

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  $\gamma$ -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  $\gamma$ -phase increases.

AMMONIA, INVAR, MECHANICALLY ALLOYING, SYNTHESIS, AMMONIA

Большинство элементов периодической системы Менделеева может быть введено в сплав 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, хладо-, коррозионностойкость 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:  $\alpha$ -область

(до 20 % Ni),  $(\alpha + \gamma)$ -область (от 20 до 30 %) и  $\gamma$ -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  $\gamma$ -структура. Автор работы [2] связывает данный эффект (расширение области существования  $\gamma$ -фазы) с понижением температуры мартенситного превращения. Действительно, Ni оказывает значительное влияние на точки начала образования аустенита  $A_H$  и мартенсита  $M_H$  (рис. 1, б). В таблице приведены соответствующие им температуры. Однако этот эффект не является основанием для утверждения, что при механолегировании область существования  $\gamma$ -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.

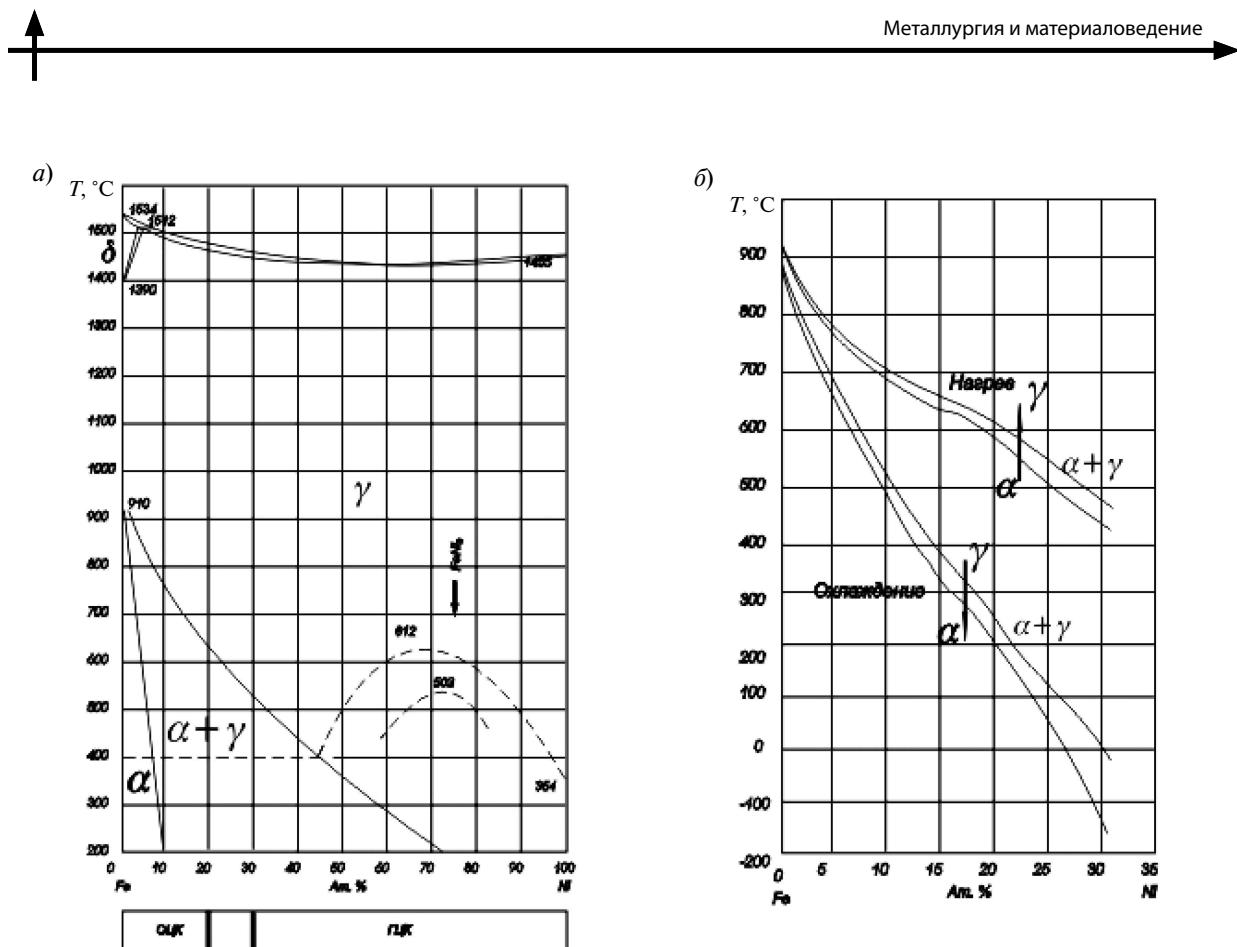


Рис. 1. Равновесная (а) и неравновесная (б) диаграммы состояния Fe—Ni [5]

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  $\alpha$ ,  $\gamma$  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 ( $M_h$ )  
и аустенита ( $A_h$ ) [5]

Ni, ат. %	Температура, °C	
	$M_h$	$A_h$
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

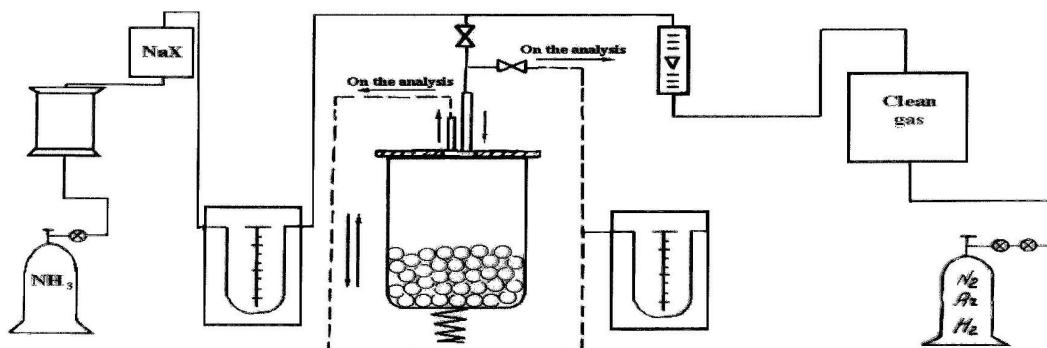


Рис. 2. Экспериментальная схема установки

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 высокогенергетической 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 размола — от 1 до 20 часов. Чтобы избежать окисления полученного порошка сразу после синтеза реактор оставляли закрытым в течение суток.

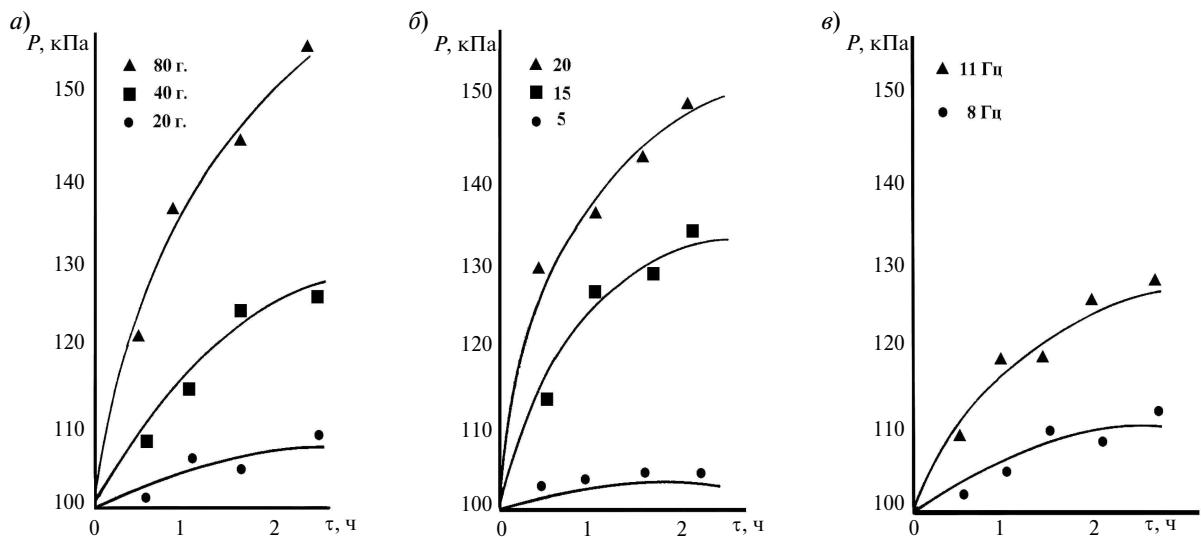


Рис. 3. Влияние на давление в зоне механореактора различных технологических параметров процесса, в том числе: а) массы железного порошка (при частоте 11 Гц и интенсивности 10); б) интенсивности загрузки (при частоте 11 Гц и весе железного порошка 40 г); в) частоты колебаний механореактора при интенсивности 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  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$ . 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.

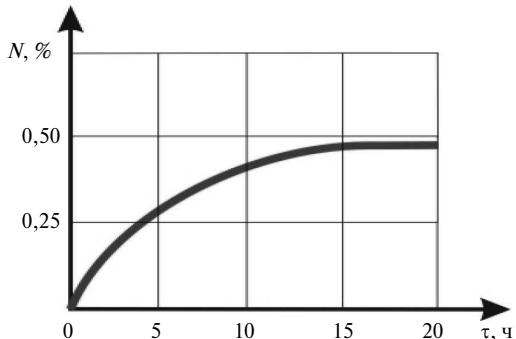


Рис. 4. Влияние времени механоактивации на содержание азота в сплавах Fe–Ni

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 CuKa излучении по стандартной методике ( $U = 40$  кВ,  $I = 40$  мА). Из рис. 4 следует, что с увеличением времени механоактивации содержание  $\gamma$ -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

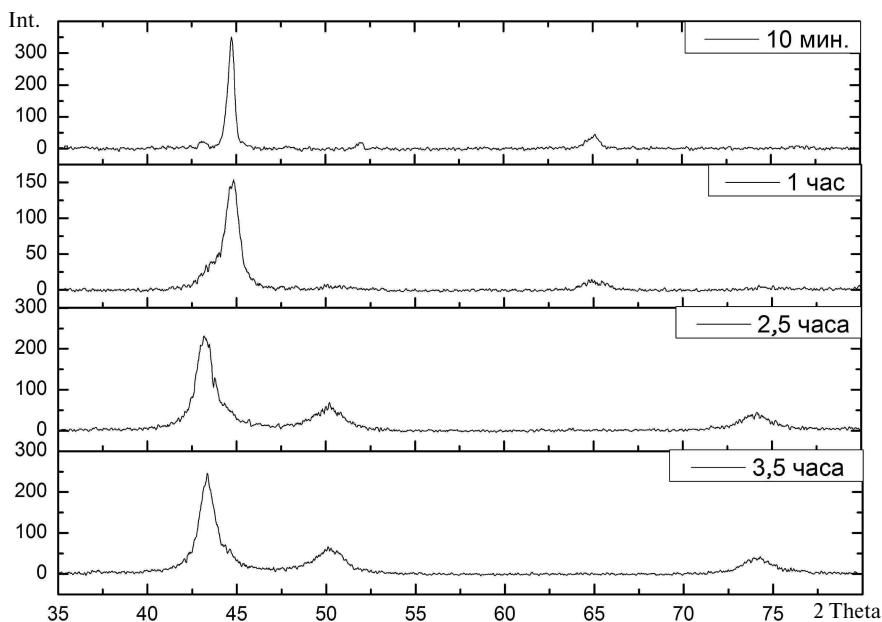
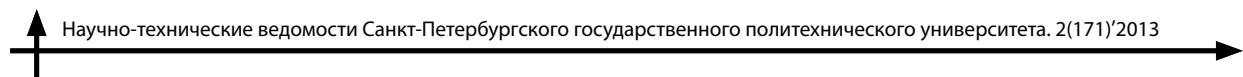


Рис. 5. Влияние времени механоактивации на содержание ГЦК-фазы



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  $\gamma$ -фазы.

Работа выполнена в соответствии с государственным контрактом № 14.B37.21.0443 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