

# Создание новых дисперсных композиционных материалов на основе порошковых систем Al – 3d-металлы с использованием электрофизической обработки

И. Ш. Абдуллин, В. А. Сурков, А. Ф. Дресвянников,  
Т. З. Лыгина, Н. И. Наумкина

---

Получены интерметаллиды на основе порошковых систем Al – 3d-металлы методом ВЧ-плазменного воздействия на композиционные материалы.

**Ключевые слова:** плазма, порошковые материалы, алюминий, железо, кристаллическая модификация, интерметаллиды, рентгеновская дифракция.

---

Results of the influence of high-frequency discharge on composite materials on the basis of Al – 3dM powder systems for intermetallics obtaining are presented.

**Keywords:** plasma, powder materials, aluminum, iron, crystalline modification, intermetallics, X-ray diffraction.

---

## Введение

Одним из актуальных направлений повышения эксплуатационных свойств изделий является разработка новых композиционных материалов на основе интерметаллидов. В создании таких материалов порошковая металлургия, в сочетании с методами электрофизической обработки, позволяет получать материалы с повышенными механическими и эксплуатационными свойствами при резком сокращении расхода исходных веществ, времени и электроэнергии, а также и возможности использования в качестве исходных ингредиентов отходов металлургического и машиностроительного производств.

Несмотря на то, что система Fe – Al считается хорошо изученной, анализ большого массива литературных данных показывает, что эти данные зачастую разрознены и противоречивы. Согласно диаграмме состояния системы Fe – Al [1, 2], алюминий с железом образует твердые растворы, интерметаллические соединения и эвтектику. В системе Fe – Al существуют твердые фазы Fe<sub>3</sub>Al ( $\beta_1$ ), FeAl ( $\beta$  — разупорядоченная,  $\beta_2$  — упорядоченная), Fe<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> ( $\epsilon$ ), FeAl<sub>2</sub> ( $\xi$ ), FeAl<sub>3</sub> ( $\theta$ ), Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> ( $\eta$ ). Преиму-

ществом сплавов на основе Fe<sub>3</sub>Al является высокая стойкость к окислению и сульфидной коррозии при цене ниже многих нержавеющих сталей, недостатком — низкотемпературная хрупкость [3]. Причиной низкотемпературной хрупкости упорядоченных сплавов на основе Fe<sub>3</sub>Al с содержанием алюминия более 25 ат. % является насыщение их водородом, образующимся при взаимодействии алюминия с парами воды из воздуха.

В [3] проведен анализ известных и расчет неизвестных термохимических свойств для фаз системы Fe – Al в широком интервале температур и концентраций с использованием модели идеального раствора. При моделировании учитывали термодинамические функции следующих элементов и соединений: газообразных Al, Al<sub>2</sub>, Fe и конденсированных Fe, Al, FeAl, FeAl<sub>2</sub>, FeAl<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>. Свойства конденсированных FeAl, FeAl<sub>2</sub>, FeAl<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> рассчитаны по методикам, описанным в [4], с учетом [5]. Для всех группировок [Fe<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>] при изменении исходного содержания железа в системе наблюдаются немонотонные зависимости ряда свойств с максимальными концентрациями ассоциатов при определенных атомных соотношениях Fe и Al. Для 1873 К макси-

мальное содержание  $N[FeAl]_{\max} = 0,368$  при исходном соотношении элементов 1:1;  $N[FeAl_2]_{\max} = 0,0221$  при Fe:Al = 1:2;  $N[FeAl_3]_{\max} = 0,267$  при Fe:Al = 1:3;  $N[Fe_2Al_5]_{\max} = 0,053742$  при Fe:Al = 2:5.

Анализ подвижности и перераспределения атомов внедрения, замещения и вакансий является важным элементом при объяснении изменения механических свойств Fe – Al-сплавов в процессе нагрева. Исследованные в [6] Fe – Al-сплавы условно разделены на три группы: сплавы с 11,7 – 16,3 масс.% Al, имеющие после закалки неупорядоченную А2-структуру ОЦК-твердых растворов и склонные к ближнему упорядочению по типу  $D0_3$  при старении; сплавы с 19,6 – 22,5 масс.% Al, имеющие при высоких температурах неупорядоченную А2-структуру, а при низких температурах — склонные к дальнейшему упорядочению по типу  $D0_3$ ; сплавы с 28,4 – 40,0 масс.% Al, в которых формируются А2-, В2-,  $D0_3$ -структуры твердого раствора в зависимости от режима обработки.

Перспективны методы синтеза интерметаллических композиций, основанные на использовании редокс-процессов, которые протекают в растворах, содержащих алюминиевую матрицу в виде суспензии и ионы железа [7].

В этой связи целесообразно рассмотреть поведение такой композиции в условиях воздействия электрического газового разряда, создающего предпосылки фазовых переходов.

Одним из эффективных методов электрофизической обработки композиционных материалов является воздействие высокочастотной индукционной (ВЧИ) плазмы пониженного давления, которая позволяет варьировать в широких пределах как температуру обработки 20 – 2000 °С, так и характеристики ионного потока: энергию ионов  $W_i = 10 – 50$  эВ, плотность тока  $J_i = 3 – 15$  А/м<sup>2</sup>, поступающего из плазмы на обрабатываемый материал [8], при рабочем давлении  $P = 1,33 – 133$  Па, частоте генератора  $f = 1,76$  МГц и потребляемой мощности  $W = 2 – 18$  кВт.

Цель настоящей работы — получение дисперсного композиционного материала с высоким содержанием алюминидов железа методом электрофизической обработки порошкового предшественника (твердого раствора замещения алюминия в железе).

### Методика исследования

Исследование воздействия ВЧ-плазмы пониженного давления на композиционный порошковый материал (полученного электрохимическим методом [7]) с элементарным соотношением Fe : Al = 70 : 30,

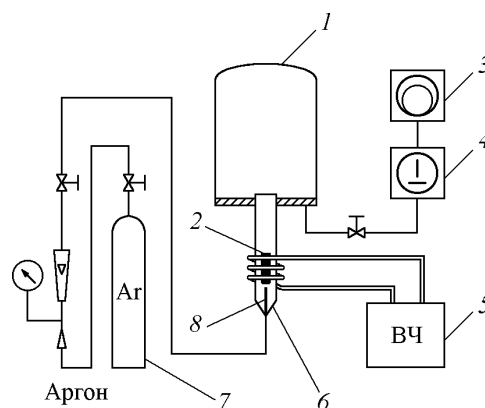


Рис. 1. Схема экспериментальной установки ВЧИ разряда для обработки порошкового материала: 1 – вакуумная камера; 2 – углеволоконный стаканчик с порошком (кварцевая колба); 3 – пластинчатороторный вакуумный насос; 4 – двухроторный вакуумный насос; 5 – ВЧ генератор; 6 – разрядная камера; 7 – баллон с аргоном; 8 – глухая трубка для установки стаканчика из углеволоконного материала марки “Урал 2-22р” с боковым отверстием для подачи газа.

проводили путем его поочередного введения в плазменную струю в стакане из углеволокна марки “Урал 2-22р” и в кварцевой колбе. Критериями функциональности схем выбраны: время плазменного воздействия, плотность теплового потока и температура оснастки, неизбежно взаимодействующей с потоком плазмы.

При непрерывной подаче порошка, аргон из сосуда 7 (рис. 1) подавали отдельными порциями. В этом случае частица порошка находилась непосредственно в плазменном потоке, сформированном от зоны индуктора. Диаметр потока ограничивался стенками плазматрона, выполненного из кварцевого стекла, составлял 25 мм.

Диагностика теплового воздействия плазменного потока по его длине показала, что в выбранных режимах температура оснастки, установленной на выходе из плазматрона, не превышала 350 °С.

Порошок подавали в зону индуктора в специально сконструированном стаканчике (диаметр 10 мм, высота 50 мм), что позволяло свободно регулировать время плазменного воздействия. Стенки стаканчика изготовлены из ткани на основе углеродного волокна. Материал выбран с учетом максимального теплового воздействия, температура оснастки в зоне индуктора по предварительным оценкам может достигать 2000 °С. Структура углеродной ткани при этом не препятствует прохождению газа и поддержанию разряда внутри стаканчика.

Порошок был дегазирован в вакууме при давлении  $P = 10$  Па. Схема экспериментальной универ-

сальной лабораторной вакуумной установки объемом камеры 54 л представлена на рис. 1. Количество обрабатываемого порошка составило в среднем 2,5500 г (среднее арифметическое из результатов 7 опытов). Для опытно промышленной технологии установка будет другой конструкции.

В качестве плазмообразующего газа использовали аргон. Технологические параметры ВЧИ разряда пониженного давления приведены в табл. 1.

Таблица 1

Технологические параметры ВЧИ разряда пониженного давления для обработки порошка

Давление в вакуумной камере, Па	20 – 30
Массовый расход Ar, г/с	0,004 – 0,005
Ток анода, А	0,8 – 1,2
Напряжение на аноде, кВ	7,8
Время обработки порошка, с	5 – 10

Выполнены исследования полученных образцов методами рентгенографического фазового анализа и растровой электронной микроскопии (РЭМ) с энергодисперсионным анализатором химического состава (ЭДАР).

Рентгенографический анализ проводили на аппаратно-программном комплексе на базе рентгеновского дифрактометра D8 Advance (Bruker Axs, Германия). В процессе анализа использовали монохроматизированное  $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучение с длиной волны  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ . Рентгенографический анализ образцов порошка проводили в геометрии Брегга-Брентано на отражение.

Фазовую диагностику производили путем сопоставления экспериментально полученных значений межплоскостных расстояний ( $d$ ,  $\text{\AA}$ ) и относительных интенсивностей ( $J_{\text{отн}}$ ) рефлексов с эталонными рентгенографическими данными из международной картотеки порошковых данных PDF-2 [9].

Препараты для электронно-микроскопических исследований готовили посредством нанесения порошков на предметный столик и последующим напылением тончайшего слоя углерода на стекло в вакуумной установке ВУП-4, для создания проводящей поверхности порошкообразного материала.

## Результаты исследования

Воздействие ВЧ-плазмы на исходный порошковый образец с элементарным соотношением  $\text{Fe} : \text{Al} = 70 : 30$  при заданных режимах приводит к образованию интерметаллидов. Регистрацию изменений фазового состава исследуемой системы в процессе обработки образца ВЧ-плазмой и идентификация

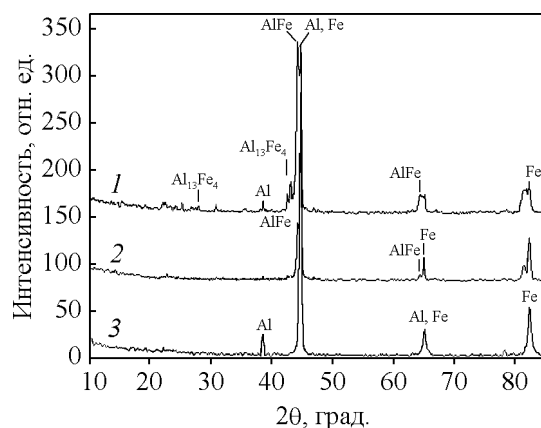


Рис. 2. Дифрактограммы: 1 – продукт синтеза, полученный в стакане из углеволокна, 2 – продукт синтеза, полученный в вакууме в кварцевой колбе, 3 – исходный образец фазового состава  $\alpha\text{-Fe} + \text{Al}$ , с соотношением  $\text{Fe}:\text{Al} = 70:30$ .

вновь образованных соединений осуществляли с помощью рентгеновского фазового анализа [10].

Обзорные дифрактограммы изученных образцов представлены на рис. 2.

Дифрактограмма исходной смеси “ $\text{Fe} : \text{Al} = 70 : 30$ ” представляет собой аддитивный профиль двухфазной системы (рис. 2, дифрактограмма 3), на которой присутствуют отражения  $\alpha\text{-Fe}$  и Al кубических модификаций.

Рентгенографический анализ образцов, подвергнутых обработке (рис. 2, дифрактограммы 1, 2), показал наряду с исходными веществами наличие таких вновь образованных фаз, как AlFe кубической модификации и моноклинный алюмоферрит  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ . Однако диагностика Al в данном случае затрудняется перекрытием его рентгенографических отражений рефлексами алюмоферритов и железа, за исключением одного рефлекса  $d \sim 2,33 \text{ \AA}$ .

В образце с элементарным соотношением  $\text{Fe} : \text{Al} = 70 : 30$ , полученном в кварцевой колбе в условиях вакуума, фиксируются фазы  $\alpha\text{-Fe}$  и AlFe (рис. 2, дифрактограмма 2). Диагностика  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$  вызывает определенные трудности, поскольку рефлексы отличаются очень низкой интенсивностью и фиксируются на уровне чувствительности рентгенографического метода, что может свидетельствовать о низкой концентрации данной фазы в системе и требует подтверждения независимыми методами анализа.

В образце с исходным соотношением элементов  $\text{Fe} : \text{Al} = 70 : 30$ , полученном в стакане из углеволокна, помимо рефлексов исходных алюминия и  $\alpha$ -железа уверенно диагностируются интерметаллиды: моноклинный  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ , AlFe и  $\text{Al}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}$  кубической модификации (рис. 2, дифрактограмма 1).

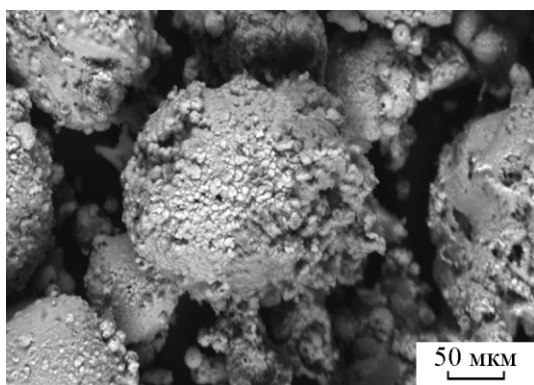


Рис. 3. РЭМ образца, синтезированного в стакане из углеволокна.

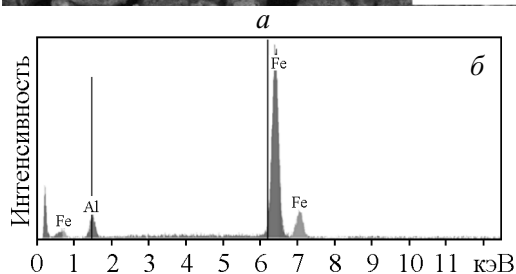
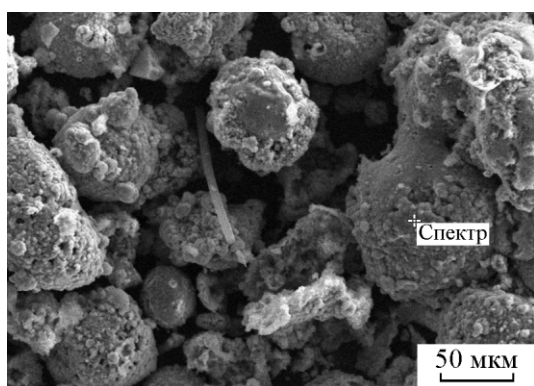


Рис. 4. РЭМ (а) и микрозондовый элементный анализ в точке (б) образца, синтезированного в стакане из углеволокна.

Внешне все три пробы состоят из глобулярных (шаровидных) частиц различного диаметра ~ от 1 до 200 мкм. Крупные частицы состоят из множества мелких частиц. Нередки отдельные скопления из нескольких “шариков”, каждый из которых имеет размеры 10 – 50 мкм. Структура образца, синтезированного в стакане из углеволокна (рис. 3) отличается “шероховатой” поверхностью микроглобул, образованных выделяющимися скоплениями из мельчайших частичек, повышенным количеством дефектов текстуры и областями в виде оплавленных поверхностных слоев, образованных, по-видимому, под действием плазмы.

Микрозондовый элементный анализ представленных проб (рис. 4) на содержание железа и алюминия проведен в двух режимах: определение общего содержания (усредненное по площади снимка) и локального — в выбранной точке изображения. Измерение осуществляли по интенсивностям  $K_{\alpha}$ -линий рентгеновского излучения на растровом электронном микроскопе, оснащенный приставкой ЭДАР.

Очевидно, что результаты электронной микроскопии с сопутствующим микроанализом указывают, как на общие для исследуемых образцов, так и на особенные признаки. Так, например, видно, что в зависимости не только от исследуемого образца, но и от выбранного участка поверхности, соотношение анализируемых элементов меняется. Это указывает на стохастический характер распределения этих элементов, как в пределах поверхности, так и в объеме частиц.

На сегодняшний день энергозатраты установки составляют 4,8 кВт/ч, обработка длится 10 с. Исходя из этого, для данного количества порошка затраты составят не более 0,8 кВт/ч.

## Выводы

Методом воздействия ВЧ-плазмой получены интерметаллиды на основе порошкового предшественника, содержащего элементные альфа-железо и алюминий в определенном фиксированном соотношении.

## Литература

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник. Под ред. Н.П. Лякишева, в 3 т. Т.1. М.: Машиностроение. 1996, с. 144 – 148.
2. Sikka V.K., Viswanathan S., McKaamey C.G. Development and commercialization status of  $Fe_3Al$  based intermetallic alloys. Struct. Intermetallics: Champion. 1993, p. 26 – 30.
3. Rees W. S., Jr. CVD of Nonmetals, VCH, Weinheim, Germany, 1996, 405 p.
4. Hirose S., Kano N., Hara K., Munekata H., Kukimoto H. Atomic layer epitaxy of AlAs and  $(AlAs)_n(GaAs)_n$  superlattices with a new aluminum source ethyldimethylamine alane. J. Cryst. Growth., 1997, v. 172, no. 1, p. 13 – 17.
5. Karmann S., Schenk H.P.D., Kaiser U., Fissel A., Richter W. Growth of columnar aluminum nitride layers on Si(III) by molecular-beam epitaxy. Mater. Sci. Eng. B, 1997, v. 50, no. 2, p. 228 – 235.
6. Dovidenko K., Oktyabrsky S., Narayan J., Razeghi M. Aluminum nitride films on different orientations of

- sapphire and silicon. J. Appl. Phys., 1996, v. 79, no. 12, p. 2439 – 2450.
7. Dresvyannikov A.F., Kolpakov M.E. Chemical synthesis of alpha-iron in aqueous FeCl<sub>3</sub>. Materials Research Bulletin, 2002, v. 37, no. 2, p. 291 – 296.
8. Абдуллин И.Ш., Желтухин В.С., Кудинов В.В. Физическая модель взаимодействия высокочастотной плазмы с твердыми телами в динамическом вакууме. Физика и химия обработки материалов, 2003, № 4, с. 45 – 51.
9. Industrial Applications of X-Ray Diffraction. Ed: F. Smith. Darien. Illinois. USA, 1999, 1024 p.
10. PDF-2, release 2000. Powder Diffract File. International Centre for Diffraction Data. Search Manual Fink Method. Inorganic. USA Pennsylvania: ICPDS, 1977.

*Статья поступила в редакцию 13.06.2012 г.*

**Абдуллин Ильдар Шаукатович** — Казанский национальный исследовательский технологический университет, доктор технических наук, профессор, проректор по научной работе. Специалист в области плазмохимии неорганических материалов. E-mail: [abdullin\\_i@kstu.ru](mailto:abdullin_i@kstu.ru).

**Сурков Вячеслав Анатольевич** — Казанский национальный исследовательский технологический университет, кандидат технических наук, доцент, докторант. Специалист в области технологии машиностроения. E-mail: [surkov-v@inbox.ru](mailto:surkov-v@inbox.ru).

**Дресвянников Александр Федорович** — Казанский национальный исследовательский технологический университет, доктор химических наук, профессор, начальник научно-исследовательского отделения. Специалист в области электрохимии и физико-химических методов исследования. E-mail: [alfedr@kstu.ru](mailto:alfedr@kstu.ru).

**Лыгина Талия Зинуровна** — ФГУП “ЦНИИгеолнеруд” г.Казань, доктор геолого-минералогических наук, профессор, заместитель директора по науке. Специалист в области технической минералогии. E-mail: [lygina@gmail.com](mailto:lygina@gmail.com).

**Наумкина Наталья Ивановна** — ФГУП “ЦНИИгеолнеруд” г.Казань, кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области технической минералогии E-mail: [naumkina-n@rambler.ru](mailto:naumkina-n@rambler.ru).