конструкционных материалов, что объясняется прежде всего их невысокой стоимостью по сравнению со стоимостью других жаропрочных сплавов. Кроме того, производство жаропрочных сталей хорошо освоено, они обладают высокой технологичностью и поэтому раньше других жаропрочных сплавов нашли широкое применение в высокотемпературной технике.

Рабочие температуры жаропрочных сталей составляют от 500 до 750 °С. При умеренных температурах (не выше 600 °С) применяют главным образом стали на основе менее жаропрочного α -железа с ОЦК решеткой (ферритные, перлитные и др.). Стали на основе γ -железа с ГЦК решеткой (аустенитного типа) обладают более высокой жаропрочностью и применяются при температурах 600–750 °С.

Эффективным методом повышения жаропрочности и расширения области применения сталей является механическое легирование и, прежде всего, реакционное. Имеющиеся исследования по применению этого метода направлены, в основном, на получение сплавов с особыми свойствами, прежде всего аморфных [35-39], а также специальных: сталей [40-46]; железомедных, железоникелевых, железоалюминиевых сплавов [47-50]; магнитных материалов [51-53]. При этом рассматриваются, как правило, отдельные стороны процессов формирования фазового состава и структуры и реже – свойств материалов.

3.1. Дисперсно-упрочненные стали, полученные по технологии, основанной на реакционном механическом легировании

Базой для сравнения свойств разработанных авторами данной монографии материалов служили данные, приведенные в [17 и 54].

Аналогами являлись применяемые в качестве жаропрочных стали, относящиеся по структуре после нормализации к перлитному (12Х1МФ – 0,12 % С, 1,1 % Cr, 0,3 % Mo, 0,2 % V), мартенситному (15Х11МФ – 0,15 % С, 11 % Cr, 0,7 % Mo, 0,3 % V) и аустенитному (12Х18Н10Т – однофазная сталь не упрочняемая термической обработкой, содержащая 0,14 % С, 18 % Cr, 10 % Ni, 0,5 % Ti) классам, а также конструкционная сталь общего назначения 12Х2Н4 (0,14 % С, 1,5 % Cr, 3,5 % Ni). Классические жаропрочные стали на основе α -Fe (12 Х1МФ) легируют карбидообразующими элементами (Cr, Mo, V, Nb, W), содержание которых не превышает 1 %, за исключением хрома, концентрация которого с целью повышения жаростойкости доходит до 2,5 %. Основой их является малолегированный твердый раствор на базе α -Fe (феррит-мартенсит), упрочненный карбидами. В сталях мартенситного класса содержание хрома находится в пределах 11-13 %. В качестве дополнительных легирующих элементов используются молибден и вольфрам. В однофазных сталях аустенитного класса основными легирующими элементами являются хром (> 17 %) и никель (> 9 %).

Концентрация кислорода и углерода в железном порошке ПЖ2М2 составляла 0,15-0,25 % и учитывалась при определении состава композиции. Содержание легирующих элементов примерно соответствовало их концентрации в аналогах за исключением того, что в шихту вводилось 0,3 % Al. В результате протекания механически и термически активируемых превращений элементы, имеющие высокое сродство к кислороду (Al и Cr) или углероду (Cr, V и Ti), связывают кислород и углерод в термодинамически стабильные оксиды (Al_2O_3 и Cr_2O_3) и карбиды (Cr_7C_3 , VC, TiC), вызывающие дисперсное упрочнение.

Особенности структуры и фазового состава материалов, полученных по технологии, основанной на реакционном механическом легировании, определяют их механические свойства. По сравнению с традиционным смешиванием применение реакционного механического легирования приводит к увеличению твердости и предела прочности экструдированных материалов в 1,5–3,0 и 1,4–2,2 раза соответственно. Причем наибольший эффект достигается у высоколегированных сталей (таблица 3.1).

Так, механически легированная сталь 15Х11МФ(М) имеет твердость HRC 54 и предел прочности при растяжении 1410 МПа, а у стали, полученной по традиционной технологии, значения этих показателей равны HRC 18 и 630 МПа соответственно. У механически легированной стали аустенитного класса твердость достигает HRC 46, а предел прочности – 1140 МПа.

Результаты исследования влияния отжига на механические свойства (таблица 3.1, рис. 3.1) позволяют сделать однозначный вывод, что стали, полученные по технологии, основанной на реакционном механическом легировании, стойки против рекристаллизации при нагреве до температур выше 800–1000 °С.

НАНОСТРУКТУРНЫЕ МЕХАНИЧЕСКИ ЛЕГИРОВАННЫЕ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ

Таблица 3.1. Механические свойства железных материалов

Обозначение	Механические свойства					
	после экструзии			после экструзии и отжига (800 °С)		
	HRC	σ_B , МПа	δ , %	HRC	σ_B , МПа	δ , %
15X2H4	15	540	17	12	510	21
15X2H4(M)	24	764	14	23	754	16
15X1MФ	15	510	21	12	470	24
15X1MФ(M)	26	770	14	24	740	14
15X11MФ	18	630	16	14	560	24
15X11MФ(M)	54	1410	3	49	1337	7
15X18H10T	26	672	17	26	764	26
15X18H10T(M)	46	1140	6	42	1150	12

Примечание – (М) – материал получен механическим легированием

Недостатком механически легированных материалов является их пониженная пластичность, который в значительной мере устраняется отжигом при 800 °С (см. таблицу 3.1). Подобное сочетание свойств обусловлено их структурой, характеризующейся высокоразвитой границей зерен, стабилизированных дисперсными включениями термодинамически стабильных оксидов хрома и алюминия и карбида хрома, сформировавшихся в процессе реализации технологии в результате протекания механически и термически активируемого взаимодействия между хромом и алюминием, с одной стороны, и кислородом и углеродом, с другой. Наличие дисперсного упрочнения обуславливает высокую температуру рекристаллизации разработанных материалов и, как следствие, их высокую жаропрочность.

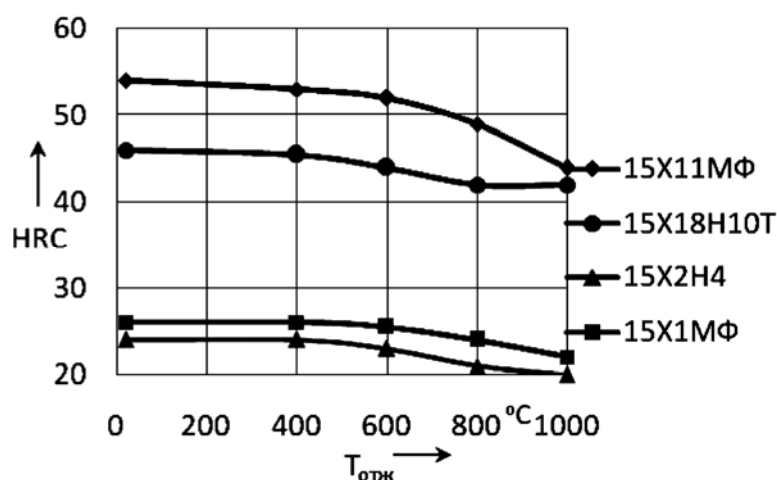


Рис. 3.1. Влияние температуры отжига на твердость механически легированных сталей

Влияние температуры испытаний на прочность исследовано на материалах 15X1MФ и 15X18H10T (таблицы 3.2 и 3.3). Для сравнения приведены значения кратковременной и длительной прочности классических литых сталей 15X1MФ и 08X18H10T, подвергнутых типовой термической обработке [17].

Таблица 3.2. Влияние температуры испытаний на длительную прочность механически легированной и стандартной стали 15X1МФ

Температура испытаний, °С	Длительная прочность, МПа	
	σ_{10}	σ_{100}
500	670/600	510/400
550	420/300	340/250
600	280/180	200/120
Примечание – механически легированный материал/стандартная сталь		

Таблица 3.3. Влияние температуры испытаний на прочность механически легированной 15X18Н10Т и стандартной 08X18Н10Т сталей

Температура испытаний, °С	Прочность, МПа	
	σ_B	σ_{100}
600	690/350	380/250
700	530/300	240/120
800	410/250	160/ -
Примечание: механически легированный материал/стандартная сталь.		

Анализ результатов, представленных в таблицах 3.2 и 3.3, показывает, что материалы на основе железа, полученные с применением технологии реакционного механического легирования, по характеристикам прочности и жаропрочности превосходят классические литые стали, что особенно очевидно на сталях аустенитного класса. Механически легированная сталь 15X18Н10Т, относящаяся, исходя из состава, к классу гомогенных сталей, неупрочняемых термической обработкой, в результате дисперсного упрочнения не уступает, а при высоких температурах превосходит лучшие дисперсионно-твердеющие аустенитные стали.

Следует отметить, что по сравнению с другими методами производства дисперсно-упрочненных железных материалов (смешивание тонких порошков, термическое разложение солей с последующим селективным восстановлением и др.) механическое легирование имеет технологические, экономические, экологические преимущества. Кроме того, применение его обеспечивает повышение прочности в 1,5–1,7 раза, что вызвано формированием наноразмерной структуры.

Анализ структуры и свойств показывает, что механически легированные дисперсно-упрочненные стали перлитного и мартенситного классов могут использоваться в качестве конструкционных и жаропрочных котельных; стали аустенитного класса – в конструкциях атомных реакторов, подверженных интенсивному радиационному облучению при повышенных температурах, а также в ряде случаев могут заменить сплавы на основе никеля.

4. Материалы на основе никеля

Основными методами получения дисперсно-упрочненных никелевых порошковых композиций являются химические. Некоторое применение имеет метод, основанный на механическом легировании, первые работы по которому относятся к 70-м годам [55–56]. В последние годы выполнено ряд исследований [57–60], направленных на получение механически легированных никелевых сплавов различного назначения. Работы проводятся в трех направлениях:

- 1) получение интерметаллидных сплавов [59];
- 2) изготовление порошков с аморфной структурой [60];
- 3) создание дисперсно-упрочненных материалов [58]. Причем большее внимание уделяется первым двум.

Накоплен достаточно большой фактический материал по изучению наиболее важных свойств дисперсно-упрочненных никелевых материалов, к которым относятся прочность, пластичность, сопротивление ползучести при разных температурах. В связи с тем, что для изготовления порошковых полуфабрикатов используются разные технологии структура материалов

ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ

одинакового состава существенно различается по своим параметрам, которые в ряде случаев не приводятся, поэтому сопоставление свойств связано с определенными трудностями. Отклонение механических свойств от средних значений может составлять 30 % для различных типов полуфабрикатов и до 20 % – для однотипных полуфабрикатов различного сечения.

Для сравнения в качестве аналога приняты дисперсно-упрочненные никелевые порошки, полученные химическими методами. Систематизированные данные по свойствам этих материалов приведены в [54, 61]. Базой для сравнения механически легированных дисперсно- и классических (литых) дисперсионно-упрочненных сплавов близких по своему составу, являлись характеристики, представленные в [17].

Наиболее известными дисперсно-упрочненными материалами являются дисперсно-упрочненный никель (ВДУ-1, ВДУ-2, TD-никель и DS-никель), дисперсно-упрочненный нихром (TD-нихром) и комплексно-легированный сплав IN-853 [62-64]. Фазой, вызывающей дисперсное упрочнение, являлись оксиды ThO_2 , HfO_2 в количестве ~ 2 % и Y_2O_3 в количестве 1,3 %.

TD-никель, ВДУ-1 и ВДУ-2 имеют близкие значения прочности во всем интервале температур. Свойства классических дисперсно-упрочненных материалов приведены в таблице 4.1.

Механические свойства при температурах от комнатной до 900–1000 °С могут быть повышены легированием матрицы молибденом и увеличением содержания упрочняющей фазы ThO_2 до 4 %. Так, у сплава Ni + 15% Mo + 4% ThO_2 предел прочности при 20 °С достигает 960 МПа, а при 1000 °С – 220 МПа. Относительное удлинение при температуре выше 760 °С равно 3–4 %.

Легирование никелевой матрицы хромом приводит не только к повышению механических свойств при температурах от комнатной до 800–900°С, но и одновременно к значительному улучшению жаростойкости (см. таблицу 4.1).

Максимальным уровнем прочностных свойств обладают материалы, в которых упрочнение дисперсными окисными частицами сочетается с упрочнением сложными интерметаллидными фазами, выделяющимися из пересыщенного твердого раствора при старении. К таким материалам относится сплав IN-853 номинального состава : Ni + 20 % Cr + 1 % Al + 2,5 % Ti + 0,07 % Zr + 0,007 % B + 1,3 % Y_2O_3 . Естественно, что усложнение состава матрицы и наличие значительного количества интерметаллидных выделений делают этот сплав труднодеформируемым. Типичные механические свойства прутков сплава IN-853 приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1. Механические свойства дисперсно-упрочненных никелевых материалов

Материал	Температура испытаний, °С	Механические свойства	
		σ_B , МПа	δ , %
ВДУ-1	20	550	22
	800	210	16
	1000	150	11
ВДУ-2	20	470	22
	800	150	16
	1000	115	11
TD-нихром	20	830	19
	800	250	21
	1000	135	15
IN-853	20	1200	10
	800	300	25
	1000	200	10
Ni + 16% Cr + + 5% Al + 2% ThO_2	20	890	8
	800	350	6
	1000	130	3

Повышение механических свойств сплавов с никель-хромовой матрицей может быть достигнуто и введением одного лишь алюминия в количестве, превышающем предельную растворимость, что также приводит к выделению γ' -фазы при старении. Сообщается, например, о

выпуске сплава состава: Ni + 16 % Cr + 5 % Al + 2 % ThO₂. Технологичность сплава такова, что из него могут быть изготовлены листы, механические свойства которых приведены в таблице 4.1.

Классические (литые) жаропрочные дисперсионно-твердеющие никелевые сплавы ХН77ТЮ и ХН70ВМТЮ имеют высокую прочность при температурах, достигающих 800 °С, которая по своим значениям не уступает, а в ряде случаев превосходит прочность дисперсно-упрочненных материалов (таблица 4.2) [17]. При температурах выше 800 °С когерентная связь между γ -фазой (основа) и γ' -фазой (упрочняющая) нарушается. Это приводит к интенсивному росту включений γ' -фазы, вызывающему резкое разупрочнение материалов, что и определяет температурный и временной пределы применения этих сплавов.

Таблица 4.2. Механические свойства жаропрочных сплавов

Материал	σ_B , МПа при			σ_{100} , МПа при		
	600 °С	700 °С	800 °С	600 °С	700 °С	800 °С
ХН77ТЮ	880	680	550	580	360	140
ХН70ВМТЮ	990	900	750	-	500	290

4.1. Механические свойства дисперсно-упрочненных материалов, полученных по технологии, основанной на реакционном механическом легировании

Систематизированные и сопоставимые между собой результаты получены авторами монографии в результате исследования всех этапов технологии изготовления дисперсно-упрочненных никелевых материалов, основанной на реакционном механическом легировании.

Содержание легирующих элементов примерно соответствовало их концентрации у аналогов. В большинство композиций в качестве поставщика кислорода вводился технически чистый оксид молибдена (VI).

Закономерности влияния технологических факторов получения дисперсно-упрочненных материалов на механические свойства никелевых сплавов, так же как и железных, подобны приведенным для медных. Отличие заключается в необходимости применения более жесткого режима обработки порошков в механореакторе и более высоких температурах горячего прессования.

Механические свойства дисперсно-упрочненных материалов, полученных по технологии, основанной на реакционном механическом легировании, приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3. Механические свойства дисперсно-упрочненных механически легированных никелевых материалов

Состав, %	Механические свойства				
	твёрдость ²⁰ , HRC	σ_B^{20} , МПа	δ^{20} , %	σ_B^{800} , МПа	σ_B^{1000} , МПа
96,9 Ni, 1 Al, 2,1 MoO ₃	31	890	12	310	220
76,9 Ni, 20 Cr, 1 Al, 2,1 MoO ₃	33	1090	8	340	230
74,9 Ni, 20 Cr, 2 Ti, 1 Al, 2,1 MoO ₃	36	1150	8	350	240
65,9 Ni, 16 Cr, 2 Ti, 2 Al, 5 Fe, 5 W, 2 Mo, 2,1 MoO ₃	53	1400	4	810	380
97 Ni, 3 Al	42	1130	12	300	190
94 Ni, 6 Al	45	1250	6	320	200

ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ

Сопоставление данных, представленных в таблицах 4.1, 4.2 и 4.3, показывает, что все разработанные сплавы по прочности как при комнатной, так и при температурах, достигающих 1000 °С, превосходят аналоги в 1,3–1,7 раза, но уступают им по пластичности. Данные, приведенные в таблице 4.4, показывают, что рекристаллизационные процессы находят некоторое развитие при отжиге выше 1100 °С. Разница в свойствах объясняется их структурными особенностями. Превосходство в прочности обусловлено более развитой поверхностью границ зерен и субзерен и надежной стабилизацией их наноразмерными включениями оксида алюминия.

Таблица 4.4. Зависимость твердости дисперсно-упрочненных механически легированных никелевых материалов от температуры отжига ($\tau = 5$ ч)

Состав, %	Твердость, HRC после отжига при, °С				
	20	800	1000	1100	1200
1 % Al + 2,1 % MoO ₃ + 96,9 % Ni	31	31	29	21	17
20 % Cr + 1 % Al + 2,1 % MoO ₃ + 76,9 % Ni	33	33	31	25	21
20 % Cr + 2 % Ti + 1 % Al + 2,1 % MoO ₃ + 74,9 % Ni	36	36	35	28	25
16 % Cr + 2 % Ti + 2 % Al + 5 % Fe + 5 % W + 2 % Mo + 2,1 % MoO ₃ + 65,9 % Ni	53	53	52	50	43
3 % Al + 97 % Ni	42	42	38	34	22
6 % Al + 94 % Ni	45	45	41	38	28

Разработанные дисперсно-упрочненные никелевые материалы могут расширить область применения никелевых сплавов в авиастроении и космической технике, которые используются для изготовления камер сгорания, лопаток газовых турбин, стабилизаторов пламени и других деталей, эксплуатирующихся при температурах выше 1000 °С.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, представленные результаты исследования показывают, что применение технологии реакционного механического легирования, обеспечивающей протекание механически активируемых структурных и фазовых превращений, одним из которых является взаимодействие между элементами, имеющими высокое сродство к кислороду, и кислородосодержащим соединением, обеспечивает получение наноструктурных материалов на основе металлов, превосходящих по прочности и жаропрочности аналоги. Они могут быть использованы для изготовления различных групп деталей, в том числе и специального назначения, работающих в жестких температурно-силовых условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Витязь П.А., Ловшенко Ф.Г., Ловшенко Г.Ф. Механически легированные сплавы на основе алюминия и меди.- Минск: Беларуская навука, 1998.- 352 с.
2. Новые ресурсосберегающие технологии и композиционные материалы. Ловшенко Ф.Г., Пантелеенко Ф.И., Рогачев А.В., Руденская Н.А., Сидорский С.С., Струк В.А., Ловшенко Г.Ф., Казаченко В.П., Кравченко В.И., Константинов В.М. – М.-Гомель: Энергоатомиздат, 2004.- 350 с.
3. Ловшенко Г.Ф., Ловшенко Ф.Г. Теоретические и технологические аспекты создания наноструктурных механически легированных материалов на основе металлов.- Могилев: Белорусско-Российский университет, 2005.- 276 с.
4. Наноконпозиционные машиностроительные материалы: опыт разработки и применения/ Ловшенко Ф.Г., Пантелеенко Ф.И., Рогачев А.В., Струк В.А., Ловшенко Г.Ф. и др. – Гродно: ГрГУ, 2006.- 403 с.

5. Трибохимические технологии функциональных композиционных материалов. Часть 1. Модельные представления / Авдейчик С.В. [и др.] ; под ред. Струка В.А., Ловшенко Ф.Г. – Гродно : ГГАУ, 2007. – 320 с.
6. Авдейчик С.В., Кравченко В.И., Ловшенко Ф.Г., Ловшенко Г.Ф., Овчинников Е.В., Струк В.А. Трибохимические технологии функциональных композиционных материалов/ Монография/ под ред. Струка В.А., Ловшенко Ф.Г. – Гродно: ГГАУ, 2008. Ч. 2 – 399 с.
7. Ловшенко Г.Ф. Наноструктурные механически легированные материалы на основе металлов : монография / Ловшенко Г.Ф., Ловшенко Ф.Г., Хина Б.Б.; под ред. д-ра техн. наук, проф. Ловшенко Ф.Г. – Могилев : Белорус. – Рос. ун-т, 2008. – 679 с. : ил.
8. Ловшенко Ф.Г. Технология получения, структура и свойства проводниковых дисперсно-упрочненных композиционных механически легированных алюминиевых материалов высокой электропроводности / Ловшенко Ф.Г., Ловшенко З.М., Ловшенко Г.Ф. // Вестник МГТУ. – 2002. – № 2. – С. 82–90.
9. Ловшенко Ф.Г. Научные и технологические основы получения высокостойких механически легированных дисперсно-упрочненных материалов / Ловшенко Ф.Г., Хина Б.Б., Ловшенко Г.Ф. // Перспективы развития поверхностного и объемного упрочнения сплавов : сб. науч. тр., посвященный 40-летию кафедры «Материаловедение в машиностроении». – Минск : БНТУ, 2004. – С. 193 – 204.
10. Lovshenko, F.G. Fundamental formation laws of phase composition, structure and properties of aluminium materials manufactured by mechanical alloying / F.G. Lovshenko [and oth.] // Advanced Performance Materials. – 1997. – № 4. – P. 325–336.
11. Ловшенко Ф.Г. Научные и технологические основы получения высокостойких механически легированных дисперсно-упрочненных материалов / Ловшенко Ф.Г., Ловшенко Г.Ф. // Nove trendy v prevapzke vyrobnej techniky 2002: материалы междунар. конф. – Presov: Slovenska republika, 2002. – P.182–187.
12. Алюминиевые сплавы. Промышленные деформируемые, спеченные и литейные алюминиевые сплавы: Справ. руководство.- М.: Металлургия, 1972.- 552 с.
13. Ловшенко Ф.Г. Закономерности формирования и свойства композиционных жаропрочных механически легированных алюминиевых материалов с низким коэффициентом линейного расширения / Ловшенко Ф.Г., Ловшенко Г.Ф., Пацей В.Ф. // Вестник МГТУ. – 2003. – № 2. – С. 87–94.
14. Ловшенко Г.Ф. Жаропрочные механически легированные алюминиевые материалы с низким коэффициентом линейного расширения / Ловшенко Г.Ф., Марукович Е.И. // Литье и металлургия. – 2005. – № 2. – Ч. 1. – С. 150–155.
15. Layyous, F.F. The correlation between mechanical alloying and microstructure of Al-Li-Mg alloys / F. F. Layyous, S. Nadin, I. J. Lin // Powder Metallurgy : materials of international conference. – London, 1990. – Vol. 1. – P. 171–179.
16. Ловшенко, Ф.Г. Получение, структура и свойства алюминиевых материалов низкой плотности / Ловшенко Ф.Г., Ловшенко Г.Ф. // Литье и металлургия. – 1997. – № 10. – С. 61–64.
17. Гуляев А.П. Металловедение: учебник для вузов / Гуляев А.П. – М. : Металлургия, 1986. – 544 с.
18. Ловшенко Г.Ф. Закономерности формирования фазового состава, структуры и свойств механически легированных бором алюминиевых материалов / Ловшенко Г.Ф., Ловшенко Ф.Г. // Порошковая металлургия. – 2007, № 7/8. – С. 35–44.
19. Добаткин В.И., Елагин В.И. Гранулируемые алюминиевые сплавы.-М.: Металлургия, 1982.- 176 с.
20. Корх С.К. Получение антифрикционных материалов// Порошковая металлургия.- 1986, № 8.- С. 57-60.
21. Трибохимические испытания антифрикционных порошковых ленточных материалов/ Полотай В.В., Воропаев В.С., Очеретянский В.М., Перепелкин А.В. // Порошковая металлургия.- 1986, № 8.-С. 57-60.
22. Буше Н.А., Мудренко Г.А., Двосиная В.А. Исследование свойств прессованных полос, полученных из гранул алюминиевого сплава с 15 % свинца, 3 % олова и 1 % меди// Научные труды ЦНИИ МПС, 1972.- вып. 473.- С. 46-53.
23. Ловшенко Г.Ф. Дисперсно-упрочненные антифрикционные материалы на основе системы «алюминий-свинец» / Ловшенко Г.Ф., Ловшенко Ф.Г. // Порошковая металлургия. – 2007. – № 5/6. – С. 44–52.
24. Захаров М.В. Жаропрочные сплавы / Захаров М.В., Захаров А.М.. – М. : Металлургия, 1972. – 384 с.

25. Технология и оборудование контактной сварки: учебник для машиностроительных вузов / Орлов Б.Д. [и др.]; под общ. ред. Орлова Б.Д.. – 2-ое изд., перераб. и доп. – М. : Машиностроение, 1986. – 352 с.
26. Слиозберг С.К. Электроды для контактной сварки / Слиозберг С.К., Чулошников П.Л. – Ленинград : Машиностроение, 1972. – 96 с.
27. Ловшенко Ф.Г. Получение, структура и свойства механически легированных дисперсно-упрочненных материалов на основе меди для электродов контактной сварки / Ловшенко Ф.Г., Ловшенко Г.Ф. // Литье и металлургия. – 2000. – № 2. – С. 46–53.
28. Витязь П.А. Новые высокостойкие дисперсно-упрочненные медные материалы для электродов контактной сварки / Витязь П.А., Ловшенко Ф.Г., Ловшенко Г.Ф. // Автоматическая сварка. – 2001. – № 1. – С. 16–21.
29. Витязь П.А. Новые высокостойкие композиционные механически легированные материалы для электродов контактной сварки / Витязь П.А., Ловшенко Ф.Г., Ловшенко Г.Ф. // Вести Национальной академии наук Беларуси. – 2001. – № 1. – С. 53–59.
30. Ловшенко Ф.Г. Оптимизация процесса получения композиционных механически легированных медных материалов, обладающих высокой электропроводностью / Ловшенко Ф.Г., Ловшенко Г.Ф. // Вестник МГТУ. – 2002. – № 1. – С. 60–67.
31. Ловшенко Ф.Г. Новые высокостойкие композиционные материалы для электродов контактной сварки / Ловшенко Ф.Г., Ловшенко Г.Ф. // Сварка и родственные технологии: респ. межведом. сб. науч. тр. – Минск : 2000. – Вып. 3. – С. 68–72.
32. А. с. 1725489 СССР, МКИ 5 В 22 F 3/20, С 22 С 1/04. Способ получения дисперсно-упрочненных сплавов на основе меди / Ловшенко Ф.Г., Лозиков И.А., Ловшенко Г.Ф. (СССР). – №4783962/02; заявл. 08.12.89.
33. Пат. 2000882 РФ, МКИ 5 В 22 F 1/00, В 22 F 3/20. Способ получения дисперсно-упрочненной меди / Ловшенко Ф.Г., Ловшенко З.М., Ловшенко Г.Ф. (РБ). – № 500485/02; заявл. 01.07.91; опубл. 15.10.93 // Изобретения. – 1993. – № 37–38. – С.87.
34. Пат. 2064368 Россия, МКИ 6 В 22 F 3/20, С 22 С 1/10. Способ получения дисперсно-упрочненных материалов на основе меди / Ловшенко Ф.Г., Ловшенко З.М., Ловшенко Г.Ф. (РБ). – № 500485/02; заявл. 01.07.91; опубл. 15.10.93 // Изобретения. – 1993. – № 37–38. – С.87.
35. Hidenori, O. Amorphization of interstitial elements containing iron materials by mechanical alloying / O. Hidenori, M. Harumatsu // Jap. J. Appl. Phys. – 2002. – Vol. 41, № 8. – Pt. 1, – P. 5311–5316.
36. Thermal and structural changes induced by mechanical alloying in melt-spun Fe-Ni based amorphous alloys / J. J. Suñol [and oth.] // Materials Science and Engineering A. – 2004. – Vol. 375–377. – P. 881–887.
37. Liu, Y. J. Effects of oxide phases on thermomagnetisation of mechanically alloyed amorphous Fe-(Co, Ni)-Zr-B powder / Y. J. Liu, T. H. Chang // Materials Science and Engineering F. – 2004. – Vol. 375–377. – P. 1092–1096.
38. Rixecker, G. Fe₁₆Nb₆Si₇ and Fe₁₆Ta₆Si₇: New D8_a phases synthesized by the crystallization of mechanically alloyed amorphous powders / G. Rixecker, R. Haberkorn // Journal of Alloys and Compounds . – 2001 . – Vol. 316. – Is. 1–2. – P. 203–208.
39. Gupta, R. Mechanical alloying of Fe-B powders / R. Gupta, A. Gupta // Materials science and Engineering A. – 2001. – Vol. 304–306. – P. 442–445.
40. Vandermeulen, W. Preparation and properties of oxide dispersion strengthened ferritic stainless steels / W. Vandermeulen, L. Coheur // Powder Met. – 1981. – Vol. 24, № 3. – С. 141–145.
41. Пат. 1234894. Япония, МПК⁷ С 22 С 38/48. Corrosion resistant, high strength alloy and a method for manufacturing the same / I. Ryo, A. Yasuhisa; заявл. 27.02.02; опубл. 28.08.02 // Hitachi Ltd.
42. Thummler, F. Iron composites resist wear / F. Thummler, G. Gutsfeld // High-Tech Mater. Alert. – 1992. – Vol. 9. – № 1. – С. 2–3.
43. Characterization of mechanically alloyed Fe-Cr-Sn alloys / B. F. O. Costa [and oth.] // Journal of Materials Processing Technology. – 1999. – Vol. 92–93. – P. 395–400.
44. Fnidiki, C. Properties of mechanically alloyed Fe_{100-x}Cr_x powder mixtures: Mössbauer study / C. Fnidiki, C. Lemoine, J. Teillet // Physica B: Condensed Matter. – 2005. – Vol. 346. – Is. 2–4. – P. 116–121.
45. Development of austenitic nanostructures in high-nitrogen steel powders processed by mechanical alloying / M. M. Cisneros [and oth.] // Met. and Mater. Trans. A. – 2002. – Vol. 33, №7. – С. 2139–2144.
46. Structure of a Fe-Cr-Mn-Mo-N alloy processed by mechanical alloying / M. Méndez [and oth.] // Met. and Mater. Trans. A. – 2002. – Vol. 33, №10. – С. 3273–3278.

47. Morris, D. G. Thermomechanical processing of mechanically-alloyed Fe-40Al and the influence on mechanical properties / D. G. Morris, S. Gunther, C. Brigue / *Scripta Materialia*. – 1997. – Vol. 37. – Is. 1. – P. 71–77.
48. The influence of some microstructural and test parameters on the tensile behaviour and the ductility of a mechanically-alloyed Fe-40Al alloy / J. Chao [and oth.] // *Intermetallics*. – 2001. – Vol. 9. – Is. 4. – P. 299–308.
49. Skoglund, Helena. Processing of fine-grained mechanically alloyed FeAl / Helena Skoglund, Maria Knutson Wedel, Birger Karlsson // *Intermetallics*. – 2004. – Vol. 12. – Is. 7 – 9. – P. 977 – 983.
50. He, L. Nanophase metallic alloys consolidated from powders prepared by mechanical alloying / L. He, E. Ma // *Materials Science and Engineering A*. – 1995. – Vol. 204. – Is. 1–2. – P. 240–245.
51. Pekala, M. Magnetic properties of ball-milled nanocrystalline alloys Fe₇₈B₁₃Si₉ / M. Pekala, J. Grabski, M. Jachimowicz // *Monatsh. Chem.* – 2002. – Vol. 133, № 6. – P. 815–822.
52. Nonequilibrium magnetic dynamics in mechanically alloyed materials / J. A. De Toro [and oth.] // *Phys. Rev. B*. – 2001. – Vol. 64, № 9. – P. 094438/1–094438/9.
53. Ruuskanen, Pekka. Microstructure and magnetostriction of Fe_{1-x}Tb_x alloys prepared by solid-state synthesis / Pekka Ruuskanen // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2003. – Vol. 265. – Is. 3. – P. 257–268.
54. Композиционные материалы: справочник / Под ред. Д.М. Карпиноса. – Киев: Наукова думка, 1985. – 592 с.
55. Benjamin, J. S. Mechanical alloying / J. S. Benjamin // *Scientific American*. – 1976. – № 5. – P. 40–48.
56. Пат. 3865586 США, МКИ В 22 1/00. Method of producing refractory compound containing metal articles by high energy milling the individual powders together and consolidating them / T.E. Volin (США); J.S. Benjamin (США). – Заявл. 17.02.72; опубл. 11.02.75
57. Characterization and sinterability of mechanically alloyed ods nickel / D. Stover [and oth.] // *Metal Powder Report*. – Vol. 55. – Is. 2. – 2000. – P. 42.
58. Choi, Chul-Jin / Preparation of ultrafine TiC–Ni cermet powders by mechanical alloying / Chul-Jin Choi // *Journal of Materials Processing Technology*. – Vol. 104. – Is. 1–2. – 2000. – P. 127–132.
59. Fabrication of NiTi intermetallic compound coating made by laser plasma hybrid spraying of mechanically alloyed powders / Hitoshi Hiraga [and oth.] // *Surface and Coatings Technology*. – Vol. 139. – Iss. 1. – 2001. – P. 93–100.
60. Enayati, M. H. Amorphization of Ni₆₀Nb₂₀Zr₂₀ by mechanical alloying / M. H. Enayati, P. Schumacher, B. Cantor // *Materials Science and Engineering A*. – 2004. – Vol. 375–377. – P. 812–814.
61. Портной К.И. Композиционные материалы на никелевой основе / Портной К.И., Бабич Б.Н., Светлов И.Л. – М.: Металлургия, 1979. – 264 с.
62. Портной К.И. Дисперсно-упрочненные материалы / Портной К.И., Бабич Б.Н. – М.: Металлургия, 1974. – 200 с.
63. Стюарт, Р. Никель ТД / Р. Стюарт // В кн.: Новые материалы и методы исследования металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1966. – С. 161–165.
64. Дисперсно-упрочненные жаропрочные никелевые сплавы ВДУ-1 и ВДУ-2 / А.Т. Туманов [и др.] // Композиционные металлические материалы: тр. науч.-техн. конф. – М.: ВИАМ, 1972. – С. 119–139.