

УДК 541.124+546

## СТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ Fe-Al НАНОМАТЕРИАЛА, ПОЛУЧЕННОГО В РЕЗУЛЬТАТЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ И САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

Т. Ю. Киселева, Т. Ф. Григорьева, Д. В. Гостев, В. Б. Потапкин,

А. Н. Фалкова, А. А. Новакова

(кафедра физики твердого тела)

E-mail: kiseleva\_tatiana@mail.ru

**Методами мёссбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифракции проведено структурное исследование нанопорошков, полученных механической активацией смеси 60% Fe + 40% Al, и нанокompозитов, полученных на их основе методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Показана различная природа взаимодействия железа с алюминием в этих двух нанотехнологических процессах.**

Интерметаллиды железа и алюминия представляют практический интерес как материалы, выдерживающие высокую температуру и имеющие высокое сопротивление коррозии. Однако широкое применение таких материалов затруднено ввиду хрупкости интерметаллических фаз. Повысить их пластичность можно путем уменьшения размера зерна [1].

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) является известным методом получения порошковых интерметаллических материалов [2]. Основные преимущества этого метода заключаются в практически полном отсутствии энергозатрат, простоте оборудования, высокой скорости протекания процесса при значительном градиенте температур, высокой производительности и безотходности производства. Синтез заключается в том, что поджиг порошковой смеси элементов при помощи нагревателя приводит к высокоэкзотермической самораспространяющейся по всему образцу реакции, которая протекает за короткие времена с большой скоростью. СВС-продукты обладают большей степенью чистоты, чем исходные компоненты, за счет испарения летучих примесей при температуре синтеза. СВС и ранее применялся для синтеза алюминидов железа и никеля в порошках [3, 4]. Продукты СВС представляют собой смесь интерметаллических фаз с микронным размером зерна.

Интенсивное энергетическое воздействие — механоактивация — на смесь порошков повышает реакционную способность реагентов в результате «накачки» в них дополнительной энергии, запасаемой путем образования структурных несовершенств, увеличения площади реакционной поверхности и уменьшения масштаба гетерогенности системы. Это проявляется в непрерывном образовании при измельчении «микрокомпозитов» — слоистых образований из исходных компонентов и формирование из них новых с более слож-

ной внутренней структурой [2]. Активация реагентов выражается в снижении энергетического барьера при химическом взаимодействии. Локальный разогрев при измельчении достигает температур 600–700°С и сравним с температурой плавления алюминия 660°С, а тепловыделение — с теплотами образования интерметаллических соединений:  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  ( $\Delta H = -27.0$  кДж·моль<sup>-1</sup>),  $\text{FeAl}_2$  ( $\Delta H = -26.1$  кДж·моль<sup>-1</sup>),  $\text{FeAl}$  ( $\Delta H = -25.1$  кДж·моль<sup>-1</sup>) [5]. Все это может индуцировать твердофазные реакции, которые по кинетическому и термодинамическому поведению значительно отличаются от термически инициированных реакций. Таким образом, предварительная механическая обработка смесей порошков в высокоэнергетичной мельнице — эффективный прием увеличения скорости химического превращения при последующем режиме горения. Однако важно, чтобы на самом этапе механической обработки не произошло химического превращения, на которое тратится запасенная при механоактивации энергия. Образование химического соединения на этом этапе может привести к повышению температурного порога самораспространяющегося синтеза.

В настоящей работе исследуется влияние кратковременной высокоэнергетичной механической активации смеси порошков железа и алюминия Fe 60 ат.% + Al 40 ат.% (взаимная концентрация дана в атомных процентах) на строение высокотемпературного микрокомпозита, образующегося в результате самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

### Экспериментальная часть

В работе исследовались образцы, полученные в результате механосинтеза смеси карбонильного Fe (60 ат.%) и Al (40 ат.%), который проводился в высокоэнергетичной шаровой мельнице планетарного

типа АГО в течение 1 и 2 мин в атмосфере аргона. Исходный размер частиц карбонильного железа составлял 50–60 мкм, размер кусочков алюминия — 2–4 мм. Объем камеры размола составлял 250 см<sup>3</sup>, диаметр шаров и их масса — 5 мм и 200 г соответственно. Скорость вращения барабана составляла 1000 об/мин. Вторая серия образцов была получена при объединении метода механосинтеза и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, а именно активированную в течение 1 и 2 мин смесь Fe и Al прессовали в таблетку при давлении 4–6 т, затем осуществляли СВС в инертной атмосфере аргона: образец поджигали вольфрамовой спиралью при  $T = 600\text{--}700^\circ\text{C}$ . Реакция горения протекала при  $T_{\text{max}} = 800\text{--}4000^\circ\text{C}$  со скоростью 0.1–10 см/с.

Анализ микроструктуры в полученных нанокompозитах проводился методами мёссбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифракции.

Мёссбауэровские спектры были получены при температурах 300 К в традиционной геометрии на пропускание гамма-излучения с использованием  $\text{Co}^{57}(\text{Rh})$ -источника активностью 20 мКи. Калибровка спектрометра осуществлялась относительно стандартного поглотителя  $\alpha\text{-Fe}$ . Математическая обработка экспериментальных спектров проводилась с использованием программного обеспечения UNIVEM MS (2006) [6], позволяющей моделировать спектры суперпозицией подспектров с лоренцевской формой линии при варьировании мёссбауэровских параметров: эффективного магнитного поля, квадрупольного расщепления, ширины и интенсивности линий, изомерного сдвига. Рентгенодифракционные исследования проводились на  $\theta\text{-}2\theta$ -дифрактометре Rigaku-D/MAX-RC на  $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении. Фазовый анализ осуществлялся при помощи картотеки ICDD PDF-2 [7].

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для исследования образующихся железосодержащих наноразмерных и разупорядоченных структур в работе использовалась рентгеновская дифракция и мёссбауэровская спектроскопия. Использование мёссбауэровской спектроскопии в данном случае представляется особенно эффективным, так как с помощью нее выявляются и разделяются даже очень небольшие (порядка 1%) количественные вклады образующихся в системе интерметаллических соединений, ввиду того что их магнитное состояние и мёссбауэровские параметры хорошо различаются.

Система Fe–Al в богатой железом концентрационной области фазовой диаграммы характеризуется несколькими кристаллическими фазами, образующимися в равновесных условиях [8]. Твердый раствор алюминия в железе  $\alpha\text{-Fe}(\text{Al})$  с объем-

но-центрированной кубической решеткой (предельная растворимость алюминия в железе — 20 ат.%). В области  $22 < X_{\text{Al}} < 54.5$  ат.% лежит фаза FeAl с кубической решеткой типа CsCl, которая образуется путем упорядочения твердого раствора  $\alpha\text{-Fe}(\text{Al})$  при увеличении концентрации Al. Температура ее образования  $T = 982^\circ\text{C}$ . Мёссбауэровский спектр этой фазы представляет собой немагнитный синглет с изомерным сдвигом  $\delta = -0.26$  мм/с [9]. Упорядоченная фаза Fe<sub>3</sub>Al со структурой типа BiF<sub>3</sub> в области концентраций  $22.5 < X_{\text{Al}} < 36.5$  ат.% образуется при температуре  $552^\circ\text{C}$ . Эта фаза имеет два неэквивалентных положения железа в решетке, и ее мёссбауэровский спектр представляет собой суперпозицию двух подспектров с параметрами эффективных магнитных полей  $H_1 = 229$  кЭ и  $H_2 = 299$  кЭ [10, 11]. Интерметаллид Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> (гексагональная структура типа Co<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>) образуется при температуре  $1171^\circ\text{C}$  и концентрациях  $71 < X_{\text{Al}} < 72.5$  ат.%. В упорядоченном состоянии его мёссбауэровский спектр представляет собой дублет с параметрами квадрупольного расщепления  $\Delta = 0.43$  мм/с и  $\delta = -0.19$  мм/с [9, 12]. Интерметаллид FeAl<sub>2</sub> имеет структуру типа hP, образуется при  $65.5 < X_{\text{Al}} < 67$  ат.% и температуре  $1154^\circ\text{C}$ . Мёссбауэровский спектр этой фазы представляет собой дублет с параметрами  $\Delta = 0.47$  мм/с и  $\delta = -0.30$  мм/с.

Разупорядочение кристаллической фазы и уменьшение ее зерна до наноразмеров отражаются на мёссбауэровском спектре появлением распределения сверхтонких параметров относительно среднего значения. В этой связи, как указывают авторы работ [9, 12], параметры неупорядоченных фаз Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> и FeAl<sub>2</sub> становятся неразделимыми.

Состав исследуемой нами смеси Fe 60 ат.% + Al 40 ат.% соответствует в равновесной фазовой диаграмме области существования интерметаллидов FeAl и Fe<sub>3</sub>Al. Переход  $\alpha\text{-Fe}(\text{Al})/\text{FeAl}$  является реакцией упорядочения первого порядка, а переход Fe<sub>3</sub>Al/FeAl — гомогенным. Растворимость железа в алюминии предельно мала — 0.04 ат.% [8].

В ранних исследованиях взаимодействия железа и алюминия в процессе механосинтеза установлено влияние условий измельчения (интенсивности, атмосферы) и концентрации взаимодействующих элементов на структуру и количество образующихся интерметаллических фаз. В богатых железом смесях Fe–Al при концентрации железа больше 50 ат.% в большинстве случаев образовывался твердый раствор  $\alpha\text{-Fe}(\text{Al})$  с объемно-центрированной кубической решеткой, при этом параметр решетки железа имел тенденцию к слабому увеличению, несмотря на 15%-ную разницу в атомных радиусах железа и алюминия, и зависел от условий синтеза и взаимной концентрации элементов. В работах [13, 14] показано, что в условиях высокоэнергетического механического размола смесей  $\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}$

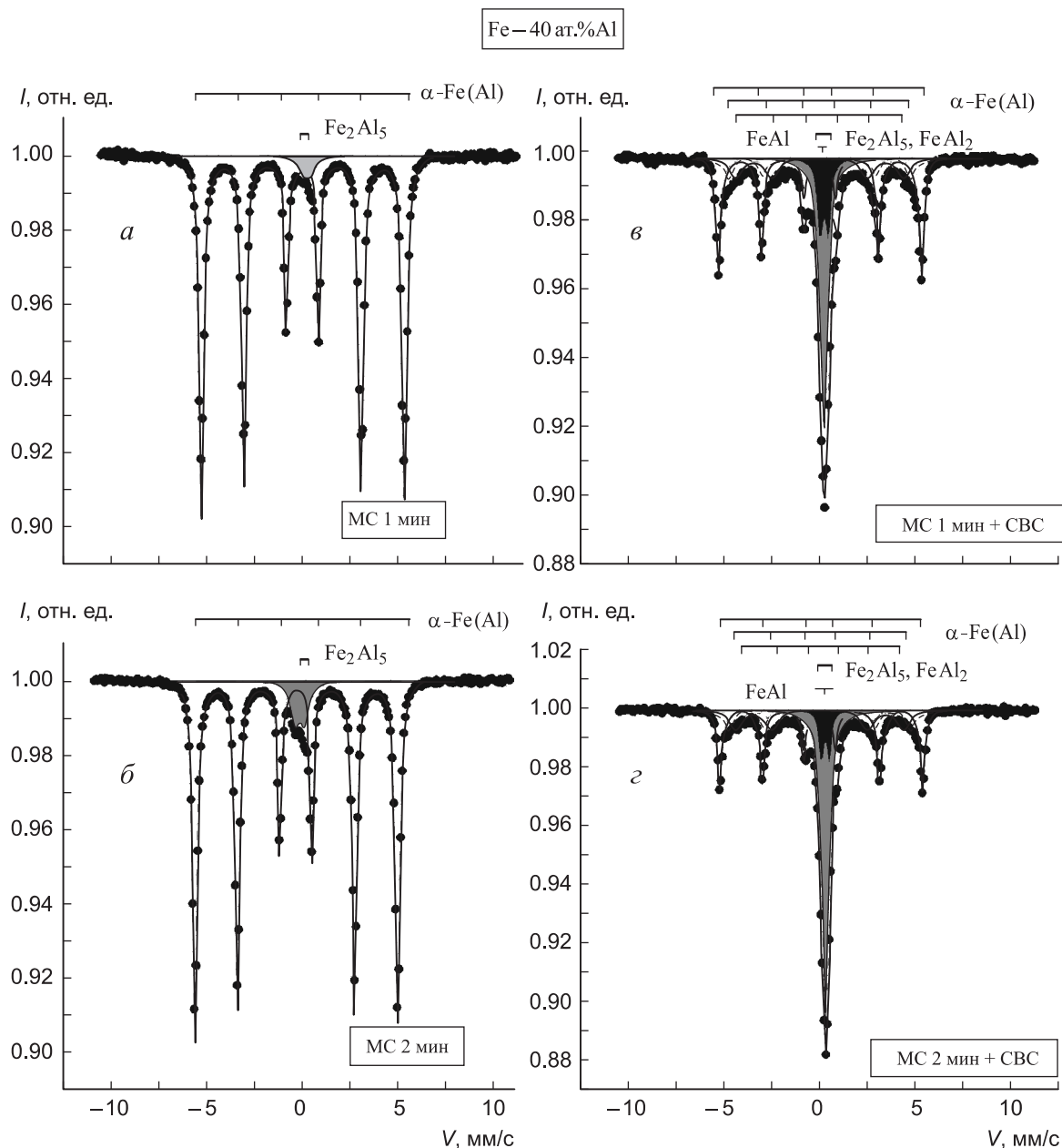


Рис. 1. Мёссбауэровские спектры исследуемых образцов: *а* — после 1 мин механосинтеза; *б* — после 2 мин механосинтеза; *в* — после объединения 1 мин механосинтеза и СВС; *г* — после объединения 2 мин механосинтеза и СВС

( $x \geq 50$  ат.%) образуются твердые растворы как железа в алюминии, так и алюминия в железе. Интересно, что при ( $x < 50$  ат.%) твердый раствор алюминия в железе не образовывался даже на больших временах размла. По мнению авторов, на ранних стадиях измельчения преобладала диффузия железа в алюминий. Такая диффузия наблюдалась также при термически индуцированном сплавлении [15]. Вследствие диффузии железа в алюминий в богатых алюминием Al-Fe-смесях, когда концентрация алюминия достигает 75–80 ат.%, происходит первичное образование интерметаллида  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ .

Температуры образования интерметаллидов в системе Fe–Al довольно высоки. Однако мёссбауэ-

ровские спектры исследуемых нами образцов после механосинтеза (рис. 1, *а*, *б*) показывают, что в них уже после 1 мин размла происходит взаимодействие элементов с образованием небольшого количества (всего 2%) интерметаллида, которому соответствует центральный дублет с параметрами, близкими к параметрам фазы  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  или  $\text{FeAl}_2$ . Ширина линии дублета  $\Gamma = 0.43$  мм/с свидетельствует как о разупорядоченности этой интерметаллической фазы, так и о ее малых размерах. Количество этой разупорядоченной интерметаллической фазы возрастает при 2 мин размла до 7%. При этом происходящее измельчение железа до величины порядка 40 нм отражается в соответ-

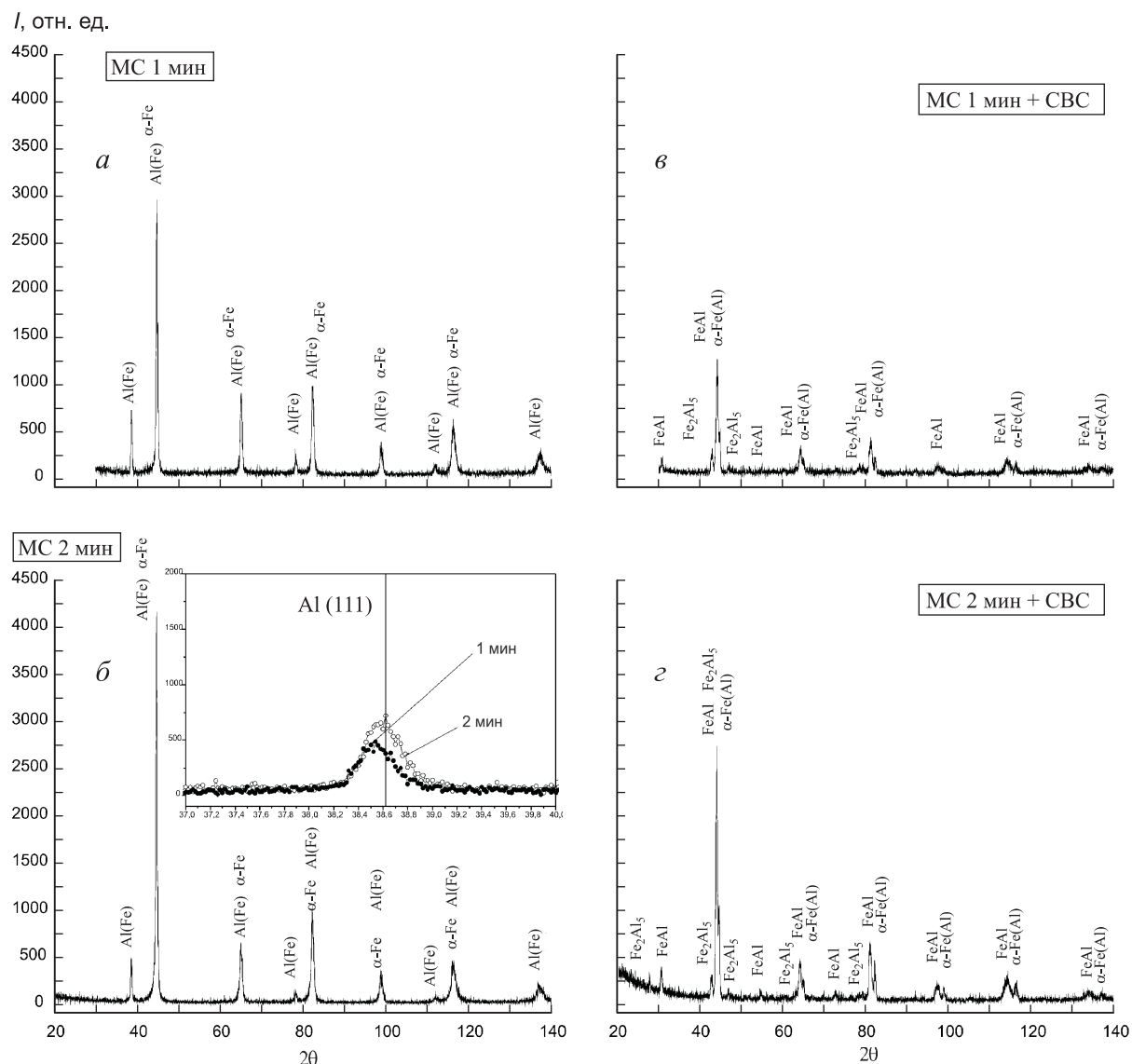


Рис. 2. Рентгенодифракционные кривые исследуемых образцов: *a* — после 1 мин механосинтеза; *б* — после 2 мин механосинтеза; *в* — после объединения 1 мин механосинтеза и СВС; *г* — после объединения 2 мин механосинтеза и СВС

ствующем уширении мёсбауэровских линий этой фазы [16].

Рентгеновская дифракционная картина после 1 и 2 мин размола (рис. 2, *a, б*) содержит структурные максимумы только железа и алюминия. Анализ положений и профиля максимумов (200) (вставка на рис. 2) показал, что после 2 мин размола структурные максимумы Al с гранцентрированной кубической решеткой сдвигаются влево и уширяются, появляется их слабая асимметрия. При этом параметр решетки Al уменьшается со значения  $a = 4.0496 \text{ \AA}$  [8] до  $a = 3.3007 \text{ \AA}$ , что может свидетельствовать об образовании твердого раствора Fe в Al. Полученный из этой рентгенограммы параметр решетки оцк железа, рассчитанный по сдвигу структурного максимума (211), имеет значение  $2.8609 \text{ \AA}$  (для чистого железа с оцк-решеткой,  $a = 2.8673 \text{ \AA}$  [8]).

Таким образом, высокоэнергетичная механоактивация в течение 1 мин приводит к локальному плавлению алюминия при резком измельчении железа, происходит взаимодействие малых активных частиц железа и алюминия с образованием разбавленного раствора железа в алюминии и разупорядоченной интерметаллической фазы  $\text{Fe}_5\text{Al}_2$ . Таким образом, взаимодействие элементов при неравновесном процессе — механосинтезе — происходит через образование интерметаллида, температура образования которого в равновесных условиях очень высока. Образование этой фазы становится возможным, так как механохимически за очень короткие времена создается система с чрезвычайно большой поверхностью контакта между исходными компонентами. Такая система обладает большой запасенной энергией. Большая контактная поверхность между наноразмерными компонентами и большая запасенная

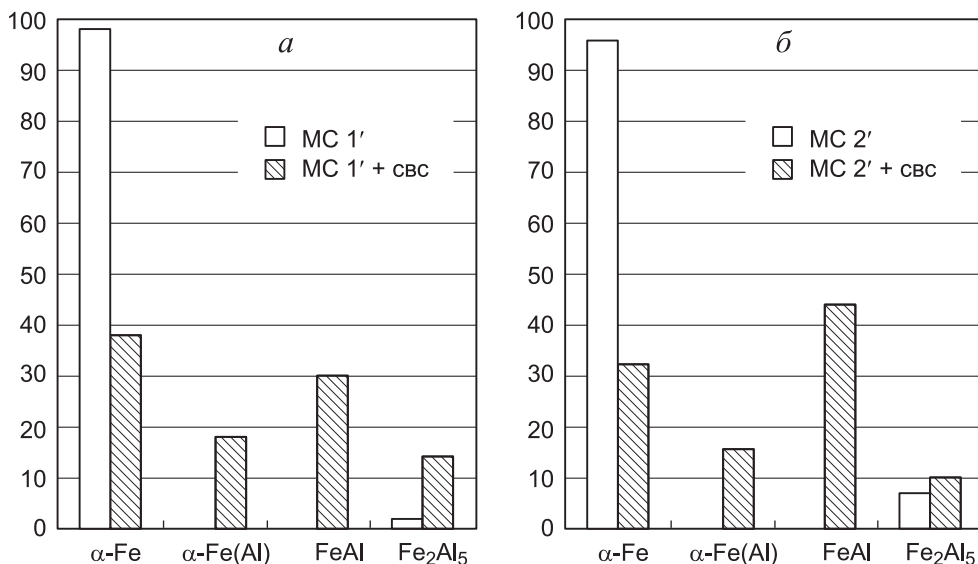


Рис. 3. Диаграммы количества железосодержащих интерметаллических фаз в исследуемых образцах по данным мёссбауэровской спектроскопии: *а* — 1 мин механосинтеза и объединение механосинтеза и СВС; *б* — 2 мин механосинтеза и объединение механосинтеза и СВС

энергия — это идеальные стартовые условия для протекания твердофазной гетерогенной химической реакции с образованием интерметаллического соединения.

Рентгенодифракционные кривые, полученные для предварительно механоактивированных образцов, подвергнутых реакции СВС (рис. 2, *в*, *г*), показали исчезновение структурных максимумов алюминия. Фазовый анализ позволил выделить рефлексы, соответствующие твердому раствору  $\alpha$ -Fe(Al) и интерметаллическим фазам — FeAl и Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>. Обнаружено, что увеличение времени предварительной механоактивации от 1 до 2 мин приводит к увеличению количества фазы FeAl, образовавшейся в процессе СВС. Концентрационный состав этой фазы, по данным рентгенофазового анализа, близок к Fe<sub>60</sub>Al<sub>40</sub>.

Особенно отчетливо резкие изменения, происходящие в системе после проведения СВС, проявляются в мёссбауэровских спектрах (рис. 1, *в*, *г*). Прежде всего, спектр содержит компоненту, соответствующую образованию интерметаллической фазы FeAl, — центральный узкий синглет — и дублет разупоря-

доченного интерметаллида Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>. Меньшая ширина линии ( $\Gamma = 0.35$  мм/с) дублета по сравнению с механосинтезированным образцом свидетельствует об упорядочении этой фазы в процессе СВС или росте ее размеров. Анализ сверхтонких магнитных полей мёссбауэровских спектров отчетливо показал образование твердого раствора  $\alpha$ -Fe(Al), которому соответствует суперпозиция секстетов с параметрами эффективных магнитных полей  $H = 329, 290, 240, 200$  кЭ и соответствующие величины изомерных сдвигов для этих компонент (таблица). Оценка концентрации алюминия в твердом растворе по данным мёссбауэровской спектроскопии показывает, что в нем растворено около 8 ат.% алюминия.

Результаты мёссбауэровского фазового анализа исследованных образцов представлены в виде диаграмм (рис. 3). Из них видно, что после 2 мин предварительного размла количество образующейся в процессе СВС фазы FeAl резко возрастает по сравнению с образцом с 1 мин предварительного размла в основном за счет уменьшения количества твердого раствора  $\alpha$ -Fe(Al) и фазы Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>.

Мёссбауэровские параметры спектров исследуемых образцов

Исследуемые образцы	$\alpha$ -Fe					$\alpha$ -Fe(Al)					Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub> , FeAl <sub>2</sub>					FeAl				
	$\delta$ , мм/с $\pm 0.08$	$\Delta$ , мм/с $\pm 0.08$	$H$ , кЭ $\pm 2$	$S$ , %	$G$ , мм/с	$\delta$ , мм/с $\pm 0.08$	$\Delta$ , мм/с $\pm 0.08$	$H$ , кЭ $\pm 2$	$S$ , %	$G$ , мм/с	$\delta$ , мм/с $\pm 0.08$	$\Delta$ , мм/с $\pm 0.08$	$H$ , кЭ $\pm 2$	$S$ , %	$G$ , мм/с	$\delta$ , мм/с $\pm 0.08$	$\Delta$ , мм/с $\pm 0.08$	$H$ , кЭ $\pm 2$	$S$ , %	$G$ , мм/с
Fe + 40% Al 1' размла	0	0	330	98	0.32	—	—	—	—	—	0.22	0.42	—	2	0.43	—	—	—	—	—
Fe + 40% Al 1' после СВС	0	0	330	38	0.32	0.07 0.05	0.03 0.10	275.5 308.0	13 5	0.68 0.32	0.22	0.42	—	14	0.35	0.22	—	—	30	0.45
Fe + 40% Al 2' размла	0	0	330	93	0.3	—	—	—	—	—	0.22	0.42	—	7	0.43	—	—	—	—	—
Fe + 40% Al 2' после СВС	0	0	330	32	0.32	0.04 0.05	0.03 0.10	275.5 308.0	11 4	0.68 0.32	0.22	0.42	—	10	0.35	0.22	—	—	43	0.45

**Выводы**

Взаимодействие железа и алюминия при кратковременной (1–2 мин) предварительной высокоэнергетичной механоактивации смеси порошков 60 ат.% Fe и 40 ат.% Al происходит через растворение более быстро измельчающихся частиц железа в легкоплавком и пластичном алюминии (образование Al(Fe) твердого раствора), диффузию и образование небольшого количества (2–7%) разупорядоченной высокотемпературной интерметаллической фазы  $Fe_5Al_2$  ( $FeAl_2$ ). В результате формируется нанокompозит из слабо прореагировавших исходных компонентов, который при последующем СВС приобретает структуру наноразмерного интерметаллидного материала, большую часть которого составляет фаза FeAl.

**Литература**

1. Кузьмич Ю.В., Колесникова И.Г., Серб В.И., Фрейдин Б.М. Механическое легирование. М., 2005.
2. Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Баранова А.П., Ляхов Н.З. // Докл. РАН. 2000. **372**, № 1. С. 40.
3. Gaffet E., Charlot F., Klein D. et al. // Mater. Sci. Forum. 1998. **269–272**. P. 379.
4. Biswas A., Roy S.K. // Acta Materialia. 2004. **52**. P. 257.
5. Bakker H. Enthalpies in alloys. Miedema's semi-empirical model. Trans. Tech. Publ. (Switzerland), 1998. P. 78.
6. Univem MS2.07. НИИ физики Ростовского-на-Дону гос. ун-та, 2007.
7. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под ред. И.П. Лякишева. Т. 2. М., 1997. С. 511, 578.
8. Fedotova J., Ilyuschenko A., Talako T. et al. // Industrial applications of the Mössbauer effect / Ed. M. Gracia. 2005. P. 317.
9. Checchetto R., Tosello C., Morello A., Principi G. // J. Phys. Condens. Matter. 2001. **13**. P. 811.
10. Enzo S., Mulas G., Delogu F., Principi G. // J. Mater. Synth. Process. 2002. **8**, No. 5/6. P. 313.
11. Yartych E., Zuravicz J.K., Oleszak D., Pekala M. // J. Phys. Condens. Matter. 1998. **10**. P. 4929.
12. Cardellini F., Contini V., Gupta R. et al. // J. Mater. Sci. 1998. **33**. P. 2519.
13. Charlot F., Gaffet E., Zeghmati B. et al. // Mater. Sci. Eng. 1999. **A262**. P. 279.
14. Mehrer H., Eggersmann N., Gude A. et al. // Mater. Sci. Eng. 1997. **A239–240**. P. 889.
15. Kiseleva T.Yu., Novakova A.A., Grigorieva T.F., Baranova A.P. // J. Alloys Comp. 2004. **383**, No. 1–2. P. 94.

Поступила в редакцию  
14.03.07