

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  $\geq 400^\circ\text{C}$ , 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  $\geq 400^\circ\text{C}$  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.

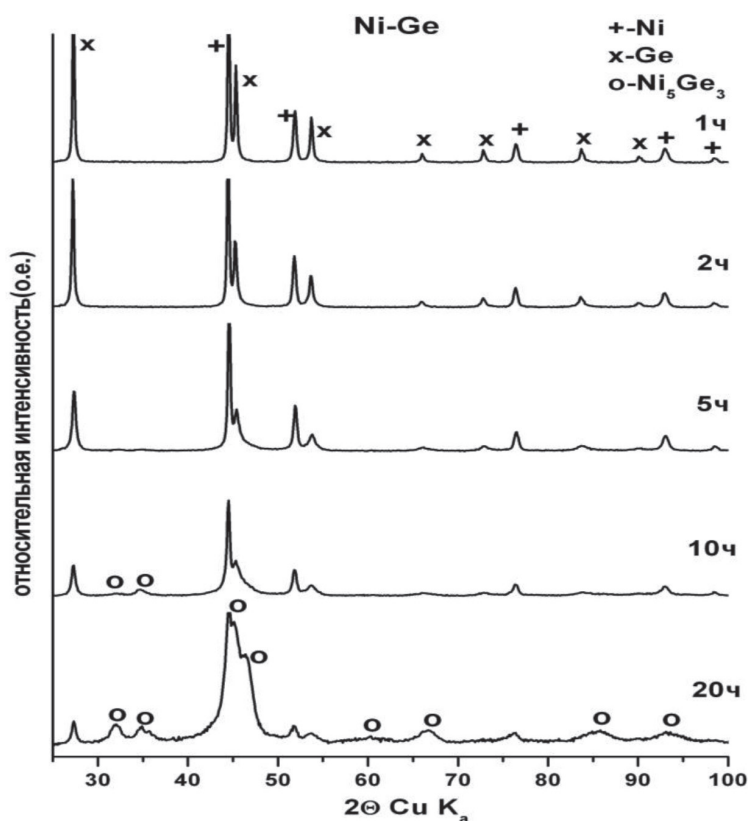


Рис. 1. Дифрактограммы образцов после различной продолжительности помола смесей порошков  $\text{Ni}_{62}\text{Ge}_{38}$

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).

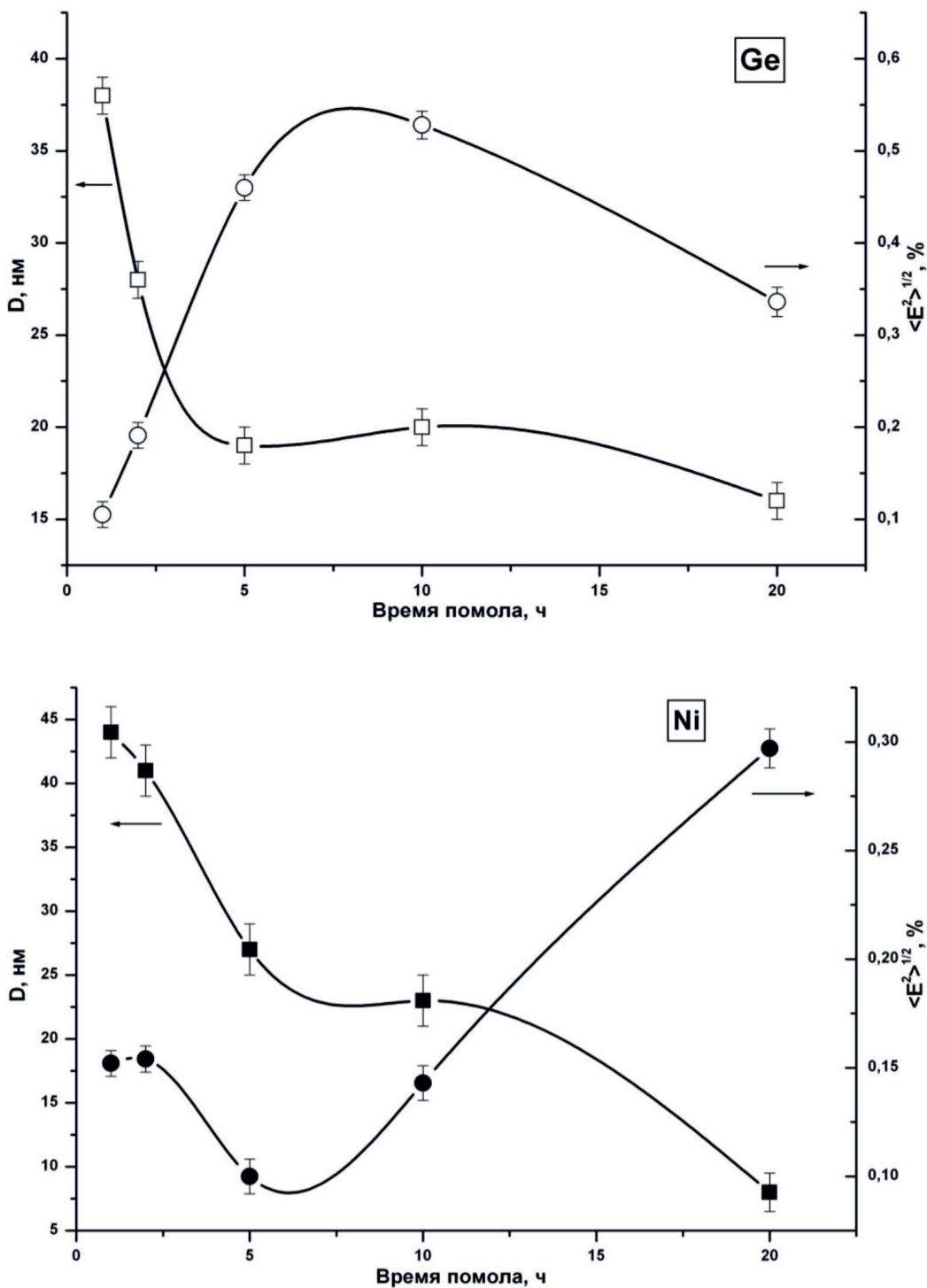


Рис. 2. Изменение размера блоков  $D$  и среднеквадратичной микродеформации решетки  $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$  Ni и Ge после разной продолжительности МС  $Ni_{62}Ge_{38}$

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 характеризуется 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.

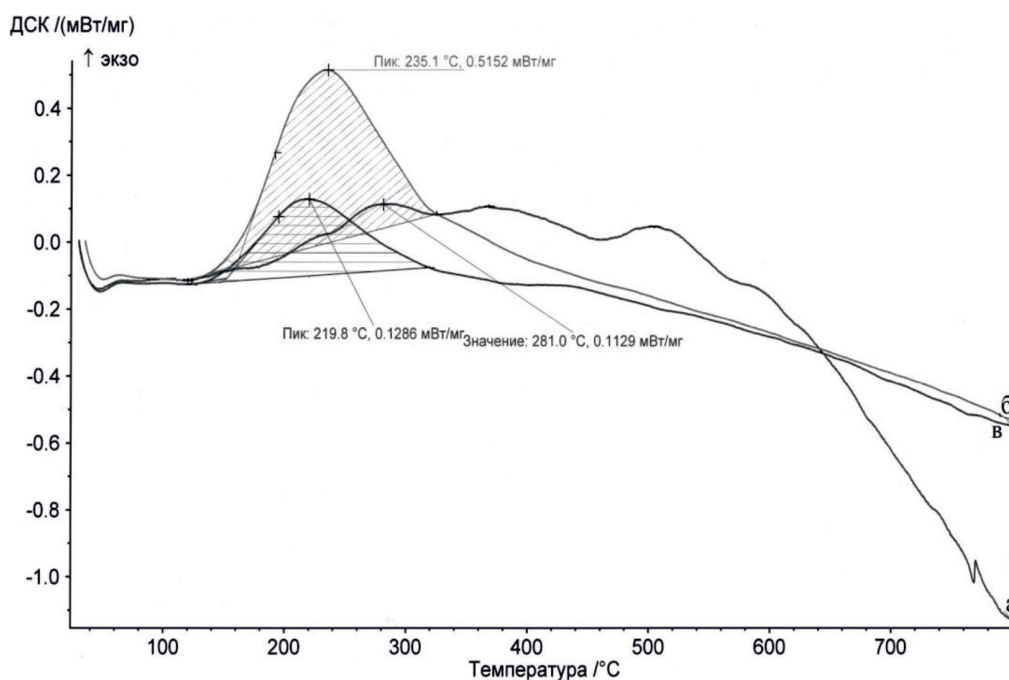


Рис. 3. Кривые ДТА образцов  $Ni_{62}Ge_{38}$  после МС 1 ч (а), 10 ч (б), 20 ч (в)

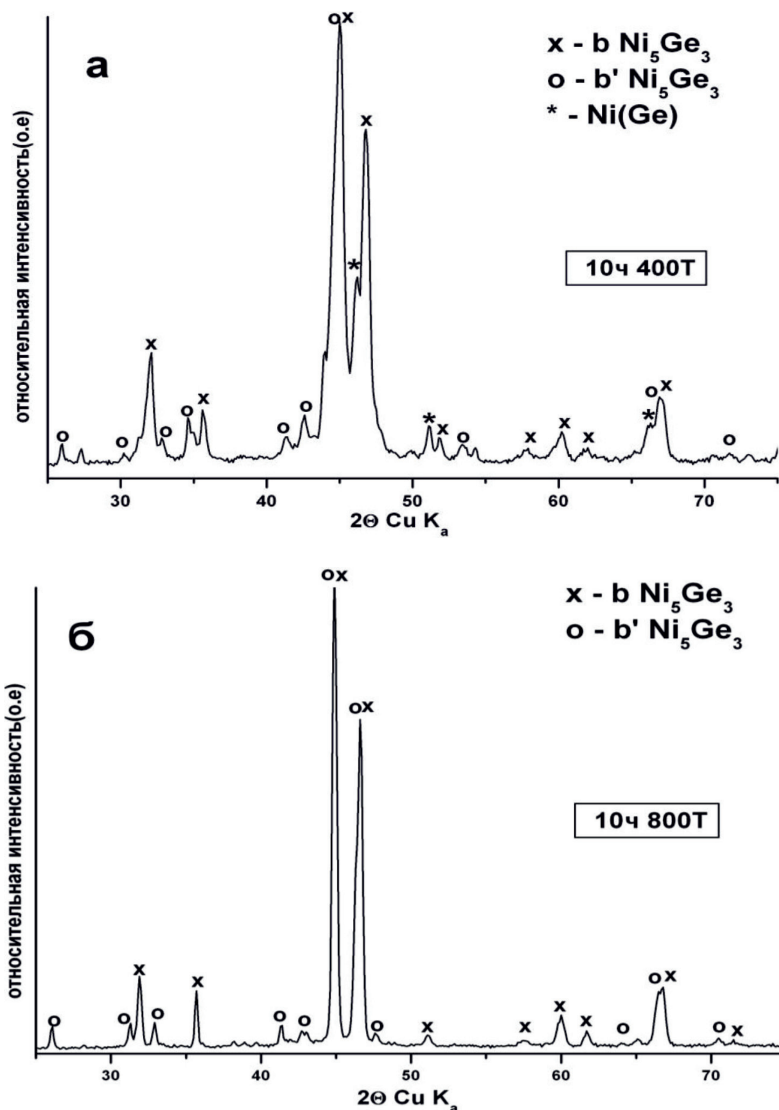


Рис. 4. Дифрактограммы сплава Ni<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub> после 10 ч МС и последующего нагрева до 400 °С (а) и 800 °С (б)

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. Schlatter and T. Pitsch, Z. Metallkd., Bd. 66 (1975), Hf. 11, p. 462 – 466.
4. Joint Committee on Powder Standards (JCPDS): Ni<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub> (мкл: № 40874; гекс: № 221343).
5. M. Ellner, T. Goedecke, and K. Schubert, J. Less-Common Met., 24 (1971), p. 23-40.