

УДК 621.762.2

В.И. ЖОРНИК, д-р техн. наук, доц.

заведующий лабораторией наноструктурных и сверхтвердых материалов

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

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

Поступила в редакцию 21.01.2020.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА МЕТОДОМ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Показано, что при механохимическом синтезе композитов на медной и железной основе с легкоплавким компонентом (висмут, галлий, олово, индий) в несмешиваемых и смешиваемых металлических системах наблюдается образование твердого раствора, протекающее через стадию формирования нанокompозита. При этом во взаимодействующих металлических системах оно проходит через образование промежуточных интерметаллических соединений. Показано, что имеются значительные отличия в кинетике образования продуктов механосинтеза для порошковых смесей на основе железа и меди, что может объясняться как различием эволюции дислокационной структуры в объемно-центрированной кубической (ОЦК) (железо) и гранецентрированной кубической (ГЦК) (медь) кристаллических решетках при пластической деформации сдвигом под высоким давлением на ранних стадиях механоактивации, так и отличием структуры формирующихся неравновесных границ, что оказывает влияние на их диффузионную проницаемость и коэффициент зернограницной самодиффузии. При этом ГЦК-структуры характеризуются более высокими значениями этих параметров, что способствует в этом случае более быстрому образованию продуктов механосинтеза. Установлено, что механическая активация порошков железа и меди с тугоплавкими металлами (Me — Ti и Zr) позволяет получать механокомпозиты Cu/Me и Fe/Me с гомогенным распределением наноразмерных компонентов (цирконий и титан) по границам зерен железа и меди без существенного взаимодействия между ними. В условиях интенсивной механической обработки в системах «оксид меди (железа) — активный металл (Zr, Ti)» протекают окислительно-восстановительные реакции с образованием дисперсных оксидов активных металлов в матрице меди и железа. Использование механокомпозитов с цирконием в реакциях с оксидами меди и железа приводит к образованию меди, железа и оксидов циркония, а применение механокомпозитов с титаном способствует формированию сложных оксидов. Такое различие в кинетике фазообразования при механоактивации связано с различной растворимостью циркония и титана в матрицах железа и меди.

Ключевые слова: порошковые материалы, механохимический синтез, композиты на медной и железной основе, легкоплавкие компоненты (висмут, галлий, олово, индий), тугоплавкие компоненты (титан, цирконий)

Введение. Композиционные материалы представляют собой многофазные системы, которые состоят из двух или более компонентов, сохраняющих индивидуальность (структуру и свойства) своего вещества в составе композита. Чаще всего композит образован объемным сочетанием химически разнородных фаз. Свойства вещества переходного слоя (иногда его называют третьей фазой) отличаются от свойств основных фаз, и при этом в композиционном материале проявляется синергетический эффект, благодаря которому композит приобретает необычные свойства.

Современные технологии получения композиционных порошков с металлической матрицей основываются на принципах управления процессом формирования свойств путем направленного структурирования. Особый интерес вызывают

порошковые композиты с нано- и микрокристаллической структурой (НМК-порошки), характеризующиеся или размером функциональных включений менее 100 нм при микроразмерном уровне элементов зеренной структуры матрицы, или матрицей, имеющей наноразмерный уровень элементов зеренной структуры, с функциональными включениями различного размера. Такие материалы имеют повышенные характеристики [1, 2].

По эксплуатационному назначению НМК-порошки можно классифицировать как:

- порошки, используемые в качестве готовой продукции (катализаторы; рабочие среды для магнитно-абразивной обработки; наполнители для красок и полимеров и др.);
- порошки, используемые в качестве сырья для формирования изделий или покрытий методами

порошковой металлургии, напыления, аддитивных технологий и др.;

- порошки-прекурсоры, используемые в качестве реагентов в химических реакциях (порошки для самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-процесса), припои низкотемпературного отверждения и др.).

При получении композиционных материалов должен обеспечиваться ряд определенных требований: совместимость составляющих, требуемое распределение армирующего наполнителя, заданный уровень прочности связи по границе раздела матрица-наполнитель, экономичность процесса и др. Для обеспечения требуемой структуры и характера распределения дисперсной составляющей в матрице композиционных порошков используются различные технологические подходы: методы термического разложения и химического восстановления; газофазный синтез; золь-гель процессы; кристаллизация из аморфного состояния; самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС); методы порошковой металлургии (спекание смесей, горячее прессование или прокатка, экструзия с последующим дроблением); литейные технологии с использованием инфильтрации пористых каркасов из волокон или порошков либо введения дискретных наполнителей в расплавы; методы интенсивной пластической деформации [3].

Получение металлических композитов с высокотвердыми наполнителями затруднено, как правило, из-за плохой смачиваемости расплавом матричного металла упрочняющей фазы при литейных способах получения или вследствие слабой адгезии на границе раздела компонентов при спекании. Несовместимость компонентов композита представляет собой основную проблему создания композиционных материалов. Однако в случае формирования наноструктурного состояния композитов, характеризующегося высокой удельной поверхностью и высокой поверхностной энергией компонентов, взаимодействие последних в структуре композита происходит более интенсивно.

Одним из перспективных подходов к решению подобных задач при получении композиционных порошков является механохимический синтез, который можно отнести к группе методов интенсивной пластической деформации, реализующихся в энергонагруженных мельницах [4]. Основными его преимуществами являются не только возможность использования недорогого исходного сырья и формирование порошков с большой контактной поверхностью, но и интенсификация различных физико-химических процессов в материалах, что позволяет создавать наноструктурированные порошки на основе разнородных классов химических соединений, получение которых традиционными методами невозможно [5]. В реализации метод механохимического синтеза является технически сравнительно простым и экологически чистым.

Регулирование степени взаимного перемешивания, уровня диспергирования частиц (вплоть до наноуровня) и реакционной способности композиций достигается путем изменения режима (энергонапряженности) и длительности механообработки.

Технологические схемы получения композиционных порошков методом механохимического синтеза могут быть реализованы по различным вариантам: получение пересыщенного твердого раствора в системах смешиваемых и несмешиваемых компонентов; сплавление однородных (например, металл-металл) или разнородных (например, металл-керамика) материалов; синтез композитов металл/оксид в процессе механоактивируемых химических окислительно-восстановительных реакций. Композиционные порошки, полученные в условиях интенсивной механической обработки в энергонагруженных мельницах, в литературе называют механокомпозитами, и они, как правило, характеризуются наноструктурированным состоянием.

В данной статье представлен анализ физико-химических процессов, протекающих при механосинтезе, а также рассмотрены закономерности структурообразования композиционных порошков систем на основе меди и железа с добавками легкоплавких и тугоплавких компонентов в условиях механохимического синтеза и влияние морфологических особенностей синтезированных порошков на структуру и свойства композитов на их основе.

Методы и методики экспериментов. Механохимический синтез композиционных порошков реализуется в высокоэнергетических аппаратах ударно-истирающего действия, таких как энергонапряженные шаровые измельчители (аттриторы, вибрационные, планетарные), дезинтеграторы, вальцы и наковальни Бриджмена, экструдеры, генераторы ультразвука и ударных волн и др. [6, 7].

Наиболее часто механическое сплавление металлов проводится в высокоэнергетических планетарных шаровых мельницах (ПШМ), работающих по принципу гравитационного измельчения, которое реализуется за счет взаимодействия двух центробежных полей [8]. Существующие типы планетарных мельниц могут отличаться расположением осей вращения и другими конструктивными особенностями. Тип используемой мельницы определяет как характер движения шаров, так и количество получаемого на выходе продукта. При использовании планетарных мельниц можно значительно менять характер движения шаров путем изменения, например, скоростей вращения барабана ω_2 и водила ω_1 , при этом соотношение ω_2/ω_1 в ряде моделей является постоянной величиной и определяется соотношением радиусов вращения водила и барабана, в других — является варьируемой.

Для энергетической характеристики механической обработки наиболее часто используют понятия скорости и частоты соударений шаров, энергонапряженности, продолжительности обра-

ботки, дозы введенной механической энергии. Под энергонапряженностью (удельной мощностью) I (Вт/г) понимают количество энергии, передаваемое мелющими телами порошку в единицу времени. Ее величина зависит практически от всех управляющих параметров за исключением атмосферы, т. е. определяется типом аппарата, скоростями перемещения размольных тел, степенью загрузки барабанов, массой шаров и т. д. Доза механической энергии $D = I \cdot t$ (кДж/г) представляет собой количество энергии, прокаченное через обрабатываемый материал за весь период обработки t . В качестве управляющего параметра в процессах механоактивации (МА), механоизмельчения (МИ) и механосинтеза (МС) наиболее удобно рассматривать именно дозу подведенной механической энергии [9], а не продолжительность воздействия. В данной работе для получения композиционных порошков применялась ПШМ типа АГО-2 с энергонапряженностью $I = 7$ Вт/г.

В качестве матричного материала для механокомпозитов были выбраны металлы с различным типом кристаллической решетки: ГЦК (медь) и ОЦК (железо), а вторым компонентом являлись либо легкоплавкие (висмут, галлий, индий, олово), либо тугоплавкие (титан, цирконий) металлы.

Физико-химические процессы при механосинтезе композитов. Вне зависимости от аппаратного оформления процесса механической обработки его результаты можно представить в общем виде как сочетание трехосного нагружения и сдвиговой деформации на контактах между частицами твердого вещества. Отличия между процессами обработки в различных аппаратах, в основном, сводятся к отличиям в скорости этих процессов и количестве подводимой к твердому телу энергии.

Для описания движения мелющих тел используются кинематические уравнения движения тел. Соотношение нормальной составляющей и тангенциальной в значительной степени определяется скоростью движения размольных тел и соотношением ω_2/ω_1 . Однако ввиду большого количества факторов пока не удается точно выделить сдвиговую составляющую.

Важным параметром является суммарная масса мелющих тел, их размер и коэффициент заполнения барабана (отношение массы шаров в данном случае к массе шаров при 100 % заполнении сосуда). Коэффициент заполнения оказывает существенное влияние на энергетические и температурные характеристики. Отношение объемов (или масс) порошка и шаров d влияет на процесс обработки двояким образом. С одной стороны, чем меньше это отношение, тем быстрее протекает процесс измельчения или механоактивации. С другой, уменьшение d приводит к росту степени загрязнения порошка материалом мелющих тел [10]. При одних и тех же условиях МА (среда, режим работы мельницы, вещество) чем больше

диаметр шаров, тем выше температура, увеличение скоростного режима также приводит к повышению фоновой температуры.

К наиболее важным с точки зрения влияния на структуру обрабатываемого материала процессам относятся: деформационные процессы в материале; образование свежей (ювенильной) поверхности; воздействие локально повышенных температур фрикционных контактов, которые могут достигать уровня 600–700 °С, и давлений — до 1–2 ГПа [11, 12]. Необходимо отметить, что воздействие на вещество в ходе механической обработки носит импульсный характер и зависит от момента удара и периода релаксации поля напряжений, происходящей по различным каналам в зависимости от условий (образование новой поверхности, увеличение концентрации дислокаций, нагрев, протекание химических реакций). Продолжительность релаксации определяется свойствами обрабатываемого материала, связанными с влиянием на нее процессов диффузии и самодиффузии. В металлах релаксация протекает преимущественно по дислокационному механизму, развивающемуся, в первую очередь, по поверхностям раздела, т. е. на границах зерен, блоков, вторичных фаз и по плоскостям скольжения, в которых произошел сдвиг (пограничная релаксация). Кроме того, релаксация напряжений может происходить за счет диффузионных процессов во всем объеме металла.

Основными механизмами формирования структуры композитов при механическом сплавлении общепризнанно считаются конкурирующие статистически повторяющиеся процессы разрушения частиц и их сварки [13, 14]. Разрушение приводит к повышению дисперсности частиц, а сварка, наоборот, к их укрупнению. Доля каждого из этих процессов зависит от уровня пластических свойств обрабатываемых компонентов и соотношения характеристик хрупкости каждого из компонентов.

Эволюция морфологии и структуры металлических порошков в общем случае проходит следующие стадии: измельчение частиц исходных компонентов; их пластическое деформирование с образованием слоистых частиц в широком размерном диапазоне; формирование фрагментированной структуры; гетерогенное механохимическое взаимодействие компонентов; гомогенизация по химическому и фазовому составу с формированием относительно равноосных плотных агрегатов в более узком размерном диапазоне.

В зависимости от уровня пластических свойств компонентов обрабатываемых смесей, которые в общем случае можно описывать как сочетания «пластичный—пластичный», «пластичный—хрупкий» и «хрупкий—хрупкий», результатом сплавления может быть соответственно формирование композитов или гомогенного твердого раствора с ламинарной или глобулярной внутренней структурой.

При высокоэнергетическом воздействии шаров на порошковую смесь типа «пластичный—пластичный» частицы порошка при соударении расплющиваются (рисунок 1), что приводит к увеличению отношения площади поверхности частицы к ее объему, и, соответственно, происходит разрыв поверхностных пленок. Расплющенные частицы металла приходят в контакт друг с другом атомно-чистыми плоскостями, образуя слоистый композит. При последующих процессах сварки и дробления слои в таком композите становятся тоньше. Дальнейший массоперенос происходит по механизму взаимной диффузии.

Механическое сплавление в системах «пластичный—хрупкий» и «хрупкий—хрупкий» происходит обычно труднее, чем в системах «пластичный—пластичный», что обусловлено, по мнению ряда авторов, длиной диффузионных путей, которые в случае глобулярной структуры значительно длиннее, чем при ламинарной структуре. Описание эволюции микроструктуры порошковой смеси в металлических системах, взаимодействующих с образованием твердого раствора, или в процесс механически активируемых окислительно-восстановительных реакций является более сложной задачей. С физической точки зрения движущей силой является энергия деформаций в твердом теле в виде энергии различного рода структурных дефектов: линейные дефекты, точечные, границы зерен. Наиболее вероятный путь релаксации упруго-деформированного состояния — диффузия. Химическая реакционная способность компонентов в этом случае будет определяться особенностями кристаллической структуры и структурой границ зерен, а не истинной химической реакционной способностью составляющих элементов.

Структурные изменения металлических порошков в условиях ударно-сдвиговых деформаций непосредственно связаны с вопросом эволюции

дислокационной структуры. Наиболее содержательная концепция изменения структуры чистых металлов при МА предложена в работе [15], в которой на основе экспериментальных данных просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и рентгеновской дифракции показано, что металл в эволюции своей дислокационной структуры при МА проходит три последовательные стадии: а) накопление дислокаций в теле зерна до высокой их плотности; б) взаимодействие дислокаций, их аннигиляция и рекомбинация, формирование ячеистой (субзеренной) структуры; в) превращение субграниц ячеек в большеугловые границы зерен.

На последнем этапе формируется нанокристаллическое состояние, которое характеризуется совершенными кристаллитами размером в несколько нанометров и большеугловыми межзеренными границами. Энергия деформации на третьей стадии расходуется преимущественно на повороты нанозерен путем проскальзывания по границам по механизму сверхпластичности. При формировании стационарной нанокристаллической структуры скорость размножения дислокаций становится сбалансированной со скоростью их аннигиляции и увеличение напряжений не может далее уменьшить размер зерна. Дислокационная активность затухает. Предельные значения размера кристаллитов определяются балансом между скоростью упрочнения, вызванного генерацией дислокаций при МИ, и скоростью аннигиляции и рекомбинации дислокаций (возврата) вследствие термических процессов. Стационарное состояние ползучести также представляет баланс между конкурирующими факторами скорости деформационного упрочнения и скорости термического возврата.

Таким образом, в условиях ударно-сдвиговых воздействий протекает интенсивная пластическая деформация металлов, благодаря которой происходит фрагментация структуры с образованием нанокристаллической структуры. Критический минимальный размер кристаллитов составляет для различных чистых металлов величину 10–20 нм, ниже которой невозможно измельчить зерно посредством деформации.

Формирование нанокристаллического состояния меняет механизм деформации от дислокационного скольжения на зернограничное проскальзывание. С ростом объемной доли межзеренных границ с уменьшением размеров зерен происходит изменение структурных характеристик как зерен, так и их границ, что является одной из важнейших причин установления неравновесного состояния нанокристаллических материалов (НKM) за счет повышения избыточной поверхностной энергии и определяет особые физико-механические свойства НМК-порошков [16]. Согласно современным представлениям, нанокристаллические материалы, полученные интенсивной пластической



Рисунок 1 — Схема образования композитных частиц из смеси разнородных порошков, находящейся между размольными шарами [14]

Figure 1 — Scheme of formation of composite particles from a mixture of dissimilar powders located between grinding balls [14]

деформацией, характеризуются кристаллитами с размерами от единиц до нескольких десятков нанометров, отделенными друг от друга преимущественно большеугловыми границами раздела с прилегающими к ним искаженными зонами, насыщенными дефектами. Искраженные зоны связаны с границами и вместе с ними представляют собой физические неравновесные границы нанозерен, что отличает их от границ зерен в обычных поликристаллических материалах.

Механохимический синтез композиционных порошков в системах с легкоплавкими металлами. Интенсивная механическая обработка в ПШМ металлических систем с легкоплавкими металлами обеспечивает плавление последних, что приводит к взаимодействию компонентов по схеме «твердое вещество — жидкость». В этом случае важное место занимают процессы смачивания и растекания, которые приводят к увеличению поверхности взаимодействия и способствуют ускорению диффузионных процессов. Особенности стадийности структурообразования и кинетики образования продукта в таких системах определяются степенью взаимодействия компонентов в порошковой смеси: взаимодействующие с энтропией смешения $\Delta H_{\text{см}} < 0$ и не взаимодействующие с энтропией смешения $\Delta H_{\text{см}} > 0$. Характер взаимодействия между компонентами сплава в твердом и жидком состоянии описывается видом диаграммы состояния.

Однако следует отметить, что для систем с не взаимодействующими при традиционных способах получения композитов компонентами в условиях МА становится возможным формирование твердых растворов. Так, на начальной стадии механической активации не взаимодействующих при традиционных способах обработки порошков систем Cu-10 масс.% Bi ($\Delta H_{\text{см}} = +1,1$ кДж/моль) и Fe-10 масс.% Bi висмут, практически не имея растворимости в твердой меди или железе, растекается тонким слоем по поверхности металлических частиц. Через 15 мин, что соответствует значению дозы механической энергии $D = 5,4$ кДж/г, рентгенографически висмут уже не регистрируется (рисунок 2). На этой стадии изменений в параметрах решеток твердых металлов не происходит [17]. Отмечается диспергирование и фрагментирование частиц твердой фазы в присутствии жидкого слоя. На границах железа присутствует слой толщиной 2–3 нм, обогащенный висмутом. Механохимическое образование твердых растворов в таких системах начинается при достижении в матричных металлах предельных значений размеров кристаллитов ($\langle L_{\text{Cu}} \rangle = 20$ нм, $\langle L_{\text{Fe}} \rangle = 9$ нм) и сопровождается увеличением уровня микроискажений $e = \Delta d/d$ от 0 до 0,4 %. Формирование твердых растворов на основе железа фиксируется при значении $D = 14,4$ кДж/г (40 мин МА), на основе меди — при $D = 7,2$ кДж/г (20 мин МА). Электронная микроскопия свидетельствует о том, что

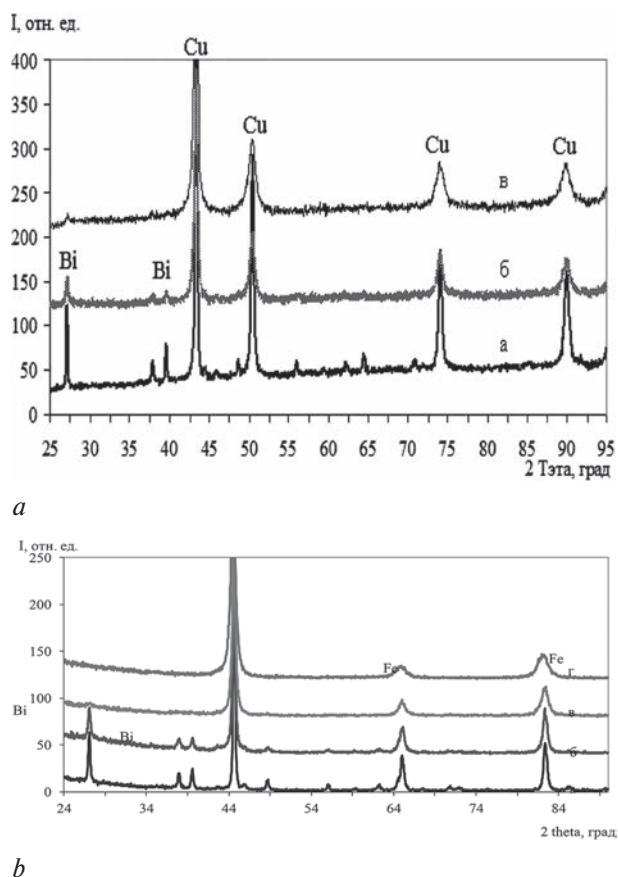


Рисунок 2 — Рентгенограммы смесей Cu-Bi (a) после МА в течение 2, 10 и 15 мин (снизу вверх) и Fe-Bi (b) после МА в течение 2, 10, 20, 40 мин (снизу вверх)
Figure 2 — X-ray diffraction patterns of mixtures Cu-Bi (a) after mechanical activation for 2, 10 and 15 min (from bottom to top) and Fe-Bi (b) after mechanical activation for 2, 10, 20, 40 min (from bottom to top)

формируются композиционные частицы с нанометрическим размером кристаллитов полученных твердых растворов (рисунок 3).

В феноменологической модели (рисунок 4) важная роль отводится процессам диспергирования твердофазного компонента в присутствии жидкой металлической фазы до наноразмеров, смачивания и растекания жидкой фазы с формированием из нее тонкого поверхностного слоя.

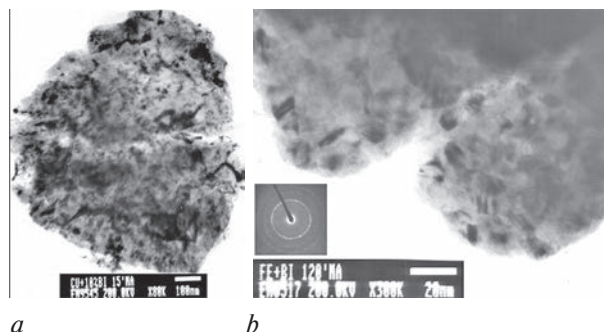


Рисунок 3 — Микрофотография высокого разрешения образцов Cu-10 масс.% Bi после МА в течение 15 мин (a) и Fe-10 масс.% Bi после активации в течение 120 мин (b) [17]
Figure 3 — High-resolution photomicrograph of samples Cu-10 wt.% Bi after mechanical activation for 15 min (a) and Fe-10 wt.% Bi after activation for 120 min (b) [17]

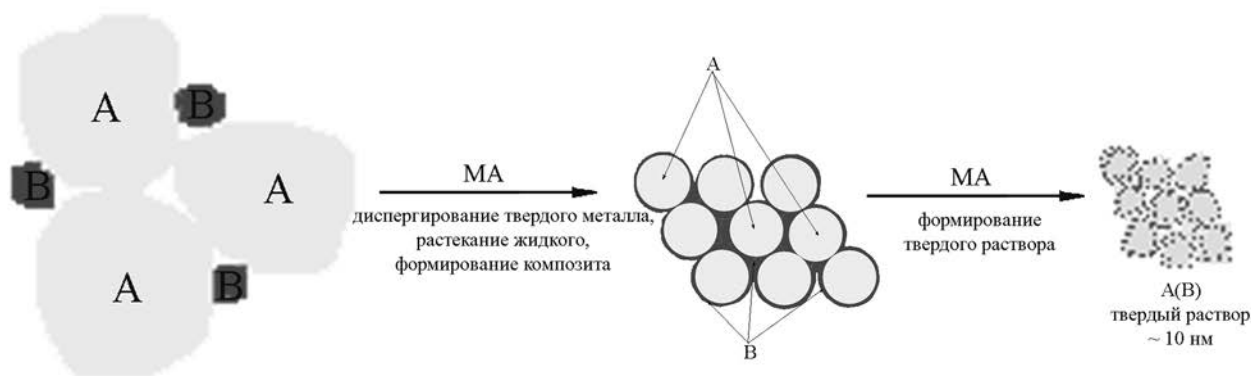
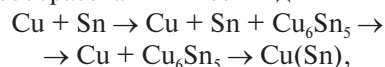


Рисунок 4 — Схема механохимического взаимодействия твердого и жидкого металлов при $\Delta H > 0$ [18]
 Figure 4 — Scheme of mechanochemical interaction of solid and liquid metals with $\Delta H > 0$ [18]

Взаимодействующие металлические системы характеризуются на диаграммах состояния возможным образованием интерметаллических соединений и твердых растворов. Примерами таких систем являются порошковые смеси меди (или железа) и легкоплавких металлов Sn, In, Ga. В условиях интенсивной механической активации таких систем с содержанием легкоплавкого компонента до 20 масс.% жидкая фаза как самостоятельный компонент существует сравнительно недолго. Растекаясь по поверхности твердых частиц, она перестает рентгенографически регистрироваться преимущественно уже к концу первой минуты МА. Конечной стадией МА является образование твердого раствора. Характерной особенностью стадийности фазообразования при МА взаимодействующих систем является образование ряда промежуточных интерметаллических соединений, при этом первыми формируются интерметаллиды с максимальным содержанием элемента с наиболее низкой температурой плавления (рисунок 5). Так, например, при МА смесей порошков Cu–20 масс.% Ga формирование твердого раствора Cu(Ga) происходит с образованием ряда

интерметаллидов CuGa_2 , Cu_9Ga_4 (см. рисунок 5 а). Аналогичная стадийность образования твердого раствора характерна и для систем Cu–Sn (см. рисунок 5 б), а также Cu–In, Fe–Ga, Fe–Sn [8, 19].

На длительность присутствия жидкой фазы при МА оказывает влияние дисперсность исходных легкоплавких порошков. Так, при введении гранулированного олова дисперсностью 0,2–3 мм его присутствие регистрируется при значениях $D = 2,9$ кДж/г ($t = 8$ мин), а при введении порошкового олова с размером частиц 50 мкм прекращение регистрации олова наступает уже при $D = 0,54$ кДж/г. Дисперсность легкоплавкого компонента может оказывать влияние на стадийность фазообразования и морфологию частиц промежуточных стадий МА. Так, например, при введении олова в виде гранул схема фазообразования имеет вид



а использование олова в виде порошка приводит к появлению промежуточного интерметаллида Cu_3Sn по схеме

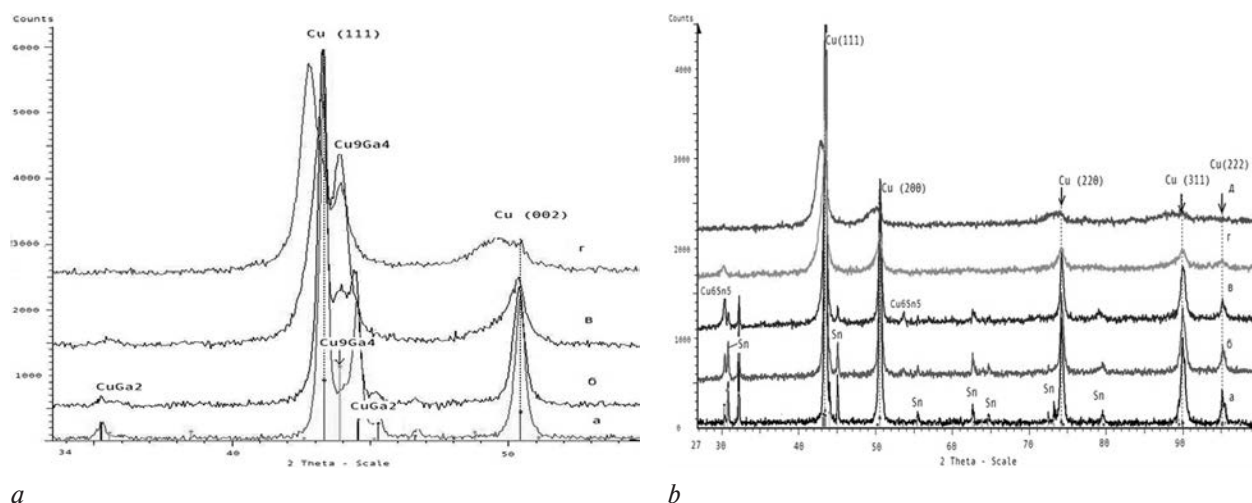
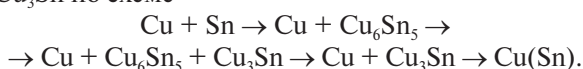


Рисунок 5 — Дифрактограммы порошковых смесей систем Cu–Ga (а) и Cu–Sn (б) при МА с длительностью 2, 4, 8, 12, 20 мин (соответственно снизу вверх $D = 0,7; 1,4; 2,9; 4,3$ и $7,2$ кДж/г)
 Figure 5 — Diffractograms of powder mixtures of Cu–Ga (а) and Cu–Sn (б) systems at mechanical activation for 2, 4, 8, 12, 20 min (from bottom to top respectively $D = 0,7; 1,4; 2,9; 4,3$ and $7,2$ кДж/г)

Можно предположить, что дисперсность исходного легкоплавкого компонента определяет концентрационную неоднородность олова в смеси. Расплавление гранулированного олова приводит к сплавлению крупных агрегатов олова с медью, в которых, очевидно, олово находится в избытке, и медь растворяется в нем с образованием интерметаллида Cu_6Sn_5 . Дальнейшее сплавление с медью в крупных агрегатах сразу приводит к формированию твердого раствора.

В случае использования мелкодисперсных порошков происходит более равномерное распределение олова по частицам меди, и стадийность их взаимодействия можно описать в рамках схемы, приведенной на рисунок 6.

Кинетика прохождения механохимических реакций в металлических системах с легкоплавкими металлами определяется типом кристаллической решетки исходного твердофазного компонента. Так, скорость образования твердых растворов в системах с ГЦК-металлом оказывается значительно выше, чем в системах с ОЦК-металлом [20].

В качестве одного из направлений применения механокомпозигов Cu/Sn может служить получение спеканием антифрикционных сплавов с повышенным уровнем служебных свойств [21]. Так, электроконтактное спекание механокомпозигов Cu/Sn различной морфологии и фазового состава характеризуется преимущественно появлением расплава легкоплавкой фазы олова, которая может присутствовать в прекурсорах с малой длительностью МА. Их спекание приводит к формированию структуры α -твердого раствора олова в меди и эвтектоида типа $\alpha\text{-Cu} + \text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ с дисперсной субструктурой, отличающейся от структуры оловянистой бронзы, полученной традиционными способами литья или спекания (рисунок 7). Сплавы, спекаемые из композиционных порошков Cu/Sn , прошедших МА при $D = 0,24\text{--}2,8$ кДж/г, характеризуются достаточно высокой износостойкостью (интенсивность изнашивания $I_q = 0,053$ мг/м) при микротвердости $H_\mu = 1450\text{--}1490$ МПа. Электро-

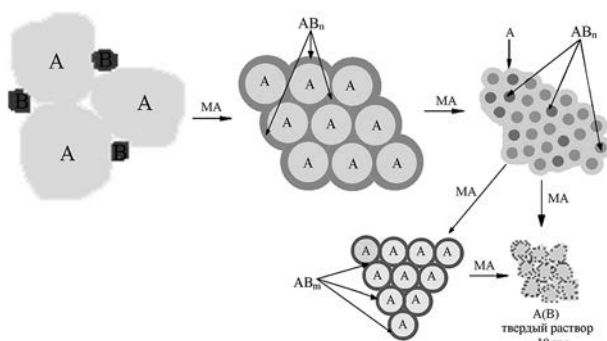


Рисунок 6 — Схема взаимодействия твердого (А) и жидкого (В) металлов при $\Delta H < 0$ (AB_n — интерметаллид с наибольшим содержанием легкоплавкого металла) [18]
Figure 6 — Scheme of interaction of solid (A) and liquid (B) metals with $\Delta H < 0$ (AB_n — intermetallic with the highest content of low-melting metal) [18]

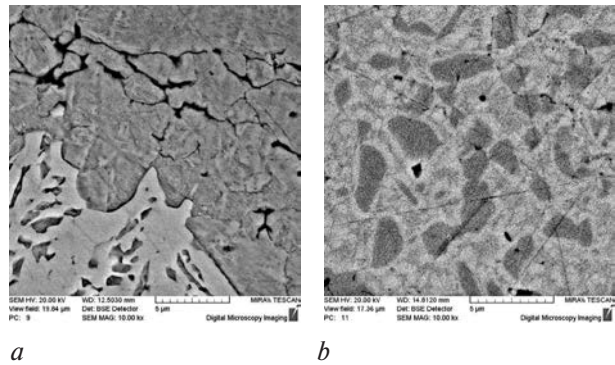


Рисунок 7 — Структура эвтектоида сплавов, полученных электроконтактным спеканием порошков: а — бронзы состава Cu-20 масс.% Sn; б — механокомпозита исходного состава Cu-20 масс.% Sn после МА при $D = 1,4$ кДж/г
Figure 7 — Eutectoid structure of alloys obtained by electrocontact sintering of powders: а — bronze composition Cu-20 wt.% Sn; б — mechanocomposite of the initial composition Cu-20 wt.% Sn after mechanical activation with $D = 1.4$ kJ/g

контактное спекание однофазного порошка твердого раствора $\text{Cu}(\text{Sn})$, получаемого при дозах МА $D = 5,0\text{--}7,2$ кДж/г, требует повышенной температуры или давления спекания, протекает по механизму твердофазного спекания и приводит к формированию гомогенного сплава на основе пересыщенного твердого раствора $\text{Cu}(\text{Sn})$ (рисунок 8) со значительным количеством несплошностей и крупнозернистой структурой, что приводит к некоторому снижению износостойкости ($I_q = 0,087$ мг/м). При этом сплав характеризуется более высокой микротвердостью ($H_\mu = 2320\text{--}2360$ МПа).

Результаты механических испытаний на сжатие образцов спеченных механокомпозигов показывают, что сплавы, в которых формируется структура «медь — эвтектоид» с дисперсной структурой (механокомпозиты, полученные при $D = 0,24\text{--}0,9$ кДж/г), имеют наибольшую пластичность ($\delta = 21,49\%$) при достаточно высоком уровне предела текучести ($\sigma_T = 530,9$ МПа) и предела прочности ($\sigma_{сж} = 892,5$ МПа). Увеличение содержания интерметаллида $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ в спеченном сплаве, получаемое при спекании механо-

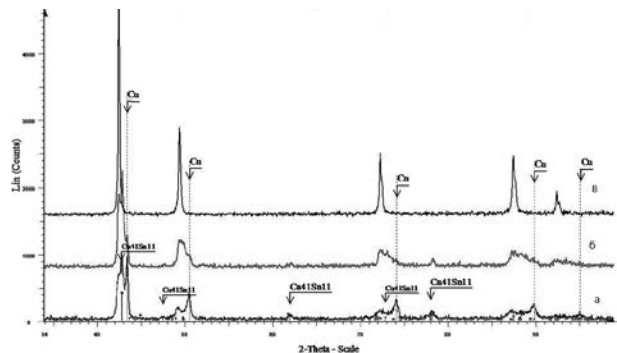


Рисунок 8 — Дифрактограммы сплавов, получаемых электроконтактным спеканием порошков Cu-20 масс.% Sn, подвергнутых механоактивации при дозах: 0,24 кДж/г (а); 2,8 кДж/г (б); 7,2 кДж/г (с)
Figure 8 — Diffractograms of alloys obtained by electrocontact sintering of powders Cu-20 wt.% Sn subjected to mechanical activation with doses: 0.24 kJ/g (a); 2.8 kJ/g (b); 7.2 kJ/g (c)

композитов после МА с дозой $D = 1,4\text{--}2,8$ кДж/г, приводит к снижению пластичности ($\delta = 19,58\%$) при несколько увеличенном пределе прочности ($\sigma_{\text{сж}} = 910,7$ МПа). Сплавы, полученные при спекании механокомпозитов из порошков-прекурсоров в виде твердого раствора Cu(Sn), характеризуются дальнейшим снижением как пластичности ($\delta = 15,78\%$), так и прочности ($\sigma_{\text{сж}} = 795,3$ МПа). При этом прочностные свойства сплава, спеченного из неактивированной смеси порошков меди и олова, соответствуют $\delta = 17,47\%$, $\sigma_t = 518,7$ МПа и $\sigma_{\text{сж}} = 830,2$ МПа.

Спекание механокомпозитов из порошков со структурой пересыщенного твердого раствора Cu(Sn) при давлениях $P = 1\text{--}3$ ГПа позволяет получать сплавы с более плотной структурой с сохранением исходной наноструктуры механокомпозита, что представляет интерес для использования в качестве связки при получении алмазного абразивного инструмента, теплоотводящих подложек и других функциональных материалов.

Подобная ситуация наблюдается и в случае спекания порошковых механокомпозитов на основе железа. Так, при спекании порошкового механокомпозита состава $\text{Fe}_3\text{Ga}/\alpha\text{-Fe}(\text{Ga})/\alpha\text{-Fe}$, получаемого при МА с дозами $D = 43\text{--}54$ кДж/г ($t = 120\text{--}150$ мин), при давлении $P = 2,5$ ГПа и температуре $T_{\text{сп}} = 973$ К формируется нанокристаллический сплав с микротвердостью до $H_{\mu} = 7800$ МПа. Этот сплав обладает магнитомягкими свойствами в интервале температур $4\text{--}300$ К. Спекание порошковых механокомпозитов состава $\text{Fe}_3\text{Ga}/\alpha\text{-Fe}(\text{Ga})/\alpha\text{-Fe}$ позволяет получить материалы с увеличенной (в 2 раза) коэрцитивной силой при практически неизменной их остаточной намагниченности [8]. Эти сплавы являются перспективными для применения в магнитно-электрических устройствах.

Механохимический синтез композиционных порошков в системах с тугоплавкими металлами. Тугоплавкие компоненты типа титана и циркония обладают высокой энергией химического взаимодействия с медью и железом, в частности, энтальпия смешения по Миедема $\Delta H_{\text{см Fe-Ti}} \approx -15$ кДж/моль; $\Delta H_{\text{см Fe-Zr}} \approx -20$ кДж/моль, и согласно равновесным диаграммам состояния в системах «Fe–Me» и «Cu–Me» (Me — Ti, Zr) возможно образование ряда интерметаллических соединений [22]. Поэтому существует большая вероятность прохождения механохимических реакций с образованием интерметаллических соединений и твердых растворов в процессе формирования механокомпозитов за сравнительно короткий период обработки.

Интенсивная механическая активация при значениях дозы $D = 7,2$ кДж/г ($t = 20$ мин) металлических систем на основе меди и железа с тугоплавкими металлами в количестве 20 масс.% проходит преимущественно без химического взаимодействия компонентов [20], хотя за этот промежуток вре-

мени средний размер кристаллитов железа и меди снижается до предельных значений (для железа L_{Fe} с $40\text{--}53$ до $13\text{--}14$ нм и для меди L_{Cu} с $45\text{--}50$ до $10\text{--}15$ нм). При этом уменьшение размеров кристаллитов для железа сопровождается уменьшением уровня микронапряжений, а для меди — наоборот, ростом. Наличие тугоплавкого компонента также оказывает влияние на уровень микронапряжений, и цирконий повышает его в большей степени, чем титан, что обусловлено отличием их атомных радиусов ($R_{\text{Cu}} = 1,28$ Å, $R_{\text{Fe}} = 1,26$ Å, $R_{\text{Zr}} = 1,60$ Å, $R_{\text{Ti}} = 1,47$ Å). Рентгенографически цирконий через 20 мин МА не регистрируется, а рефлексы титана незначительно превалируют над фоном с возможным образованием некоторого количества интерметаллидов Fe_2Ti , FeTi или CuTi_2 , CuTi , что, вероятно, обусловлено различием в растворимости циркония и титана в металлах из-за различия их атомных радиусов (рисунок 9).

Исследования методом мессбаэровской спектроскопии позволили установить, что при МА тугоплавкие элементы формируют зернограничную фазу в разупорядоченном граничном слое частиц

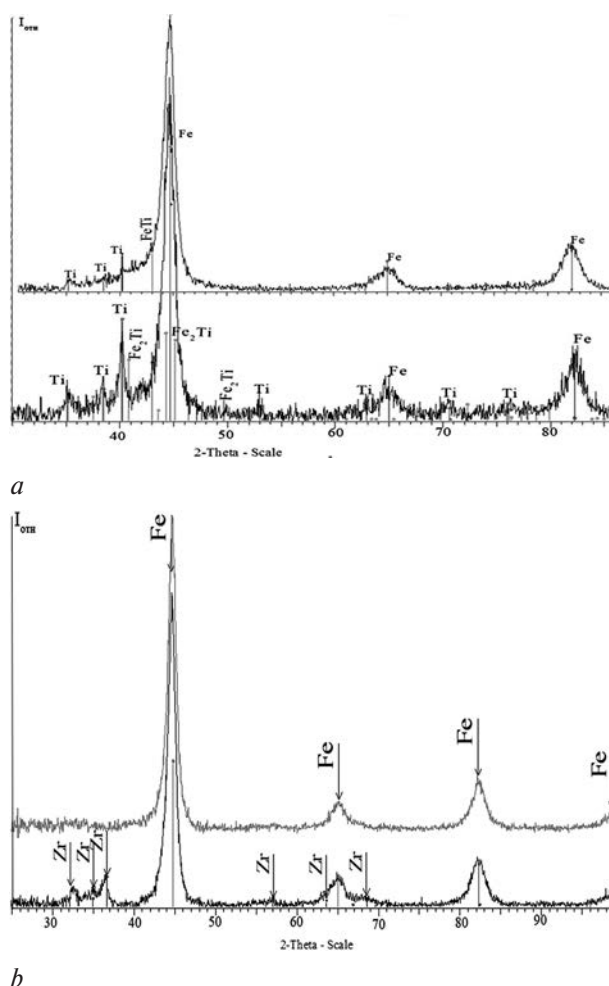


Рисунок 9 — Дифрактограммы смесей Fe-20 масс.% Ti (a) и Fe-20 масс.% Zr (b) после МА при $D = 1,44$ кДж/г и $7,2$ кДж/г (снизу вверх)
Figure 9 — Diffractograms of mixtures Fe-20 wt.% Ti (a) and Fe-20 wt.% Zr (b) after mechanical activation with $D = 1.44$ kJ/g and 7.2 kJ/g (from bottom to top)

железа (рисунок 10) с образованием в них как неупорядоченных локальных твердых растворов Fe(Me) и Me(Fe), так и интерметаллических соединений FeZr_2 , FeZr_3 и Fe_2Ti , FeTi [23].

По мере увеличения длительности МА и уменьшения размера зерна механоактивированных частиц, доля подспектров в общем спектре, обусловленных зернограницной областью, возрастает до 20 %. В этой области регистрируется образование незначительного количества (3 %) интерметаллида FeZr_2 .

Размеры формирующихся композиционных частиц на основе меди при введении добавок титана, как и в случае МА с легкоплавкими металлами, оказываются больше (10–60 мкм), чем в композициях на основе железа (5–25 мкм). Введение циркония способствует снижению размеров агрегатов при МА в 2 раза как в системе на основе меди, так и на основе железа.

Применение механокомпозилов Fe/Me и Cu/Me вместо чистых активных металлов Ti и Zr в качестве прекурсоров в окислительно-восстановительных реакциях, сопровождающихся значительным тепловым эффектом (взрывом), реализуемых, например, при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе или в условиях МА, обеспечивает возможность регулирования скорости горения и управления процессами фазообразования композиционных частиц $\text{Fe/Me}_x\text{O}_y$ и $\text{Cu/Me}_x\text{O}_y$ [8, 23]. Установлено, что в условиях интенсивной механической обработки в системах «оксид — активный металл (Zr, Ti)» происходят окислительно-восстановительные реакции с образованием дисперсных оксидов активных металлов в матрице меди и железа. Однако с учетом того, что механохимическое взаимодействие носит топохимический характер и определяется геометрическими факторами

и пространственной локализацией компонентов, при МА возникают конкурирующие реакции с образованием вторичных оксидов железа и меди. Использование механокомпозилов с цирконием в реакциях с оксидами меди и железа в условиях МА приводит к образованию меди, железа и оксидов циркония, а применение механокомпозилов с титаном при механической активации способствует формированию сложных оксидов. Увеличение дозы МА механокомпозилов-прекурсоров повышает растворимость в решетке железа и меди соединений на основе титана. Такое различие в кинетике фазообразования при МА связано с различной растворимостью циркония и титана в матрицах железа и меди. Образующиеся композиционные частицы имеют ламинарную структуру с чередованием слоев состава механокомпозит/оксид, при этом длительность предварительной МА используемых механокомпозилов Fe/Me и Cu/Me не оказывает значительного влияния на их микроструктуру. Однако в реакциях с оксидами это позволяет существенно снизить активность циркония и титана, что обеспечивает возможность управления кинетикой фазообразования в системах Cu/Me-CuO и Fe/Me- Fe_2O_3 в условиях интенсивных деформационных воздействий и СВС-процессах. Использование механокомпозилов Fe/Me и Cu/Me с кластерным распределением в них активных металлов (титан, цирконий) позволяет перевести протекание процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в режим тления.

Заключение. Установленные закономерности формирования фазового и структурного состояния композиционных порошков на основе меди и железа в условиях механохимического синтеза могут быть приняты в качестве модельных представлений о кинетике фазообразования при синтезе механокомпозилов на основе широкого ряда металлов с ГЦК- и ОЦК-структурой. Для анализа результатов исследований и разработки технологий механохимического синтеза композиционных порошков целесообразно использовать в качестве управляемого параметра дозу затраченной механической энергии.

Экспериментально подтверждено, что при механохимическом синтезе композиций на медной и железной основе с легкоплавким компонентом (висмут, галлий, олово, индий) в несмешиваемых и смешиваемых металлических системах наблюдается образование твердого раствора, протекающее через стадию формирования нанокмпозита. При этом во взаимодействующих металлических системах оно проходит через образование промежуточных интерметаллических соединений согласно равновесной диаграмме состояния, причем первыми образуются соединения с максимальным содержанием легкоплавкого компонента. С уменьшением размеров кристаллитов происходит смена механизмов пластической деформации и, соответственно, механизмов релаксации напряженного состояния.

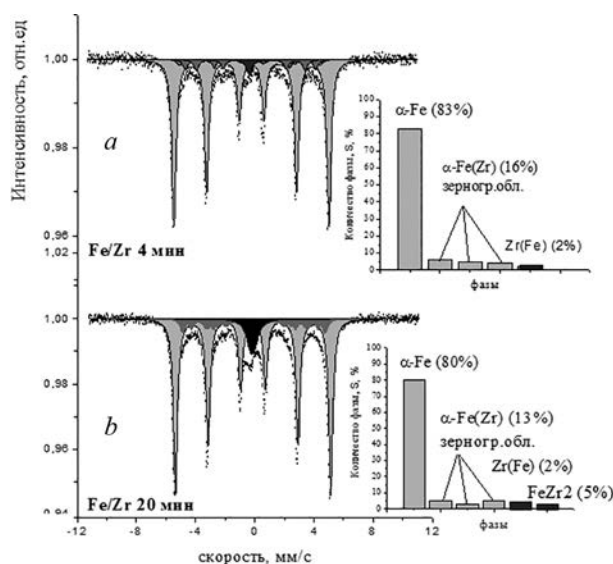


Рисунок 10 — Мессбауэровские спектры смесей Fe-Zr после МА в течение 4 мин (а) и 20 мин (б) и их количественный фазовый состав
Figure 10 — Moessbauer spectra of mixtures Fe-Zr after mechanical activation for 4 min (a) and 20 min (b) and their quantitative phase composition

Показано, что имеются значительные отличия в кинетике и динамике образования продуктов механосинтеза для порошковых смесей на основе железа и меди. Наблюдаемые различия в кинетике сплавообразования могут объясняться как различием эволюции дислокационной структуры в ОЦК и ГЦК кристаллических решетках при пластической деформации сдвигом под высоким давлением на ранних стадиях МА, так и предполагаемым отличием структуры формирующихся неравновесных границ, что оказывает влияние на их диффузионную проницаемость и коэффициент зернограницной самодиффузии. При этом ГЦК-структуры характеризуются более высокими значениями этих параметров, чем ОЦК, что способствует более быстрому образованию продуктов механосинтеза.

Установленным фактом является распределение второго компонента по границам зерен матричного металла, а также формирование зернограницной фазы в материалах на основе железа, которая представляет собой разупорядоченную фазу железа с присутствием в ней второго компонента независимо от его температуры плавления. При этом количество этой фазы может достигать значений 20–25 об.%. Механическая активация с тугоплавкими металлами (Me — Ti и Zr) позволяет получать механокомпозиты Cu/Me и Fe/Me с гомогенным распределением наноразмерных компонентов (циркония и титана) по границам зерен железа и меди без существенного взаимодействия между ними.

Установлено, что в условиях интенсивной механической обработки в системах «оксид — активный металл (Zr, Ti)» происходят окислительно-восстановительные реакции с образованием дисперсных оксидов активных металлов в матрице меди и железа. Однако с учетом того, что механохимическое взаимодействие носит топохимический характер и определяется геометрическими факторами и пространственной локализацией компонентов, при МА возникают конкурирующие реакции с образованием вторичных оксидов железа и меди. Образующиеся композиционные частицы имеют ламинарную структуру с чередованием слоев состава механокомпозит/оксид, и в реакциях с оксидами это позволяет существенно снизить активность циркония и титана, что обеспечивает возможность управления кинетикой фазообразования в системах «Cu/Me—CuO» и «Fe/Me—Fe₂O₃» в условиях интенсивных деформационных воздействий и СВС-процессов.

Выбор способа и режимов спекания композиционных металлических порошков с легкоплавкими компонентами типа Fe—Sn(Ga) и Cu—Sn(Ga), полученных механохимическим синтезом, определяется их структурным состоянием, которое зависит от величины дозы введенной при механообработке энергии. Способ спекания определяет

размер структурных составляющих в спеченном материале. Так, при электроконтактном спекании механокомпозитов на основе твердого раствора меди Cu(Sn), полученного при $D = 5,0\text{--}7$, кДж/г, размер кристаллитов $\langle L_{\text{Cu(Sn)}} \rangle$ увеличивается с 16 до 200 нм, а спекание этих же порошков в условиях высоких давлений (термобарическое спекание) позволяет снизить температуру сплавообразования и сохранить размер кристаллитов в спеченном материале на уровне, имевшемся механокомпозите. Однако фазообразование при различных способах спекания, определяется составом и структурой механокомпозитов с различной дозой МА и имеет схожую стадийность. Так, спекание механоактивированных порошков систем «Fe—Sn(Ga)» и «Cu—Sn(Ga)» с малой дозой ($D = 0,24\text{--}0,9$ кДж/г) носит жидкофазный характер, что обусловлено наличием тонких слоев легкоплавкой фазы. Спеченный сплав на основе меди характеризуется структурой типа $\alpha\text{-Cu} + \text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$, имеет микротвердость $H_{\mu} = 1450\text{--}1490$ МПа и достаточно высокую износостойкость ($I = 0,053$ мг/м) при относительно низком коэффициенте сухого трения ($f = 1,0\text{--}1,1$). Спеченные сплавы на основе железа имеют зернистую структуру состава Fe+FeGa₃ с микротвердостью $H_{\mu\text{Fe-Ga}} = 3600$ МПа. Спекание механокомпозитов из порошков с более высокой дозой механоактивации ($D = 1,4\text{--}2,8$ кДж/г), имеющих в составе промежуточные метастабильные фазы, также протекает по механизму жидкофазного спекания, обусловленного формированием разупорядоченной зернограницной фазы, обогащенной легкоплавким компонентом, и приводит к формированию твердых интерметаллических соединений Fe₃Ga₄, Fe₆Ga₅ и Cu₄₁Sn₁₁ с увеличением микротвердости получаемых материалов. Наконец, формирование спеченного композита из композиционных порошков с еще более высокой дозой энергии механоактивации ($D = 5,0\text{--}7,2 \dots 54$ кДж/г), имеющих структуру твердых растворов Cu(Sn) и Fe(Ga), протекает по механизму твердофазного спекания. При этом изменения фазового состава сплавов в процессе спекания рентгенографически не регистрируются, а спеченные композиты характеризуются высокими значениями микротвердости $H_{\mu\text{Cu(Sn)}} = 2320\text{--}2360$ МПа и $H_{\mu\text{Fe(Ga)}} = 7800$ МПа и низким коэффициентом сухого трения ($f_{\text{Cu(Sn)}} = 0,8\text{--}0,85$).

Список литературы

1. Гороховский, А.В. Композитные наноматериалы / А.В. Гороховский, Н.В. Архипова, В.В. Симак. — Саратов: СГТУ, 2010. — 68 с.
2. Физика новых материалов / В.Н. Чувильдеев [и др.]. — Нижний Новгород: Изд-во ННГУ, 2010. — 105 с.
3. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. — 416 с.
4. Аввакумов, Е.Г. Механические методы активации химических процессов / Е.Г. Аввакумов. — Новосибирск: Наука, 1986. — 302 с.
5. Механокомпозиты — прекурсоры для создания материалов с новыми свойствами / А.И. Анчаров [и др.]; отв. ред.

- О.И. Ломовский. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2010. — 424 с. — (Интеграционные проекты СО РАН. Вып. 26).
6. Benjamin, J.S. Mechanical alloying / J.S. Benjamin // Sci. Amer. — 1976. — Vol. 234, No. 5. — Pp. 40–48.
 7. Молчанов, В.И. Активация минералов при измельчении / В.И. Молчанов, О.Г. Селезнева, Е.Н. Жирнов. — М.: Недра, 1988. — 276 с.
 8. Получение композиционных порошков с металлической матрицей методом механохимического синтеза / П.А. Витязь [и др.] // Порошковая металлургия в Беларуси: вызовы времени: сб. науч. ст. / ГНПО порошковой металлургии; редкол.: А.Ф. Ильющенко (гл. ред.) [и др.]. — Минск, 2017. — С. 414–458.
 9. Бутягин, П.Ю. Механохимический синтез в неорганической химии: сб. науч. тр. / П.Ю. Бутягин, В.В. Болдырев. — Новосибирск: Наука, 1991. — 55 с.
 10. Takacs, L. Self-sustaining reactions induced by ball milling / L. Takacs // Progress in Materials Science. — 2002. — Vol. 47. — Pp. 355–414.
 11. Расчет энергонапряженности и температуры в планетарном механоактиваторе / В.В. Чердынцев [и др.] // Материаловедение. — 2000. — № 2. — С. 18–23.
 12. Болдырев, В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ / В.В. Болдырев // Успехи химии. — 2006. — Т. 75, № 3. — С. 203–216.
 13. Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling / C. Suryanarayana // Prog. Mater. Sci. — 2001. — Vol. 46, No. 1–2. — Pp. 1–184.
 14. Mechanically activated synthesis studied by X-ray diffraction in the Fe-Al system / F. Charlot [et al.] // Mater. Sci. Eng. — 1999. — Vol. A262. — Pp. 279–288.
 15. Fecht, H.J. Nanostructure formation by mechanical attrition / H.J. Fecht // NanoStruct. Mater. — 1995. — Vol. 6. — Pp. 33–42.
 16. Чувильдеев, В.Н. Теория неравновесных границ зерен в металлах и ее приложения для описания нано- и микрокристаллических материалов / В.Н. Чувильдеев // Вестн. Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. — 2010. — Вып. № 5(2). — С. 124–131.
 17. Nanosized mechanocomposites and solid solution in immiscible metal systems / N. Lyakhov [et al.] // J. Mater. Sci. — 2004. — Vol. 39, No. 16–17. — Pp. 5421–5423.
 18. Григорьева, Т.Ф. Механохимический синтез в металлических системах / Т.Ф. Григорьева, А.П. Барина, Н.З. Ляхов. — Новосибирск: Параллель, 2008. — 312 с.
 19. Кинетика фазообразования порошковых композитов системы Fe–Ga при механохимическом сплавлении / П.А. Витязь [и др.] // Вес. НАН Беларусі. Сер. фіз.-техн. навук. — 2012. — № 1. — С. 5–11.
 20. Витязь, П.А. Эволюция структуры и фазового состава порошков металлических и металл-оксидных систем в условиях механической активации / П.А. Витязь, В.И. Жорник, С.А. Ковалева // Перспективные материалы и технологии: сб. материалов междунар. симпозиума, Витебск, 27–29 мая 2015 г. / Витебский гос. технологич. ун-т; под ред. В.В. Клубовича. — Витебск, 2015. — С. 89–106.
 21. 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. — № 26. — С. 110–120.
 22. Structure and Magnetic Properties of Sintered Alloys Based on Mechanically Activated Fe-Ga Powders / P.A. Vityaz [et al.] // Inorganic Materials: Applied Research. — 2014. — Vol. 5, No. 1. — Pp. 81–88.
 23. Влияние локальной структуры механохимически полученных порошковых прекурсоров на микроструктуру СВС-композитов $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}/\text{Zr}/\text{ZrO}_2$ / Т.Ю. Киселева [и др.] // Российские нанотехнологии. — 2015. — Т. 10, № 3–4. — С. 47–53.

ZHORNIK Viktor I., D. Sc. in Eng., Assoc. Prof.

Head of the Laboratory of Nanostructured and Superhard Materials

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

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

Received 21 January 2020.

PREPARATION OF COMPOSITE NANOSTRUCTURED POWDERS BASED ON COPPER AND IRON BY MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS

It is shown that the formation of a solid solution is observed passing through the stage of formation of the nanocomposite during the mechanochemical synthesis of copper- and iron-based composites with a low-melting component (bismuth, gallium, tin, indium). At the same time, it passes through the formation of intermediate intermetallic compounds in inter-acting metal systems. It is shown that there are significant differences in the kinetics of formation of products of mechanosynthesis for powder mixtures based on iron and copper that can be explained by the difference of evolution of dislocation structure in body-centered cubic (BCC) (iron) and face-centered cubic (FCC) (copper) crystal lattices under plastic deformation shear under high pressure during the early stages of mechanical activation, as well as by the difference of the structure of the forming non-equilibrium boundaries that affects their diffusion permeability and grain boundary self-diffusion coefficient. At the same time, FCC structures are characterized by higher values of these parameters, which in this case contributes to a faster formation of mechanosynthesis products. It was found that the mechanical activation of iron and copper powders with refractory metals (Me — Ti and Zr) allows to produce mechanocomposites Cu/Me and Fe/Me with a homogeneous distribution of the nanosized components (zirconium and titanium) along the boundaries of iron and copper grains without significant interaction between them. Under conditions of intensive mechanical processing, redox reactions occur in copper (iron) — active metal (Zr, Ti) systems with the formation of dispersed oxides of active metals in a matrix of copper and iron. The use of mechanocomposites with zirconium in reactions with copper and iron oxides leads to the formation of copper, iron metals and zirconium oxides, and the use of mechanocomposites with titanium contributes to the formation of complex oxides. Such difference in the kinetics of phase formation during mechanical activation is due to the different solubility of zirconium and titanium in iron and copper matrices.

Keywords: powder materials, mechanochemical synthesis, copper- and iron-based composites, low-melting components (bismuth, gallium, tin, indium), refractory components (titanium, zirconium)

References

1. Gorokhovskiy A.V., Arkhipova N.V., Simakov V.V. *Kompozitnye nanomaterialy* [Composite nanomaterials]. Saratov, Saratovskiy gosudarstvennyy tekhnicheskiy universitet Publ., 2010. 68 p.
2. Chuvildeev V.N., Nokhrin A.V., Pirozhnikova O.E., Gryaznov M. Yu., Lopatin Yu.G., Smirnova E.S. *Fizika novykh materialov* [Physics of new materials]. Nizhny Novgorod, Nizhegorodskiy gosudarstvennyy universitet Publ., 2010. 105 p.
3. Gusev A.I. *Nanomaterialy, nanostrukturny, nanotekhnologii* [Nanomaterials, nanostructures, nanotechnologies]. Moscow, FIZMATLIT Publ., 2009. 416 p.
4. Avvakumov E.G. *Mekhanicheskie metody aktivatsii khimicheskikh protsessov* [Mechanical methods of activation of chemical processes]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1986. 302 p.
5. Ancharov A.I., et al. *Mekhanokompozity – prekursory dlya sozdaniya materialov s novymi svoystvami* [Mechanocomposites – precursors for creating materials with new properties]. Novosibirsk, SO RAN Publ., 2010. 424 p.
6. Benjamin J.S. Mechanical alloying. *Scientific American*, 1976, vol. 234, no. 5, pp. 40–48.
7. Molchanov V.I., Selezneva O.G., Zhirnov E.N. *Aktivatsiya mineralov pri izmelchenii* [Activation of minerals during grinding]. Moscow, Nedra Publ., 1988. 276 p.
8. Vityaz P.A., Zhornik V.I., Kovaliova S.A., Grigorieva T.I. Poluchenie kompozitsionnykh poroshkov s metallicheskoj matritsey metodom mekhanokhimicheskogo sinteza [Preparation of composite powders with a metal matrix by the method of mechanochemical synthesis]. *Poroshkovaya metallurgiya v Belarusi: vyzovy vremeni* [Powder metallurgy in Belarus: challenges of the time], 2017, pp. 414–458.
9. Butyagin P.Yu., Boldyrev V.V. *Mekhanokhimicheskiy sintez v neorganicheskoy khimii* [Mechanochemical synthesis in inorganic chemistry]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1991. 55 p.
10. Takacs L. Self-sustaining reactions induced by ball milling. *Progress in Materials Science*, 2002, vol. 47, pp. 355–414.
11. Cherdyn'tsev V.V., Pustov L.Yu., Kaloshkin S.D., Tomilin I.A., Shelekhov E.V. Raschet energonapryazhennosti i temperatury v planetarnom mekhanooaktivatore [Calculation of energy intensity and temperature in a planetary mechanical activator]. *Materialovedenie* [Materials science], 2000, no. 2, pp. 18–23.
12. Boldyrev V.V. Mekhanokhimiya i mekhanicheskaya aktivatsiya tverdykh veshchestv [Mechanochemistry and mechanical activation of solids]. *Uspekhi khimii* [Advances in chemistry], 2006, vol. 75, no. 3, pp. 203–216.
13. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 2001, vol. 46, no. 1–2, pp. 1–184.
14. Charlot F., Gaffet E., Zeghmati B., Bernard F., Niepce J.C. Mechanically activated synthesis studied by X-ray diffraction in the Fe–Al system. *Materials Science and Engineering*, 1999, vol. A262, pp. 279–288.
15. Fecht H.J. Nanostructure formation by mechanical attrition. *Nanostructured Materials*, 1995, vol. 6, pp. 33–42.
16. Chuvildeev V.N. Teoriya neravnovesnykh granits zeren v metallakh i ee prilozheniya dlya opisaniya nano- i mikrokristallicheskiy materialov [Theory of nonequilibrium grain boundaries in metals and its applications to nano- and microcrystalline materials]. *Vestnik Nizhegorodskogo universiteta im. N.I. Lobachevskogo* [Bulletin of Lobachevsky University of Nizhny Novgorod], 2010, no. 5(2), pp. 124–131.
17. Lyakhov N., Grigorieva T., Barinova A., Lomayeva S., Yelsukov E., Ulyanov A. Nanosized mechanocomposites and solid solution in immiscible metal systems. *Journal of Materials Science*, 2004, vol. 39, no. 16–17, pp. 5421–5423.
18. Grigorieva T.F., Barinova A.P., Lyakhov N.Z. *Mekhanokhimicheskiy sintez v metallicheskiy sistemakh* [Mechanochemical synthesis in metal systems]. Novosibirsk, Parallel Publ., 2008. 312 p.
19. Vityaz P.A., Kovaliova S.A., Kiseleva T. Yu., Grigorieva T.F. Kinetika fazoobrazovaniya poroshkovykh kompozitov sistemy Fe–Ga pri mekhanokhimicheskom splavlenii [Kinetics of phase formation of powdered composites of Fe–Ga during mechanochemical alloying]. *Vesti Natsyyanal'nay akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-tekhnichnykh navuk* [Proceeding of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series], 2012, no. 1, pp. 5–11.
20. Vityaz P.A., Zhornik V.I., Kovaliova S.A. Evolyutsiya struktury i fazovogo sostava poroshkov metallicheskiy i metall-oksidnykh sistem v usloviyakh mekhanicheskoy aktivatsii [Evolution of the structure and phase composition of powders of metal and metal-oxide systems under conditions of mechanical activation]. *Perspektivnye materialy i tekhnologii* [Advanced materials and technologies], Vitebsk, 2015, pp. 89–106.
21. 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 [Influence of regimes of mechanical activation on the structure and properties of the powder precursor of the copper-tin and alloys sintered on their basis]. *Vestnik Vitebskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Vitebsk State Technological University], 2014, no. 26, pp. 110–120.
22. Vityaz P.A., Kovaliova S.A., Lobanovskiy L.S., Senyut V.T., Grigorieva T.F., Gamzeleva T.V. Structure and Magnetic Properties of Sintered Alloys Based on Mechanically Activated Fe–Ga Powders. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2014, vol. 5, no. 1, pp. 81–88.
23. Kiseleva T.Yu., Novakova A.A., Letsko A.I., Talako T.L., Kovaleva S.A., Grigorieva T.F., Lyakhov N.Z. Vliyaniye lokalnoy struktury mekhanokhimicheskoy poluchennykh poroshkovykh prekursory na mikrostrukturu SVS-kompozitov Fe₂O₃/Fe/Zr/ZrO₂ [Mechanochemically synthesized powder precursors local structure influence on the microstructure of SHS Fe₂O₃/Fe/Zr/ZrO₂ composites]. *Rossiyskie nanotekhnologii* [Russian nanotechnologies], 2015, vol. 10, no. 3–4, pp. 47–53.