

## ОСОБЕННОСТИ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ ИНТЕРМЕТАЛЛИД/ОКСИД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНОКОМПОЗИТОВ-ПРЕКУРСОРОВ

Т. Л. Талако<sup>1</sup>, Т. Ф. Григорьева<sup>2</sup>, А. И. Лецко<sup>1</sup>, А. П. Барина<sup>2</sup>,  
П. А. Витязь<sup>1</sup>, Н. З. Ляхов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт порошковой металлургии НАН Беларуси, 220071 Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128 Новосибирск, grig@solid.nsc.ru

Установлено, что при механической активации смеси, содержащей железо, алюминий и оксид железа, происходит механохимическое восстановление оксида железа и образуется наноструктурный механокомпозит Fe/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Из такого композита в качестве прекурсора в процессе высокотемпературного самораспространяющегося синтеза (СВС) получен композит FeAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, сохраняющий морфологию и размерные характеристики прекурсора. При механической активации смеси железа, алюминия и оксида хрома полного восстановления последнего не происходит, однако при СВС также образуется нанокompозит интерметаллид/оксид, атомы хрома в котором входят в структуру алюминида железа.

Ключевые слова: механическая активация, композиты, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, интерметаллические соединения.

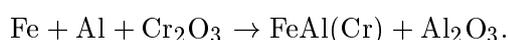
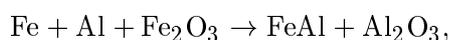
### ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных методов получения порошков является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [1]. Однако прямое получение наноразмерных структур при СВС осложнено высокими температурами, развивающимися при горении. Размер зерна продукта СВС зависит от условий проведения синтеза, которые определяют процесс роста первичных зерен (рекристаллизацию и агломерацию) в продуктах горения, и в первую очередь от температуры горения [2]. Как правило, в зоне реакции волны горения образуются мелкие (от наноразмерных до субмикронных) частицы первичного продукта синтеза. Затем по завершении химического взаимодействия происходят рекристаллизационные процессы вторичного структурообразования, приводящие к росту зерен за фронтом горения и увеличению их размеров в  $10 \div 100$

раз. Подавить процессы рекристаллизации и агломерации можно за счет уменьшения температуры горения. Механокомпозиты как исходный материал для СВС могут существенно снижать температуру горения и увеличивать его скорость, приводя к формированию наноструктурных продуктов [3–5]. В частности, исследования, выполняемые совместно ИХТТМ СО РАН и ИПМ НАН Беларуси [6–8], показали, что использование в качестве реакционной смеси для СВС механохимически синтезируемых прекурсоров позволяет не только получать нанокompозиционные порошки, но и полностью сохранять их структурную морфологию. В настоящей работе рассматриваются основные особенности процессов СВС нанокompозиционных порошков интерметаллид/оксид из механохимически полученных прекурсоров.

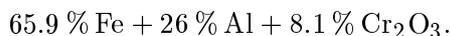
### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследовался процесс синтеза в системах



Массовый состав исходных смесей соответственно

Работа выполнена в рамках интеграционного проекта СО РАН № 98 «Механокомпозиты-прекурсоры для создания материалов с новыми свойствами», программы фундаментальных исследований Президиума РАН 8.15 «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов», а также государственной комплексной программы научных исследований Республики Беларусь «Наноматериалы и нанотехнологии» (задание 2.09).



Составы реакционной шихты взяты из расчета на последующее образование интерметаллида  $\text{FeAl}_{0.4}$  ( $\text{Al}_{0.4} = 40$  ат. % Al) и оксида  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

В качестве прекурсоров для СВС использовали нанокпозиционные порошки, полученные в результате обработки реакционной шихты в шаровых планетарных мельницах с водяным охлаждением АГО-2 (объем барабана  $250 \text{ см}^3$ , диаметр шаров 5 мм, загрузка шаров 200 г, навеска образца 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси  $\approx 1000$  об/мин, активация проводилась в среде аргона). После активации шихты в прессформе диаметром 17 мм и высотой  $\approx 25$  мм прессовали образцы при давлении  $4 \div 6$  т. Синтез осуществляли в среде аргона, горение инициировали вольфрамовой спиралью, нагреваемой электрическим током. Температуру и скорость горения оценивали микротермопарным методом.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили на дериватографе Q-1500D (Венгрия) в среде аргона. Измерения выполняли в интервале температур  $20 \div 1000$  °С при скорости нагрева  $10$  °С/мин.

Рентгенструктурный анализ (РСА) осуществляли с помощью дифрактометра высокого разрешения D8 ADVANCE фирмы «Bruker AXS GmbH», используя пакет программного обеспечения DIFRAC<sup>plus</sup>.

Микроструктуру порошков исследовали методами оптической, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (оптические микроскопы «Polyvar», Австрия, и «Neophot», Германия, сканирующий электронный микроскоп «CamScan 4» фирмы «Oxford Instruments», Англия, и сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения «Mira» фирмы «Tescan», Чехия, с микрорентгеноспектральным анализатором «INCA 350» фирмы «Oxford Instruments», Англия, а также просвечивающий электронный микроскоп ЭМВ-100БР).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характерной особенностью рассматриваемых систем является возможность реализации в них двух типов экзотермических реакций с отличающимися на порядок тепловыми эффектами: алюмотермических реакций

восстановления оксидов железа и хрома ( $\approx 840$  и  $\approx 540$  кДж/моль) и реакций с существенно меньшими теплотами образования алюминидов железа ( $\approx 50 \div 140$  кДж/моль), что обеспечивает возможность избирательного протекания алюмотермических реакций в процессе механоактивации. Невысокие адиабатические температуры горения, характерные для СВС алюминидов железа, могут позволить сохранить нанокристаллическую структуру материалов, сформированную на стадии механоактивации.

На рис. 1 представлены дифрактограммы механокомпозита, полученного после 2 мин механической активации смеси  $12.5 \% \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 60.9 \% \text{ Fe} + 26.6 \% \text{ Al}$ , и продукта СВС из этого композита. На дифрактограмме механокомпозита отсутствуют характерные линии  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Однако при этом, по данным РСА, явного образования оксида алюминия не наблюдается: помимо линий железа и алюминия рентгенограмма содержит лишь линию небольшой интенсивности в области углов  $2\theta \approx 36^\circ$ , которая в пределах погрешности может принадлежать и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Тем не менее, анализ электронограмм полученного механокомпозита показал, что в структуре прекурсора четко идентифицируются рефлексы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (рис. 2, б). Отсутствие отражений оксида алюминия на дифрактограмме является косвенным свидетельством его нанодисперсности и формирования так называемой «взаимопроникающей структуры» [9]. Обработка дифрактограммы с помощью программы TOPAS пакета DIFRAC<sup>plus</sup> позволила оценить средний размер кристаллитов металлических компонентов, который составил  $\approx 50$  нм для Fe и  $\approx 150$  нм для Al.

По результатам исследования структуры механокомпозита методами РСА и ПЭМ (просвечивающей электронной микроскопии) убедительных данных, свидетельствующих об образовании интерметаллических фаз в процессе механоактивации, мы не обнаружили. Между тем в работе [10] при исследовании порошковой смеси Fe + 40 ат. % Al методом мессбауэровской спектроскопии было показано, что в условиях обработки, аналогичных рассматриваемым в настоящей работе, формируется небольшое количество Al(Fe)-твердого раствора и разупорядоченной интерметаллической фазы  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  ( $\text{FeAl}_2$ ).

На рис. 3 представлены сравнительные

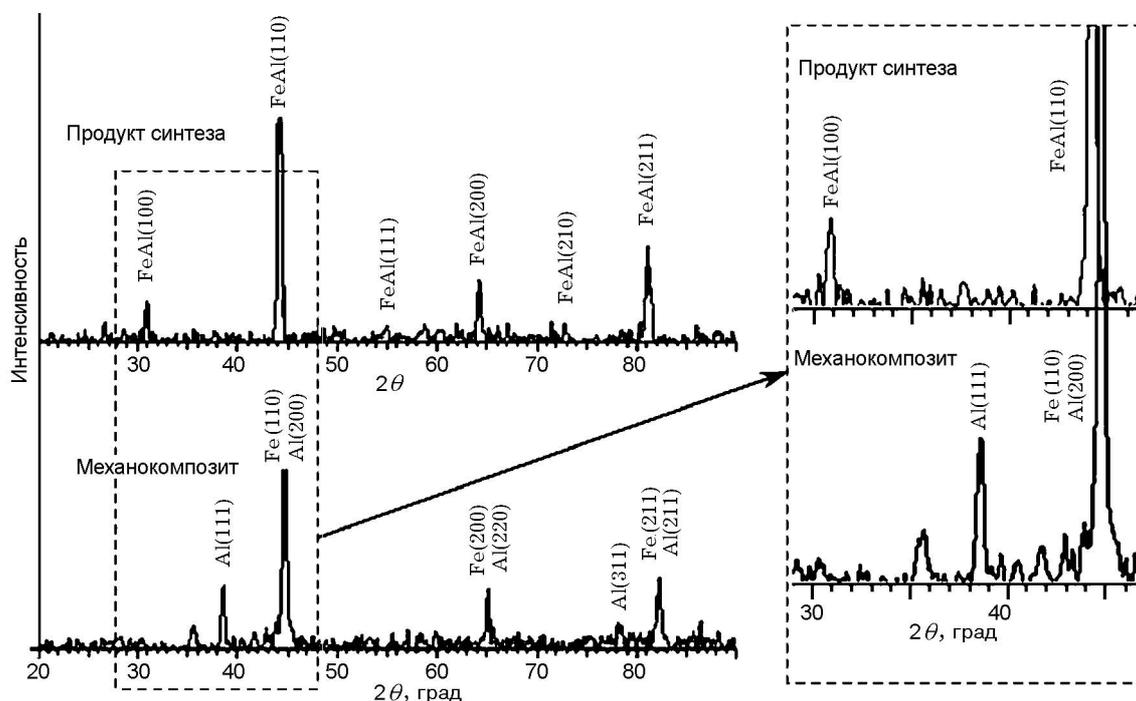


Рис. 1. Дифрактограммы механокомпозита, полученного в системе 12.5 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 60.9 % Fe + 26.6 % Al, и продукта СВС, полученного с использованием этого механокомпозита

данные ДТА, снятые для неактивированной порошковой смеси 12.5 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 60.9 % Fe + 26.6 % Al (кривая 1) и сформированного механокомпозита (кривая 2). Видно, что механическая активация исходной смеси существенно меняет характер ее поведения при нагревании. Так, для кривой ДТА неактивированной порошковой смеси характерны два экзотермических пика с максимумами при 678 и 982 °С. Первый, очевидно, соответствует экзотермической реакции восстановления оксида железа, второй — образованию интерметаллида FeAl. На кривой ДТА этой смеси после механоактивации (кривая 2) присутствует только один экзопик. При этом положение температуры начала взаимодействия компонентов после активации существенно снижается.

СВС в рассматриваемой системе протекает в автоколебательном режиме. Время задержки инициирования составляет 9 с. Температура и скорость распространения волны горения равны соответственно 1150 °С и ≈0.3 мм/с. Термограмма процесса представлена на рис. 4, а. Как видно из рисунка, СВС заканчивается за несколько секунд, после чего наблюдается сравнительно медленное остывание материала. С учетом того, что темпера-

тура горения значительно выше температуры плавления самой легкоплавкой эвтектики Al—FeAl<sub>3</sub> (652 °С) в системе, очевидно, что в нашем случае реализуется СВС с промежуточным расплавленным слоем. Это разновидность безгазового СВС, при котором в волне горения появляется жидкая фаза, но при температуре горения образуется твердый продукт [2].

Продукт СВС полностью наследует структуру механокомпозита (рис. 2, б, г, е), несмотря на то, что в процессе СВС протекает реакция образования моноалюминида железа и наблюдается концентрационное перераспределение компонентов. Так, на дифрактограмме продукта СВС (см. рис. 1) исчезают рентгеновские рефлексы алюминия; структурные максимумы рентгеновских отражений, которые в пределах погрешности могут принадлежать и металлам (твердым растворам на их основе), и интерметаллиду FeAl, смещаются влево. Кроме того, появляются характерные рефлексы упорядоченной В2-структуры моноалюминида железа, причем интенсивность сверхструктурного отражения (100), характеризующего степень упорядочения интерметаллической фазы, соответствует интенсивности эталона ASTM 33-0020. Согласно данным ПЭМ (рис. 2, г, е) полученный

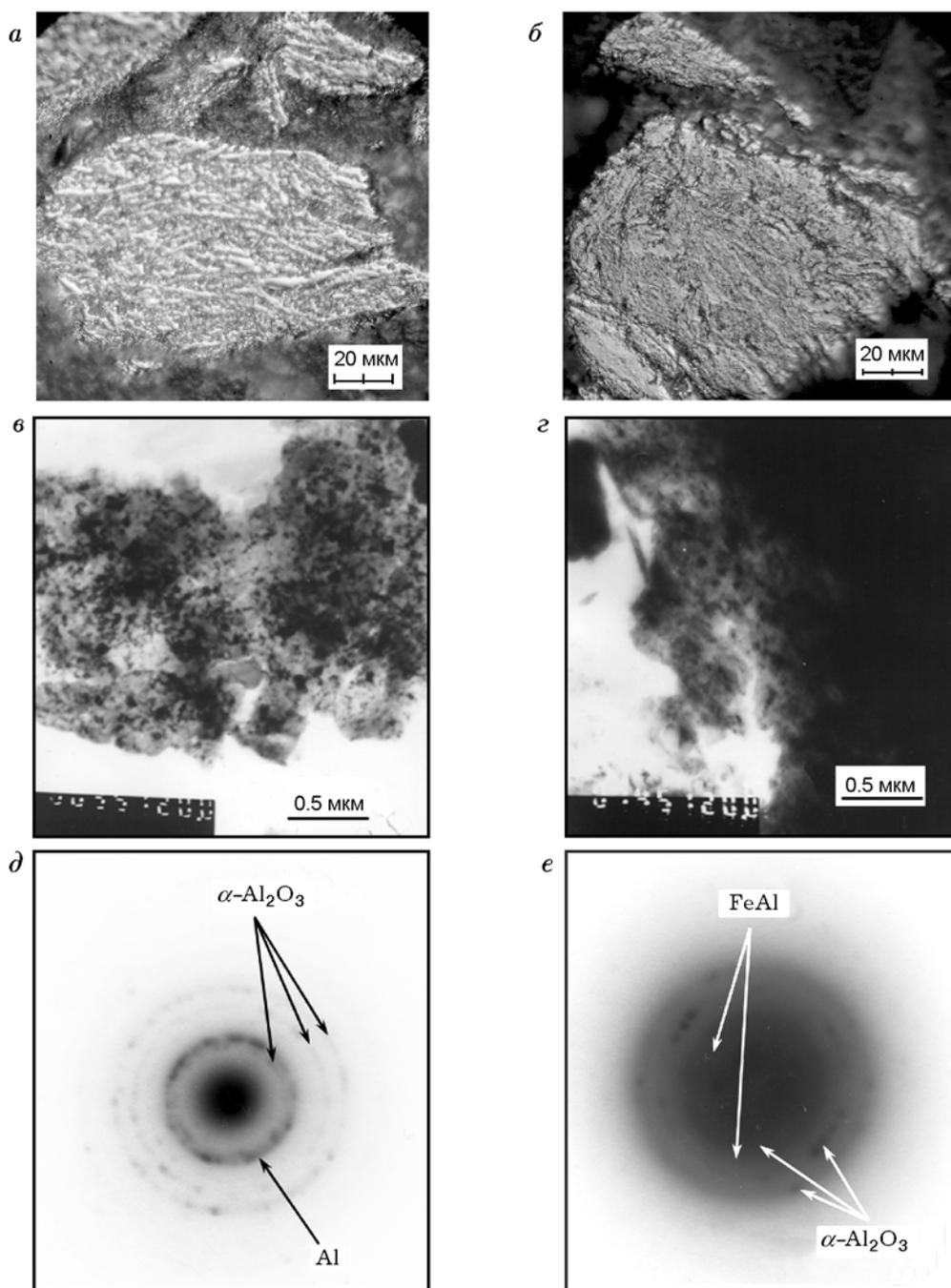


Рис. 2. Микроструктура порошкового механокомпозита (*a, в, д*), полученного в системе 12.5 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  + 60.9 % Fe + 26.6 % Al, и продукта СВС (*б, г, е*), полученного с использованием этого механокомпозита:

*a, б* — оптические микрофотографии с использованием интерференционного контраста, *в, г* — ПЭМ-микрофотографии, *д, е* — электрограммы

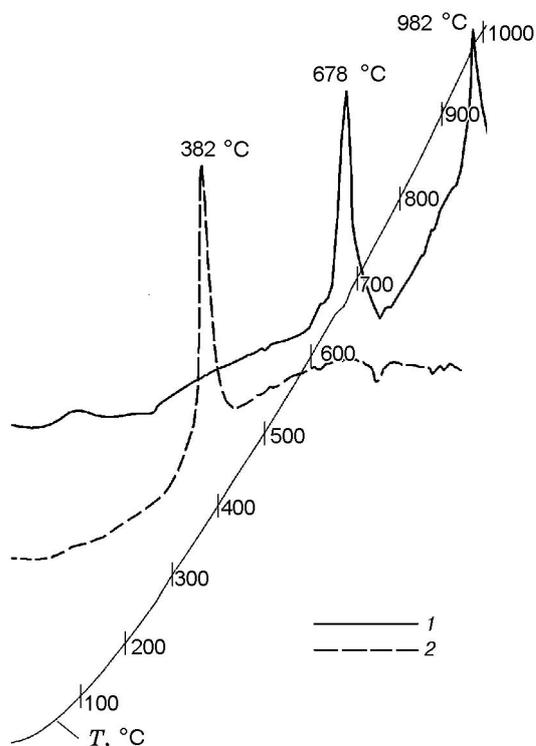


Рис. 3. Кривые ДТА неактивированной порошковой смеси 12.5 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  + 60.9 %  $\text{Fe}$  + 26.6 %  $\text{Al}$  (1) и сформированного механокомпозиита (2) при нагреве со скоростью 10 °C/мин

СВС-порошок характеризуется аморфизованной структурой с вкраплениями нанокристаллов. На электронограммах идентифицируются рефлексы  $\text{FeAl}$  и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Отсутствие глубокого спекания порошковых частиц и сохранение наноконпозиционной структуры в продукте синтеза свидетельствуют о локальном возникновении жидкой фазы на контактных участках и малых временах ее существования.

Анализ полученных результатов показывает, что структурные характеристики механокомпозиитов (наноконпозиционная структура) оказывают существенное влияние на характер превращений в процессе горения, на качественный состав продуктов синтеза и глубину превращения при СВС. Так, несмотря на то, что реакция взаимодействия оксида железа с алюминием, обеспечивающая наибольшее тепловыделение в рассматриваемой системе, в основном прошла в процессе механоактивации, продукт синтеза содержит только моноалюминид железа, в то время как при реализации классического варианта СВС при рассматриваемом соотношении железа и алюми-

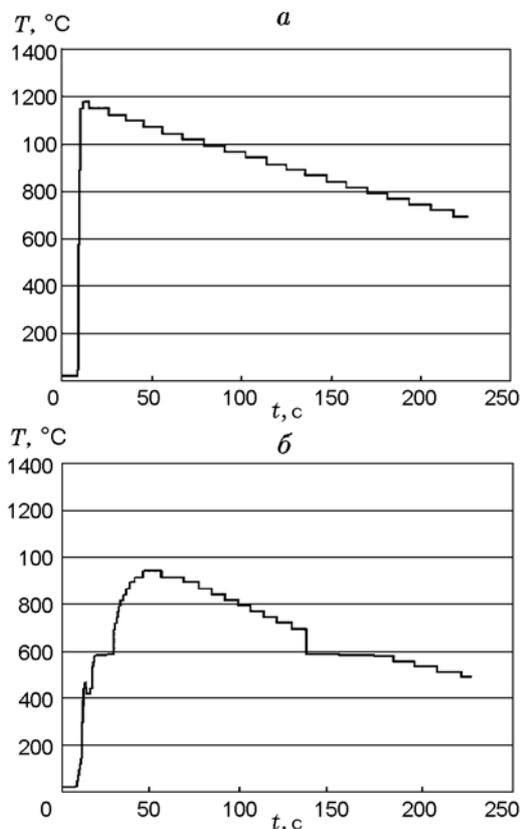


Рис. 4. Термограммы процесса СВС с использованием в качестве прекурсора механокомпозиитов, полученных в системах 12.5 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  + 60.9 %  $\text{Fe}$  + 26.6 %  $\text{Al}$  (а) и 8.1 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  + 65.9 %  $\text{Fe}$  + 26 %  $\text{Al}$  (б)

ния формируются главным образом  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  и твердый раствор на основе  $\alpha$ -железа [11]. А в нашем случае материал дополнительно был разбавлен некоторым количеством оксида. Тем не менее образование оксида алюминия на стадии механоактивации не только не помешало полностью протеканию реакции образования  $\text{FeAl}$ , но и, по всей видимости, способствовало процессу гетерогенного зародышеобразования при СВС. Согласно данным микрорентгеноспектрального анализа содержание алюминия в сформировавшемся интерметаллиде составляет  $\approx 37.5$  ат. %, что в пределах погрешности совпадает с заданным (состав механокомпозиита рассчитан на образование алюминид  $\text{FeAl}_{0.4}$ ).

В системе 8.1 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  + 65.9 %  $\text{Fe}$  + 26 %  $\text{Al}$ , несмотря на то, что продукт СВС также полностью наследует структуру механокомпозиита (рис. 5), характер взаимодействия компонентов существенно отличается от предыдущей систе-

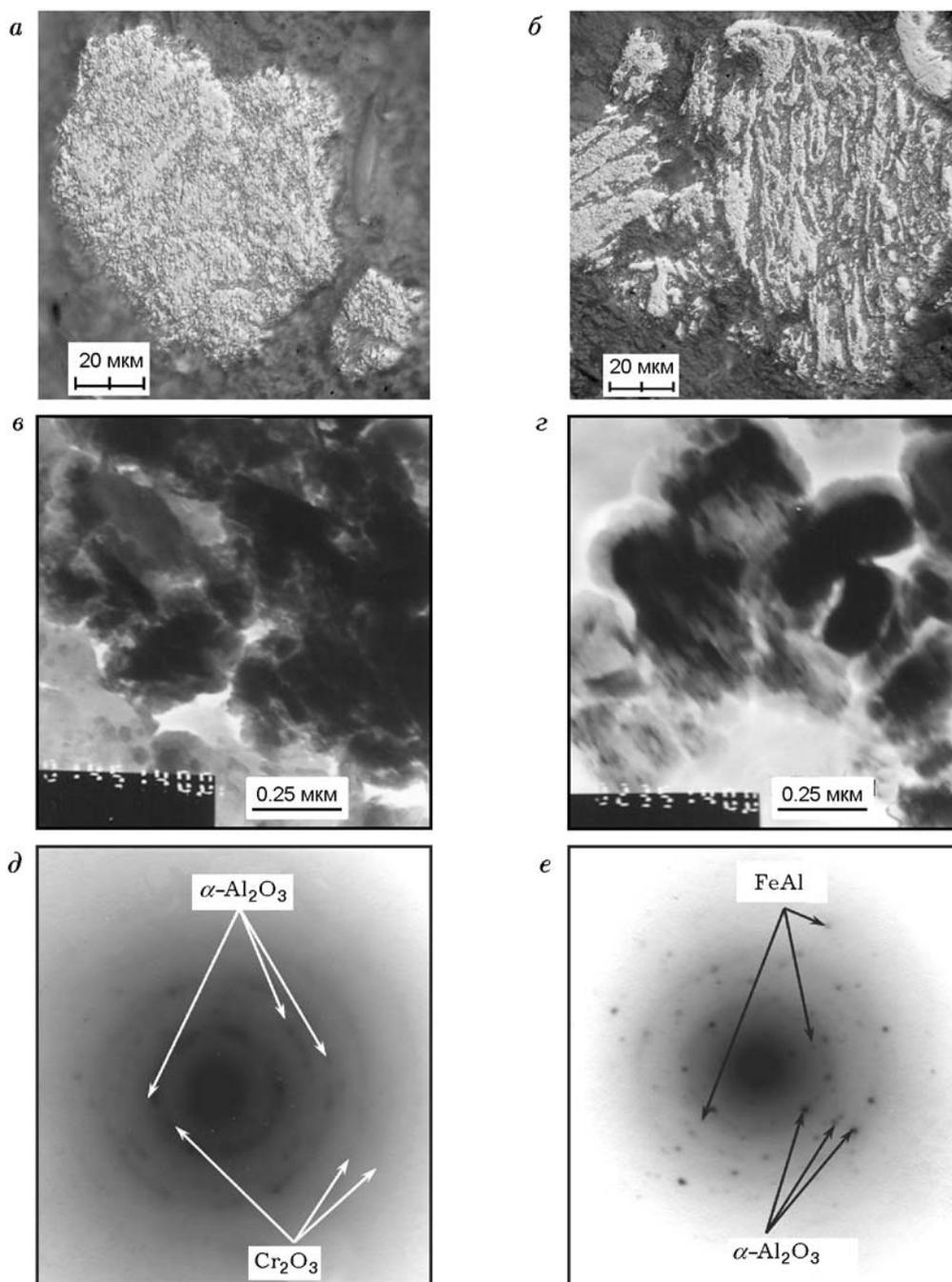


Рис. 5. Микроструктура порошкового механокомпозита (*a, в, д*), полученного в системе 8.1 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  + 65.9 % Fe + 26 % Al, и продукта СВС (*б, г, е*), полученного с использованием этого механокомпозита:

*a, б* — оптические микрофотографии с использованием интерференционного контраста, *в, г* — ПЭМ-микрофотографии, *д, е* — электронограммы

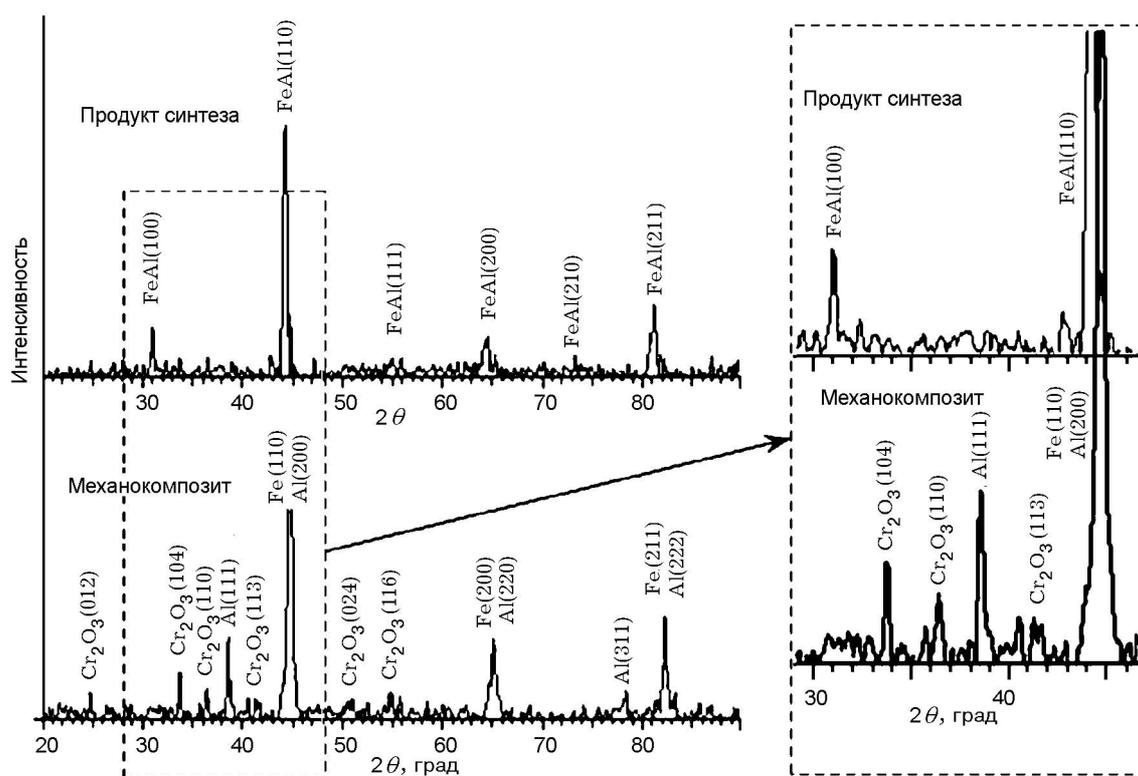


Рис. 6. Дифрактограммы механокомпозиата, полученного в системе 8.1 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  + 65.9 % Fe + 26 % Al, и продукта СВС, полученного с использованием этого механокомпозиата

мы.

Так, избирательного протекания алюмотермической реакции восстановления оксида хрома в процессе механоактивации не наблюдается. На дифрактограмме четко идентифицируются характерные рефлексы исходного оксида хрома (рис. 6).

Вероятно, это связано с меньшим содержанием оксида в реакционной шихте, а также с тем обстоятельством, что теплота химической реакции  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Cr}$  несколько ниже, чем теплота восстановления  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\approx 540$  и  $\approx 840$  кДж/моль соответственно).

Вместе с тем, анализ электронограмм (рис. 5, д), полученных при исследовании структуры механокомпозиата методом ПЭМ, свидетельствует о наличии в механокомпозиате некоторого количества наноразмерного оксида алюминия. Кроме того, согласно результатам мессбауэровских исследований в процессе механоактивации формируется около 2 % интерметаллида  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  [12].

Дифференциальный термический анализ неактивированной реакционной шихты показал три характерных экзопика (рис. 7, кри-

вая 1): при 645, 680 и 907 °С. Основной экзопик при 680 °С, по всей видимости, соответствует экзотермической реакции восстановления оксида хрома алюминием, пик при 907 °С — реакции образования интерметаллидов. Что касается первого экзопика (645 °С) небольшой интенсивности, то, по всей вероятности, он соответствует экзотермической реакции, начинающейся в твердой фазе по механизму реакционной диффузии. Очевидно, разделение пиков при 645 и 680 °С связано с интенсивным поглощением тепла в результате эндотермических процессов после начала экзотермической реакции и появления в смеси металлического хрома. Однако, учитывая многокомпонентность реакционной шихты, однозначно интерпретировать эти данные без проведения дополнительных исследований сложно. Для механокомпозиата картина существенно меняется: наблюдается только один экзопик, свидетельствующий об одновременном протекании всех реакций, причем температура начала химического взаимодействия между компонентами значительно снижена.

СВС в рассматриваемой системе инициируется через 7 с и протекает со скоростью

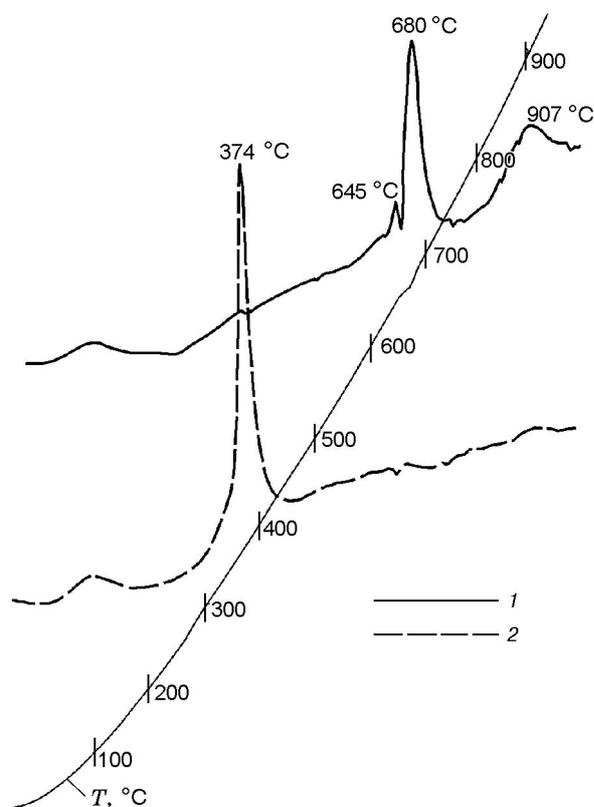


Рис. 7. Кривые ДТА неактивированной порошковой смеси 8.1%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  + 65.9% Fe + 26% Al (1) и сформированного механокомпозиита (2) при нагреве со скоростью 10 °C/мин

$\approx 0.25$  мм/с. Как и ожидалось, температура горения рассматриваемой смеси несколько ниже по сравнению с предыдущей и составляет 942 °C. Интересно, что, хотя на дериватограмме и наблюдался один экзотермический пик, изменение температуры СВС во времени явно свидетельствует о стадийности процесса синтеза (см. рис. 4, б). На термограмме имеются две изотермические площадки, свидетельствующие о протекании фазовых переходов в зоне основного тепловыделения и в зоне догорания. Кроме того, как и на дериватограмме неактивированной смеси, после начала экзотермической реакции наблюдается кратковременное резкое снижение температуры с последующим возобновлением экзотермического эффекта. Изотермические площадки на термограмме, вероятно, связаны с растворением хрома в расплаве алюминия (первый горизонтальный участок) и формированием легированного хромом алюминиды железа (второй горизонтальный участок). Это предположение отлич-

но согласуется с данными месбауэровских исследований, согласно которым основной компонент спектра продукта СВС (центральный синглет) представляет собой интерметаллическую фазу  $\text{Fe}_{0.7-x}\text{Cr}_x\text{Al}_{0.3}$  ( $x = 0 \div 0.2$ ), в которой атомы хрома замещают атомы железа [12]). По данным ПЭМ продукт СВС в системе с оксидом хрома также характеризуется наноконпозиционной структурой (см. рис. 5, з, е). На электронограммах четко идентифицируются характерные рефлексы FeAl и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Сохранение структурной морфологии прекурсора свидетельствует о преобладании твердофазных процессов при СВС.

Таким образом, использование в качестве прекурсоров СВС механохимически полученных наноконпозитов позволяет получать СВС-материалы с сохранением структурной морфологии механокомпозитов даже в системах с высокими тепловыми эффектами реакций, причем полное протекание алюмотермической реакции на этапе механоактивации не является необходимым условием сохранения наноструктуры в продукте СВС. Наследование структуры прекурсоров в продуктах СВС, очевидно, связано с высокой скоростью химических реакций в наноконпозиционных прекурсорах и реализацией неравновесных механизмов фазообразования при пониженной температуре.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г., Боровинская И. П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений // Докл. АН СССР. Сер. хим. — 1972. — Т. 204, № 2. — С. 366–369.
2. Амосов А. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: Учеб. пособ. / Под ред. В. Н. Андциферова. — М.: Машиностроение-1, 2007.
3. Bernard F., Gaffet E. Mechanical alloying in SHS research // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2001. — N 2. — P. 109–131.
4. Grigorieva T., Korchagin M., Lyakhov N. Combination of SHS and mechanochemical synthesis for nanopowder technologies // KONA. — 2002. — N 20. — P. 144–158.
5. Grigorieva T. F., Barinova A. P., Lyakhov N. Z. Mechanochemical synthesis of nanocomposites // J. Nanoparticle Res. — 2003. — V. 5, N 5–6. — P. 439–453.
6. Ляхов Н. З., Витязь П. А., Григорьева Т. Ф., Талако Т. Л., Баринова А. П.,

- Лецко А. И. Механохимически синтезируемые прекурсоры СВС для получения нанокompозитов интерметаллид/оксид // Докл. АН. — 2005. — Т. 405, № 6. — С. 776–778.
7. Витязь П. А., Ляхов Н. З., Талако Т. Л., Григорьева Т. Ф., Лецко А. И., Ильющенко А. Ф., Беляев А. В., Барина А. П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нанокompозиционных порошков интерметаллид/оксид // Докл. Нац. АН Беларуси. — 2006. — Т. 50, № 3. — С. 106–110.
  8. Talaka T., Grigorieva T., Vitiaz P., Lyakhov N., Letsko A., Barinova A. Structure peculiarities of nanocomposite powder Fe<sub>40</sub>Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produced by MASHS // Mater. Sci. Forum. — 2007. — V. 534–536. — P. 1421–1424.
  9. Subramanian R., McKamey C. G., Schneibel J. H., Buck L. R., Menchhofer P. A. Iron-aluminide-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites by in situ displacement reactions: processing and mechanical properties // Mater. Sci. Eng. A. — 1998. — V. 254. — P. 119–128.
  10. Киселева Т. Ю., Григорьева Т. Ф., Гостев Д. В., Потапкин В. Б., Фалкова А. Н., Новакова А. А. Структурное исследование Fe—Al наноматериала, полученного в результате механоактивации и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Вестн. МГУ. Сер. 3, Физика, астрономия. — 2008. — № 1. — С. 56–61.
  11. Ильющенко А. Ф., Талако Т. Л., Беляев А. В., Лецко А. И. Моноалюминид железа, получаемый методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Прогрессивные технологии и системы машиностроения: Междунар. сб. науч. тр. — Донецк, 2000. — Вып. 12. — С. 25–29.
  12. Киселева Т. Ю., Новакова А. А., Фалкова А. Н., Талако Т. Л., Григорьева Т. Ф. Перераспределение атомов хрома между компонентами нанокompозита интерметаллид/оксид в процессе его получения. // Вестн. МГУ. Сер. 3, Физика, астрономия. — 2008. — № 4. — С. 62–64.

*Поступила в редакцию 21/X 2008 г.*

---