

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

УДК 541.124+546

**ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ АТОМОВ ХРОМА МЕЖДУ
КОМПОНЕНТАМИ НАНОКОМПОЗИТА
ИНТЕРМЕТАЛЛИД/ОКСИД В ПРОЦЕССЕ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ****Т. Ю. Киселева, А. А. Новакова, А. Н. Фалкова, Т. Л. Талако,
Т. Ф. Григорьева***(кафедра физики твердого тела)*

E-mail: kiseleva_tatiana@mail.ru

Методами мёссбауэровской спектроскопии проведено структурное исследование нанокompозитов, полученных методом, совмещающим предварительную механическую активацию смеси 8.1 мас.% Cr_2O_3 + 65.9 мас.% Fe + 25 мас.% Al и самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Установлено, что на стадии механической активации образуется композит Fe/Al/ Cr_2O_3 с небольшой примесью интерметаллида Fe_2Al_5 . На стадии СВС происходящее взаимодействие между активированными компонентами смеси приводит к формированию композита $\text{Fe}_{0.70-x}\text{Cr}_x\text{Al}_{0.3}$ ($x = 0-0.2$) / Al_2O_3 .

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез является перспективным методом получения порошковых интерметаллических материалов. Благодаря особенностям процесса — высокой температуре, превышающей в большинстве случаев температуру плавления реагентов, кратковременности химических и физических процессов, высокой скорости внутреннего саморазогрева, протеканию реакций в условиях резкого градиента температур — этот метод позволяет формировать материалы с улучшенными свойствами, а иногда и синтезировать композиции, получение которых другими известными способами невозможно [1].

В настоящей работе для создания труднообразуемого нанокompозита интерметаллид/ Al_2O_3 была использована реакция восстановления $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Cr}$ и реакция активированного взаимодействия железа с алюминием с образованием интерметаллидов. Следует отметить, что теплота химической реакции восстановления $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Cr}$ достаточно высока и составляет приблизительно 540 кДж/моль, что значительно больше теплоты образования интерметаллидов ($\Delta H_{\text{FeAl}} \approx 50$ кДж/моль). Из этих данных видно, что для образования наноразмерного интерметаллида FeAl требуется подведение дополнительной энергии. Механоактивация исходной смеси может обеспечить образование мелких первичных зерен продукта по всему объему зоны реакции, а последующий СВС [2, 3] приводит к полному прохождению реакций образования Al_2O_3 и интерметаллида. Таким образом, создание нанокompозита интерметаллид/ Al_2O_3 можно обеспечить с помощью двухступенчатого процесса — предварительной

механоактивации исходной смеси и СВС. Состав реакционной шихты был взят из расчета на последующее образование интерметаллида FeAl и Al_2O_3 при восстановлении оксида Cr_2O_3 [4].

Для механоактивации смеси использовались шаровые планетарные мельницы с водяным охлаждением АГО-2. Объем барабана 250 см³, диаметр шаров 5 мм, загрузка шаров 200 г, навеска образца 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси порядка 1000 об/мин, активация проводилась в атмосфере аргона. Активированную шихту прессовали при давлении 4–6 торр в пресс-форме. Синтез осуществляли в атмосфере аргона: образец поджигали вольфрамовой спиралью, нагреваемой электрическим током.

Анализ микроструктуры методами оптической, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, проведенный ранее в работе [4], показал, что в продукте СВС полностью сохраняется морфология слоев и дисперсоидов механоактивированных нанокompозитов. По данным рентгеновской дифракции, механокомпозит состоял из мелких фракций оксида хрома, железа и алюминия [4]. Как показала электронная микроскопия высокого разрешения, все фазы имеют нанометрические размеры. В результате СВС такой активированной смеси произошла реакция образования алюминида железа FeAl — дифрактограммы продуктов синтеза содержали только смещенные и уширенные структурные максимумы этого соединения. Никаких оксидных фаз, ни исходного оксида хрома, ни оксида алюминия рентгенофазовый анализ не выявил. Отсутствие дифракционных отражений исходной фазы оксида хрома поз-

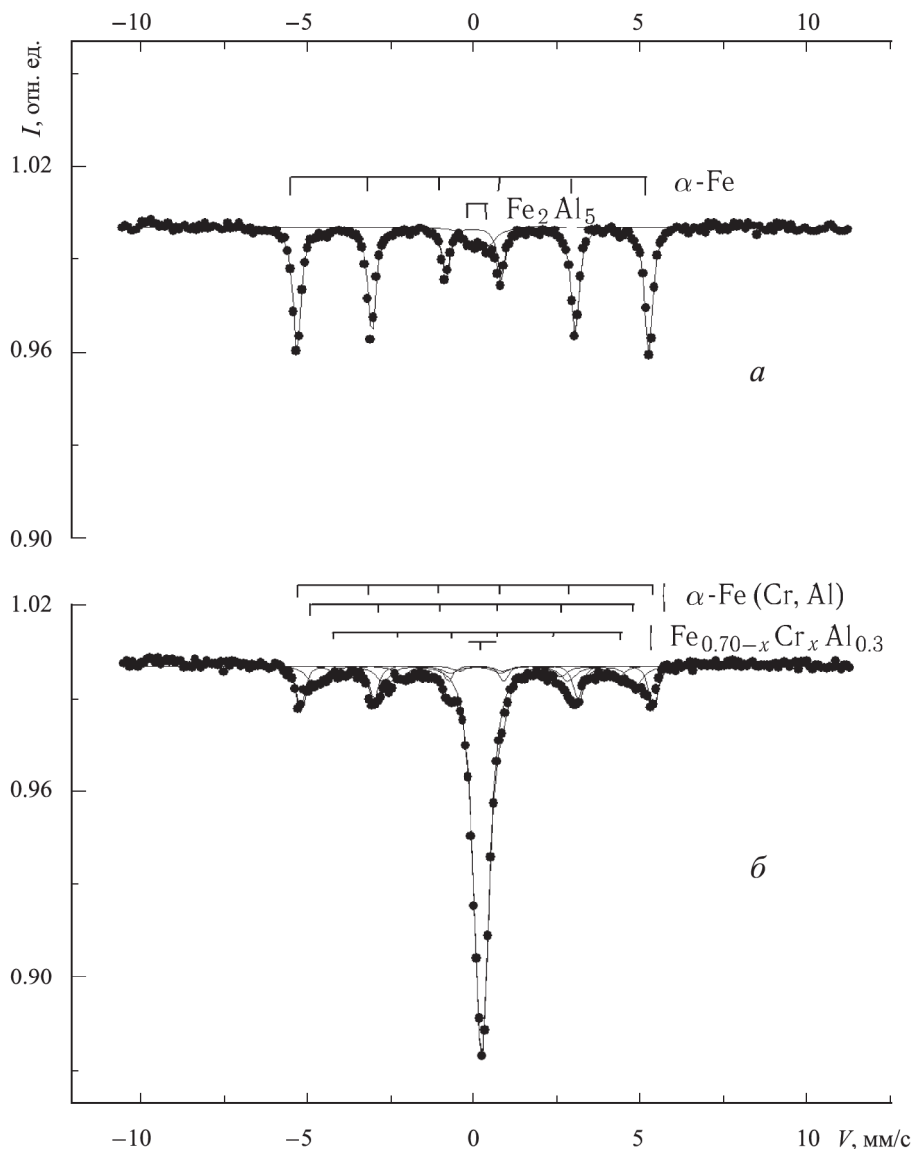
волило предположить, что реакция восстановления его алюминием прошла, а отсутствие отражений оксида алюминия связано с образованием частиц высокодисперсного оксида алюминия «окутанных», пространственно разделенных и «замаскированных» интерметаллидами [4]. В любом случае факт отсутствия дифракционных отражений оксида алюминия является косвенным свидетельством его нанодисперсности и гомогенности распределения его в смеси металлов. На дифрактограмме не наблюдалось также самостоятельных рефлексов каких-либо соединений хрома, хотя, по данным химического анализа, содержание его в смеси не изменилось.

Таким образом, вопрос о распределении хрома между компонентами композита остался открытым, однако было высказано предположение о возможном растворении хрома в решетке образующегося моноалюминиды FeAl.

Для выяснения особенностей протекающих про-

цессов в системе в результате предварительной механоактивации и последующего взаимодействия элементов на стадии СВС нами было проведено исследование этих образцов методом мёссбауэровской спектроскопии. Мёссбауэровская спектроскопия в данном случае представляет эффективный метод для выявления и разделения даже малых (порядка 1%) количественных вкладов интерметаллических соединений, образующихся также и на границах зерен, ввиду того что их магнитное состояние и мёссбауэровские параметры хорошо различаются. Образование твердых растворов элементов или интерметаллических фаз отражается в изменении ширины линий соответствующих спектральных компонент и даже (в случае большой концентрации элементов внедрения) в изменении магнитных сверхтонких параметров.

Мёссбауэровские спектры были получены при температурах 300 К в традиционной геометрии



Мёссбауэровские спектры (при 300 К) механоактивированного образца 5.9 мас.% Fe + 25 мас.% Al + 8.1 мас.% Cr_2O_3 до (а) и после (б) СВС

на пропускание гамма-излучения с использованием $\text{Co}^{57}(\text{Rh})$ источника активностью 20 мКи. Диапазон скоростей относительного движения источника и поглотителя составлял интервал $12 \div -12$ мм/с. Калибровка спектрометра осуществлялась относительно стандартного поглотителя $\alpha\text{-Fe}$. Математическая обработка экспериментальных спектров проводилась с использованием программного обеспечения UNIVEM MS (2006), позволяющей моделировать спектры суперпозицией подспектров с лоренцевской формой линии при варьировании мёссбауэровских параметров: эффективного магнитного поля, квадрупольного расщепления, ширины и интенсивностей линий, изомерного сдвига.

Анализ полученного мёссбауэровского спектра (рисунок, а) механоактивированного композита показал, что уже на этой стадии произошло взаимодействие железа и алюминия с образованием интерметаллида Fe_2Al_5 : мёссбауэровский спектр представляет собой суперпозицию компонент $\alpha\text{-Fe}$ (98%) и Fe_2Al_5 (2%). Как было показано в нашей работе [5], через образование этого интерметаллида путем растворения железа в плавящемся алюминии происходило механохимическое взаимодействие железа и алюминия на ранних стадиях процесса механической активации смеси Fe и 40% Al.

Математическая обработка мёссбауэровского спектра образца после СВС (рисунок, б) показала, что основной компонентой спектра (77% от общей площади) является центральный синглет. В системе Fe–Al только интерметаллид FeAl имеет мёссбауэровский спектр в виде синглета с изомерным сдвигом $\delta = 0.26$ мм/с [5]. Величина изомерного сдвига, наблюдаемая в нашем экспериментальном спектре, отлична от этого значения и составляет $\delta = (0.18 \pm 0.02)$ мм/с. В то же время в спектре присутствует компонента — секстет с параметрами сверхтонкого расщепления $H_{\text{eff}} = 258$ кЭ, $\delta = 0.15$ мм/с. Следует отметить, что спектр с этими параметрами соответствует спектру интерметаллидной фазы $\text{Fe}_{0.7-x}\text{Cr}_x\text{Al}_{0.3}$, в которой атомы хрома замещают атомы железа [6]. При увеличении концентрации хрома эта фаза меняет свое магнитное состояние от ферромагнитного с соответствующим магнитным сверхтонким расщеплением до парамагнитного — синглет на мёссбауэровском спектре. Изомерный сдвиг синглета, как показано в работе [6], в зависимости от количества хрома варьи-

руется от величины 0.25 мм/с для концентрации хрома 0.3% до 0.2 мм/с для концентрации хрома 0.2%. Уменьшение изомерного сдвига на ядрах железа при повышении в его ближайшем окружении концентрации хрома обусловлено переносом заряда. Величина изомерного сдвига синглета в нашем спектре в пределах погрешности соответствует концентрации 0.2% хрома, вошедшего в решетку фазы $\text{Fe}_{0.7-x}\text{Cr}_x\text{Al}_{0.3}$. Однако экспериментальная ширина линии синглета $\Gamma = 0.5$ мм/с свидетельствует о ее сильном разупорядочении или о существовании некоторого градиента концентрации хрома в этой фазе. Двадцать процентов спектра составляет магнитно расщепленная компонента, обусловленная твердыми растворами алюминия и хрома в железе $\alpha\text{-Fe}(\text{Al}, \text{Cr})$, в которых основной примесью является алюминий. Эти твердые растворы, вероятнее всего, образуются при СВС на границах зерен интерметаллидной фазы.

Таким образом, нами показано, что на стадии механической активации смеси 8.1 мас.% $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 65.9$ мас.% Fe + 25 мас.% Al образуется композит Fe/Al/ Cr_2O_3 с небольшой примесью интерметаллида Fe_2Al_5 . На стадии СВС происходящее взаимодействие между активированными компонентами смеси приводит к формированию композита, представляющего собой частицы интерметаллида $\text{Fe}_{0.70-x}\text{Cr}_x\text{Al}_{0.3}$ с разной концентрацией хрома ($x = 0-0.2$) и Al_2O_3 .

Работа проводится в рамках программы фундаментальных исследований президиума РАН 8.15 «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов».

Литература

1. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. // ДАН СССР. Сер. Хим. 1972. **204**, № 2. С. 429.
2. Bernard F., Gaffet E. // Int. J. SHS. 2001. N 2. P. 109.
3. Итин В.И., Найборошенко Ю.С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск, 1989. С. 149.
4. Витязь П.А., Ляхов Н.З., Талако Т.Л. и др. // Докл. Нац. АН Белоруссии. 2006. **50**, № 3. С. 106.
5. Киселева Т.Ю., Григорьева Т.Ф., Гостев Д.В. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2008. № 1. С. 52.
6. Al-Omari A. // JMMM. 2001. **225**. P. 346.

Поступила в редакцию
04.02.2008