

УДК 669.15

А.А. Попович, Н.Г. Разумов, А.О. Силин

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ Fe-Ni ПРИ МЕХАНОЛЕГИРОВАНИИ

A.A. Popovich, N.G. Razumov, A.O. Silin

RESEARCH PHASE FORMATION IN FE-NI SYSTEM BY MECHANICAL ALLOYING

Показано, что механоактивация железных порошков и сплавов на их основе в воздушной атмосфере приводит к их значительному окислению. Для предотвращения окисления в работе механоактивацию сплава Fe-Ni проводили в атмосфере аммиака. Было установлено, что механоактивация сплава Fe-Ni в атмосфере аммиака приводит к насыщению его азотом, а с увеличением времени механоактивации содержание γ -фазы растет.

СПЛАВ. ИНВАР. МЕХАНОЛЕГИРОВАНИЕ. СИНТЕЗ. АММИАК.

Shown that mechanical activation iron powders and their alloys in air leads to a significant oxidation. To prevent oxidation, mechanical activation of Fe-Ni alloy was conducted in atmosphere of ammonia. It was found that mechanical activation Fe-Ni alloy in atmosphere ammonia leads to saturation with nitrogen, increasing mechanical activation time content γ -phase increases.

AMMONIA, INVAR, MECHANICAL ALLOYING, SYNTHESIS, AMMONIA

Большинство элементов периодической системы Менделеева может быть введено в расплав для придания сплавам новых свойств. Такие элементы называют легирующими. Легирующие элементы—это элементы, специально вводимые в сталь для получения заданных характеристик кристаллизации, структуры, физико-химических, механических и специальных свойств (жаростойкость, жаропрочность, износостойкость, хладостойкость и др.).

По воздействию на критические точки A_3 и A_4 диаграммы состояния сплава Fe-Ni легирующие элементы подразделяются на аустенитообразующие и ферритообразующие элементы. Под влиянием данных элементов изменяются критические точки и линии фазовых диаграмм состояния.

К аустенитообразующим элементам относятся Ni, Mn, C, N и др. Из всех классических легирующих аустенитообразующих элементов Ni — самый широко распространенный.

Согласно равновесной диаграмме состояния (рис. 1, а) с увеличением содержания количества Ni образуются следующие области: α -область

(до 20 % Ni), $(\alpha + \gamma)$ -область (от 20 до 30 %) и γ -область (более 30 % Ni).

Анализ литературных данных показал, что механолегированные сплавы системы Fe-Ni имеют аналогичные закономерности образования данных фаз. Однако при механолегировании сужается область существования $(\alpha + \gamma)$. Так, согласно работам [1, 2] при содержании 22 % Ni в системе Fe-Ni после отжига имеется полностью γ -структура. Автор работы [2] связывает данный эффект (расширение области существования γ -фазы) с понижением температуры мартенситного превращения. Действительно, Ni оказывает значительное влияние на точки начала образования аустенита A_n и мартенсита M_n (рис. 1, б). В таблице приведены соответствующие им температуры. Однако этот эффект не является основанием для утверждения, что при механолегировании область существования γ -фазы смещается влево. Детальный анализ работ [2–4] по системе Fe-Ni показал, что их авторы не учитывали влияние атмосферы механоактивации. В частности, авторы упомянутых работ проводили механолегирование в атмосфере воздуха.

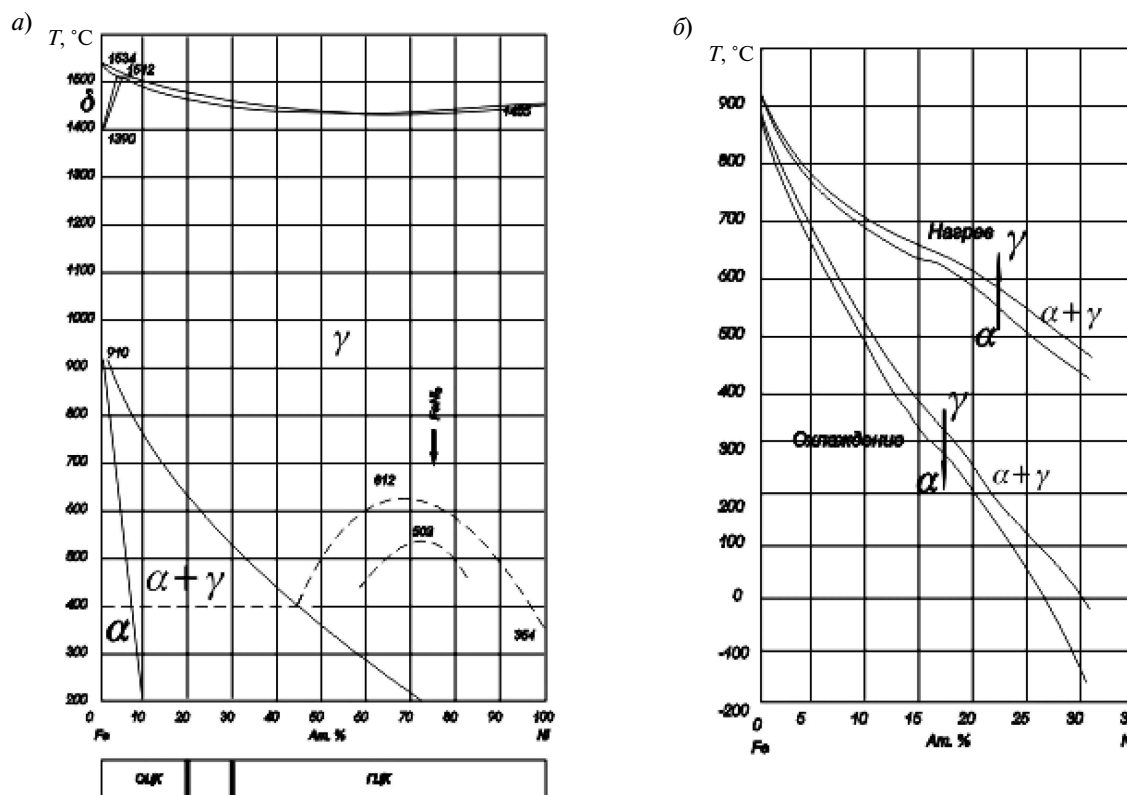


Рис. 1. Равновесная (а) и неравновесная (б) диаграммы состояния Fe–Ni [5]

Известно, что механоактивация железных порошков и сплавов на их основе в воздушной атмосфере приводит к их значительному окислению. По данным работы [3] механоактивация железных порошков в воздушной атмосфере приводит к растворению в кристаллической решетке последнего до 2 ат. % O_2 , а на границах зерен может достигать до 20 ат. % O_2 . Естественно, что отжиг таких порошков при 700 °C приводит к окислению железного порошка и, как следствие этого, к нарушению баланса между содержанием железа и никеля (в сторону увеличения содержания Ni). После отжига при 700 °C фазовый состав состоит из α , γ и оксидов железа. Исходя из изложенного с целью проверки выдвинутой нами гипотезы мы провели исследования по влиянию атмосферы механоактивации на фазовый состав сплавов системы Fe–Ni. Поскольку азот — сильный аустенитообразующий элемент, к тому же экологически чистый и недорогой, то представляет интерес исследовать влияния азота на фазообразование в системе Fe–Ni–N.

Таблица 1

Температуры начала образования мартенсита (M_n) и аустенита (A_n) [5]

Ni, ат. %	Температура, °C	
	M_n	A_n
9,5	525	680
14,5	350	625
19,0	210	570
23,75	120	510
28	7	425
29,3	–30	390
29,7	–42	365
30,7	–72	335
31,7	–115	315
32,4	–146	300
32,7	–180	300
33,0	–223	300

Scheme Technological of the vibrating mill

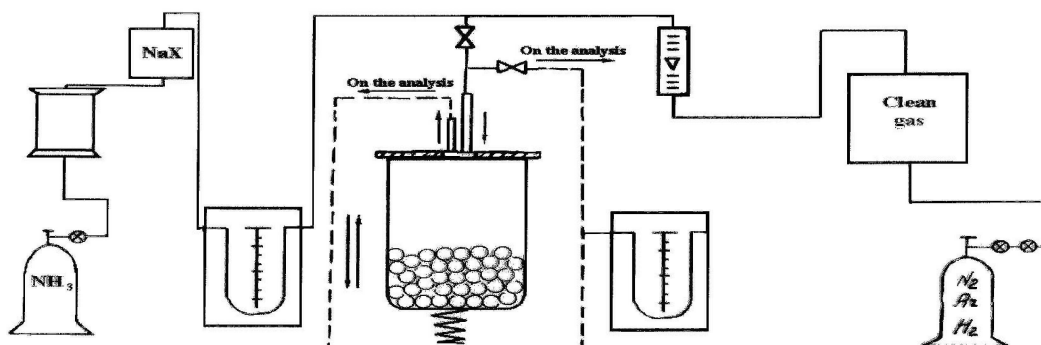


Рис. 2. Экспериментальная схема установки

Целью данной работы было исследование влияния атмосферы аммиака и времени механоактивации на фазовый состав сплавов системы Fe–Ni.

Механическую активацию исследуемых порошков проводили в герметичном механореакторе высокочастотной вибромельницы в среде аммиака по методике, описанной в работе [6]. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 2. В качестве исходных компонентов использовали порошки железа (ПЖ-2М) и электролитический никель. Размалывающей фазой в вибромельнице служили

стальные шары. При подборе размалывающих шаров исходили из следующих принципов: диаметр шаров должен быть примерно одинаковым и не приводящим к их заклиниванию. Для получения необходимых соединений брали расчетные навески исходных веществ. Смесь компонентов и шаров засыпали в механореактор, после чего тот плотно закрывался. Отношение массы загружаемого порошка к массе шаров составляло от 1:10 до 1:25. Время размала — от 1 до 20 часов. Чтобы избежать окисления полученного порошка сразу после синтеза реактор оставляли закрытым в течение суток.

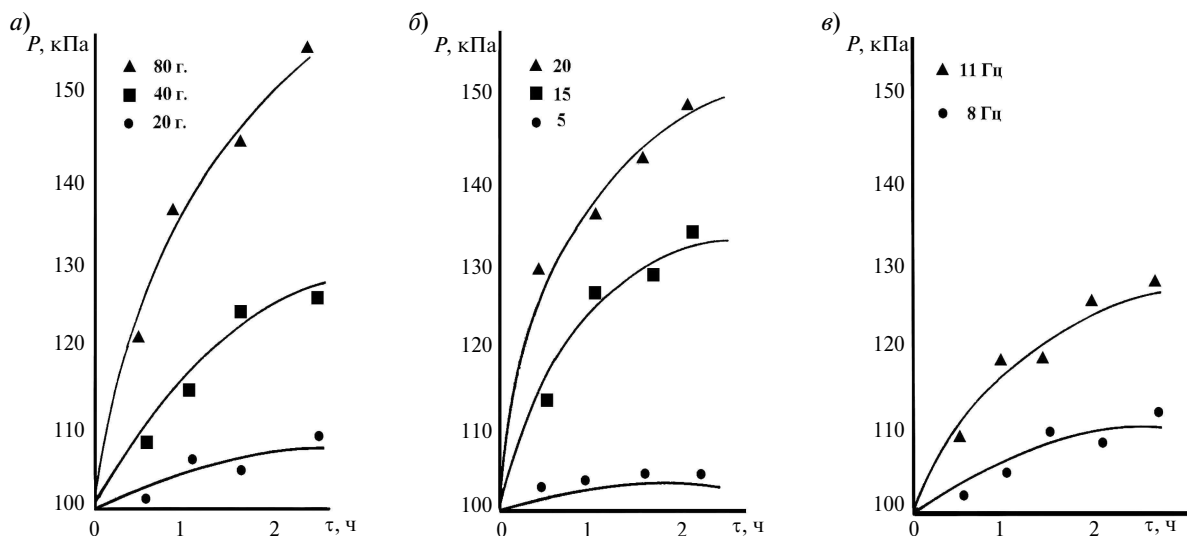


Рис. 3. Влияние на давление в зоне механореактора различных технологических параметров процесса, в том числе: а) массы железного порошка (при частоте 11 Гц и интенсивности 10); б) интенсивности загрузки (при частоте 11 Гц и весе железного порошка 40 г); в) частоты колебаний механореактора при интенсивности 10 и весе железного порошка 40 г

Известно, что аммиак диссоциирует только в присутствии катализатора, в частности железа. Поскольку механоактивация железного порошка приводит к активации его (порошка) поверхности, то следовало ожидать диссоциацию аммиака при механоактивации железного порошка согласно уравнению



из которого следует, что из одного объема аммиака получают два объема N_2 и H_2 . Следовательно, косвенным подтверждением диссоциации аммиака должен служить рост давления в механореакторе.

Исходя из изложенного мы провели эксперименты по влиянию частоты, интенсивности загрузки и массы навески на давление (рис. 3).

Как видно из рис. 3, во всех случаях наблюдается рост давления в зоне механореактора. Особенно интенсивно давление возрастает в зависимости от частоты колебания механореактора.

На рис. 4 показано влияние времени механоактивации на содержание азота в сплавах Fe–Ni. Видно, что с увеличением времени механоактивации содержание азота растет и при 20 часах размола достигает 0,5 % N.

Таким образом, нами установлено, что механоактивация сплава Fe–Ni в атмосфере аммиака приводит к насыщению его азотом.

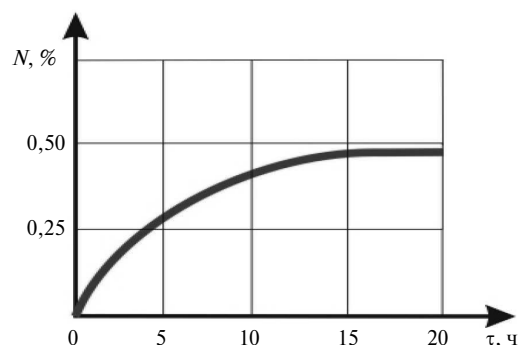


Рис. 4. Влияние времени механоактивации на содержание азота в сплавах Fe–Ni

Следующий этап исследований состоял в изучении влияния времени механоактивации на фазовый состав исследуемых сплавов, результаты отражены на рис. 4.

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (Германия) в CuKα-излучении по стандартной методике ($U = 40$ кВ, $I = 40$ мА). Из рис. 4 следует, что с увеличением времени механоактивации содержание γ -фазы растет, при этом ее доля в сплаве после 3,5 часов механоактивации достигает 90 %.

Таким образом, что механоактивация железных порошков и сплавов на их основе в воздушной

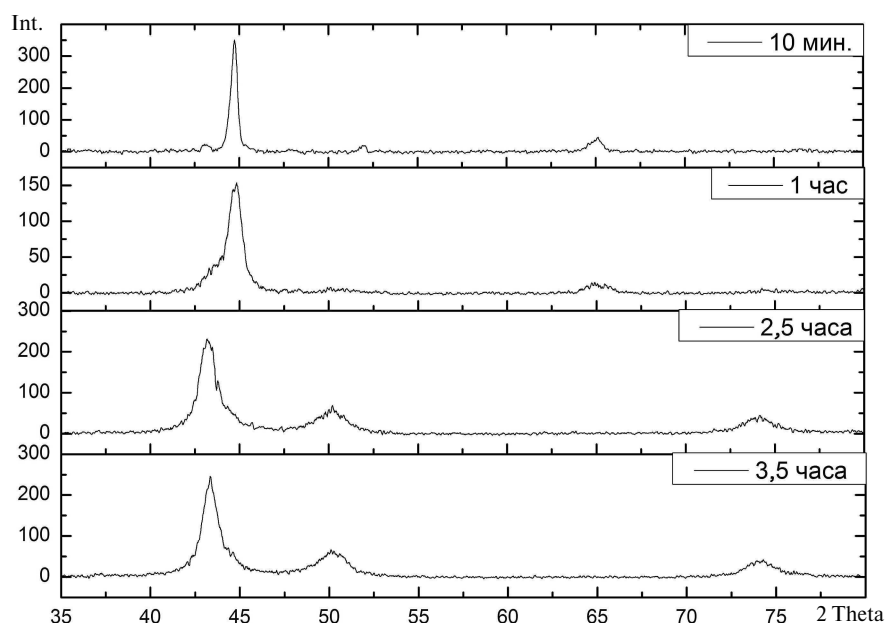


Рис. 5. Влияние времени механоактивации на содержание ГЦК-фазы

атмосфере приводит к их значительному окислению. Это связано с тем, что при механоактивации железных порошков в воздушной атмосфере происходит растворение в кристаллической решетке последнего до 2 ат. % O_2 , а на границах зерен — до 20 ат. % O_2 . Для предотвращения окисления в работе проводили механоактивацию сплава Fe–Ni в атмосфере аммиака, и было установлено, что это приво-

дит к насыщению сплава азотом, а с увеличением времени механоактивации растет содержание γ -фазы.

Работа выполнена в соответствии с государственным контрактом № 14.В37.21.0443 на выполнение научно-исследовательских работ для государственных нужд в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чердынцев, В.В. Фазообразование в системах Fe–Mn, Fe–Ni, Fe–Co, Fe–Cu, Cu–Cr при механическом сплавлении [Текст]; автореферат дисс. ... канд. физ.-мат. наук / В.В. Чердынцев. — М., 2000. — 22 с
2. Вол, А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем [Текст] / А.Е. Вол. — М.: Наука, 1962. — Т. 2.
3. Балдохин, Ю.В. «Методы мессбауэровской спектроскопии» [Текст] / Ю.В. Балдохин, В.В. Чердынцев, С.Д. Калошкин // Известия Академии наук. — 2001. Т. 65, № 7. — С. 1081–1088.
4. Mechanical Alloying [Текст] // Mechanical Alloying. Material Science Forum Kyoto, Japan 1990 / Trans. Tech. Publication c/o Ash-gate Publishing Company. — Old Post Road. Brookfield. VT 0536 USA. — 1992. P. 445–452.
5. Калошкин, С.Д. Мессбауэровская спектроскопия [Текст] / С.Д. Калошкин. — М., 2000.
6. Попович, А.А. Механохимический синтез тугоплавких соединений [Текст] / А.А. Попович. — Владивосток: Изд-во ДВГТУ, 2003.

ПОПОВИЧ Анатолий Анатольевич — доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии и исследования материалов, исполнительный директор ОНТИ Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.
195251, ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, Россия.
(812) 552-98-29
popovicha@mail.ru

РАЗУМОВ Николай Геннадьевич — аспирант кафедры технологии и исследования материалов Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.
195251, ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, Россия
n.razumov@inbox.ru

СИЛИН Алексей Олегович — ведущий инженер кафедры технологии и исследования материалов Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.
195251, ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, Россия;
(812) 552-98-29