

**Смирнов Владимир Александрович** – Южный федеральный университет; e-mail: vasmirnov@sfnedu.ru; 347928, г. Таганрог, ул. Шевченко, 2; тел.: +78634371611; кафедра нанотехнологий и микросистемной техники; к.т.н.; доцент.

**Smirnov Vladimir Aleksandrovich** – Southern Federal University; e-mail: vasmirnov@sfnedu.ru; 2, Shevchenko, street, Taganrog, 347928, Russia; phone: +78634371767; the department of nanotechnology and microsystems; cand. of eng. sc.; associate professor.

УДК 546.621/623:17

DOI 10.18522/2311-3103-2016-10-4052

**О.В. Карбань, Е.И. Саламатов, Г.Н. Коныгин, О.Ю. Гончаров,  
Ф.З. Гильмутдинов**

### **ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА НАНОКОМПОЗИТОВ $Al_2O_3+xFe$ \***

*Использование метода компактирования порошковых материалов для синтеза термостабильных кристаллов позволяет контролировать процесс формирования структуры, размер зерен и пористости и реализовать требуемую структуру материала, формирующую щель в фонновом спектре. Предложен новый метод создания термостабильных кристаллов на основе композитов  $Al_2O_3+xFe$ , позволяющий сохранять нанодисперсную структуру материала при отсутствии шпинельной фазы в интерфейсных областях. Процесс, включает механоактивацию смеси порошков оксида алюминия и предварительно механосинтезированного нанокристаллического карбида железа с последующим компактированием и спеканием. Разложение цементита с последующим восстановлением железа и формированием металлических частиц в керамической матрице при спекании ингибирует процесс образования шпинельной фазы. На основании механоактивации смеси оксида алюминия и нанокристаллического  $Fe_3C$  получены гомогенные порошки. Гомогенная структура порошков, сформировавшихся в процессе механоактивации способствует консолидации как металлических зерен, так и керамических. Финишная структура и фазовый состав композитов определяются методом компактирования. Использование методов магнито-импульсного прессования (МИП) и одноосного сухого прессования с одновременным ультразвуковым воздействием (УЗ) позволило получить компакты с относительной плотностью 0.5–0.65 и не привело к изменению фазового состава компактов. Состав и размер металлических частиц определяется методом и условиями компактирования. Для МИП-образцов при спекании происходит разложение цементита с последующим восстановлением железа и формированием металлических частиц  $\alpha$ -железа в керамической матрице, а для УЗ-образцов формируются частицы неупорядоченного твердого раствора  $Fe-Al$ . Показано, что в отличие от спекания системы  $Al_2O_3+xFe$ , при содержании  $Fe_3C$  более 5 % в исходной механической смеси порошков шпинельная фаза при спекании не образуется.*

*Термостабильные кристаллы; композиты  $Al_2O_3+F$ ; нанокерамика.*

**O.V. Karban, E.I. Salamatov, G.N. Konygin, O.Yu. Goncharov, F.Z. Gilmutdinov**

### **FEATURES OF SYNTHESIS OF NANOCOMPOSITES $Al_2O_3+xFe$**

*Powder compaction method used for synthesis of thermocrystals provides control of the structure formation process, grain and pore size, it permits to realize the required material structure which forms the gap on phonon spectrum. Proposed is the new method of creation of thermocrystals based on the composites  $Al_2O_3+xFe$ , it permits to preserve the nano-disperse structure of material in absence of spinel phase in interface areas. The process involves a mixture of aluminium oxide mechanoactivation powders and pre mechano-synthesized nanocrystalline iron carbide followed by compaction and sintering. The cementite reduction followed by decomposition of iron and formation of metal particles in a ceramic matrix during the sintering process inhibits*

\* Работа поддержана проектами РФФИ № 15-07-02563156 и 16-07-00592.

*the formation of a spinel phase. The homogeneous powders were obtained by mechanical activation of the mixture of aluminium oxide and nano-crystal  $Fe_3C$ . The homogeneous structure of the powder formed in the process of mechanical activation contributes to the consolidation of a metal grains and ceramic. Finishing structure and phase composition of the composites are determined by compaction. Application of methods of magnetic-impulse pressing (MIP) and uniaxial dry pressing with ultrasonic exposure (US) allows us to obtain the compacts with apparent density 0,5–0,65 without any change in the phase composition of compacts. The composition and size of metal particles are determined by the method and conditions of compacting. For the MIP-samples, decomposition of cementite is observed during sintering, resulting in iron reduction and formation of  $\alpha$ -iron metal particles in ceramic matrix. For US-samples, particles of irregular solid solution Fe-Al are formed. It was shown that unlike sintering of  $Al_2O_3+xFe$ , if content of  $Fe_3C$  in initial mechanical mix of powders is more than 5 % the spinel phase is not generated during sintering.*

*Thermocrystals; composites  $Al_2O_3+xFe$ ; nanoceramics.*

**Введение.** В настоящее время большое внимание уделяется созданию нового класса наноструктурных материалов, в которых можно управления тепловыми потоками (термокристаллов) [1–3]. Интерес к управлению тепловыми потоками возник сравнительно недавно, с появлением таких новых приложений, как тепловые волноводы и диоды, тепловая маскировка, термо-оптика и другие аналогичные устройства [3]. Основой термокристаллов являются фоновые решетки с широкой запрещенной щелью в области тепловых фононов с длиной волны меньше 100 нм. Создание упорядоченных структур с таким малым периодом чрезвычайно трудно и дорого реализовать на практике. Вследствие этого, как правило, используют квазидвумерные фоновые решетки – плоские пластины с периодически просверленными цилиндрами, которые могут быть заполнены материалом с другими упругими характеристиками. В работах [4, 5] мы предложили менее затратный способ изготовления трехмерных систем с щелью в фоновом спектре методом компактирования высокодисперсного порошка.

Использование метода компактирования порошковых материалов, наиболее распространенного способа получения керамических материалов, позволяет контролировать процесс формирования структуры, размер зерен и пористости материала. Изменяя дисперсность и состав исходных порошков при различных схемах подготовки, а также, варьируя методы компактирования, температуру спекания и последующей термообработки можно реализовать требуемую структуру материала, формирующую щель в фоновом спектре. Наличие в таких керамических компактированных материалах включений другой фазы или пор с меньшим характерным размером, чем размер зерна основного материала (матрицы), даже в сравнительно небольших количествах, может приводить к значительному изменению параметров щели, расширяя ее в область более высоких частот. Кроме того, присутствие в оксидной керамической матрице металлических включений, являющихся эффективными ловушками для фононов, в значительной степени определяют их кинетические свойства [6]. В частности, по порошковой технологии были синтезированы образцы  $Al_2O_3 + \alpha-Fe$  (с содержанием металлической фазы от 1 до 25 весовых процента в исходном порошке) [7], где из-за малого размера (30–80 нм) зерна железа не являются эффективными переносчиками температуры, что приводит к понижению теплопроводности образцов, до значений 2 Вт/(м·К), характерных для наноструктурного пористого диоксида циркония, одного из распространенных материалов для термобарьеров в настоящее время.

Несмотря на то, что использование метода компактирования для синтеза систем с щелью в фоновом спектре гораздо проще и дешевле чем создание фоновых решеток, этот метод требует использование новых технологических приемов на всех стадиях изготовления компактов. Стандартная схема получения композиций оксида алюминия с добавлением железа представляет собой спекание ском-

пактированного порошка состава  $Al_2O_3$ , +  $\alpha$ -Fe либо алюминия, оксида алюминия и оксида металла с восстановлением оксида железа в процессе нагрева [8]. Однако, в процессе спекания металлокомпозиата  $Al_2O_3$  +  $\alpha$ -Fe может быть образована железоалюминиевая шпинель при взаимодействии  $Al_2O_3$  с FeO (который как было показано [9] присутствует на поверхности частиц  $\alpha$ -Fe), либо в результате окисления железа остаточным кислородом или физически и химически адсорбированной водой, присутствующей на поверхности частиц оксида алюминия.

При этом формирование шпинели ведет к уменьшению содержания пластичной металлической фазы в композите, что снижает пластичность металл-керамического Fe/  $Al_2O_3$  интерфейса и повышает напряжение на Fe/FeO  $Al_2O_3$  интерфейсе по сравнению с Fe/ $Al_2O_3$ , из-за разницы в коэффициентах термического расширения.

Керметы, спеченные в условиях, ингибирующих формирование шпинельной фазы в интерфейсных областях, обладают более высокой изгибной прочностью и трещиностойкостью. Сравнительное спекание керметов состава  $Al_2O_3$ -Fe при температуре 1500 °С в течении 1 часа вакууме и атмосфере аргона показало [10], что при спекании в атмосфере аргона в образцах может отсутствовать шпинельная фаза. В данном случае происходит восстановление FeO на поверхности металлических частиц, что позволяет получать керамики, в интерфейсных областях которых не содержится шпинельная фаза, что приводит к повышению прочности образцов в полтора раза. В то же время, термодинамические расчеты системы  $Al_2O_3$ -Fe [11] показали, что при спекании в динамическом вакууме количество кислорода, поглощенного системой из атмосферы, зависит от исходного содержания железа.

Также для изменения для восстановления оксидных пленок на поверхности частиц порошка, при спекании используются восстановительные газовые среды [12]. Однако, перспективным представляется вместо восстановления в атмосфере оксидных слоев подобрать состав, который бы позволял сохранять фазу  $\alpha$ -Fe даже при спекании в динамическом вакууме. Известно, что карбид железа, не достигая температуры плавления, диссоциирует на  $\alpha$  - железо и углерод. А в присутствии кислорода будет происходить реакция восстановления железа и окисления графита при нагревании. Можно предположить, что в случае спекания нанокompозита  $Al_2O_3$ -Fe<sub>3</sub>C в условиях динамического вакуума возможно получение материала требуемого для термосталей состава  $Al_2O_3$ -Fe без формирования дополнительных фаз.

Целью данной работы является разработка способа получения термосталей состава  $Al_2O_3$ , + xFe без образования шпинельных фаз.

**Образцы и методики исследований.** Механические смеси порошков  $Al_2O_3$ + Fe<sub>3</sub>C различного состава (5, 15, 25 вес.% Fe<sub>3</sub>C) были получены механоактивацией (МА) в шаровой планетарной мельнице "Пульверизетте-7" в атмосфере Ar с использованием сосудов и шаров из стали ШХ-15 и энергонапряженностью 4Вт/г.

Исходный порошок окиси алюминия (ТУ 6-09-3916-75, Донецкий завод химреактивов) с содержанием примесных атомов Fe – 0.003 масс.% и Mn – 0.019 масс.%, представлял собой смесь метастабильных модификаций  $\gamma$ - и  $\delta$ -  $Al_2O_3$  с примесью бемита (AlOОН) (Рис. 1а). Средний размер частиц исходного порошка составлял 81 мкм. Для проверки величины загрязнения  $Al_2O_3$  в процессе механической обработки исходный порошок  $Al_2O_3$  измельчался в течение 40 мин и 2 ч. Привес после 2-х часов измельчения составил  $\approx$ 2вес.%, а после 40мин. – менее 1вес.%. Компоненту Fe<sub>75</sub>C<sub>25</sub>, добавляемую в  $Al_2O_3$ , получали механическим сплавлением в течение 16 ч исходных порошков карбонильного железа и графита. Размер кристаллитов Fe<sub>75</sub>C<sub>25</sub> составлял 20 нм. При этом привес составлял не более 3 вес.%. Время обработки смеси порошков в планетарной мельнице составило 40 мин, для получения минимального загрязнения образцов материалом измельчающих тел, согласно полученным тестовым испытаниям.

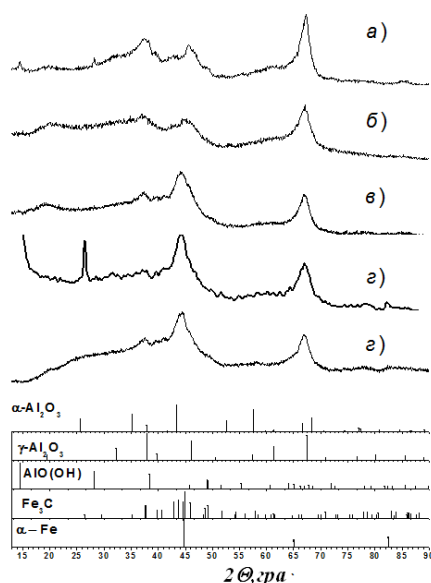


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы: а – исходного порошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; после 40 минут механоактивации; б –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и в –  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 15$  вес.%  $\text{Fe}_3\text{C}$ ; компактированные образцы; г – МИП; д – УЗП

Прессование наноразмерных механических смесей порошков осуществлялось двумя методами: магнито-импульсного прессования (МИП) [13] и сухого одноосного изостатического прессования с одновременным ультразвуковым воздействием (УЗ-прессование) [14]. Компактирование методом МИП проводилось при давлении  $P \approx 1$  Па в вакууме при комнатной температуре с предварительной дегазацией порошка. Компактирование порошков методом сухого изостатического прессования при одновременном воздействии ультразвуковых волн осуществлялось при давлении 488 МПа. Мощность УЗ-воздействия составляла 0, 1, 3 кВт.

Термическое спекание прессовок проводилось в вакууме  $1,33 \times 10^{-2}$  Па со скоростью  $10^\circ/\text{мин}$  до температуры 1300 и 1400 $^\circ\text{C}$  с выдержкой 30 мин, охлаждение с печью. Образцы находились на слое электрокорунда.

Рентгеновские исследования проводились на дифрактометре ДРОН-3 и Rigaku MiniFlex 300/600 в  $\text{Cu K}_\alpha$  монохроматизированном излучении. Расчет структурных характеристик проведен в Topas 4.2. с использованием эталона  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в варианте WPPD (Whole powder pattern decomposition).

Анализ распределения частиц по размерам проводился методом светорассеивания с использованием лазерного дифрактометра Analysette-22 Economi.

Анализ химического состава интерфейсных областей проводился методом РФЭС на спектрометрах ЭС-2401 и SPECS. Спектры возбуждались  $\text{MgK}_\alpha$  излучением.

Термодинамический анализ проводился по методике определения характеристик равновесного состояния многокомпонентных систем [15], основанной на нахождении экстремума энтропии системы при помощи программы АСТРА (автор Трусов Б.Г., МГТУ им. Баумана). Анализ термодинамической системы « $\text{Fe}_3\text{C}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -воздух» проводился при условиях близких к условиям термического спекания образцов:

- ♦ общее давление в системе –  $1,33 \times 10^{-2}$  Па;
- ♦ температуры спекания – от 1073 до 1673 К;
- ♦ содержание карбида железа задавалось от 5 до 25 вес.%.

**Результаты и обсуждение.** Типичные распределения частиц по данным светорассеяния в зависимости от концентрации карбида железа (5, 15 и 25 вес.%) в механической смеси порошков после МА представлены на рис.2. Во всех трех случаях для  $t = 40$  мин распределение частиц по размерам (РЧР) носит бимодальный характер. Можно представить РЧР в виде суммы двух составляющих: нормального распределения, описывающего агрегаты малых размеров и имеющих приблизительно одинаковый размер для различных концентраций металлической фазы и логарифмически нормального распределения (ЛНР) – для остальных агрегатов, доля которых и средний размер также практически не изменяется с увеличением содержания  $Fe_3C$  в исходном порошке. При этом, размер агрегатов механических смесей и порошков исходного оксида алюминия, полученного МА в течение 2 часов, практически совпадают. Можно предположить, что поскольку центр гранулометрических кривых для смесей порошков смешивается в сторону увеличения размеров, то в отличие от чистого  $Al_2O_3$  и смеси порошков  $Al_2O_3+Fe$  [16] процесс агрегирования начинает превалировать над измельчением уже после 40 минут МА, что является типичным при МА жестких керамических порошков.

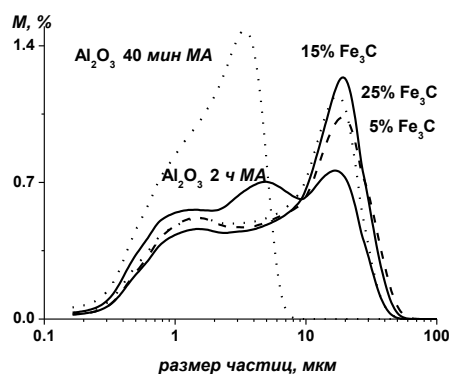


Рис. 2. Измерение гранулометрии механических смесей порошков  $Al_2O_3+Fe_3C$  различного состава (5, 15, 25 вес.%) после механообработки и порошка  $Al_2O_3$  после различного времени воздействия (40 минут и 2 час)

Механоактивация твердых тел сопровождается целым комплексом физико-химических явлений, приводящих к изменениям в как структуре, так и в фазовом составе исходных веществ. Активация метастабильных модификаций оксида алюминия в выбранных условиях приводит к формированию менее разрешенной структуры рентгеновских дифрактограмм и фазовому переходу бемита в  $\gamma-Al_2O_3$  (рис. 2,б,в). В то же время, поскольку в интервале температур, развиваемых при МА ( $< 600$  °С) энергия активации распада карбида железа ( $197$  кДж\*моль $^{-1}$ ) существенно превосходит энергию, необходимую для его образования ( $88$  кДж\*моль $^{-1}$ ) [17], распада  $Fe_3C$  не наблюдается. Средний размер кристаллитов карбида железа, полученный из уширения рентгеновской линии, не изменяется и составляет около  $10$  нм. Одновременно на дифрактограмме не наблюдается появление рефлексов от  $FeAl_2O_4$  и следовательно в процессе МА в течение выбранных 40 минут протекает только первая стадия изменения смеси порошков – диспергирование частиц.

Анализ спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (рис. 3) показывает, что после МА на поверхности частиц исходного  $Al_2O_3$  и  $Al_2O_3 + 25$  вес.%  $Fe_3C$  атомов железа не наблюдается, т.е. зерна карбидной фазы находятся под слоем  $Al_2O_3$ . На поверхности частиц присутствует кислород и углерод, входящий в состав ад-

сорбированных углеводородов. Воздействие паров воды, присутствующих в воздухе, приводит к возникновению монослоя OH-групп на поверхности частиц. Поверхностный слой включает фрагменты Al-O ( $E_{св} Al2p = 74,2$  эВ [18]) и Al-OH ( $E_{св} Al2p = 75,6$  эВ [19]), соотношение которых составляет 1:1. В состав поверхности входит сорбированная, частично диссоциированная вода (в O1s-спектре линия  $E_{св} = 533,8$  эВ), содержание которой может увеличиваться с увеличением содержания оксида алюминия в составе композита [20] и уменьшением количества агломератов [21].

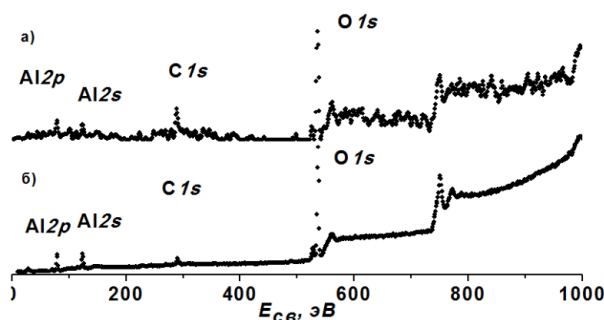


Рис. 3. РФЭС порошков после 40 минут измельчения: а – исходный  $Al_2O_3$ ; б –  $Al_2O_3 + 25\text{вес.}\%Fe_3C$

Прессовки в форме таблеток рис. 4 имели относительную плотность 0.6–0.65 для МИП компактов и 0.51–0.57 для УЗ-компактов. Метод магнито-импульсного компактирования является высокоинтенсивным импульсным методом сжатия [13], сочетающее воздействие высоких импульсных давлений с высокими скоростями перемещения прессуемой среды что наряду с высокими скоростями перемещения прессуемой среды приводит к разогреву прессуемого порошка до 400–500 °С. Перевод материалов в нанокристаллическое состояние сопровождается понижением температуры диссоциации твердых тел до 0.6Т массивного тела. В данном случае, температура нагрева порошка при прессовании оказывается достаточной, чтоб инициировать начало процесса восстановления карбида железа в присутствии примесного кислорода (рис. 1,г). Наличие пика углерода углах  $2\theta$ , равных  $25,3 \pm 25,7$  на дифрактограмме МИП образца объясняется загрязнением поверхности компакта в процессе прессования от слоя графитовой смазки, нанесенной на прессформу. Как было показано ранее [22], примесный углерод при компактировании данным методом может сохраняться не только на поверхности компакта, но и на поверхности частиц в объеме образца и при спекании, в зависимости от метода и условий, влиять как на состав так и на структуру интерфейсных границ, так и на свойства образца.

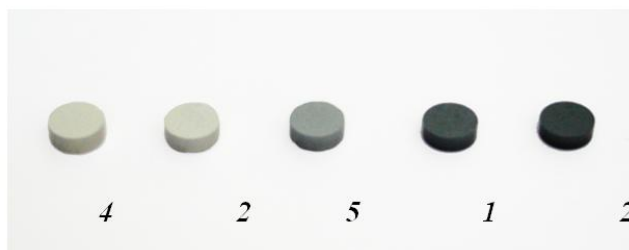


Рис. 4. Компакты, полученные методом МИП: исходного  $Al_2O$  после МА в течении 40 минут и 2 часов, и механических смесей в зависимости от содержания карбида железа

Компактированием методом УЗ-прессования не привело к фазовым изменениям прессовок по сравнению с механической смесью порошков. На рентгенограмме наблюдаются только структурные рефлексы  $\text{Fe}_3\text{C}$  и смеси оксидов алюминия (рис. 1,г).

Для прессовок оксида алюминия, полученных методом МИП характерны пониженные температуры спекания [23, 24] поэтому на основании полученных ранее данных была выбрана температура спекания  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ . После спекания без выдержки относительная плотность образцов повышается до  $0.75\text{--}0.8$  (табл. 1).

Наблюдается фазовый переход метастабильных оксидов алюминия в высокотемпературную  $\alpha$ -фазу и формирование фазы  $\alpha$ -Fe в процессе восстановления карбида железа (рис. 5,а-г). В отличие от металлкомпозитов, полученных из МА смеси порошков окиси алюминия и карбонильного железа [11], присутствия шпинельной фазы не наблюдается.

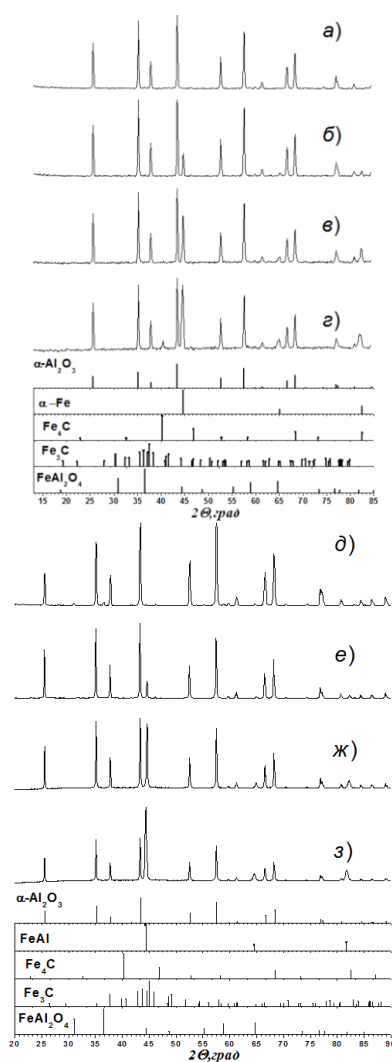


Рис. 5. Дифрактограммы МИП-образцов, спеченных при  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  (а-г) и 2) УЗ-образцов, спеченных при  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  (д-з). Содержание карбида железа в механической смеси а,д) 0 %, б,е) 5 %, в,ж) 15%, г,з) 25 %.

После спекания параметр решетки  $\alpha$ -Fe равен  $0.2867 \pm 0.2868$  нм и примерно соответствует эталону (0,2866 нм). Размер кристаллитов  $Al_2O_3$  рассчитанных из уширения рентгеновской линии составляет 130–150 нм (рис. 6,а) и практически не зависит от содержания карбида железа в исходной смеси.

Использование метода одноосного сухого прессования с одновременным ультразвуковым воздействием позволяет ингибировать рост зерен при последующем спекании, что позволило провести спекание при повышенной температуре 1400 °С и выдержке образцов и получить образцы относительной плотностью 0.8–0.9. Аналогично, МИП образцам, при спекании происходит фазовый переход смеси оксидов алюминия и восстановление карбида железа. Размер ОКР оксида алюминия практически в два раза превышает размер ОКР  $\alpha$ -  $Al_2O_3$ , синтезированных из смеси  $Al_2O_3 + Fe$  (рис. 6,а). При этом, согласно рентгеноструктурному анализу, происходит растворение алюминия  $\alpha$ -железе с образованием неупорядоченного твердого раствора FeAl, на что однозначно указывает увеличение параметра кристаллической решетки железа от 0,2866 до 0,28861 нм ( $\Delta a/a = 7,013 \cdot 10^{-3}$ ) (табл. 2).

Таблица 1

**Относительная плотность и фазовый состав (согласно рентгеноструктурному анализу) образцов после спекания**

w(Fe <sub>3</sub> C), вес. %	Компактирование	$\rho_{отн}$	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -Fe	FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>4</sub> C	Al - Fe
0	МИП	0,77	99,7		0,3		
5	МИП	0,78	97,5	2,5			
15	МИП	0,74	92,7	7,3			
25	МИП	0,79	85,2	13,0		1,8	
0	УЗ, 1 кВт	0,79	99,5		0,5		
5	УЗ, 1 кВт	0,84	97,1				2,9
15	УЗ, 1 кВт	0,9	87,7				12,3
25	УЗ, 1 кВт	0,89	72,8				27,2
5	УЗ, 2 кВт	0,83	97,5		0,4		2,1
15	УЗ, 2 кВт	0,88	88,5				11,5
25	УЗ, 2 кВт	0,83	72,7				27,3
0	УЗ, 3 кВт	0,79	99,2		0,8		
5	УЗ, 3 кВт	0,80	96,5				3,5

В отличие от  $\alpha$ -железа цементит чрезвычайно хрупок и обладает практически нулевой пластичностью, что очевидно приводит в процессе МА совместно с оксидом алюминия к формированию агломератов (рис. 2) очень мелких кристаллитов (около 10 нм) с высокой плотностью дефектов. Такие порошки демонстрируют структуру композита с гомогенным распределением керамических фаз в нанометровом диапазоне, в отличие от смеси  $Al_2O_3 + xFe$ , где формируется ламинарная структура. Однако, как показано в [25] дальнейшее уплотнение и спекание таких гомогенных порошков с целью получения металлокерамических композитов с высокой плотностью может приводит к коалесценции частиц железа в процессе термического консолидирования и формирования металлических частиц, вплоть до микронных размеров со сложной морфологией, неоднородно распределенных в матрице. Очевидно, увеличение размеров металлической фазы в спеченных образцах из смеси  $Al_2O_3 + xFe_3C$  связано с отсутствием барьеров для коалесценции частиц железа, роль которого выполняет обычно образующаяся в процессе термообработки шпинельная фаза.











