

УДК 620.22

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОМ ЛЕГИРОВАНИИ В КОМПОЗИЦИИ Fe–Ni–Cr–Cu–Si–B–C

© 2021 г. Ф. Р. Капсаламова^{а, *}, С. А. Красиков^{б, **}, В. В. Журавлев^б

^аКазахстанско-Британский технический университет, Алматы, Казахстан

^бИнститут металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: faridakapsalamova@gmail.com

**e-mail: sankr@mail.ru

Поступила в редакцию 20.07.2020 г.

После доработки 12.08.2020 г.

Принята к публикации 20.08.2020 г.

В представленной работе осуществлен процесс механохимического легирования смеси порошков Fe, Ni, Cr, Cu, Si, B, C в планетарной мельнице МПП-2-1К при продолжительности до 15 мин в целях изучения возможности получения наплавочного порошка для газопламенной наплавки. Для установления особенностей химического взаимодействия при механохимическом легировании между компонентами шихты, последовательности и характера формирования фазового состава гранулированных композиций проведен рентгенофазовый анализ порошкового материала на дифрактометре D8 ADVANCE “BrukerElementalGmbH”. Морфологию гранул после МХЛ проводили на сканирующем (растровом) электронном микроскопе (РЭМ) JEOLJXA-8230. Для определения температуры плавления полученной композиции проведен термогравиметрический анализ на синхронном термическом анализаторе ТГ-ДТА/ДСК с квадрупольным масс-спектрометром: STA 449 F3 Jupiter “NETZSCH”. Результаты исследования показали, что в порошковой композиции Fe–Ni–Cr–Cu–Si–B–C при механоактивации происходит формирование, как стабильных, так и метастабильных фаз. Выявлено, что уже после 1 мин механохимического легирования образуются многочисленные новые фазы и к 15 мин формируется многофазная система, включающая интерметаллиды ($\text{Fe}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}$, $\text{Cr}_{1,07}\text{Fe}_{18,93}$ и т.п.), карбиды (Fe_3C , $\text{Cr}_{15,58}\text{Fe}_{7,42}\text{C}_6$ и т.п.), бориды ($\text{Ni}_{75}\text{Si}_{24}\text{B}_{0,04}$ и т.п.) и силициды ($\text{Ni}_{0,92}\text{Si}_{0,08}$, Cr_5Si_3). Главной причиной фазообразования при механохимическом легировании является воздействие ударов мелких тел (шаров), в результате чего осуществляется пластическая деформация частиц исходных компонентов, их разрушение и сварка по образующимся ювенильным поверхностям, сопровождающаяся экзотермическими эффектами с формированием промежуточных жидких фаз. В результате резко возрастает контактная поверхность реагентов и образуются композиционные частицы. В течение ударного воздействия протекают сложные и малоизученные процессы химического взаимодействия, диффузия компонентов, фазо- и структурообразование.

Ключевые слова: взаимодействия, превращения, механохимическое легирование, наплавочный порошок, энергонапряжения

DOI: 10.31857/S0235010621010060

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее острая проблема машиностроительной отрасли – это отсутствие мощностей по производству компонентной базы, адекватной линейкам существующей техники. В связи с этим в ремонтном производстве наблюдается большая потребность в

новых наплавочных материалах [1], которые отличаются от их традиционных видов возможностью нанесения тонкослойных упрочняющих покрытий без оплавления основного металла. Современная наука для получения порошковых материалов, упрочняющих и восстанавливающих изношенные детали техники показывает перспективность метода механохимического легирования (МХЛ), имеющего существенные технико-экономические преимущества, а также возможность регулирования состава, что позволяет повысить физико-механические свойства покрытий. При этом в локальных микрообъемах твердого тела возникают внутренние напряжения, основными характеристиками релаксации которых являются – выделение тепла, образование промежуточных жидких фаз с формированием новой поверхности, сопровождающееся возбуждением и ускорением химической реакции [2], последующее зарождение, размножение и миграция дефектов кристаллического строения.

Краткий анализ [3–9] показывает, что, сложность процессов, протекающих при механическом воздействии на многокомпонентные композиции, не позволяла до настоящего времени разработать общую теорию механохимических превращений. Такая ситуация препятствует широкому применению экономичных и эффективных методов МХЛ и созданию на их основе новых материалов и технологий. Дальнейшее развитие указанного направления науки и техники невозможно без проведения новых исследований.

Цель настоящей работы заключалась в изучении стадий процесса механохимического легирования при взаимодействии смеси порошков Fe, Ni, Cr, Cu, Si, B, C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основой для подбора исходных компонентов нового наплавочного материала на основе железа выбран наплавочный порошок марки ПГ-Ж14 (ТУ 19-4206-139-86), предназначенный для восстановления деталей методом газотермического напыления и наплавки [10].

Процесс механохимического легирования осуществлялся с использованием смеси порошков железа (ПЛ-Г4Д2МРВ) – 36–40%, никеля (А-2) – 30–35%, хрома (Х99Н2) – 15–18%, меди (ПМС-1) – 3–5%, кремния (КР-ОО) – 3–5%, бора (лигатура NiB15) – 2.5–4%; углерода (технического) – 0.6–1.0%, в планетарной мельнице МПП-2-1К (мощность 11 кВт, скорость вращения вала 370 об./мин) в атмосфере воздуха при продолжительности обработки до 15 мин. Дальнейшее увеличение времени механического воздействия приводит к интенсивному уменьшению размера частиц до наноразмеров, которое не желательно для наплавочного материала при конгломерировании из-за возможности загрязнения поверхности частиц. Выбор промежутков времени для отбора проб обусловлен с учетом не допущения возгорания продукта в результате экзотермических реакций.

Для выявления последовательностей взаимодействия при МХЛ между компонентами шихты и формирования новых фаз в гранулированных композициях проводился рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов механохимического синтеза в системе Fe–Ni–Cr–Cu–Si–B–C с использованием дифрактометра D8 ADVANCE “BrukerElementalGmbH” (Cu-K α , напряжение на трубке 40/40).

Морфологию гранул после МХЛ проводили на сканирующем (растровом) электронном микроскопе (РЭМ) JEOLJXA-8230 при ускоряющем напряжении 25 кВ и токе электронного пучка до 100 нА.

Для определения температуры плавления полученной композиции при продолжительности МХЛ 15 мин проведен термогравиметрический анализ на синхронном термическом анализаторе ТГ-ДТА/ДСК с квадрупольным масс-спектрометром: STA 449 F3 Jupiter “NETZSCH”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Система Fe–Ni–Cr–Cu–Si–B–C исследовалась при режимах времени размола: 1, 5, 10, 15 мин. Результаты исследований представлены в табл. 1–4, где показаны изменения фазового состава исходного порошка в течение процесса МХЛ.

Как следует из данных рентгенофазового анализа (табл. 1) в композиции имеет место появление новых фаз уже после 1 мин МХЛ, которое вероятно обусловлено локальным выделением тепла, способствующим ускорению диффузии реагентов и образованию вязко-пластичного состояния, появлением промежуточных жидких продуктов. В начальный период процесса легирующие элементы начинают растворяться в решетке α -железа. Это объясняется тем, что, например, Ni, Cu, Cr образуют с железом твердые растворы замещения. По-видимому, первым растворяется никель ($a = 0.3524$ нм, радиус атома – 0.125 нм), который имеет наиболее близкий атомный радиус к железу (0.125 нм), затем ассимилируются хром ($a = 0.2885$ нм, радиус атома – 0.128 нм) и медь ($a = 0.3615$ нм, радиус атома – 0.128 нм) и т.д. [11]. В этот период, в виду малого време-

Таблица 1. Фазовый состав композиции Fe–Ni–Cr–Cu–Si–B–C, подвергнутой механическому легированию в течение 1 мин

Название соединения	Формула	Угол 2θ , град	d , Å	Интенсивность, число	Интенсивность, %
Никель	Ni	26.565	3.3527	721	24.7
Борид никеля	NiB	32.821	2.7266	752	25.7
Графит-2H	C	38.927	2.3118	821	28.1
ХромНикель	Cr _{0,8} Ni _{0,2}	44.538	2.0327	2922	100
ХромЖелезо	Cr _{0,7} Fe _{0,3}	45.167	2.0059	955	32.7
Гематит	Fe ₂ O ₃	45.673	1.9848	695	23.8
Камасит, син.	Fe _{10,8} Ni	45.931	1.9742	670	22.9
ЖелезоНикель	Fe _{0,95} Ni _{0,05}	47.345	1.9185	695	23.8
ХромЖелезо	Cr _{0,053} Fe _{0,947}	48.17	1.8876	741	25.3
ХромЖелезо	Cr _{1,07} Fe _{18,93}	49.246	1.8488	715	24.5
Железо	Fe	51.89	1.7606	1122	38.4
ХромЖелезо	CrFe ₄	52.593	1.7388	712	24.4
ХромНикель	Cr _{0,1} Ni _{0,9}	54.306	1.6879	684	23.4
ЖелезоНикель	Fe _{0,7} Ni _{0,3}	58.736	1.5707	682	23.3
Хром	Cr	64.39	1.4457	711	24.3
ХромНикель	CrNi ₃	64.687	1.4398	740	25.3
Аваруит, син.	FeNi ₃	65.097	1.4318	794	27.2
Хром	Cr	67.567	1.3853	715	24.5
Исовит ферриан, син.	Cr _{15,58} Fe _{7,42} C ₆	68.179	1.3743	703	24.1
Когенита, син.	Fe ₃ C	68.546	1.3679	695	23.8
НикельКремний	Ni _{0,92} Si _{0,08}	72.699	1.2996	709	24.3
ХромКремний	Cr ₅ Si ₃	73.582	1.2862	716	24.5
НикельКремний	Ni ₁₇ Si ₃	76.478	1.2445	903	30.9
НикельКремний	Ni ₃ Si	78.38	1.219	714	24.4
ХромБор	Cr ₃ B ₄	82.354	1.17	845	28.9
НикельКремнийБор	Ni _{9,2} Si ₄ B ₂	86.944	1.1196	695	23.8

Таблица 2. Фазовый состав композиции Fe–Ni–Cr–Cu–Si–B–C, подвергнутой механическому легированию в течение 5 мин

Название соединения	Формула	Угол 2 θ , град	d , Å	Интенсивность, число	Интенсивность, %
Борид никеля	NiB	32.827	2.7261	686	26.8
ХромНикель	Cr _{0,8} Ni _{0,2}	38.939	2.3111	788	30.7
Гематит	Fe ₂ O ₃	44.565	2.0315	2563	100
Камасит, син.	Fe _{10,8} Ni	44.656	2.0276	2253	87.9
ЖелезоНикель	Fe _{0,95} Ni _{0,05}	45.188	2.005	888	34.7
ХромЖелезо	Cr _{0,053} Fe _{0,947}	47.844	1.8997	720	28.1
ХромЖелезо	Cr _{1,07} Fe _{18,93}	48.148	1.8884	785	30.6
Железо	Fe	51.162	1.784	736	28.7
ХромЖелезо	CrFe ₄	51.906	1.7601	1060	41.3
ЖелезоНикель	Fe _{0,7} Ni _{0,3}	53.873	1.7004	699	27.3
ХромНикель	Cr _{0,1} Ni _{0,9}	61.726	1.5016	721	28.1
Хром, син.	Cr	62.064	1.4942	718	28
Хром	Cr	63.685	1.4601	740	28.9
Исовит ферриан, син.	Cr _{15,58} Fe _{7,42} C ₆	63.981	1.454	754	29.4
Когенита, син.	Fe ₃ C	64.408	1.4454	767	29.9
НикельКремний	Ni _{0,92} Si _{0,08}	65.022	1.4332	832	32.5
ХромКремний	Cr ₅ Si ₃	67.435	1.3877	734	28.6
КремнийНикель	Ni ₁₇ Si ₃	67.786	1.3814	749	29.2
НикельКремний	Ni ₃ Si	68.036	1.3769	754	29.4
КремнийХром	Cr _{9,1} Si _{0,9}	69.063	1.3589	758	29.6
КремнийНикель	Ni _{3,04} Si _{0,96}	70.816	1.3295	769	30
НикельКремнийБор	Ni ₇₅ Si ₂₄ B _{0,04}	72.096	1.309	759	29.6
ЖелезоКремний	Fe _{0,905} Si _{0,095}	72.904	1.2965	758	29.6
Тонгбайт, син.	Cr ₃ C ₂	76.41	1.2455	899	35.1

ни МХЛ и, соответственно, недостаточного количества подведенной энергии, наблюдается только начальная стадия образования твердого раствора. При этом, вследствие проведения механохимического легирования в среде атмосферного воздуха, на активированных поверхностях исходных компонентов обнаружены оксидные соединения железа в виде Fe₂O₃.

С ростом продолжительности механоактивации до 5 мин (табл. 2) обнаружено небольшое уширение линий рефлексов выявленных соединений, что, видимо, связано с интенсивным диспергированием частиц порошков, сопровождающимся возникновением многочисленных промежуточных жидких фаз. Основанием для такого предположения являются известные литературные сведения [2], согласно которым “при обработке порошковых смесей в механореакторе имеют место разнообразные физико-химические процессы, основными из которых являются диффузия и взаимодействие между компонентами, вызывающее образование новых фаз. При этом определяющую роль в фазообразовании играет диффузия, активация которой связана с генерацией неравновесных дефектов и тепловым эффектом, обусловленных пластической деформацией”.

Таблица 3. Фазовый состав композиции Fe–Ni–Cr–Cu–Si–B–C, подвергнутой механическому легированию в течение 10 мин

Название соединения	Формула	Угол 2 θ , град	d , Å	Интенсивность, число	Интенсивность, %
Никель	Ni	26.574	3.3517	597	25.9
Борид никеля	NiB	32.813	2.7272	661	28.7
Графит-2H	C	38.9	2.3133	782	33.9
Гематит	Fe ₂ O ₃	44.539	2.0327	2307	100
ХромНикель	Cr _{0.8} Ni _{0.2}	44.635	2.0285	2032	88.1
ЖелезоНикель	Fe _{0.95} Ni _{0.05}	45.094	2.0089	828	35.9
Камасит, син.	Fe _{10.8} Ni	48.185	1.887	703	30.5
ХромЖелезо	Cr _{1.07} Fe _{18.93}	49.681	1.8336	655	28.4
ХромНикель	Cr _{0.1} Ni _{0.9}	51.83	1.7626	1006	43.6
ХромЖелезо	Cr _{0.053} Fe _{0.947}	52.731	1.7345	671	29.1
ХромЖелезо	CrFe ₄	53.316	1.7169	659	28.6
Железо	Fe	56.191	1.6357	699	30.3
ЖелезоНикель	Fe _{0.7} Ni _{0.3}	60.342	1.5327	704	30.5
Хром, син.	Cr	62.555	1.4837	723	31.3
ХромНикель	CrNi ₃	63.144	1.4712	691	29.9
Аваруит, син.	FeNi ₃	65.031	1.433	770	33.4
Исовит ферриан, син.	Cr _{15.58} Fe _{7.42} C ₆	68.36	1.3711	705	30.6
Когенита, син.	Fe ₃ C	68.735	1.3646	722	31.3
НикельКремний	Ni _{0.92} Si _{0.08}	72.182	1.3077	657	28.5
ХромКремний	Cr ₅ Si ₃	73.672	1.2848	713	30.9
КремнийНикель	Ni ₁₇ Si ₃	76.405	1.2456	830	36
НикельКремний	Ni ₃ Si	78.401	1.2188	695	30.1
КремнийХром	Cr _{9.1} Si _{0.9}	82.26	1.1711	892	38.7
КремнийНикель	Ni _{3.04} Si _{0.96}	82.661	1.1664	767	33.3
НикельБорКремний	Ni ₇₅ Si ₂₄ B _{0.04}	86.047	1.129	714	30.9

При отборе проб в указанных промежутках времени агрегатное состояние всегда оставалось твердым. Однако из данных термического анализа конечных продуктов (рис. 1) видно, что расплавление начинается при температуре 1035.2°C и кривая ДТА показала 4 пика (1153.8, 1216.9, 1225.0°C), которые указывают на гетерофазность системы. При протекании фазовых превращений исходных компонентов возможно сосуществование неравновесных промежуточных жидких фаз [12] с меньшими температурами плавления (Ni_{3.04}Si_{0.96} – $T_{пл} \sim 1165^\circ\text{C}$, Cr_{9.1}Si_{0.9} – $T_{пл} \sim 1680 \pm 20^\circ\text{C}$, Ni_{0.98}C_{0.02} – $T_{пл} \sim 1057 \pm 20^\circ\text{C}$, Ni₇₅Si₂₄B_{0.04} и Fe_{0.905}Si_{0.095} – $T_{пл} \sim 1410^\circ\text{C}$), образование которых объясняется возникновением высоких локальных температур и давлений в местах контакта при соударении частиц и мелющих тел, приводящих к плавлению частиц элементов.

Данные табл. 3 показывают, что с увеличением времени механохимического легирования до 10 мин количество нерастворившихся компонентов продолжает снижаться и, одновременно появляются новые фазы (Cr₃C₂, Cr₂₃C₆ и т.п.), что связано с образованием в порошке железа больше областей, обогащенных легирующими элементами. Термодинамический анализ процесса показывает, что адиабатический разогрев в дан-

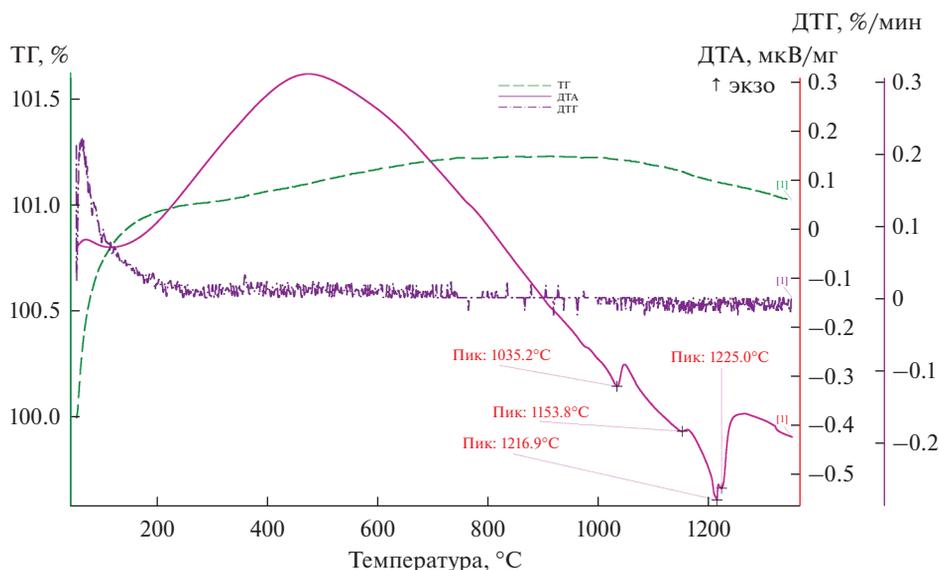


Рис. 1. Результат термического анализа композиционного порошка Fe–Ni–Cr–Cu–Si–B–C.

ной системе весьма мал $\Delta T_{ad} \sim 5$ К и обусловлен образованием небольшого количества карбидов хрома. В композиции Fe–Cr имеется только α -твердый раствор, а в равновесном состоянии упрочняющей фазой может быть малое количество Cr_3C_2 [2, 13]. В тройной системе Fe–Cr–Ni, ниже 923 К возможно существование двухфазной области α (ОЦК-твердый раствор на основе Fe) и γ (ГЦК). В бинарной системе Fe–Ni при $T_{ad} = 303$ К имеется α -фаза и небольшое количество $FeNi_3$.

После 15 мин МХЛ (табл. 4) наблюдаются очевидные изменения интенсивностей пиков, что, видимо, связано с почти полным растворением легирующих элементов в решетке α -железа. Однако из-за сравнительного короткого времени легирования и количества подведенной энергии этого вероятно недостаточно для образования данной системе твердого раствора и, соответственно, перестройки решетки ОЦК в ГЦК. Широкая площадь рефлексов дифрактограммы указывают на сильное искажение кристаллической решетки элементов и соединений, что показывает растворение компонентов друг в друге, которое сопровождается кратковременным локальным разогревом материалов до очень высоких температур, расплавлением легкоплавких фаз и протеканием интенсивных реакций взаимодействия компонентов [14].

В представленных результатах рентгенофазового анализа не обнаружены медь и ее соединения. Отсутствие Cu в рефлексах объясняется тем, что точность количественной оценки фаз в РФА составляет около 5%. Поэтому часть меди, не обозначенная на дифрактограммах вследствие ее малого количества, может быть растворена, например, в соединениях железа и никеля.

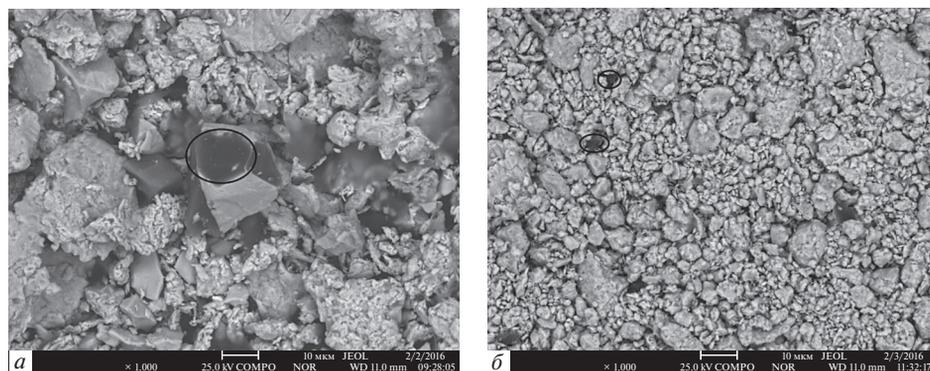
Обработка порошковых смесей в механореакторе параллельно способствует разрушению частиц и сварки осколков, вызывающих формирование гранулированной композиции и их рост (рис. 2а). На определенном этапе обработки между разрушением и сваркой наступает динамическое равновесие, стабилизирующее размер гранул (рис. 2б).

Таким образом, главной причиной фазообразования при МХЛ является то, что под воздействием ударов мелющих тел (шаров) осуществляется пластическая деформация

Таблица 4. Фазовый состав композиции Fe–Ni–Cr–Cu–Si–B–C, подвергнутой механическому легированию в течение 15 мин

Название соединения	Формула	Угол 2 θ , град	d , Å	Интенсивность, число	Интенсивность, %
Борид никеля	NiB	32.869	2.7227	830	36.6
Гематит	Fe ₂ O ₃	38.98	2.3087	848	37.4
Никель	Ni	44.524	2.0333	2265	100
Железо	Fe	44.654	2.0277	2472	99.1
ЖелезоНикель	Fe _{0.95} Ni _{0.05}	45.07	2.0099	988	43.6
ХромЖелезо	Cr _{1.07} Fe _{18.93}	47.925	1.8966	834	36.8
ХромЖелезо	Cr _{0.053} Fe _{0.947}	51.846	1.7621	1038	45.8
ХромНикель	Cr _{0.8} Ni _{0.2}	52.33	1.7469	816	36
ХромНикель	Cr _{0.1} Ni _{0.9}	52.648	1.7371	810	35.8
Камазит, син.	Fe _{10.8} Ni	54.465	1.6833	786	34.7
ХромЖелезо	CrFe ₄	58.876	1.5673	824	36.4
ЖелезоНикель	Fe _{0.7} Ni _{0.3}	64.967	1.4343	921	40.7
Хром, син.	Cr	68.309	1.372	811	35.8
Исовит ферриан, син.	Cr _{15.58} Fe _{7.42} C ₆	69.691	1.3482	790	34.9
Когенита, син.	Fe ₃ C	73.223	1.2916	773	34.1
НикельКремний	Ni _{0.92} Si _{0.08}	75.887	1.2528	832	36.7
ХромКремний	Cr ₅ Si ₃	76.398	1.2456	895	39.5
НикельКремний	Ni ₁₇ Si ₃	76.717	1.2413	860	38
НикельКремний	Ni ₃ Si	78.921	1.212	787	34.8
КремнийХром	Cr _{9.1} Si _{0.9}	79.508	1.2046	791	34.9
КремнийНикель	Ni _{3.04} Si _{0.96}	82.329	1.1703	1005	44.4
НикельБорКремний	Ni ₇₅ Si ₂₄ B _{0.04}	86.427	1.125	781	34.5
Железо	Fe _{0.905} Si _{0.095}	86.851	1.1206	808	35.7

частиц исходных компонентов, их разрушение и сварка по образующимся свежим поверхностям. В результате резко возрастает контактная поверхность реагентов и образуются комбинации композиционных частиц. При ударе типа “шар–частица (или

**Рис. 2.** Морфология порошка системы Fe–Ni–Cr–Cu–Si–B–C после механического легирования, длительностью а) 1; б) 15 мин ($\times 1000$).

группа спрессованных частиц)–шар” или “шар–частица–стенка” из-за диссипации энергии пластической деформации происходит кратковременный (за время $\sim 10^{-4}$ с) локальный адиабатический разогрев с последующим относительно медленным ($\sim 10^{-2}$ – 10^{-1} с) охлаждением до окружающей температуры за счет кондуктивного теплоотвода [2, 13]. За время удара протекают сложные и малоизученные процессы химического взаимодействия, диффузии, фазо- и структурообразования, сопровождающиеся экзотермическим эффектом.

При увеличении мощности механического воздействия происходит постепенный переход от релаксации по тепловым процессам к превращениям, связанным с накоплением дефектов кристаллического строения, разрушением и химическим взаимодействием. При этом механизм инициирования химических реакций может быть различным. Тепловой фактор может оказывать существенное влияние в ситуациях, где возможны экзотермические реакции. В таких системах реакционное механическое легирование может протекать как в режиме постепенного взаимодействия реагентов (когда доля конечных продуктов синтеза постепенно увеличивается со временем), так и в режиме горения (СВС) – когда при достижении некоторого времени, зависящего от состава системы и условий размола, происходит быстрое и почти полное реагирование (по типу СВС) практически одновременно во всем объеме реактора [2]. Как известно [15], кинетика процесса связана с образованием и ростом новых фаз и предполагает массоперенос на атомном уровне. Например, известны концепции [16, 17] деформационного и диффузионного перемешивания при МХЛ. Первая превалирует на начальной стадии, когда сдвиговая деформация приводит в контакт свежие поверхности. Определяющую роль в фазообразовании играет диффузия. Ускорение диффузии при МХЛ связано с генерацией неравновесных дефектов и термическим эффектом при пластической деформации. Существенный вклад может вносить локальный разогрев с образованием промежуточных жидких фаз при протекании экзотермических реакций.

Ускоренная диффузия и высокая концентрация дефектов приводят к формированию, наряду со стабильными, метастабильных фаз, например, пересыщенных твердых растворов, промежуточных соединений [2, с. 91]. Параметры решеток и формулы из результатов рентгенофазового анализа наглядно доказывают существование этих фаз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при механо-химическом легировании порошковой композиции системы Fe–Ni–Cr–Cu–Si–B–C, происходит формирование, как стабильных, так и метастабильных фаз. Выявлено, что при легировании с продолжительностью от 1 до 15 минут формируются композиции, включающие промежуточные жидкие фазы, интерметаллиды ($\text{Fe}_{10,8}\text{Ni}$, CrFe_4 и др.), карбиды (Fe_3C , $\text{Cr}_{15,58}\text{Fe}_{7,42}\text{C}_6$ и др.), бориды ($\text{Ni}_{75}\text{Si}_{24}\text{B}_{0,04}$ и др.) и силициды ($\text{Ni}_{17}\text{Si}_3$, Cr_5Si_3), что указывает на сложность и много стадийность процесса МХЛ в исследованной системе. Увеличение продолжительности стадии измельчения и более тонкое диспергирование компонентов при обработке в планетарной мельнице активизируют механохимические реакции, приближающие систему к термодинамически стабильному состоянию.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИМЕТ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Криворогова А.С., Ильиных Н.И., Ильиных С.А., Гельчинский Б.Р. Теоретическое и экспериментальное исследование самофлюсующихся материалов на основе никеля // *Расплавы*. 2020. № 1. С. 87–97.
2. Ловшенко Ф.Г., Ловшенко Г.Ф. Закономерности формирования фазового состава, структуры и свойств механически легированных материалов. Могилев: БРУ, 2016.

- Huang B., Hishinuma Y., Noto H., Muroga T. Mechanochemical processing of Cu–Y₂O₃ alloy by MA-HIP for heat sink materials application // *Fusion Engineering and Design*. 2019. **140**. P. 33–40.
- Chen H., Zhou D.M., Cai L., Wang Y.Y., Yu K. Characterization and Formation Mechanism of Ni₃Si–Al₂O₃ Nanocomposite Prepared by Mechanochemical Reduction Method // *Metals and Materials International*. 2020. **26**. № 2. P. 230–239.
- Zadorozhnyy V., Berdonosova E., Gammmer C., Eckert J., Zadorozhnyy M., Bazlov A., Zheleznyi M., Kaloshkin S., Klyamkin S. Mechanochemical synthesis and hydrogenation behavior of (TiFe)_{100-x}Ni_x alloys // *J. Alloys and Compounds*. 2019. **796**. P. 42–46.
- Ovalı D., Ağaoğulları D., Öveçoğlu M.L. Room-temperature synthesis of tungsten silicide powders using various initial systems // *International J. Refractory Metals and Hard Materials*. 2019. **82**. P. 58–68.
- Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // *Progress in Materials Science*. 2001. **46**. № 1–2. P. 1–184.
- Sahu J.N., Sasikumar C. Evaluation of microstructure due to addition of carbon in Ni–Cr–Mo steel mechanically through surface mechanochemical case carburizing treatment (SMCT) // *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 2019. **72**. № 1. P. 55–63.
- Sahu J.N., Sasikumar C. Development of hard and wear resistant surface coating on Ni–Cr–Mo steel by surface mechano-chemical carburization treatment (SMCT) // *J. Materials Processing Technology*. 2019. **263**. P. 285–295.
- Ловшенко Ф.Г., Ловшенко Г.Ф. Критерии выбора легирующих компонентов и базовых композиций для производства механически легированных дисперсно-упрочненных материалов на основе металлов // *Наука и техника*. 2016. **15**. № 3. С. 173–182.
- Равдель А.А., Пономарева А.М. Краткий справочник физико-химических величин. 9-е изд. СПб.: Спец. лит-ра, 1998.
- Ефимов А.И. Свойства неорганических соединений. Справочник. Л.: Химия, 1983.
- Ловшенко Г.Ф., Ловшенко Ф.Г. Термодинамическое моделирование фазовых превращений при реакционном механическом легировании композиций на основе железа и никеля // *Вестник Белорусско-Российского университета*. 2006. **4**. № 13. С. 109–117.
- Butyagin P. Mechanochemical synthesis: mechanical and chemical factors // *J. Materials Synthesis and Processing*. 2000. **8**. № 3/4. P. 205–211.
- Синёва С.И., Старых Р.В., Новожилова О.С., Васильева А.А., Гольдвирт Д.К. Исследования строения и свойств сплавов системы Fe–Ni–Co–(Cu, Cr) с использованием комплекса экспериментальных методов // *Расплавы*. 2019. № 1. С. 7–11.
- Кузьмич Ю.В., Колесникова И.Т., Серба В.И., Фрейдин Б.М. Механическое легирование. М.: Наука, 2005.
- Штремель М.А. Об участии диффузии в процессах механического легирования // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2002. № 8. С. 10–12.
- Courtney T.H., Lee J.K. Cyclical phase transformations and dynamic equilibrium in mechanical alloying // *Philosophical Magazine*. 2005. **85**. № 2–3. P. 153–170.

THE SPECIFIC FEATURES OF PHASE TRANSFORMATIONS DURING MECHANOCHEMICAL ALLOYING IN THE Fe–Ni–Cr–Cu–Si–B–C COMPOSITE

F. R. Kapsalamova¹, S. A. Krasikov², V. V. Zhuravlev²

¹*Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan*

²*Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia*

In the presented work, the process of mechanochemical alloying of a mixture of Fe, Ni, Cr, Cu, Si, B, C powders in an MPP-2-1K planetary mill with a duration of up to 15 min is carried out in order to study the possibility of obtaining a surfacing powder for flame surfacing. To establish the features of the chemical interaction during mechanochemical alloying between the components of the charge, the sequence and nature of the formation of the phase composition of granular compositions, an X-ray phase analysis of the powder material was carried out on a D8 ADVANCE “Bruker Elemental GmbH” diffractometer. The morphology of granules after MCL was carried out on a JEOLJXA-8230 scanning (raster) electron microscope (SEM). To determine the melting point of the obtained composition, thermogravimetric analysis was carried out on a synchronous thermal analyzer TG-DTA/DSC with a

quadrupole mass spectrometer: STA 449 F3 Jupiter® “NETZSCH”. The results of the study showed that in the Fe–Ni–Cr–Cu–Si–B–C powder composition during mechanical activation, both stable and metastable phases are formed. It was revealed that already after 1 min of mechanochemical alloying, numerous new phases are formed, and by 15 min a multiphase system is formed, including intermetallic compounds ($\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}$, $\text{Cr}_{1.07}\text{Fe}_{18.93}$, etc.), carbides (Fe_3C , $\text{Cr}_{15.58}\text{Fe}_{7.42}\text{C}_6$, etc.), borides ($\text{Ni}_{75}\text{Si}_{24}\text{B}_{0.04}$, etc.) and silicides ($\text{Ni}_{0.92}\text{Si}_{0.08}$, Cr_5Si_3). The main reason for the phase formation during mechanochemical alloying is the impact of the impact of grinding bodies (balls), as a result of which plastic deformation of the particles of the initial components, their destruction and welding along the formed juvenile surfaces, accompanied by exothermic effects with the formation of intermediate liquid phases, is carried out. As a result, the contact surface of the reagents sharply increases and composite particles are formed. During the impact, complex and poorly studied processes of chemical interaction, diffusion of components, phase and structure formation occur.

Keywords: interactions, transformations, mechanochemical alloying, surfacing powder, energy stresses

REFERENCES

1. Krivorogovs A.S., Il'inyh N.I., Il'inyh S.A., Gel'chinskiy B.R. Teoreticheskoe i eksperimental'noe issledovanie samoflyusuyushihsy materialov na osnove nikelya [Theoretical and experimental study of self-fluxing nickel-based materials] // *Raspilavy*. 2020. № 1. P. 87–97. [In Russian].
2. Lovshenko F.G., Lovshenko G.F. Zakonomernosti formirovaniya fazovogo sostava, struktury i svoystv mekhanicheskii legirovannykh materialov [Regularities of the formation of phase composition, structure and properties of mechanically alloyed materials]. Mogilev: BRU, 2016. [In Russian].
3. Huang B., Hishinuma Y., Noto H., Muroga T. Mechanochemical processing of Cu–Y₂O₃ alloy by MA-HIP for heat sink materials application // *Fusion Engineering and Design*. 2019. **140**. P. 33–40.
4. Chen H., Zhou D.M., Cai L., Wang Y.Y., Yu K. Characterization and Formation Mechanism of Ni₃Si–Al₂O₃ Nanocomposite Prepared by Mechanochemical Reduction Method // *Metals and Materials International*. 2020. **26**. № 2. P. 230–239.
5. Zadorozhnyy V., Berdonosova E., Gammer C., Eckert J., Zadorozhnyy M., Bazlov A., Zheleznyi M., Kaloshkin S., Klyamkin S. Mechanochemical synthesis and hydrogenation behavior of (TiFe)_{100-x}Ni_x alloys // *J. Alloys and Compounds*. 2019. **796**. P. 42–46.
6. Ovalı D., Ağaoğulları D., Öveçoğlu M.L. Room-temperature synthesis of tungsten silicide powders using various initial systems // *International J. Refractory Metals and Hard Materials*. 2019. **82**. P. 58–68.
7. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // *Progress in Materials Science*. 2001. **46**. № 1–2. P. 1–184.
8. Sahu J.N., Sasikumar C. Evaluation of microstructure due to addition of carbon in Ni–Cr–Mo steel mechanically through surface mechanochemical case carburizing treatment (SMCT) // *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 2019. **72**. № 1. P. 55–63.
9. Sahu J.N., Sasikumar C. Development of hard and wear resistant surface coating on Ni–Cr–Mo steel by surface mechano-chemical carburization treatment (SMCT) // *J. Materials Processing Technology*. 2019. **263**. P. 285–295.
10. Lovshenko F.G., Lovshenko G.F. Kriterii vybora legiruyushchikh komponentov i bazovykh kompozitsiy dlya proizvodstva mekhanicheskii legirovannykh dispersno-uprochnennykh materialov na osnove metallov [Criteria for the selection of alloying components and basic compositions for the production of mechanically alloyed dispersion-hardened materials based on metals] // *Nauka i tekhnika*. 2016. **15**. № 3. P. 173–182. [In Russian].
11. Ravdel' A.A., Pnomareva A.M. Kratkiy spravochnik fiziko-khimicheskikh velichin [A quick reference book of physical and chemical quantities]. SPb.: Spec. Lit-ra 1998. [In Russian].
12. Yefimov A.I. Svoystva neorganicheskikh soyedineniy. Spravochnik. [Properties of inorganic compounds. Directory]. L.: Khimiya, 1983. [In Russian].
13. Lovshenko G.F., Lovshenko G.F. Termodinamicheskoe modelirovanie fazovykh prevrasheniy pri reakcionom mekhanicheskom legirovanii kompozitsiy na osnove zheleza i nikelya [Thermodynamic modeling of phase transformations during mechanical reaction alloying of compositions based on iron and nickel] // *Vestnik Belorussko-Rossiyskogo universiteta*. 2006. **4**. № 13. P. 109–117. [In Russian].

14. Butyagin P. Mechanochemical synthesis: mechanical and chemical factors // *J. Materials Synthesis and Processing*. 2000. **8**. № 3/4. P. 205–211.
15. Sineva S.I., Starykh R.V., Novozhilova O.S., Vasilyeva A.A., Goldvirt D.K. Issledovanie stroeniya i svoystv splavov sistemy Fe–Ni–Co–(Cu, Cr) s ispol'zovaniem kompleksa eksperimental'nyh metodov [Study of the structure and properties of alloys of the Fe–Ni–Co–(Cu, Cr) system using a set of experimental methods] // *Rasplavy*. 2019. № 1. P. 7–11. [In Russian].
16. Kuz'mich Yu.V., Kolesnikova I.T., Serba V.I., Freydin B.M. Mekhanicheskoe legirovanie [Mechanical alloying]. M.: Nauka, 2005. [In Russian].
17. Shtremel' M.A. Ob uchastii diffuzii v processah mekhanicheskogo legirovaniya [On the participation of diffusion in the processes of mechanical alloying] // *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*. 2002. № 8. P. 10–12. [In Russian].
18. Courtney T.H., Lee J.K. Cyclical phase transformations and dynamic equilibrium in mechanical alloying // *Philosophical Magazine*. 2005. **85**. № 2–3. P. 153–170.