

PACS numbers: 62.23.St, 62.25.-g, 81.05.Mh, 81.07.Wx, 81.20.Ev, 81.20.Ka, 81.70.-q

**Нанокмпозиционные порошки «интерметаллид/оксид»,  
получаемые методом механоактивируемого  
самораспространяющегося высокотемпературного синтеза**

Т. Л. Талако, П. А. Витязь, А. И. Лецко, Т. Ф. Григорьева\*,  
Н. З. Ляхов\*, М. С. Яковлева\*\*

*Институт порошковой металлургии,  
ул. Платонова, 41,  
220005 Минск, Беларусь*

*\*Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН,  
ул. Кутателадзе, 18,  
630128 Новосибирск, Россия*

*\*\*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,  
ул. Кржижановского, 3,  
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Представлены результаты исследований структуры и свойств порошков  $\text{FeAl}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученных методом механоактивируемого самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Порошки имеют нанокмпозиционную взаимопроникающую структуру с размером зёрен от 20 до 190 нм, микротвёрдостью 217–269  $\text{Hv}_{25}$  и характеризуются отличной способностью к детонационному напылению. Детонационные покрытия из синтезированных порошков отличаются высокой микротвёрдостью (7,5–8,5 ГПа) и хорошими антифрикционными свойствами в условиях трения качения со смазкой.

Наведено результати досліджень структури та властивостей порошків  $\text{FeAl}/\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , одержаних методою механоактивованої самопоширної синтези. Порошки мають нанокмпозиційну взаємнопроникну структуру з розміром зерен від 20 до 190 нм, мікротвердістю 217–269  $\text{Hv}_{25}$  та характеризуються відмінною здатністю до детонаційного напорошення. Детонаційні покриття з синтезованих порошків вирізняються високою мікротвердістю (7,5–8,5 ГПа) та хорошими антифрикційними властивостями в умовах тертя кочення зі змащуванням.

The results of investigations of the structure and properties of  $\text{FeAl}/\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$  powders fabricated by the mechanically-activated self-propagating high-temperature synthesis are presented. Powders have nanocomposite interpenetrating structure with a grain size from 20 up to 190 nm,

microhardness of 217–269 Hv<sub>25</sub>, and exhibit an excellent capacity with detonation spraying. Detonation coatings from the synthesised powders are characterised by the high microhardness (7.5–8.5 GPa) and a good antifriction properties under conditions of the lubricated friction of sliding and rolling.

**Ключевые слова:** нанокпозиционный порошок, интерметаллид, оксид, механоактивируемый самораспространяющийся высокотемпературный синтез, детонационное покрытие.

*(Получено 19 октября 2010 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к проблеме получения нанокристаллических материалов, предназначенных для различных областей техники, обусловлен тем, что такие материалы проявляют необычные по сравнению с традиционными материалами физические, химические и механические свойства [1]. Одним из перспективных методов получения наноструктурированных материалов является метод механически активируемого самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (МАСВС) [2]. МАСВС представляет собой двухстадийный процесс. На первом этапе реакционная шихта обрабатывается в течение сравнительно короткого времени в энергонапряженном аппарате-активаторе (механоактивация (МА)), и затем используется в качестве реакционной смеси для самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Было показано, что, благодаря высоким скоростям химических реакций в активированных материалах и пониженным температурам синтеза, методом МАСВС можно успешно получать наноструктурированные материалы [3].

Целью настоящей работы было исследование структуры и свойств нанокпозиционных порошков «интерметаллид/оксид», получаемых методом МАСВС.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для исследования были выбраны композиции FeAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащие 92–95% масс.% интерметаллида Fe–40 ат.% Al и 5–8 масс.% оксида. Порошки синтезировали из реакционных смесей (60,9 масс.% Fe + 26,6 масс.% Al + 12,5 масс.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и (65,9 масс.% Fe + 26 масс.% Al + 8,1 масс.% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Процедура получения порошков детально описана в [3].

Микроструктуру материалов исследовали методами оптической, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (оптические микроскопы «Polyvar», Австрия, сканирующие электронные микроскопы «CamScan 4» фирмы «Oxford Instruments», Ан-

глия, «Mira» фирмы «Tescan», Чехия с микрорентгеноспектральным анализатором «INCA 350» фирмы «Oxford Instruments», Англия, просвечивающий электронный микроскоп ЭМ-125).

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

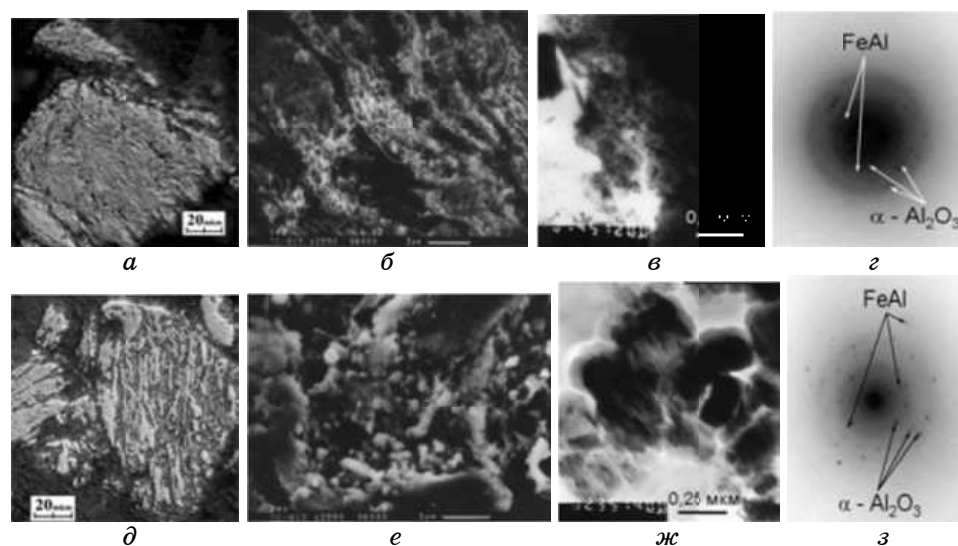
Детонационное напыление осуществляли на установке «Днепр-3» при стандартных для данного класса материалов режимах, используя порошок фракции 20–45 мкм. Синтезированные порошки наносили на образцы основы из нержавеющей стали.

МикродюрOMETрические исследования осуществляли на микротвердомере «Akashi», Япония, при нагрузках 25 и 200 г.

Триботехнические испытания выполняли на машине трения СМТ-1. В качестве контртела использовали образцы из закаленной стали 45, подвергнутой нитроцементации.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

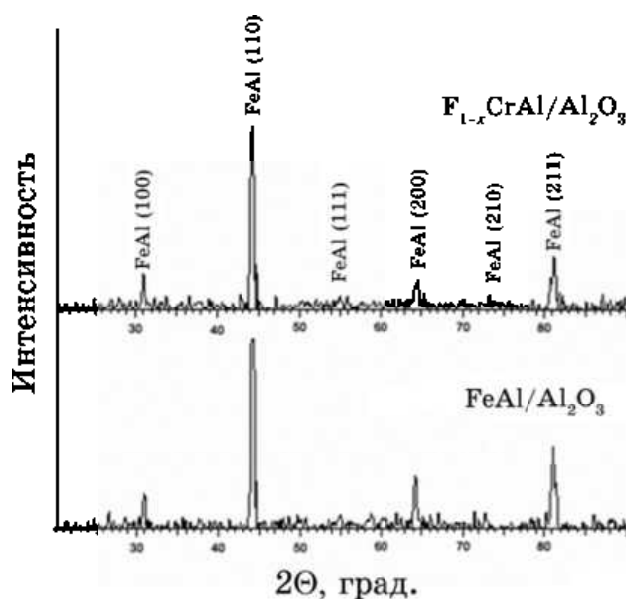
Структура синтезированных порошков представлена на рис. 1. Оба



**Рис. 1.** Структура нанокomпозиционных порошков FeAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a–z) и Fe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (e–z), полученных методом МАСВС: a, d — оптические микрофотографии, полученные с использованием интерференционного контраста; б, e — СЭМ-микрофотографии после травления в реактиве Келлера; в, ж и г, з — ПЭМ-микрофотографии и соответствующие картины микродифракции электронов.

порошка характеризуются несколькими уровнями гетерогенности. На микронном уровне это типичные слоистые композиты с толщиной слоев от 0,5 до 6 мкм, причем границы слоев сильно размыты. Микроскопические слои, в свою очередь, имеют более сложное строение. На СЭМ- и ПЭМ-микрофотографиях выявляются зерна размером от 20 до 190 нм. Диффузные гало на картинах микродифракции электронов свидетельствуют о частично аморфизованной структуре материалов.

Дифрактограммы синтезированных порошков представлены на рис. 2. В обоих случаях все основные рефлексы соответствуют линиям моноалюминида железа. Тем не менее, согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, в структуре обоих порошков четко идентифицируется корунд  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 1, *з*, *э*). Самостоятельных рефлексов, характерных для металлического хрома и его соединений, на дифрактограмме хромосодержащего порошка не обнаружено, что может свидетельствовать о растворении хрома в решетке моноалюминида железа в процессе синтеза. Это подтверждается данными мессбауэровских исследований [4], согласно которым основной компонент спектра порошка (центральный синглет) представляет собой интерметаллическую фазу, параметры изомерного сдвига которой отличаются от характерного сдвига для фазы  $\text{FeAl}$  и соответствуют параметрам интерметаллида  $\text{Fe}_{0,70-x}\text{Cr}_x\text{Al}_{0,3}$  с некоторым распределением хрома по концентрации ( $x = 0-0,2$ ).

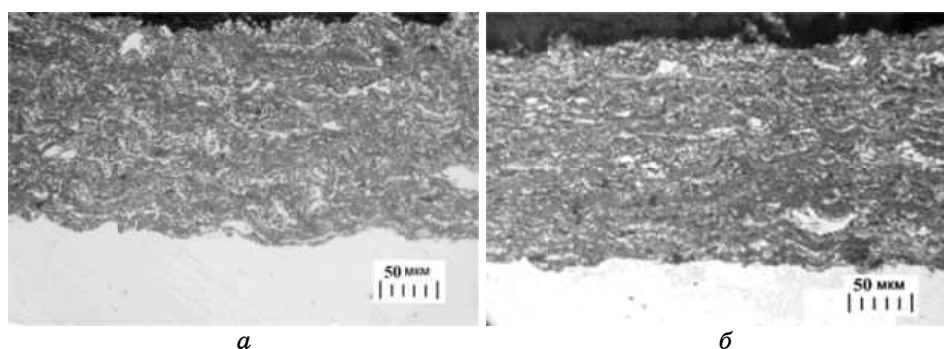


**Рис. 2.** Дифрактограммы нанокomпозиционных порошков  $\text{FeAl}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученных методом МАСВС.

Кроме того, мёссбауэровский спектр этого порошка содержит малоинтенсивные компоненты магнитного сверхтонкого расщепления с параметрами, соответствующими  $\alpha$ -Fe ( $H = 330$  кЭ) и твердому раствору на основе альфа-железа  $\alpha$ -Fe(Al,Cr) ( $H_{эфф} = 289$  кЭ) [4]. По данным рентгеноструктурного анализа, параметр решетки моноалюминида железа в синтезированных порошках составляет  $a_{FeAl} = 0,28963 \pm 0,00016$  нм для порошка FeAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $a_{Fe_{1-x}Cr_xAl} = 0,28968 \pm 0,00030$  нм для порошка Fe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а средний размер кристаллитов —  $D_{FeAl} \approx 90$  нм и  $D_{Fe_{1-x}Cr_xAl} \approx 70$  нм, соответственно. Последние данные достаточно хорошо согласуются с данными электронной микроскопии.

Микротвердость порошков очень близка к значениям микротвердости сформированных на этапе механоактивации прекурсоров и составляет  $\approx 2,2$  и  $2,7$  ГПа для FeAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, соответственно. Возможно, это связано с формированием, так называемой, взаимопроникающей структуры материалов — известно, что композиты типа интерметаллид/оксид, (например, NiAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), полученные в результате реакций замещения, способны формировать взаимопроникающую микроструктуру с повышенной межфазной прочностью за счет того, что формирующаяся фаза продукта прорастает в структуру исходных компонентов [5]. Размытые межфазные границы, аморфизованная структура и отсутствие линий оксида алюминия на дифрактограммах полученных порошков свидетельствуют в пользу формирования такой структуры в полученных порошках.

Синтезируемые нанокomпозиционные порошки показали отличную способность к детонационному напылению. Полученные покрытия (рис. 3) отлично копируют рельеф основы и плотно прилегают к ней, что является необходимым условием высокой адгезии. Образования хрупких диффузионных зон на границе раздела по-



**Рис. 3.** Микроструктура детонационных покрытий, полученных из нанокomпозиционных порошков FeAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а-з) и Fe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (б).

крытие–основа не выявлено. Пористость покрытий не превышает 1%. Фазовый состав покрытия из порошка  $\text{FeAl}/\text{Al}_2\text{O}_3$  соответствует фазовому составу напыляемого порошка и включает  $\text{FeAl}$  и корунд ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) (рис. 4, а). Появление характерных линий оксидов алюминия небольшой интенсивности на дифрактограмме покрытия, вероятнее всего, связано с окислением материала в процессе напыления из-за высокой подвижности атомов алюминия в решетке моноалюминида железа. Так, в покрытии из порошка  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , помимо линий структурных составляющих порошка, идентифицируются линии оксидов шпинельного типа  $\text{Me}_3\text{O}_4$  с кубической структурой:  $(\text{Fe}_{0,867}\text{Al}_{0,133})(\text{Fe}_{0,130}\text{Al}_{1,859}\text{O}_4)$  и  $\text{Fe}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$  (рис. 4, б). Образование шпинельных оксидов, вероятно, связано с окислением в процессе напыления небольшого количества альфа-железа и твердого раствора на его основе, присутствующего в хромосодержащем порошке. Очевидно, именно формирование дополнительных оксидов в процессе напыления обуславливает значительно более высокую микротвердость покрытий (7,5–8,5 ГПа) по сравнению с порошками. Хотя не исключен эффект структурной трансформации материалов в процессе напыления, обусловленный изменением структуры межфазных границ интерметаллид/оксид. Однако этот вопрос требует дальнейших исследований. Тем не менее, выкрашивания оксидной фазы и образования трещин в покрытиях при индентировании не наблюдается. По данным рентгеноструктурного анализа, средний размер кристаллитов интерметаллидной фазы в покрытиях систем  $\text{FeAl}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeAl}(\text{Cr})/\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет 15 и 57 нм, соответственно.

Триботехнические испытания полученных покрытий показали, что в условиях трения качения со смазкой (масло МВМ) оба покрытия демонстрируют высокие антифрикционные свойства. Коэффициент трения при нагрузке 5 МПа и скорости скольжения 4,2 м/с

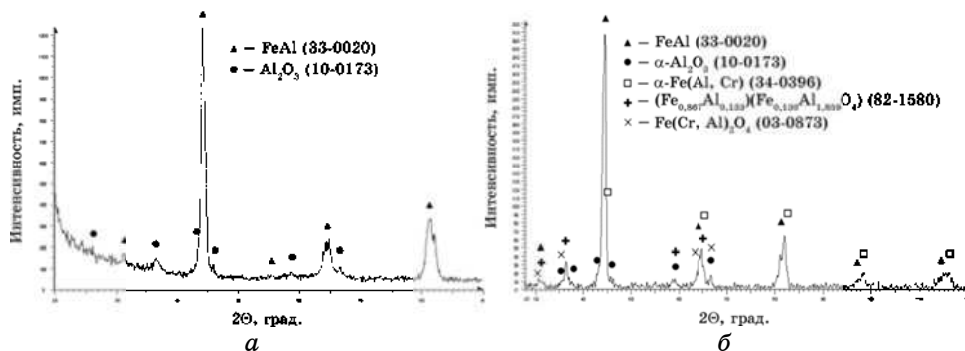


Рис. 4. Дифрактограммы детонационных покрытий, полученных из нанокomпозиционных порошков  $\text{FeAl}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (а) и  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (б).

составляет 0,05 и 0,045 для  $\text{FeAl}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , соответственно. Более высокие триботехнические свойства покрытия системы  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , вероятно, обусловлены формированием при напылении шпинельных оксидов, которые могут выполнять функцию твердой смазки.

Таким образом, наноконпозиционные порошки  $\text{FeAl}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , получаемые методом механоактивируемого самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, являются перспективными материалами с невысокой плотностью для создания газотермических покрытий, работающих в тяжело нагруженных парах трения со смазкой.

Работа выполнена в рамках интеграционного проекта № 138 СО РАН и НАН Беларуси, а также ГКПНИ РБ «Наноматериалы и нанотехнологии» (задание 2.09).

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Гусев, А. А. Ремпель, *Нанокристаллические материалы* (Москва: Физматлит: 2001).
2. Н. З. Ляхов, Т. Л. Талако, Т. Ф. Григорьева, *Влияние механоактивации на процессы фазо- и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе* (Новосибирск: Параллель: 2008).
3. Т. Л. Талако, Т. Ф. Григорьева, А. И. Лецко, А. П. Барина, П. А. Витязь, Н. З. Ляхов, *Физика горения и взрыва*, **45**, № 5: 51 (2009).
4. Т. Ю. Киселева, А. А. Новакова, А. Н. Фалкова, Т. Л. Талако, Т. Ф. Григорьева, *Вестник МГУ. Серия 3: физика, астрономия*, № 4: 62 (2008).
5. R. Subramanian, C. G. McKamey, J. H. Schneibel, L. R. Buck, and P. A. Menchhofer, *Mater. Sci. Eng. A*, **254**: 119 (1998).