

УДК 621.7

*А.А. Попович, Н.Г. Разумов, Т.А. Попович,  
О.В. Никифорова, П.А. Новиков***МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ СПЛАВОВ В СИСТЕМЕ Fe-36Ni***A.A. Popovich, N.G. Razumov, T.A. Popovich,  
O.V. Nikiforova, P.A. Novikov***DEVELOPMENT OF Fe-36Ni POWDER PROCESSED  
BY MECHANICAL ALLOYING**

Твердофазные процессы, инициируемые механическим воздействием, перспективны для использования в технике, особенно в области создания новых материалов, которые более экологически безопасны и экономически выгодны по сравнению с существующими. В работе изучены процесс фазообразования и кинетика растворения никеля в железе в ходе механохимического синтеза в системе Fe-36Ni. Установлено, что за счет интенсивной пластической деформации материала при механохимическом синтезе происходит растворение и равномерное распределение никеля в объеме  $\alpha$ -Fe, вызывающее перестроение решетки из ОЦК в ГЦК.

ЖЕЛЕЗНИКЕЛЕВЫЙ СПЛАВ. ИНВАР. МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ. АУСТЕНИТ.

In recent years solid-state processes that are initiated by mechanical action, have been the subject of intensive research. Apparently, this is due with the prospects of using such reactions in the art, especially in the field of new materials that are more environmentally friendly and cost-effective compared with existing ones. The present work shows the research results of process phase formation and the kinetics of dissolution of nickel in iron during mechanochemical synthesis in the system Fe-36Ni. It is established that by intensive plastic material deformation occurs at mechanochemical synthesis dissolution and uniform distribution of nickel in the volume  $\alpha$ -Fe, causes evolution of the bcc lattice to fcc.

IRON NICKEL ALLOY. INVAR. MECHANICAL ALLOYING. AUSTENITE.

В конце XIX века французский исследователь Ч. Гийом [1] обнаружил в системе «железо — никель» сплавы, у которых тепловое расширение на целый порядок ниже расширения составляющих компонентов. Такой сплав был открыт Гийомом в 1886 году и назван инваром из-за очень низкого температурного коэффициента теплового линейного расширения  $\alpha$ . Аномалия свойств, связанная с инварным эффектом, используется при разработке сплавов с заданным значением  $\alpha$ . Сплавы инварного класса имеют аномалии большинства физических свойств [2]. Эти особенности инварных

сплавов позволяют создавать материалы с уникальными характеристиками. Необычный характер изменения свойств в сплавах на основе системы «железо — никель» широко используется в различных отраслях промышленности. В метрологии, криогенной, радиоэлектронной технике и геодезии часто не могут обойтись без сплавов со значениями  $\alpha$  менее  $2 \cdot 10^{-6}$  К.

Распространенные методы получения инвара (двойной электрошлаковый переплав, вакуумно-индукционная плавка) предполагают использование сложного оборудования. Кроме того, ввиду высоких температур, необходимых

для плавления инвара, практически неизбежно получение крупнозернистых материалов, обладающих низкими механическими свойствами. Поскольку зерно в аустенитных сталях не может быть измельчено термической обработкой, требуется многократная обработка давлением, что приводит к увеличению длительности технологического цикла, повышению расхода энергии и удорожанию материала.

Принципиально новый способ получения инвара — технология механохимического синтеза. В последнее время твердофазные процессы, инициируемые механическим воздействием, стали предметом интенсивных исследований. По-видимому, это связано с перспективами использования таких реакций в технике, особенно в области создания новых материалов, которые более экологически безопасны и экономически выгодны по сравнению с существующими [3–5].

Широкие возможности механохимии как химии нетепловых низкотемпературных реакций иллюстрирует тот факт, что в твердой фазе без растворения или плавления реагентов были синтезированы тугоплавкие вещества и интерметаллиды, неорганические и органические соединения, молекулярные комплексы, модифицированы полимеры и фармацевтические препараты, созданы композиционные материалы. Механохимические синтезы осуществляются при сравнительно низкой температуре, когда

формирование совершенной кристаллической структуры затруднено. Это открывает путь к синтезу веществ и материалов в нанокристаллическом и аморфном состояниях. Нанокристаллические материалы привлекают внимание исследователей количественным, а иногда и качественным отличием их свойств от свойств обычно используемых крупнокристаллических материалов [6, 7]. В этом случае синтез сплава происходит в процессе механоактивации исходных компонентов в защитной атмосфере.

Цель данной работы — изучение фазообразования и кинетики процесса растворения никеля в железе в ходе механохимического синтеза в системе Fe-36Ni.

Механохимический синтез исследуемых порошков проводили в герметичном механореакторе высокоэнергонапряженной вибрмельницы в среде аргона по методике, описанной в работах [8, 9]. В качестве исходных компонентов использовали порошки железа (ПЖ-2М) и электролитического никеля с размером частиц порошка не более 100 мкм. Отношение массы загружаемого порошка к массе шаров составляет от 1:20. Время размолы — от 15 мин до 3 часов.

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (Германия) в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении по стандартной методике ( $U = 40 \text{ кВ}$ ,  $I = 40 \text{ мА}$ ). Тонкую структуру сплавов

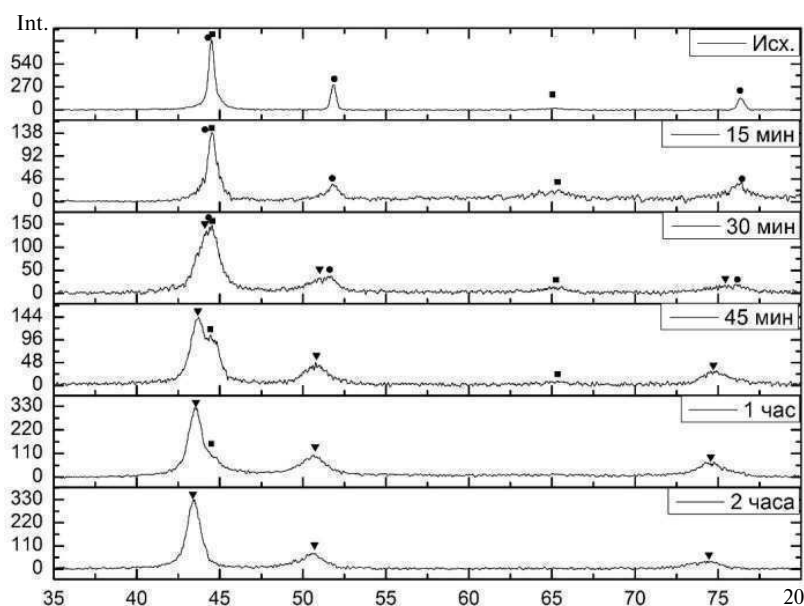


Рис. 1. Изменение фазового состава порошка в ходе процесса механолегирования (■ —  $\alpha$ -Fe; ● — Ni; ▼ —  $\psi$ -Fe)

изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения Technai S-Twin G230. Структуру и распределение элементов по частице изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Mira 3 Tescan с приставкой Oxford INCA Wave 500.

На рис. 1 показано изменение фазового состава исходного порошка в ходе процесса механолегирования. На первой рентгенограмме приведен фазовый состав исходного порошка композиции Fe-36Ni; на ней видны четкие пики  $\alpha$ -Fe и Ni. С началом процесса механохимического синтеза никель начинает растворяться в решетке  $\alpha$ -железа (табл. 1) и, соответственно, интенсивность его пиков на рентгенограмме уменьшается. С увеличением времени механоактивации до 30 минут количество нерастворившегося никеля продолжает снижаться и начинается перестроение решетки из ОЦК в ГЦК (рис. 3, табл. 1). Стоит отметить, что перестроение решетки происходит без нагрева, а образующаяся  $\gamma$ -фаза имеет нанометрические размеры. При дальнейшем увеличении времени механоактивации никель полностью растворяется в железе, доля  $\gamma$ -фазы увеличивается, а доля  $\alpha$ -фазы соответственно уменьшается (рис. 1, 2). После 2 часов механохимического синтеза доля  $\gamma$ -фазы составляет практически 100 %.

На рис. 3 показано распределение элементов в исходной композиции Fe-36Ni, представляющей собой механическую смесь порошков Ni и Fe. На рис. 4, 5 показана кинетика растворения никеля в решетке  $\alpha$ -Fe. Растворение никеля происходит за счет интенсивной пластической деформации материала при механохимическом синтезе. Особенность механохимического синтеза — очень высокие значения коэффициентов диффузии атомов (ионов) компонентов в твердой

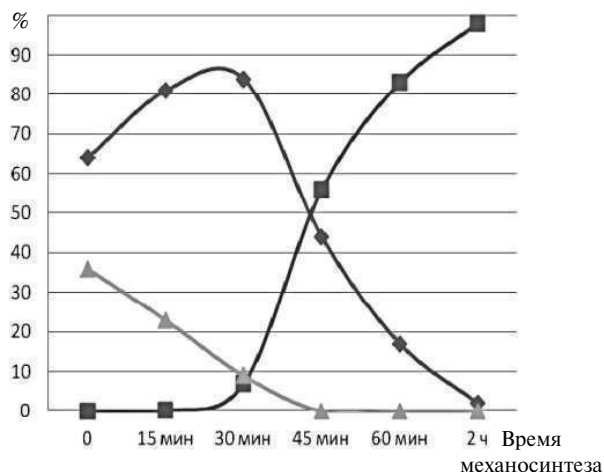


Рис. 2. Изменение процентного содержания фаз ( —  $\alpha$ -Fe; — Ni; —  $\gamma$ -Fe)

фазе [10]. В отличие от обычной диффузии, определяемой градиентами концентраций компонентов, этот вид диффузии получил специальное название «деформационного атомного перемешивания», или «баллистической диффузии». Необратимые изменения формы и размеров твердого тела при пластической деформации неизбежно сопровождаются перемещениями в его объеме атомов друг относительно друга. При этом часто преобладают эстафетные механизмы миграции структурных дефектов. Рис. 4, 5 демонстрируют, что с началом процесса механохимического синтеза происходит «слипание» частиц порошка никеля и  $\alpha$ -Fe, после чего начинается процесс перемешивания и растворения никеля (это было подтверждено и рентгенофазовым анализом). На снимках (рис. 4) видно, что в частице порошка существуют зоны, свободные от никеля, с увеличением времени механохимического синтеза происходит выравнивание

**Изменение процентного содержания компонентов и параметра решетки фаз в ходе процесса механолегирования**

Длительность воздействия	$\alpha$ -Fe		$\gamma$ -Fe		Ni	
	%	нм	%	нм	%	нм
0	64,0	1000,0	0,0	0,0	36,0	1000,0
15 мин	81,0	25,0	0,1	0,3	23,0	20,0
30 мин	84,0	14,0	7,0	0,5	9,0	8,0
45 мин	44,0	12,0	56,0	2,5	0	0
60 мин	17,0	10,0	83,0	5,0	0	0
2 ч	2,0	7,0	98,0	6,0	0	0

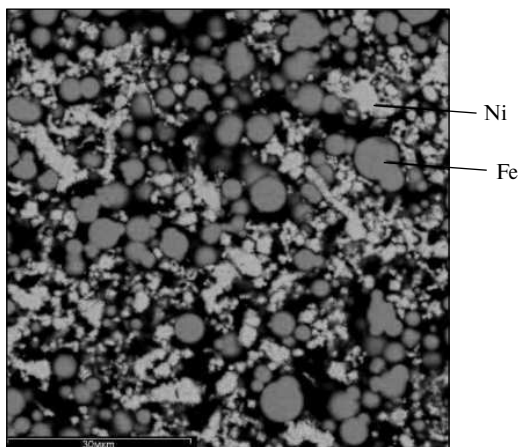


Рис. 3. Изображение исходной композиции порошков в системе Fe-36Ni

ющем электронном микроскопе позволили получить более подробные данные о строении и размерах нанокристаллов в исследуемом сплаве. На рис. 3 показана типичная нанокристаллическая структура механолегированного сплава системы Fe-36Ni. Из снимков видно, что размеры нанокристаллов находятся в диапазоне от 6 до 20 нм. Согласно результатам рентгенофазового анализа данного сплава, проведенного с помощью Bruker D8 ADVANCE, размеры нанокристаллов находятся в диапазоне от 6 до 26 нм (см. табл. 1). Анализ изображения показал, что нанокристаллы имеют ГЦК-решетку с параметром решетки  $a = 0,36$  нм. При изучении границ нанокристаллов при большем увеличении удалось увидеть, что на них скопилось много дислокаций, но атомные плоскости частично когерентны.

распределения никеля по объему частиц порошка (рис. 5).

Исследования тонкой кристаллической структуры на высокоразрешающем просвечива-

В работе были изучены процесс фазообразования и кинетика растворения никеля в железе в ходе механохимического синтеза в системе Fe-

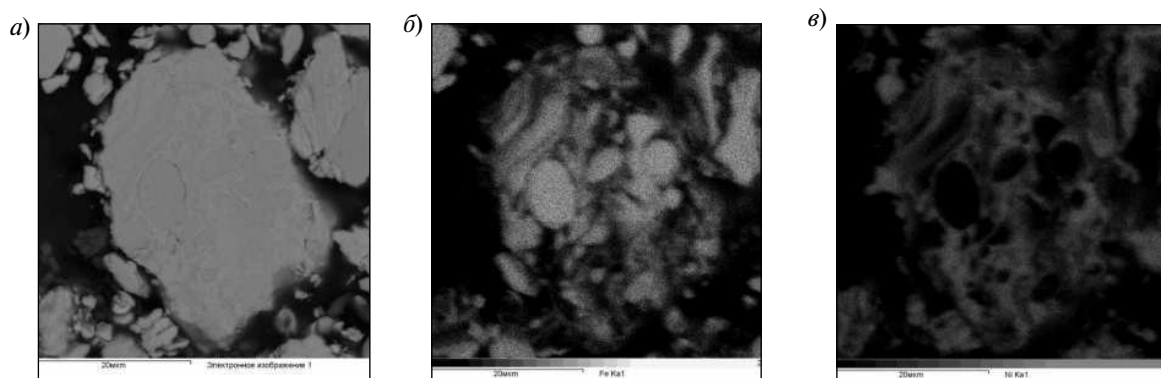


Рис. 4. Изображение частицы порошка после 15 минут механохимического синтеза: а) частица; б) распределение Fe по частице порошка; в) распределение Ni по частице порошка

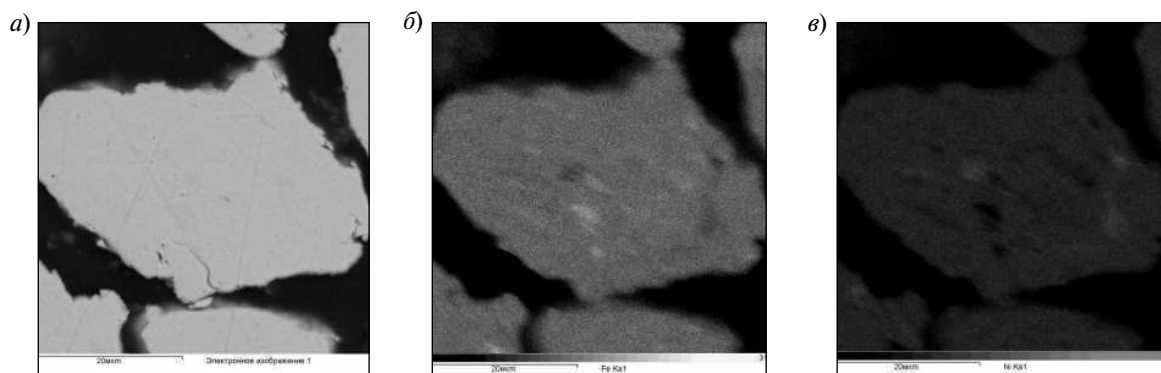


Рис. 5. Изображение частицы порошка после 45 минут механохимического синтеза: а) частица; б) распределение Fe по частице порошка; в) распределение Ni по частице порошка

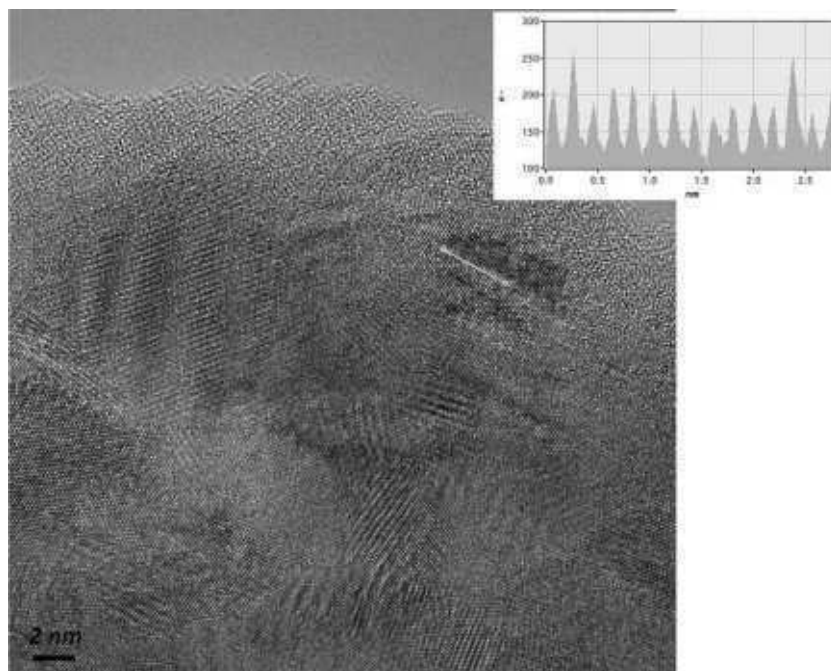


Рис. 6. Нанокристаллическая структура сплава Fe-36Ni после 2 часов механохимического синтеза

36Ni. Установлено, что за счет интенсивной пластической деформации материала при механохимическом синтезе происходит растворение и равномерное распределение никеля в объеме  $\alpha$ -Fe, вызывающее перестроение решетки из ОЦК в ГЦК. Стоит отметить, что перестроение решетки происходит без нагрева, а образующаяся  $\gamma$ -фаза имеет нанометрические размеры,

что подтверждается результатами исследований на просвечивающем электронном микроскопе.

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. Седов, В.Л. Антиферромагнетизм гамма-железа. Проблема инвара [Текст] / В.Л. Седов.— М.: Наука, 1987.— 288 с.
2. Мулюков, Р.Р. Влияние наноструктурирования на фазовый состав и намагниченность насыщения инварного сплава Fe-36 %Ni [Текст] / Р.Р. Мулюков, И.Х. Биткулов, К.А. Букреева // Письма о материалах.— 2011. Т. 1, вып. 1.— С. 70–72.
3. Авакумов, Е.Г. Механические методы активации химических процессов [Текст] / Е.Г. Авакумов.— Новосибирск: Наука, 1986.
4. Болдырев, В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ [Текст] / В.В. Болдырев // Успехи химии.— 2006. Т. 75, № 3.— С. 203–216.
5. Бутягин, П.Ю. Проблемы и перспективы механохимии [Текст] / П.Ю. Бутягин // Успехи химии.— 1994. Т. 63.— С. 1031–1043.
6. Валиев, Р.З. Объемные наноструктурные металлические материалы. Получение, структура и свойства [Текст] // Р.З. Валиев, И.В. Александров.— М.: ИКЦ «Академкнига», 2007.— 398 с.
7. Suryanarayana С. Mechanical alloying and milling [Text] / С. Suryanarayana // Progress in Materials Science.— 2001. № 46.— Р. 1–184.
8. Гюлиханданов, Е.Л. Механохимический синтез высоколегированных порошковых сплавов системы Fe-Cr-Ni-Mn-N [Текст] / Е.Л. Гюлиханданов, А.А. Попович, Н.Г. Разумов, А.О. Силин // Перспективные материалы.— 2011. № 13.— С. 742–745.
9. Popovich, A.A. Development of Fe-Cr-Ni-Mn-N High-Alloyed Powder Processed by Mechanical Alloying

[Electronic resource] [Text] / A.A. Popovich, N.G. Razumov, A.O. Silin, E.L. Gulihandanov // *Open Journal of Metal*.— 2013. №3.— P. 25–29.— doi:10.4236/ojmetal.2013.32A2004 (Published Online - August 2013).

10. **Бутягин, П.Ю.** Кинетика и энергетический баланс в механохимических превращениях [Текст] / П.Ю. Бутягин, А.Н. Стрелецкий // *Физика твердого тела*.— 2005. Т. 47, № 5.— С. 830–836.

## REFERENCE

1. **Sedov V.L.** Antiferromagnetizm gamma-zheleza. Problema invara [Tekst].— M.: Nauka, 1987.— 288 s. (rus.)

2. **Muliukov R.R., Bitkulov I.Kh., Bukreeva K.A.** Vlianie nanostrukturirovaniia na fazovyi sostav i namagnichennost' nasyshcheniia invarnogo splava Fe-36 %Ni [Tekst] // *Pis'ma o materialakh*.— 2011. T. 1.— S. 70–72. (rus.)

3. **Avvakumov E.G.** Mekhanicheskie metody aktivatsii khimicheskikh protsessov [Tekst].— Novosibirsk: Nauka. 1986. (rus.)

4. **Boldyrev V.V.** Mekhanokhimiia i mekhanicheskaia aktivatsiia tverdykh veshchestv [Tekst] // *Uspekhi khimii*.— 2006. T. 75, № 3.— S. 203–216. (rus.)

5. **Butiagin P.Iu.** Problemy i perspektivy mekhanokhimiia [Tekst] // *Uspekhi khimii*. 1994.— T. 63.— S. 1031–1043. (rus.)

6. **Valiev R.Z. Aleksandrov I.V.** Ob»emnye nanostrukturnye metallicheskie materialy. Poluchenie, struktura i svoistva [Tekst].— M.: IKTs «Akademkniga», 2007.—

398 s. (rus.)

7. **Suryanarayana C.** Mechanical alloying and milling [Tekst] // *Progress in Materials Science*.— 2001. № 46.— P. 1–184. (rus.)

8. **Giulikhandanov E.L., Popovich A.A., Razumov N.G., Silin A.O.** Mekhanokhimicheskii sintez vysokolegirovannykh poroshkovykh splavov sistemy Fe-Cr-Ni-Mn-N [Tekst] // *Perspektivnye materialy*.— 2011. № 13.— S. 742–745. (rus.)

9. **Popovich A.A., Razumov N.G., Silin A.O., Gulihandanov E.L.** Development of Fe-Cr-Ni-Mn-N High-Alloyed Powder Processed by Mechanical Alloying [Electronic resource] // *Open Journal of Metal*.— 2013. №3.— P. 25–29. doi:10.4236/ojmetal.2013.32A2004 (Published Online - August 2013). (rus.)

10. **Butiagin P.Iu., Streletskii A.N.** Kinetika i energeticheskii balans v mekhanokhimicheskikh prevrashcheniiaikh [Tekst] // *Fizika tverdogo tela*.— 2005. T. 47, № 5.— S. 830–836. (rus.)

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**ПОПОВИЧ Анатолий Анатольевич** — доктор технических наук профессор исполнительный директор объединенного научно-технологического института Санкт-Петербургского государственного политехнического университета; 195251, ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, Россия; e-mail: ispdir.onti@spbstu.ru

**РАЗУМОВ Николай Геннадьевич** — аспирант кафедры технологии и исследования материалов Института металлургии, машиностроения и транспорта Санкт-Петербургского государственного политехнического университета; 195251, ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, Россия; e-mail: n.razumov@inbox.ru

## AUTHORS

**POPOVICH Anatoly A.** — St. Petersburg State Polytechnical University; 195251, Politekhnikeskaya Str. 29, St. Petersburg, Russia; e-mail: ispdir.onti@spbstu.ru

**RAZUMOV Nikolay G.** — St. Petersburg State Polytechnical University; 195251, Politekhnikeskaya Str. 29, St. Petersburg, Russia; e-mail: n.razumov@inbox.ru