

УДК 546.302

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ КОМПОНЕНТАМИ  
ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ НИКЕЛЯ С ГЕРМАНИЕМ  
ПРИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ**

**Дзугаева М.А., Кубалова Л.М.**

*ФГБОУ ВО «Северо-Осетинский государственный университет  
имени Коста Левановича Хетагурова», Владикавказ, e-mail: kupal@yandex.ru*

Осуществлен синтез сплавов системы Ni-Ge состава  $Ni_{62}Ge_{38}$  методом механического сплавления (МС) в результате помола индивидуальных порошковых компонентов в планетарной шаровой мельнице. Проведен качественный и количественный фазовый анализ механосинтезированных сплавов состава  $Ni_{62}Ge_{38}$ . Установлено, что при механическом сплавлении смесей порошков  $Ni_{62}Ge_{38}$  из твердого раствора Ni (Ge) образуется химическое соединение состава  $Ni_3Ge_3$  ( $\beta$  – фаза) с нанокристаллической структурой (~ 5-7 нм). Установлено, что механосинтезированный твердый раствор Ni (Ge) устойчив до температуры  $\geq 400^\circ C$ , после чего распадается с образованием смеси высокотемпературной (гексагональной) и низкотемпературной (моноклинной) модификаций  $Ni_3Ge_3$ , что подтверждается экзотермическими эффектами на кривых ДТА. Тепловых эффектов при нагреве механосинтезированной  $\beta$  – фазы не наблюдается, что подтверждает стабильность ее структуры.

**Ключевые слова:** механическое сплавление, твердофазное взаимодействие, шаровой помол, метастабильные фазы, кристаллическая решетка, твердый раствор

**INTERACTION BETWEEN THE POWDER MIXTURES COMPONENTS OF NICKEL  
AND GERMANIUM DURING THE MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS**

**Dzugaeva M.A., Kubalova L.M.**

*Federal State Budgetary Educational University of Higher Education North Ossetian State University  
named after Kosta Levanovich Khetagurov, Vladikavkaz, e-mail: kupal@yandex.ru*

$Ni_{62}Ge_{38}$  alloys were synthesized by the mechanical alloying (MA) as a result of milling of the individual powder components in a planetary ball mill. A qualitative and quantitative phase analysis of mechanically synthesized  $Ni_{62}Ge_{38}$  alloys was carried out. It is shown that the mechanical alloying of mixtures of  $Ni_{62}Ge_{38}$  powders from a solid solution of Ni (Ge) produces a chemical compound of the  $Ni_3Ge_3$  ( $\beta$ -phase) composition with a nanocrystalline structure (~ 5-7 nm). It is established that the mechanically synthesized solid solution of Ni (Ge) is stable up to temperature of  $\geq 400^\circ C$  and decays to form a mixture of high-temperature (hexagonal) and low-temperature (monoclinic) modifications of  $Ni_3Ge_3$ , which is confirmed by exothermal effects on DTA curves. Thermal effects are not observed when the mechanically synthesized  $\beta$  phase is heated, which confirms the stability of its structure.

**Keywords:** mechanical alloying, solid-phase interaction, ball milling, metastable phase, crystal lattice, solid solution

Механохимический синтез является современным интенсивно развивающимся методом получения нанокристаллических порошковых материалов [1, 2]. Целью данной работы являлось изучение последовательности образования фаз в системе Ni – Ge при механическом сплавлении компонентов и последующей термообработке.

Для механохимического синтеза сплавов использовались порошки никеля класса «особой чистоты» (99,98%) со средним размером частиц ~ 40 мкм и германия – 99,97% со средним размером частиц 70-100 мкм. Состав смесей для помола Ni – 38 ат. % Ge был выбран из концентрационной области  $\beta$ -фазы равновесной диаграммы состояния Ni- Ge. Смесь порошков Ni и Ge в атомном соотношении  $Ni_{62}Ge_{38}$  подвергалась помолу в планетарной шаровой мельнице Fritch при промывке контейнера аргоном. Продукты помола после 1, 2, 5, 10 и 20 часов механического сплавления исследовали методом

рентгеновского дифракционного анализа. Дифрактограммы снимали на автоматизированном рентгеновском дифрактометре Дрон-4-07, сфокусированном по Брегу-Бретано с использованием  $Cu_{ka}$  – излучения. Обработка дифрактограмм осуществлялась с помощью набора программ X – RAYS. Расчет субструктурных параметров – величины областей когерентного рассеяния (ОКР) и среднеквадратичной микродеформации проводился с использованием метода Вильямсона – Холла, основанного на разной зависимости блочного и деформационного уширения рентгеновских линий от угла отражения.

Были определены фазовый состав, параметры решеток фаз, размер блоков, D (нм) и величина среднеквадратичной деформации кристаллической решетки фаз,  $\epsilon$  (%). Также по данным рентгенограмм рассчитывали весовое содержание фаз в продуктах помола.

Калориметрические измерения были выполнены на приборе STA 499 F1 Jupiter (синхронный термоанализатор). Нагрев образцов проводился со скоростью 20°/мин в высокотемпературной платиновой печи (марки standart pts) в интервале 25-800°С в атмосфере гелия высокой очистки (марка 6А – 99,999%). Точность измерения температуры составляет 1,5°С, точность измерения энтальпии ± 3%. Для калибровки прибора использовались металлы – Zn, Sn, Bi, Al, Au. Для определения температур превращений и энтальпий использовалось программное обеспечение «Proteus».

Для термической обработки продуктов помола применялся метод дифференциально-термического анализа (ДТА).

О твердофазной реакции между Ni и Ge в процессе помола смеси порошков свидетельствует характер изменения дифрактограмм, записанных после различной продолжительности МС исходных компонентов. Изменение фазового состава образцов в процессе помола показано на рис. 1. После 1, 2 и 5 ч помола фазовый состав образцов идентичен, вместе с тем перерас-

пределение интенсивностей линий Ni и Ge свидетельствует об изменении соотношения фаз в порошках.

На дифрактограмме образца после 10 ч МС кроме линий Ni и Ge в интервале  $2\theta \sim 30-40^\circ\text{C}$  присутствуют линии фазы, образующейся при взаимодействии компонентов. Из рисунка 1 можно видеть, что после 20 ч МС увеличилась доля указанной фазы в образце по сравнению с содержанием исходных компонентов, не вступивших в твердофазную реакцию. Образовавшаяся фаза характеризуется гексагональной кристаллической решеткой с параметрами  $a = 0,39158 \pm 0,0002\text{нм}$ ,  $c = 0,50402 \pm 0,0007\text{нм}$ ,  $c/a = 1,287$  для сплава после 10 ч МС и  $a = 0,39130 \pm 0,0002\text{нм}$ ,  $c = 0,50514 \pm 0,0005\text{нм}$ ,  $c/a = 1,291$  для сплава после 20 ч МС. Отношение  $c/a = 1,287 \div 1,292$  соответствует германиду никеля  $\text{Ni}_5\text{Ge}_3$  ( $\text{Ni}_{1,666}\text{Ge}$ ) (пространственная группа  $R\bar{6}.3/mmc$ ) [4]. Различие в параметрах решетки  $\beta$  – фазы в образцах объясняется переменным содержанием Ni и Ge при вероятном отклонении от стехиометрического состава 5:3.

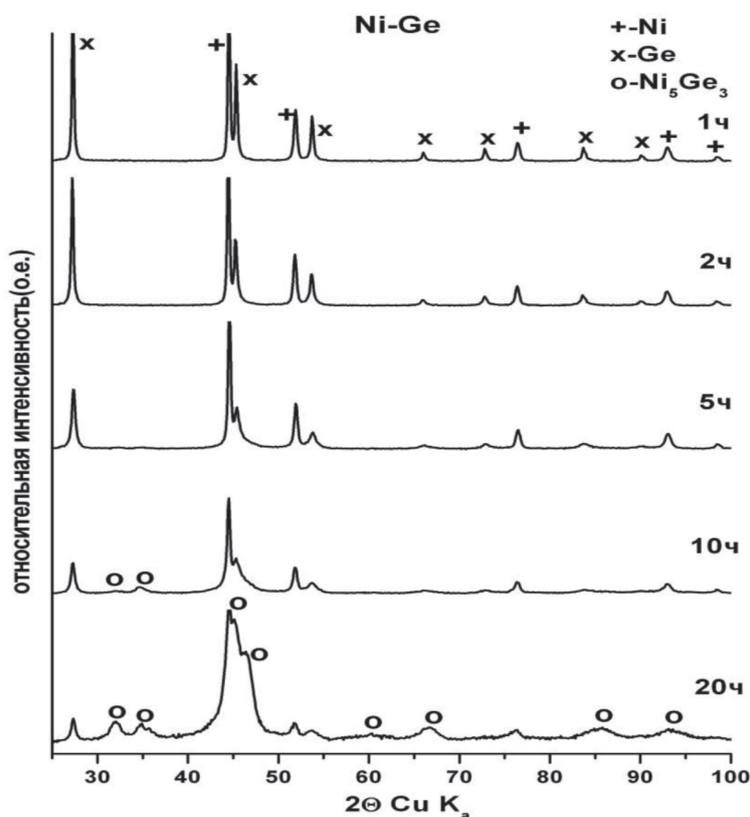


Рис. 1. Дифрактограммы образцов после различной продолжительности помола смесей порошков  $\text{Ni}_{62}\text{Ge}_{38}$

Установлено, что параметры решетки Ge не меняются во всем временном интервале МС, в то время как параметры решетки Ni увеличиваются к моменту образования  $\beta$  – фазы. Это указывает на то, что процес-

су образования соединения  $Ni_5Ge_3$  предшествует растворение Ge в ГЦК решетки Ni и зарождение новой кристаллической фазы происходит из пересыщенного твердого раствора Ni(Ge).

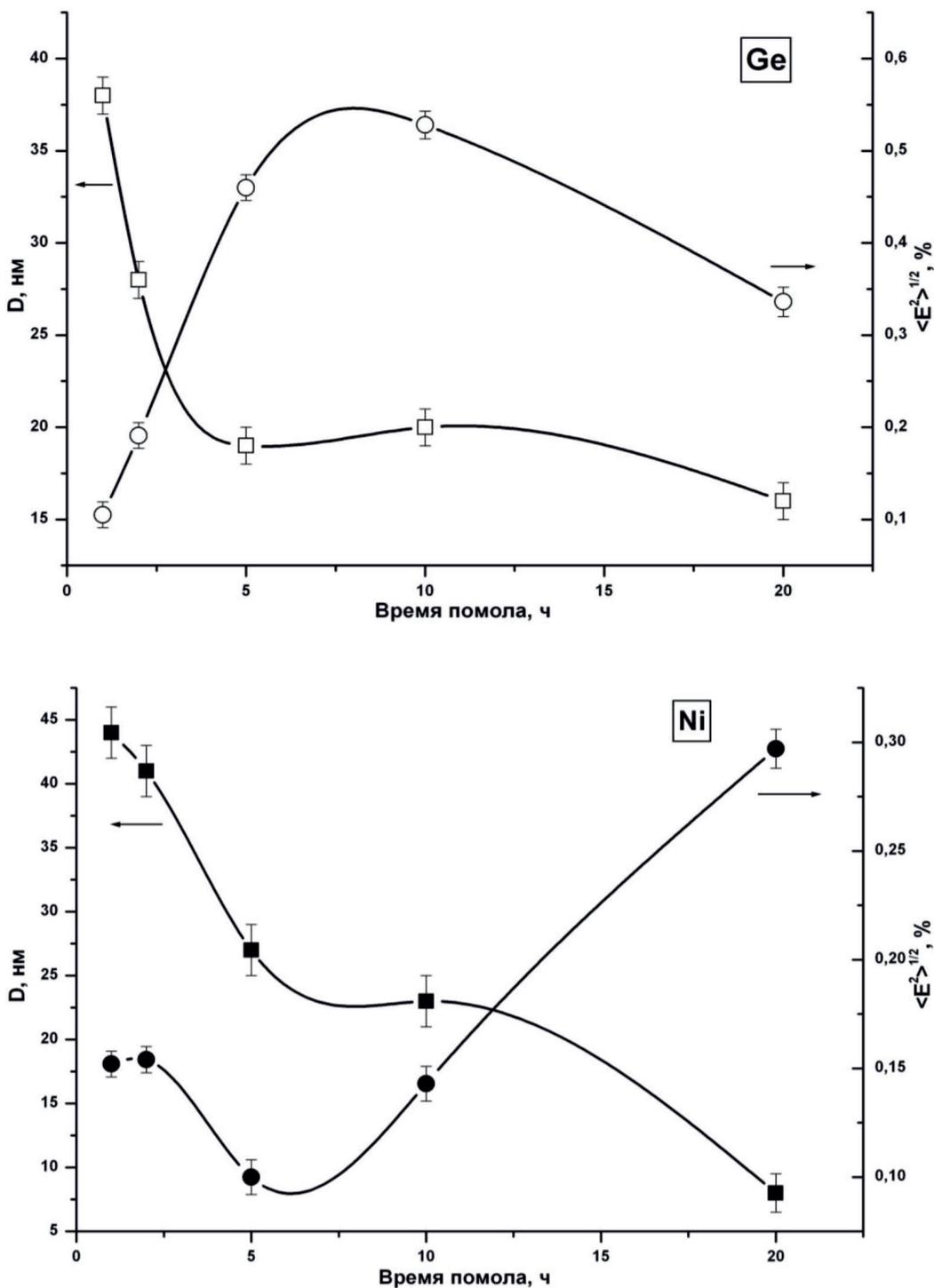


Рис. 2. Изменение размера блоков  $D$  и среднеквадратичной микродеформации решетки  $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$  Ni и Ge после разной продолжительности МС  $Ni_{62}Ge_{38}$

Развитие твердофазного взаимодействия Ni с Ge проходит в связи с изменением параметров субструктуры компонентов (рис. 2) – размера блоков мозаики кристаллитов и среднеквадратичной микродеформации кристаллических решеток, обусловленной накоплением и релаксацией деформационных дефектов. Размер блоков  $D$  монотонно уменьшается как у Ni, так и у Ge, что указывает на формирование наноструктурного состояния взаимодействующих компонентов.

Сплавы, образовавшиеся в результате МС, содержат метастабильные фазы, несмотря на то, что после 20 ч помолы уже образовался гексагональный германид Ni со структурой типа NiAs ( $B8_1$ ). Нагрев синтезированных сплавов был проведен в калориметре и кривые ДТА приведены на рис. 3. Видно, что переход метастабильных фаз к равновесным, присущий сплаву  $Ni_{62}Ge_{38}$ , происходит с протеканием экзотермических реакций. Для образца после 1 ч МС характерен многоступенчатый переход при взаимодействии активированных помолом Ni и Ge к фазе  $Ni_5Ge_3$ , в то же время в образцах после 10 и 20 ч МС переход от метастабильных фаз к равновесным протекает в одну стадию. Этому превращению соответствует один экзотермический пик в интервале температур 150–400 °С. Сопоставление максимальной температуры этого пика для образцов после 1, 10 и 20 ч МС показывает, что

она уменьшается в ряду 281 °С (1 ч МС) → 235 °С (10 ч МС) → 219,8 °С (20 ч МС).

На рис. 4 приведены дифрактограммы сплава после 10 ч МС и последующих отжигов в ходе ДТА до 400 °С (а) и 800 °С (б). Видно, что уже после нагрева до 400 °С в сплаве образовались фазы  $\beta$ - $Ni_5Ge_3$  (гексагональная) и  $\beta'$ - $Ni_5Ge_3$  (моноклинная) [3].

Согласно диаграмме состояния Ni-Ge [5] температурный переход  $\beta \leftrightarrow \beta'$  происходит при 382 °С и может быть заторможенным в результате сосуществования обеих фаз в отожженных сплавах.

Установлено, что при высокоэнергетическом помолы смесей индивидуальных компонентов можно достичь образования  $\beta$ -фазы ( $Ni_{1,7}Ge$ ), которая является нанокристаллической ( $D \approx 7$  нм) и характеризующейся значительной микродеформацией кристаллической решетки ( $\varepsilon = 0,89\%$ ). Образованию  $\beta$ -фазы при МС предшествует растворение Ge в кристаллической решетке Ni с образованием пересыщенных твердых растворов, являющихся метастабильными фазами. В связи с этим их распад с образованием  $\beta$ -фазы является экзотермическим фазовым превращением, что нашло свое отражение на кривых ДТА при изучении механосинтезированных сплавов. Тепловые эффекты при нагреве механосинтезированной  $\beta$ -фазы не наблюдаются, что указывает на стабильность ее структуры.

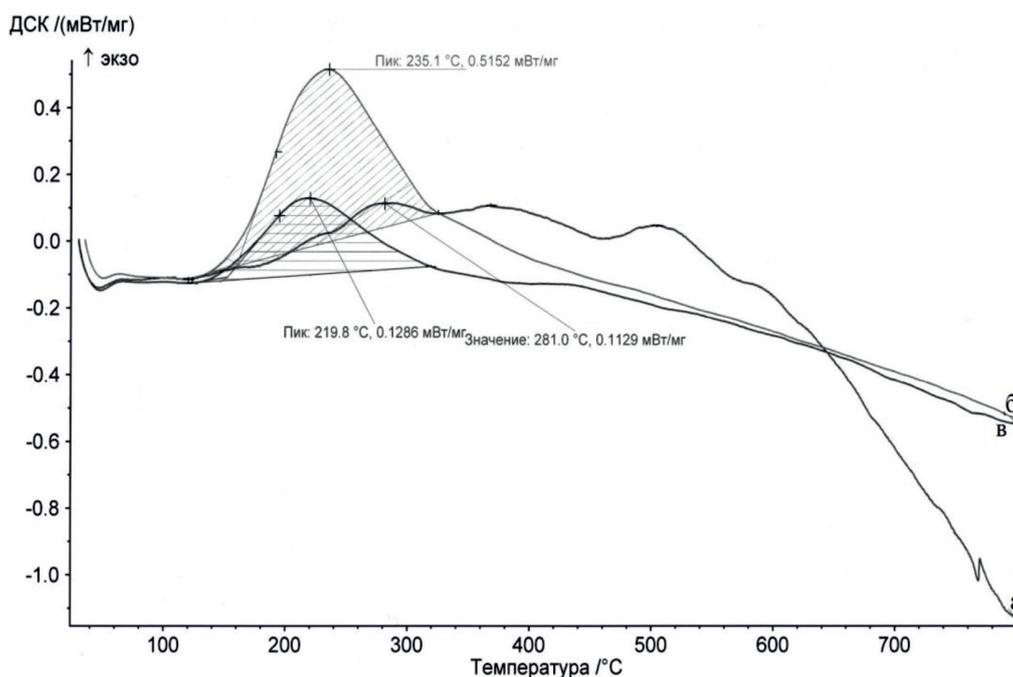


Рис. 3. Кривые ДТА образцов  $Ni_{62}Ge_{38}$  после МС 1 ч (а), 10 ч (б), 20 ч (в)

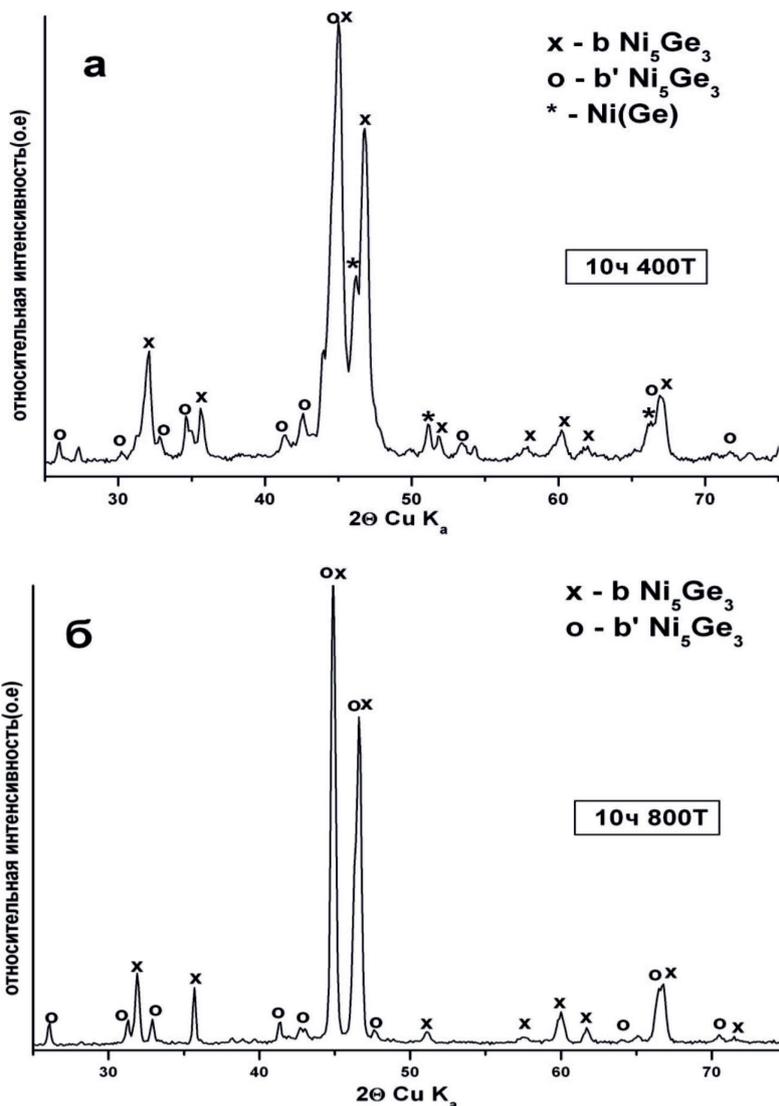


Рис. 4. Дифрактограммы сплава  $Ni_5Ge_3$  после 10 ч МС и последующего нагрева до  $400^\circ C$  (а) и  $800^\circ C$  (б)

Таким образом, в результате данной работы осуществлен помол сплавов системы Ni-Ge в планетарной шаровой мельнице. Выполнен качественный и количественный фазовый анализ механо-синтезированных сплавов в системе Ni-Ge. Определены фазы, образующиеся в результате механического сплавления и последующего нагрева сплавов системы Ni-Ge.

#### Список литературы

1. Дзугаева М.А., Кубалова Л.М. Механохимические реакции в сплаве Fe-Al эквиатомного состава // Международный студенческий научный вестник. 2016, № 3-3, С. 454.
2. Кодзаева Н.В., Кубалова Л.М. Исследование механо-синтезированных сплавов Fe-B / Международный студенческий научный вестник. 2015, № 3-4, с. 553-554.
3. G. Schlatte und T. Pitsch, Z. Metallkd., Bd. 66 (1975), Hf. 11, p. 462 – 466.
4. Joint Committee on Powder Standards (JCPDS):  $Ni_5Ge_3$  (мкл: № 40874; гекс: № 221343).
5. M. Ellner, T. Goedecke, and K. Schubert, J. Less-Common Met., 24 (1971), p. 23-40.