

УДК 539.26

## РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ СМЕСИ Ni + Al С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОРОШКОВ НИКЕЛЯ, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗНЫМИ СПОСОБАМИ

© 2019 г. Н. А. Кочетов<sup>1</sup>, \*, И. Д. Ковалев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова  
Российской академии наук, Россия, 142432 Московская обл., Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8

\*e-mail: kolyan\_kochetov@mail.ru

Поступила в редакцию 19.12.2017 г.

Методом рентгеновской дифрактометрии исследована механически активированная (МА) смесь Ni + Al, содержащая две марки порошка никеля: карбонильный (ПНК) и электролитический (ПНЭ-1). Для каждого порошка никеля установлены закономерности в изменении структурных параметров системы в зависимости от продолжительности МА. В случае содержания в смеси порошка никеля ПНК микронапряжения в никеле и алюминии в процессе МА увеличиваются до более высоких значений по сравнению с порошком ПНЭ-1. Кроме того, для порошка ПНК синтез непосредственно в барабанах мельницы происходил при большей продолжительности МА по сравнению с ПНЭ-1 (11 и 7 мин соответственно). При продолжительности МА меньше критического значения увеличивается дефектность кристаллической структуры материалов смеси (увеличивается полуширина и уменьшается интенсивность рентгеновских отражений). Установлен разный характер структурных изменений при МА никеля и алюминия: максимальная величина микронапряжений для никеля больше, чем для алюминия, при этом алюминий измельчается в большей степени (размер ОКР уменьшается до меньших значений).

**Ключевые слова:** механическая активация, никель, алюминий, область когерентного рассеяния, микронапряжения II рода, структурные особенности

**DOI:** 10.1134/S0002337X19020052

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных способов управления реакционной способностью порошковых смесей является механическая активация (МА) [1–10]. В работе [10] проведено исследование влияния МА на структурное состояние и реакционную способность порошковой смеси Ni + Al.

Отмечено, что смеси, содержащие порошки разных марок (конкретно порошки Ni в смеси Ni + Al), будут обладать различными свойствами (например, разной реакционной способностью) [1, 2].

Цель настоящей работы – исследование структурных изменений в смесях Ni+Al, содержащих порошки никеля различных марок, в процессе МА.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов использовались порошки никеля, получаемые в промышленности двумя способами: электролитическим (никель марки ПНЭ-1), содержание основного вещества не менее 99.5 мас. % и карбонильным

(ПНК) – содержит не менее 99.9 мас. % никеля, а также алюминия (АСД-4) – содержит 99.2 мас. % основного вещества. Состав смеси соответствовал композиции Ni + Al. Средний размер частиц алюминия и никеля марки ПНК имеет значение 10 мкм, никеля марки ПНЭ-1 – 43 мкм.

МА смеси проводили в планетарной мельнице АГО-2 в воздушной среде. Объем барабана активатора составлял 150 см<sup>3</sup>. После засыпки 200 г шаров и 10 г смеси объем свободного пространства барабана составлял около 100 см<sup>3</sup>. Барабаны герметично закрывались. В воздухе, находящемся в барабане (100 см<sup>3</sup>), содержание кислорода не превышало 0.03 г. Если предположить, что половина кислорода (0.015 г) расходуется на образования NiO и половина на образование Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, то количество оксида никеля (0.07 г) и алюминия (0.032 г), которые могут образоваться из 10 г смеси Ni + Al и 0.03 г O<sub>2</sub> не превышает 1% от общей массы смеси (10 г). Таким образом, влиянием оксидов на механохимическое взаимодействие можно пренебречь. Отношение массы шаров к массе засыпки составляло 20/1. Величина ускорения 90 g.

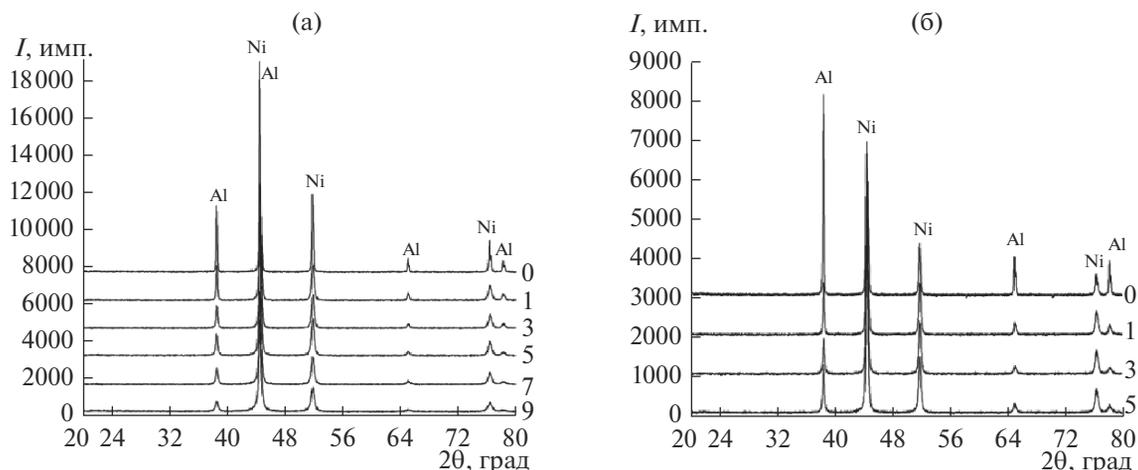


Рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа смесей Ni + Al после МА различной продолжительности (мин) при использовании порошка никеля марки ПНК (а) и ПНЭ-1 (б).

Длительность процесса активации составляла от 1 до 11 мин.

РФА проводили на дифрактометре ДРОН-3М ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение,  $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$ ). Оценку размеров области когерентного рассеяния (ОКР) и величины микронапряжений проводили на основе профильного анализа рентгеновских пиков 111, 200, 220 для Ni и 111, 200, 220, 311 для Al в программном комплексе “Буревестник”. Для учета инструментального уширения пиков использовали эталон (гексаборид лантана  $\text{LaB}_6$ ).

Разделение вкладов ОКР и микронапряжений в физическое уширение линий проводили методом Вильямсона–Холла [11]. Под микронапряжениями (II рода) понимаются напряжения, которые уравниваются в объеме отдельных кристаллитов или частей кристаллитов. Используя Коши-функцию, описывающую профиль дифракционного рефлекса, получаем  $\beta = n + m$ , где  $n$  и  $m$  – вклады микронапряжений и дисперсности в размытие рефлексов, а  $\beta$  – полуширина рефлекса с учетом инструментального уширения. Принимая во внимание известную зависимость величин  $n$  и  $m$  от угла дифракции

$$n = 4 \frac{\Delta d}{d} \operatorname{tg} \theta, \quad m = \frac{K\lambda}{D \cos \theta},$$

где  $D$  – средний размер ОКР,  $\frac{\Delta d}{d}$  – искажения решетки,  $K$  – фактор формы (принимался равным 1), получаем зависимость

$$\beta \cos \theta = \frac{\lambda}{D} + 4 \frac{\Delta d}{d} \sin \theta.$$

Далее строилась зависимость  $\beta \cos \theta = \varphi(\sin \theta)$  для вышеупомянутых рефлексов никеля и алюминия. Затем по углу наклона кривой и отрезку, отсекаемому на оси ординат, рассчитывали значения микронапряжений и размера ОКР.

Влияние ОКР на уширение пиков для никеля в смеси Ni(ПНЭ) + Al ничтожно мало, поэтому главной причиной увеличения полуширины отражений никеля для смеси Ni(ПНЭ) + Al являются микронапряжения.

Модуль упругости для никеля принимался равным 200 ГПа, для алюминия – 70 ГПа.

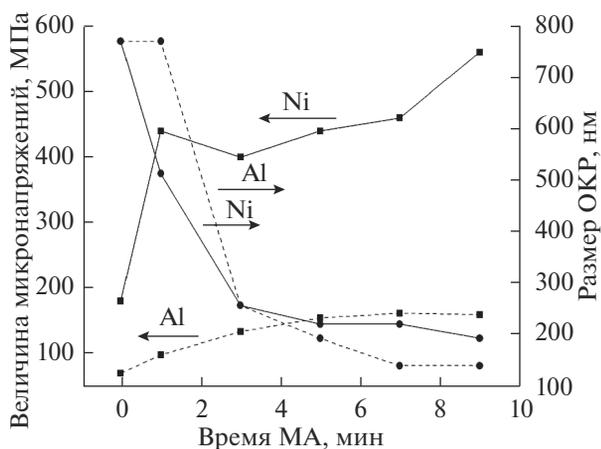
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены результаты рентгенофазового анализа смесей Ni + Al после МА различной продолжительности.

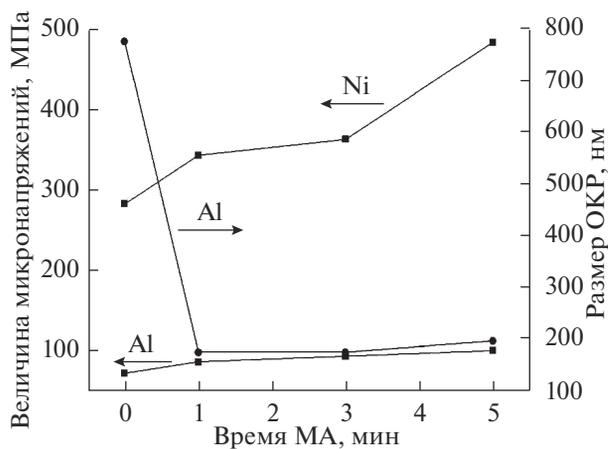
Синтез продуктов происходит при МА в течение 11 мин при использовании порошка никеля марки ПНК и в течение 7 мин при использовании ПНЭ-1. При увеличении времени МА увеличивается полуширина отражений, а также изменяется соотношение интенсивностей.

На рис. 2 приведена зависимость рассчитанных микронапряжений и размеров ОКР порошков никеля и алюминия от продолжительности МА для марки ПНК. Величина микронапряжений никеля при увеличении продолжительности МА до 9 мин растет до 550 МПа, а размер ОКР уменьшается с 800 до 200 нм. Для алюминия величина микронапряжений достигает значения 150 МПа, а размер ОКР уменьшается с 800 до 150 нм.

На рис. 3 приведена зависимость рассчитанных микронапряжений и размеров ОКР порошков никеля Ni марки ПНЭ-1 и алюминия от продолжительности МА. Величина микронапряжений никеля при увеличении продолжительности МА до 5 мин увеличивается до 500 МПа. Размер ОКР для никеля составляет более 1 мкм и на графике не приведен. Для алюминия величина микронапряжений увеличивается до 100 МПа, а размер ОКР уменьшается с 800 до 200 нм.



**Рис. 2.** Зависимости микронапряжений и размера ОКР порошков никеля и алюминия от продолжительности МА при использовании порошка никеля марки ПНК.



**Рис. 3.** Зависимости микронапряжений и размера ОКР порошков никеля и алюминия от продолжительности МА при использовании порошка никеля марки ПНЭ-1.

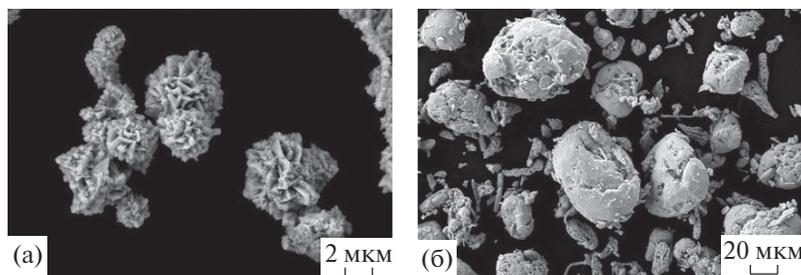
Максимум величины микронапряжений в никеле независимо от марки используемого порошка достигает значения 550 МПа перед тем, как происходит взаимодействие в активаторе, что хорошо коррелирует с пределом текучести, т.е. никель вступает в реакцию после достижения предела текучести [10]. Для порошка алюминия микронапряжения увеличиваются до 150 МПа в смеси с порошком никеля марки ПНК, а с порошком никеля марки ПНЭ-1 — до 100 МПа, что согласуется с пределом текучести независимо от марки никеля.

Что касается размера ОКР, то в случае использования никеля ПНК величина ОКР Ni и Al уменьшается с 800 до 200 и 150 нм соответственно, т.е. происходит значительное измельчение обоих компонентов смеси. В случае использования никеля ПНЭ-1 величина ОКР Al уменьшается с 800 до 200 нм, а вот для никеля величина ОКР более 1 мкм. Это указывает на то, что порошок никеля марки ПНЭ-1 до МА имеет больший размер кристаллитов по сравнению с порошком марки ПНК, что также подтверждается микрофотографиями (рис. 4).

Из вышеописанных результатов видно, что использование различных марок порошка влияет на структурные параметры (величину ОКР и микро-

напряжения) компонентов смеси, а также на время образования продукта непосредственно в барабане. Причиной данного факта являются разные характеристики порошков никеля разных марок — ПНК и ПНЭ-1: дисперсность, форма частиц и содержание примесей. Микрофотографии порошков никеля марок ПНК и ПНЭ-1 представлены на рис. 4. Частицы карбонильного никеля марки ПНК (рис. 4а) имеют дендритную развитую поверхность; частицы никеля, полученные электролитическим способом (рис. 4б), имеют форму, близкую к сферической, и гладкую поверхность. Средний размер частиц электролитического никеля (43 мкм) существенно больше, чем карбонильного (10 мкм). Кроме того, порошок никеля марки ПНК чище (содержит не менее 99.9 мас. % основного вещества) порошка марки ПНЭ-1 (не менее 99.5 мас. %), однако, по данным [12], он содержит значительно больше примесных газов (113 см<sup>3</sup>/100 г) по сравнению с электролитическим никелем (7.9 см<sup>3</sup>/100 г).

Интенсивность основных пиков Ni и Al в зависимости от продолжительности МА приведена на рис. 5. Заметна общая тенденция существенного уменьшения интенсивностей при увеличении продолжительности МА. Это подтверждает ранее



**Рис. 4.** Микрофотографии частиц порошков никеля марок ПНК (а) и ПНЭ-1 (б).

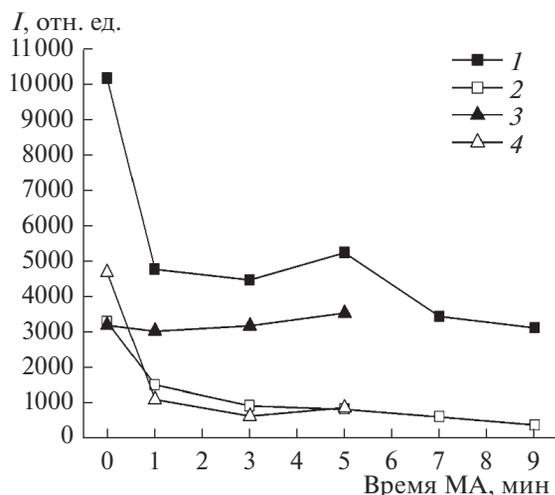


Рис. 5. Зависимости интенсивности линий III Ni (1, 3) и Al (2, 4) от продолжительности МА смесей Ni (ПНК) + Al (1, 2) и Ni (ПНЭ) + Al (3, 4).

описанные изменения структурных параметров при использовании никеля разных марок. Исключение составляет зависимость для никеля в смеси Ni(ПНЭ-1) + Al: интенсивность рефлексов никеля практически не изменяется (в пределах погрешности измерений). Уменьшение интенсивности рентгеновских пиков при МА связано с увеличением дефектности кристаллической структуры материалов смеси [10, 13].

Увеличение дефектности в исследуемой системе приводит к ускорению диффузионных процессов и, при накоплении определенного уровня микронапряжений (близкого к пределу текучести) — к механохимическому взаимодействию никеля и алюминия. Практически постоянное значение интенсивности пика никеля для смеси Ni(ПНЭ-1) + Al, скорее всего, связано с тем, что он значительно медленнее, по сравнению с порошком марки ПНК, накапливает дефекты в процессе МА из-за большего содержания примесей и особенностей микроструктуры частиц.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

МА смеси Ni + Al оказывает влияние на структурные характеристики системы. При продолжительности МА, меньшей критического значения (11 мин для смеси с никелем ПНК и 7 мин для смеси с никелем ПНЭ), происходит деформация и накопление дефектов в структуре никеля и алюминия. При временах МА, равных критическому значению, после накопления в компонентах смеси количества микронапряжений II рода, соответствующего их пределам текучести, происходит механохимический синтез продуктов реакции (интерметаллида) непосредственно в барабане мельницы.

Структурные параметры (размер ОКР и микронапряжения) компонентов порошковой смеси

Ni + Al имеют существенные различия при использовании разных марок никеля.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kochetov N.A., Vadchenko S.G. Mechanically Activated SHS of NiAl: Effect of Ni Morphology and Mechanoactivation Conditions // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2012. V. 21. № 1. P. 55–58. doi 10.3103/S1061386212010086
2. Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С. Закономерности горения системы Ni + Al при пониженном давлении окружающего газа // *Хим. физика.* 2017. Т. 36. № 4. С. 50–55. doi 10.7868/S0207401X17040082
3. Аввакумов Е.Г. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. 342 с.
4. Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Бохонов Б.Б. Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. II. Влияние режимов механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // *Физика горения и взрыва.* 2003. Т. 39. № 1. С. 60–68.
5. Vadchenko S.G. Gas Release during Combustion of Ti + 2B Films: Influence of Mechanical Alloying // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2015. V. 24. № 2. P. 90–93. doi 10.3103/S1061386215020107
6. Vadchenko S.G. Gas Emission during Combustion of Mechanically Activated Ni + Al Mixtures // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2016. V. 25. № 4. P. 210–214. doi 10.3103/S1061386216040105
7. Rogachev A.S., Shkodich N.F., Vadchenko S.G., Baras F., Chassagnon R., Sachkova N.V., Boyarchenko O.D. Reactivity of Mechanically Activated Powder Blends: Role of Micro and Nano Structures // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2013. V. 22. № 4. P. 210–216. doi 10.3103/S1061386213040067
8. Korchagin M.A., Grigor'eva T.F., Barinova A.P., Lyakhov N.Z. The Effect of Mechanical Treatment on the Rate and Limits Of Combustion in SHS Processes // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2000. V. 9. № 3. P. 307–320.
9. Shkodich N.F., Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Sachkova N.V., Chassagnon R. Reactivity of Mechanoactivated Ni–Al blends // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2012. V. 21. № 2. P. 104–109. doi 10.3103/S1061386212020100
10. Ковалев Д.Ю., Кочетов Н.А., Пономарев В.И. Критерий критического состояния системы Ni–Al при механоактивации // *Физика горения и взрыва.* 2010. Т. 46. № 4. С. 99–106.
11. Williamson G.K., Hall W.H. X-Ray Line Broadening from Filed Aluminium and Wolfram // *Acta Metall.* 1953. V. 1. P. 22–31.
12. Иванов В.Е., Папиров И.И., Тихинский Г.Ф., Амоленко В.М. Чистые и сверхчистые материалы. М.: Металлургия, 1965. 263 с.
13. Ковалев И.Д., Кочетов Н.А. Исследование структурных изменений при механической активации смеси 5Ti + 3Si // *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53. № 4. С. 445–448. doi 10.7868/S0002337X17040078