

Рентгеноструктурное исследование продуктов механохимического восстановления оксида железа алюминием*

А.И. АНЧАРОВ, Т.Ф. ГРИГОРЬЕВА, А.П. БАРИНОВА, Н.З. ЛЯХОВ

Было проведено рентгеноструктурное исследование продуктов механохимического восстановления оксида железа алюминием. Проведенные с использованием синхротронного излучения эксперименты позволили выявить некоторые особенности таких процессов. Было показано, что от количественного состава смеси зависит не только фазовый состав продуктов механохимической реакции, но и морфология оксида алюминия. Использование в качестве восстановителя твердого раствора алюминия в железе позволило получить композит, в котором фазовый переход α -железа в γ -железо происходит при температуре 620 °С.

Ключевые слова: механохимическое восстановление, нанокompозиты, синхротронное излучение.

ВВЕДЕНИЕ

Алюминиды переходных металлов, таких как железо, никель, ниобий и т. п., являются прекрасными высокотемпературными конструкционными материалами. Однако прочность алюминидов железа уменьшается при температурах выше 600 °С, когда коррозионная стойкость все еще высока. Поэтому, чтобы повысить стойкость материала к высокотемпературной ползучести, используются керамические частицы в качестве упрочнителя. В то же время когезионная прочность композитов на основе моноалюминидов железа ограничена невысокой смазываемостью большинства упрочняющих фаз, обладающих наилучшей химической совместимостью с рассматриваемым интерметаллидом. Метод механохимической активации может обеспечить получение широкого спектра наноразмерных композитных материалов, в том числе и композитов типа металл-оксид [1–4].

В этой работе исследовалось механохимическое взаимодействие оксида железа с алюминием и с твердым раствором алюминия в железе для создания нанокompозитов интерметаллид / оксид алюминия.

Необходимо отметить, что в этой системе реализуется два типа экзотермических реакций с отличающимися на порядок тепловыми эффектами: алюмотермические реакции восстановления оксидов (~ 540-840 кДж/моль) и низкоэнthalпийные реакции образования алюминидов (~ 50-140 кДж/моль).

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения механохимических экспериментов была использована шаровая планетарная мельница 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 ~1000 об/мин). Активация проводилась в атмосфере аргона.

Твердый раствор алюминия в железе готовился из карбонильного железа и алюминия марки ПА–4 путем механической активации (МА) смеси Fe + 15 мас.% Al в течение 20 минут.

* Статья получена 27 мая 2012 г.

Рентгеноструктурные исследования проводились на станции 4-го канала [5] накопителя ВЭПП-3 Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения. При использовании излучения с длиной волны 0,368 Å, основная часть дифракционных пиков от образца смещается в область малых углов дифракции, поэтому она может быть зарегистрирована плоским двухмерным детектором. Использование двухмерного детектора, во-первых позволяет регистрировать интенсивность дифракционных максимумов в полном объеме, что значительно сокращает время получения одной дифрактограммы, и во-вторых, по распределению интенсивности вдоль дифракционных колец на двухмерной картине можно делать выводы о морфологии образца и оценивать относительное изменение размера кристаллитов, если их размер превышает 100 нм. К недостаткам данного метода относится пониженное угловое разрешение и невозможность проводить исследования в области больших углов дифракции. Таким образом, прецизионное определение параметров решетки, микронапряжений и определение размера кристаллитов, если их размер меньше 100 нм, крайне осложнено.

Использовался детектор на основе запоминающего экрана mar345 фирмы Marresearch. Образцы порошков композитов помещались в тонкостенные стеклянные капилляры диаметром 0,4 мм и запаивались. Капилляры устанавливались на держателе высокотемпературной камеры. Расстояние от образца до детектора 300 мм, размер пучка 0,4×0,4 мм², разрешение детектора 0,1×0,1 мм, диаметр запоминающего экрана 345 мм. Время считывания дифракционной картины с максимальным разрешением и максимального размера не превышает 2,5 минуты. Экспозиция была 7,5 минуты.

Высокотемпературные исследования продуктов механохимического синтеза проводили в открытой высокотемпературной камере. Регулирование температуры производили регулятором «Термодат» с платино-платинородиевой термопарой. Исследования проводились до температуры 720 °С.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для исследования процессов происходящих при механохимическом взаимодействии оксида железа с алюминием были приготовлены смеси с различным соотношением компонентов. При механоактивации смеси стехиометрического состава (8 мас.% Fe₂O₃ и 2,7 мас.% Al) в течение 2 мин, согласно данным мёсбауэровской и инфракрасной спектроскопии [6], в продуктах взаимодействия обнаружено α-железо, корунд (Al₂O₃), остатки оксида железа и небольшое количество сложного оксида Fe_xAl_{2-x}O₄ (герцинит). При двукратном избытке алюминия в продуктах взаимодействия наблюдаются корунд, фаза FeAl, небольшое количество интерметаллидов с большим содержанием алюминия, немного α-железа и следы алюминия. При трехкратном избытке алюминия и той же длительности механоактивации в продуктах взаимодействия наблюдаются корунд, оксид железа, α-железо, алюминий и небольшое количество интерметаллических соединений Fe₂Al₅, FeAl₃. Нужно заметить, что столь большое увеличение количества алюминия в механоактивируемой смеси приводит к замедлению процессов восстановления железа из оксида [6]. Этот эффект можно объяснить тем, что при механоактивации происходит капсуляция частиц оксида железа продуктами взаимодействия (интерметаллидами, оксидом алюминия и т.п.). Большое количество пластичного металла серьёзно осложняет механохимическое взаимодействие, и при четырёхкратном избытке алюминия процесс восстановления за 2 мин механоактивации проходит в очень небольшой степени [6]: в активированной смеси обнаружено небольшое количество оксида Fe₃O₄, α-железа и смеси интерметаллидов, которые формируются, вероятнее всего, на границе раздела фаз Fe₂O₃ и Al.

Как показали исследования, от количественного состава смеси зависит не только фазовый состав продуктов взаимодействия, но и их морфология. Как видно из рис. 1, размеры кристаллитов Al₂O₃ в продуктах взаимодействия сильно различаются. Наименьший, субмикронный размер имеют кристаллиты Al₂O₃, получающиеся в результате механоактивации компонентов, находящихся в стехиометрическом соотношении. Эти кристаллиты дают на дифракционных картинах ровные, сплюснутые кольца (рис. 1, а). При увеличении концентрации алюминия в смеси, происходит увеличение размеров кристаллитов корунда в продуктах механоактивации. Наряду с кри-

сталлитами с субмикронными размерами присутствуют более крупные микронные кристаллиты, дающие на дифракционной картине отдельные рефлексы (рис. 1, б и в).

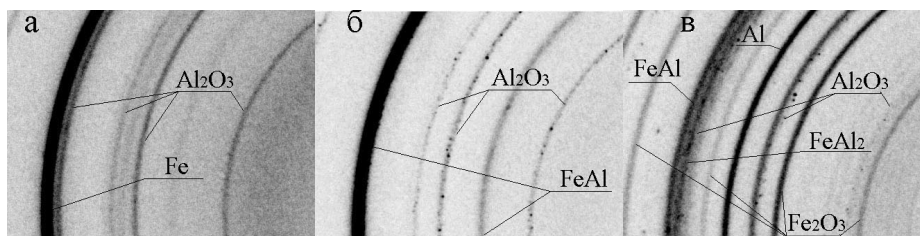


Рис.1 Фрагменты дифракционных картин от продуктов взаимодействия оксида железа и алюминия. При стехиометрическом соотношении компонентов (а), при удвоенном количестве алюминия (б) и при утроенном количестве алюминия (в)

Температурные исследования продуктов взаимодействия оксида железа с алюминием показали, что при повышении температуры до 300 °С происходит уменьшение ширины дифракционных пиков железа. Это может свидетельствовать о снятии микронапряжений в кристаллитах. Последующая выдержка при температуре 720 °С в течении 6 часов приводит к укрупнению размеров кристаллитов железа – рекристаллизации, что проявляется в появлении на дифракционных кольцах отдельных рефлексов (рис. 2).

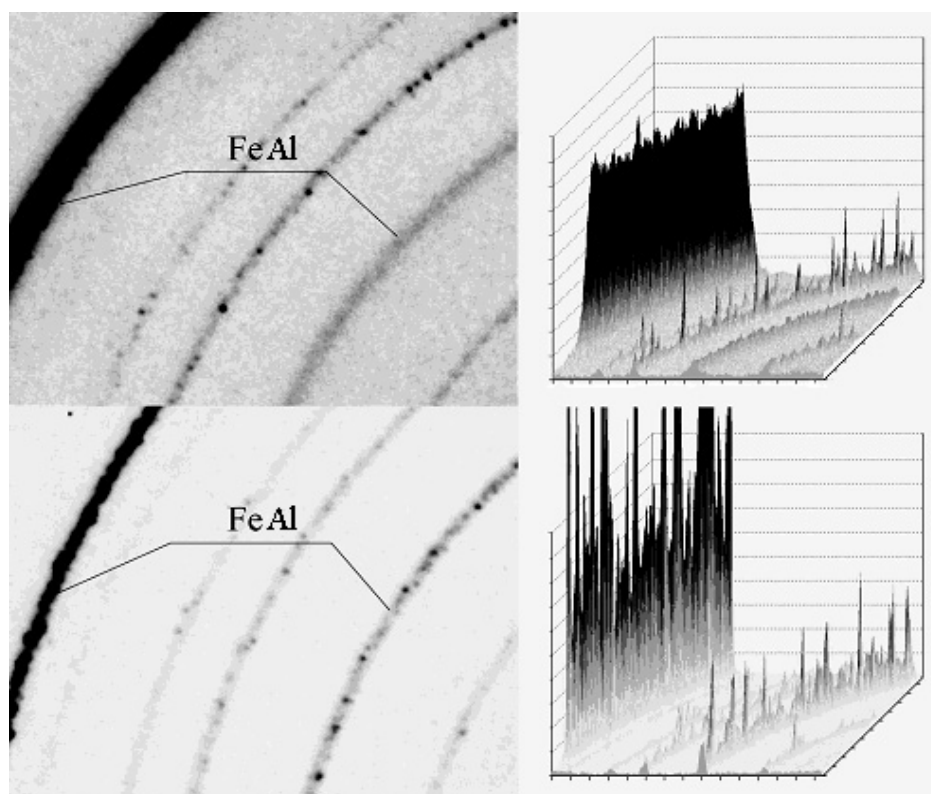


Рис. 2. Фрагменты дифракционных картин (двухмерное представление – слева, трехмерное – справа) от продуктов взаимодействия оксида железа с двойным избытком алюминия. Вверху – продукт после механоактивации, внизу – после выдержки в течение 6 часов, при температуре 720 °С. Все не отмеченные рефлексы принадлежат корунду

Реакция восстановления железа алюминием из оксида сопровождается большим тепловыделением, кроме того, в условиях механоактивации температура в активаторе существенно повышается за счёт эффекта трения [7]. Можно предположить, что выделяющаяся энергия приводит к плавлению алюминия, и реакция восстановления происходит на границе твердого оксида железа с жидким алюминием. Увеличение количества алюминия в смеси приводит к увеличению количества жидкой фазы и объема, в котором протекает реакция, и, как следствие, к увеличению размера образующихся кристаллитов. С другой стороны, увеличение содержания алюминия в смеси приводит за счёт усиления теплоотвода к снижению температуры в зоне реакции и снижает ее скорость, что также способствует укрупнению кристаллитов.

Для того чтобы снизить тепловыделение на единицу массы смеси и увеличить металлическую составляющую получаемого композита было проведено восстановление оксида железа с использованием в качестве восстановителя эквивалентного композита алюминия и железа, полученного методом механохимического сплавления. Из дифрактограммы (рис. 3) видно, что рефлексы от алюминия практически отсутствуют, а механокompозит состоит из двух фаз – железа и интерметаллида FeAl.

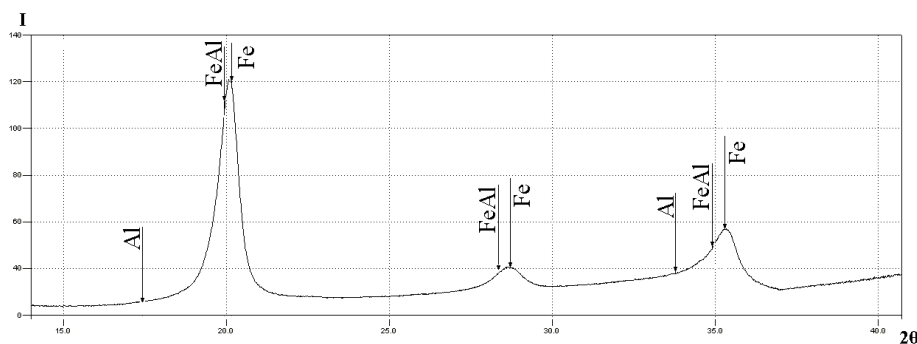


Рис. 3. Дифрактограмма от механокompозита железа и алюминия. Вертикальными линиями со стрелками показано положение дифракционных пиков от эталонных образцов

Рентгенографические исследования показали, что через 6 минут механоактивации смеси механокompозита железо-алюминий с оксидом железа на дифрактограммах смеси наблюдаются рефлексы железа и слабые рефлексы оксидов железа, через 12 минут – остаются рефлексы железа и следы вюститита и герцинита (рис. 4). При этом никаких фаз оксидов алюминия не выявлено.

На рис. 5 представлены фрагменты дифракционных картин, полученных от продуктов взаимодействия оксида железа с механокompозитом железо-алюминий при нагревании.

Как видно из дифрактограмм, исходный продукт состоит из α -железа с небольшими примесями герцинита. При нагреве отмечается уменьшение ширины дифракционных линий железа, что свидетельствует о снятии микронапряжений. При температуре выше 620 °C начинается фазовый переход α -железа в γ -железо. Выдержка в течение 6 часов при температуре 720 °C приводит к превращению всего α -железа в γ -железо. Обычно данный фазовый переход происходит при температурах выше 912 °C. Известно, что даже небольшое количество алюминия (1,285 ат.%) растворенного в железе приводит к тому, что фазовый переход $\alpha \rightarrow \gamma$ не происходит [8, с. 144–148]. Так же надо отметить, что размер кристаллитов α - и γ -железа при выдержке в течение 6 часов при температуре 720 °C сохранился (по виду дифракционных колец) субмикронным, в то время как в аналогичных условиях в продуктах взаимодействия оксида железа с алюминием наблюдается появление на дифракционных кольцах от железа отдельных рефлексов, что свидетельствует о происходящей рекристаллизации.

На дифрактограммах при нагреве также наблюдается увеличение дифракционных пиков от фазы вюститита – FeO. Вероятно, на поверхности наноразмерных частиц железа находится значительное количество адсорбированного кислорода, к тому же в капиллярах остается некоторое количество воздуха, все это и приводит к дополнительному окислению железа.

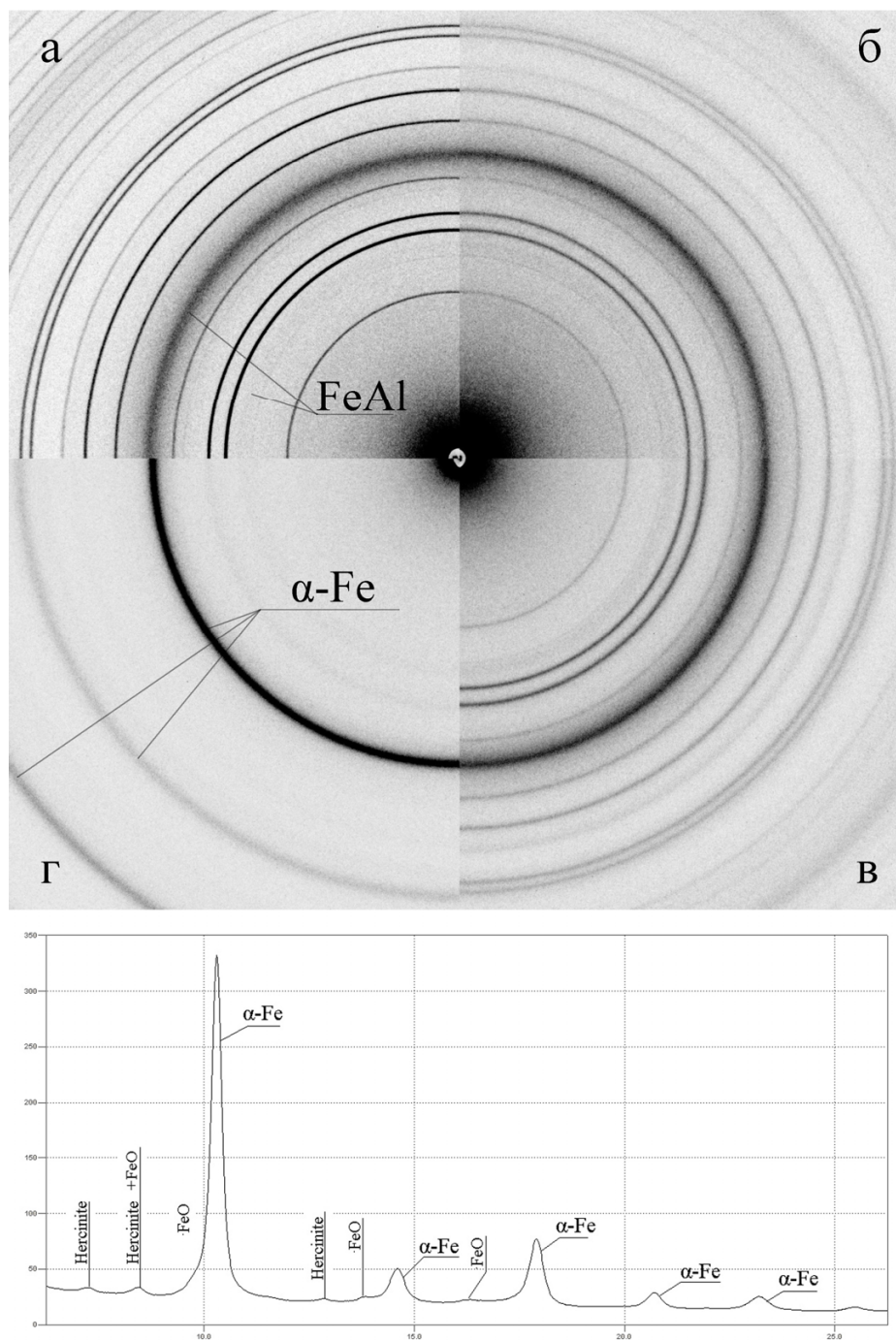


Рис. 4. Фрагменты дифрактограмм смеси 3,75 г $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ + 6,25 механокомпозита после различного времени механоактивации, мин:
 а – 40 сек; б – 4 мин, в – 6 мин, г – 12 мин. Внизу дифрактограмма, полученная интегрированием дифракционной картины (г)

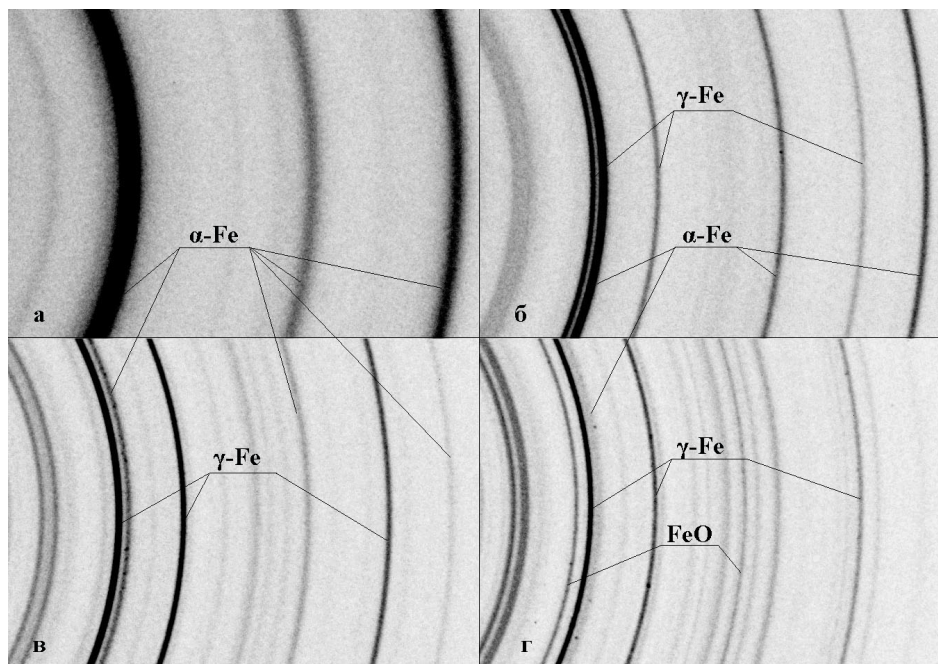


Рис. 5. Фрагменты дифракционных картин, полученных от продуктов взаимодействия оксида железа с твердым раствором алюминия в железе при температуре 720 °С:

а – исходный продукт; б – 1 час выдержки; в – 3 часа; г – 6 часов. Все неотмеченные рефлексы принадлежат оксидам железа

На дифракционных картинах, полученных при нагреве активированных образцов смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe-Al}$, не обнаружено фаз оксида алюминия. Можно предположить, что очень сильно-деформированный или аморфный оксид алюминия располагается по поверхности кристаллитов наноразмерного железа в слое с толщиной в единицы нанометров. Поэтому на дифрактограммах не наблюдается рефлексов от оксида алюминия. И эти же слои препятствуют рекристаллизации железа.

Использование механохимического восстановления оксидов железа алюминием и его механокомпозитов с железом дает возможность получать широкий класс композиционных материалов с различными морфологическими особенностями.

ВЫВОДЫ

Методом рентгеновской дифракции синхротронного излучения проведено исследование структурных превращений, происходящих в результате механоактивации смесей оксида железа с различным содержанием алюминия и механокомпозита железо-алюминий.

Установлено, что при механоактивации смесей оксида железа с алюминием образуется наноразмерные частицы железа и субмикронные частицы оксида алюминия. Увеличение содержания алюминия сверх стехиометрического в два раза приводит к образованию соединения FeAl , а увеличение в три раза приводит к капсуляции оксида железа и замедляет процесс восстановления.

Использование в качестве восстановителя механокомпозита железо-алюминий приводит к образованию наноразмерных частиц железа. При этом оксиды алюминия рентгенографически не фиксируются. При нагреве продуктов взаимодействия свыше 620 °С происходит фазовый переход $\alpha \rightarrow \gamma$ -железо. Рекристаллизация кристаллитов железа не наблюдается. Вероятно, оксид алюминия слоем с толщиной в несколько молекул покрывает частицы железа и препятствует их рекристаллизации. Известно, что уменьшение размера частиц может приводить к

уменьшению температуры плавления. Очевидно, что и уменьшение размеров частиц железа приводит к уменьшению температуры фазового перехода $\alpha \rightarrow \gamma$ в железе.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП СЦСТИ при финансовой поддержке Минобрнауки России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] **Karimzadeh F.K.** Synthesis and characterization of Zn/Al₂O₃ nanocomposite by mechanical alloying / F.K. Karimzadeh, M.H. Enayatian, M. Tavoosi // *Materials Science and Engineering: A*. – 2008. – 486. – № 1–2. – P. 45–48.
- [2] **Arami H.** Mechanical induced reaction in Al–CuO system for in-situ fabrication of Al based nanocomposites / H. Arami, A. Simchi, S.M. Reihani // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – 465. – № 1–2. – P. 151–156.
- [3] **Goya F.H.** Mechanochemical synthesis of intermetallic Fe_{100-x}Al_x obtained by reduction of Al/Fe₂O₃ composite / F.H. Goya, R. Rechenberg // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2000. – V. 12. – № 50. – P. 10579–10590.
- [4] **Cótica L.F.** High-energy ball-milled (α -Fe₂O₃)(α -Al₂O₃) system: A study on the milling time effects / L.F. Cótica et. al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2006. – 413. – № 1–2. – P. 265–272.
- [5] **Ancharov A.I.** New station at 4th beamline of the VEPP-3 storage ring / A.I. Ancharov et. al. // *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research*. – 2001. – A 470. – P. 80–83.
- [6] **Grigoryeva T.F.** MA and MA SHS production of nanocomposites metal/oxides and intermetallics/oxides / T.F. Grigoryeva et. al. // The optimization of the composition, structure and properties of metals, oxides, composites, nano and amorphous materials. 6th Israeli-Russian bi-national workshop. – Jerusalem, 2007. – P. 139–148.
- [7] **Kwon Y.-S.** Ball temperatures during mechanical alloying in planetary mills / Y.-S. Kwon, K.B. Gerasimov, S.-K. Yoon // *J. Alloys Compounds*. – 2002. – V. 346. – P. 276–281.
- [8] **Рохлин Л.Л.** Al-Fe. Алюминий-Железо. В книге Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник / Л.Л. Рохлин, Н.П. Абрикина; под ред. Н.П. Лякишева. – Т. 1. – М.: Машиностроение, 1996. – С. 144–148.

Анчаров Алексей Игоревич, Институт химии твердого тела и механохимии, кандидат химических наук, н.с. лаборатории методов синхротронного излучения Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, тел. (383)329-41-45, e-mail: ancharov@mail.ru

Григорьева Татьяна Федоровна, Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, доктор химических наук, в.н.с. лаборатории химического материаловедения Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, тел. (383)217-09-58, e-mail: grig@solid.nsc.ru

Барина Антонина Пантелеевна, Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, н.с. лаборатории химического материаловедения Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, тел. (383)217-09-58, e-mail: barinova@solid.nsc.ru

Ляхов Николай Захарович, Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, доктор химических наук, академик РАН, заведующий лабораторией химического материаловедения Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, директор Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, тел. (383)217-09-58, e-mail: lyakhov@solid.nsc.ru

Ancharov A.I., Grigorieva T.F., Barinova A.P., Lyakhov N.Z.

X-ray structural investigation of the products of the mechanochemical reduction of iron oxide with aluminum

X-ray structural investigation of the products of the mechanochemical reduction of iron oxide with aluminium allowed us to reveal the features of the processes of this kind. It was established that not only the phase composition of the products of the mechanochemical reaction but also the morphology of aluminium oxide depend on the quantitative composition of the mixture. The application of a solid solution of aluminium in iron as a reducing agent allowed us to obtain nano-sized aluminium oxide and iron undergoing the phase transition from α -iron into γ -iron at a temperature of 620 °C.

Key words: Mechanochemical reduction, nanocomposites, synchrotron radiation.