

МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ АЛЮМИНИДА НИКЕЛЯ ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ

© Т. Ф. Григорьева¹, Т. Л. Талако², Е. Т. Девяткина¹, С. В. Восмериков¹, С. В. Цыбуля³

¹ Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18

² Отделение физико-технических наук НАНБ,
220072, Республика Беларусь, г. Минск, пр. Независимости, д. 66

³ Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5
E-mail: grig@solid.nsc.ru

Поступила в Редакцию 21 августа 2022 г.

После доработки 29 ноября 2022 г.

Принята к публикации 7 декабря 2022 г.

Методами рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии исследованы продукты механостимулированного взаимодействия NiO с Al. Варьированием соотношения исходных компонентов в выбранных условиях механической активации могут быть получены композиты Ni/ α -Al₂O₃, NiAl/ α -Al₂O₃, Ni₂Al₃/ α -Al₂O₃. Рассматриваемый подход, основанный на механостимулированной реакции, позволяет существенно упростить ранее предложенный метод механически активированного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и сформировать наноструктурированные композиты.

Ключевые слова: механостимулированная реакция; механическая активация; алюминиды никеля; оксид алюминия; оксид никеля; алюминий

DOI: 10.31857/S0044461822080047; EDN: NXGJPL

Алюминиды никеля вследствие низкой плотности, высоких температур плавления, высоких показателей жаропрочности, а также коррозионной стойкости, особенно в окислительных средах при высоких температурах, востребованы в различных отраслях промышленности для изготовления деталей авиационных газотурбинных двигателей, высокотемпературного крепежа, узлов литейных инжекторных установок, насосов, штампов, оснастки для литья алюминия, подшипников, нагревательных элементов и др. В последние годы исследуется возможность получения интерметаллидов методом механически активируемого самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [1, 2] и механохимическим синтезом [3, 4].

Прочность алюминидов никеля уменьшается при температурах выше 600°C, в то время как коррозионная стойкость сохраняется. Чтобы увеличить стойкость материала к высокотемпературной ползучести, в качестве упрочнителя используют термоди-

намически устойчивый оксид α -Al₂O₃, который плохо смачивается металлами. Смачивание определяет прочность адгезионных связей, и в случае отсутствия смачивания частиц упрочняющей фазы расплавленной матрицей на границе раздела присутствуют поры, что является причиной снижения прочностных характеристик материала и его пластичности. Эта проблема может быть решена, если в процессе синтеза алюминидов никеля одновременно формируется устойчивая керамическая фаза α -Al₂O₃.

Цель работы — установление концентрационных границ и режимов механической активации при механохимическом формировании различных типов интерметаллических соединений системы Ni–Al, модифицированных α -Al₂O₃.

Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов использовали порошки NiO (ч., ООО «АО Сибрахим») и металличе-

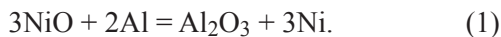
ского Al марки ПА-4 (ч., ООО «Завод Уралпрокат»). Механохимическое взаимодействие компонентов в стехиометрической смеси $3\text{NiO} + 2\text{Al}$, рассчитанной на полное восстановление оксида, а также в смесях с двух- и трехкратным превышением содержания алюминия над стехиометрическим проводили в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице АГО-2 (ООО «НОВИЦ») с водяным охлаждением [5]. Объем барабана 250 см^3 , диаметр шаров 5 мм, загрузка шаров 200 г, навеска обрабатываемой смеси 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси $\sim 1000\text{ об}\cdot\text{мин}^{-1}$. Во избежание окисления все эксперименты проводили в атмосфере аргона (в.ч., ООО «АльфаГаз»).

ИК-спектроскопические исследования проводили на ИК-спектрометре TENSOR-27 (Bruker Optik GmbH) в диапазоне волновых чисел $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$.

Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре D8 Advance (Bruker), $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, позиционно-чувствительный детектор VANTEC1, шаг $\Delta 2\theta = 0.021^\circ$. Фазовый состав и кристаллическую структуру образцов определяли по данным рентгеновской дифракции с использованием программного пакета DIFFRACplus: EVA* и базы данных Международного центра дифракционных данных (ICDD) PDF4.** Параметры элементарных ячеек сосуществующих фаз рассчитывали методом наименьших квадратов с использованием программы Celref.*** Количественное содержание фаз определяли из полнопрофильного анализа по методу Ритвельда [6] с использованием программного пакета DIFFRACplus: TOPAS.****

Обсуждение результатов

Было проведено исследование процесса механохимического взаимодействия в системе NiO–Al при стехиометрическом соотношении оксида никеля и алюминия, а также при двух- и трехкратном избытке алюминия.



* DIFFRACplus: EVA. Bruker AXS GmbH, Ostliche Rheinbrückenstraße 50, D-76187, Karlsruhe, Germany, 2008.

** Powder Diffraction File PDF4+ ICDD Release 2015.

*** Laugier J., Bochu B. LMGP-Suite of Programs for the interpretation of X-ray Experiment. ENSP. Grenoble: Lab. Materiaux Genie Phys., 2003.

**** DIFFRACplus: TOPAS. Bruker AXS GmbH, Ostliche Rheinbrückenstraße 50, D-76187, Karlsruhe, Germany, 2006.

ИК-спектроскопическое исследование продуктов механохимического восстановления NiO алюминием по реакции (1) показало, что уже после 20 с механической активации в ИК-спектре продуктов реакции наблюдаются изменения: вместо двух максимумов $475\text{ и }425\text{ см}^{-1}$ полосы валентных колебаний связи Ni—O остается только один — при 475 см^{-1} [7]. Рентгенографические исследования на этом этапе механической активации не фиксируют никаких изменений фазового состава смеси, в активированной смеси присутствуют только NiO и Al (рис. 1, кривая 1). После 40 с механической активации вместо полосы валентных колебаний Ni—O появляется широкая интенсивная полоса с несколькими максимумами, которые могут быть отнесены как к $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, так и к смеси с другими оксидными формами (рис. 2, а, кривая 2).

Согласно данным рентгенофазового анализа, в течение 40 с механической активации NiO частично восстанавливается до металлического никеля кубической модификации, образуется сложный оксид $\text{NiAl}_{26}\text{O}_{40}$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, часть NiO остается непрореагировавшим. После механической активации в течение 60 с основными компонентами реакционной смеси являются $\beta\text{-Ni}$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, сложный оксид $\text{NiAl}_{26}\text{O}_{40}$ и часть непрореагировавшего NiO. При дальнейшей активации до 240 с исчезает фаза сложного оксида, в активированной смеси присутствуют $\beta\text{-Ni}$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и остаток непрореагировавшего NiO (рис. 1, кривые 3 и 4). Возможно, наличие остатка NiO в конечном продукте связано с недостатком Al, который вследствие его высокой пластичности имеет свойство налипать на поверхности барабанов и шаров.

Параметр кристаллической решетки Ni при любой длительности механической активации существенно не изменяется и составляет $0.3529\text{--}0.3533\text{ нм}$, а раз-

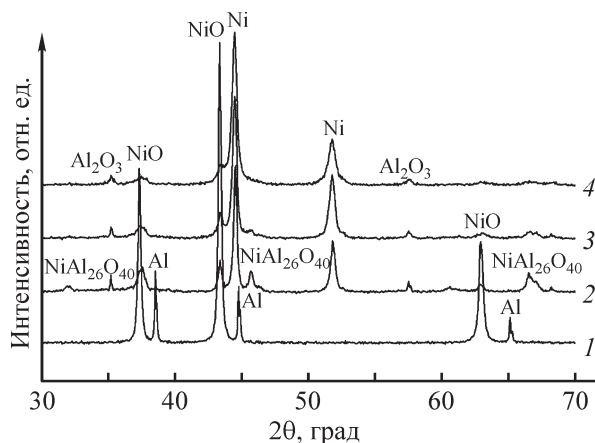


Рис. 1. Дифрактограммы смеси $3\text{NiO} + 2\text{Al}$ при механической активации в течение 20 (1), 40 (2), 60 (3) и 240 с (4).

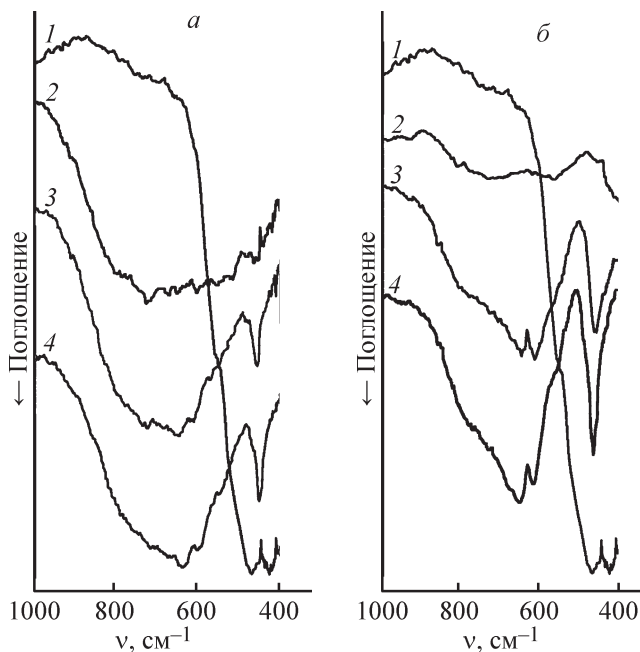


Рис. 2. ИК-спектры смесей $3\text{NiO} + 2\text{Al}$ (а) и $3\text{NiO} + 4\text{Al}$ (б) до (1) и после механической активации в течение 40 (2), 60 (3) и 120 с (4).

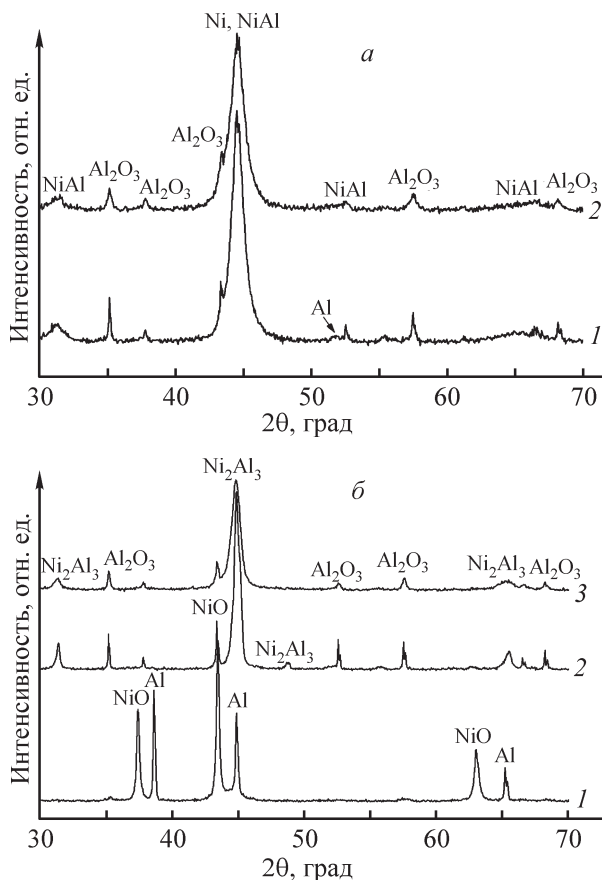


Рис. 3. Дифрактограммы смесей $3\text{NiO} + 4\text{Al}$ (а) и $3\text{NiO} + 6\text{Al}$ (б) после механической активации в течение: а) 60 (1) и 120 с (2); б) 20 (1), 40 (2) и 180 с (3).

меры областей когерентного рассеяния уменьшаются с 25 до 15 нм.

При увеличении содержания Al в реакционной смеси $3\text{NiO} + 4\text{Al}$, согласно данным ИК-спектроскопии, NiO восстанавливается после 40 с механической активации, при этом формируется $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 2, б, кривая 2). Последующая механическая активация в течение 60 и 120 с не приводит к существенным изменениям в ИК-спектрах (рис. 2, б, кривые 3, 4).

Дифракционные исследования свидетельствуют о восстановлении NiO, а также об образовании интерметаллического соединения NiAl (рис. 3, а). Размеры областей когерентного рассеяния фазы NiAl составляют ~ 7 нм и с увеличением длительности механической активации не изменяются. Согласно дифракционным исследованиям, в реакционной смеси $3\text{NiO} + 6\text{Al}$ уже после 20 с механической активации появляются следы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 3, б), фазы NiO и Al сохраняются. После проведения механической активации в течение 40 с формируются фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Ni_2Al_3 , которые сохраняются и при дальнейшей механической активации, размер областей когерентного рассеяния интерметаллида Ni_2Al_3 уменьшается с 17 до 13 и 12 нм при длительности механической активации 60, 120 и 180 с соответственно.

Выводы

В процессе механохимического синтеза интерметаллидов, модифицированных $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, в реакционных смесях оксида никеля и алюминия формируются композитные структуры, фазовый состав которых зависит от соотношения компонентов. Так, в реакционной смеси стехиометрического состава формируется механокомпозит Ni/Al₂O₃, при двукратном избытке алюминия — механокомпозит NiAl/Al₂O₃, с трехкратным избытком — механокомпозит Ni₂Al₃/Al₂O₃.

Таким образом, чтобы избежать образования нежелательных промежуточных фаз сложных оксидов, при проведении механостимулированной реакции восстановления оксида никеля необходимо использовать двукратный избыток алюминия. В качестве основной фазы в этом случае формируется моноалюминид никеля, модифицированный частицами $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии твердого тела и механо-

химии СО РАН (№ государственной регистрации 121032500062-4).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Т. Ф. Григорьева — постановка задачи; Т. Ф. Григорьева, Е. Т. Девяткина — написание статьи; С. В. Восмериков — синтез образцов; Е. Т. Девяткина — исследования методом ИК-спектроскопии; Т. Л. Талако и С. В. Цыбуля — исследования методом рентгеноструктурного анализа и обработка данных с использованием программного пакета DIFFRAC^{plus}: EVA и базы данных (ICDD) PDF4. Количественное содержание фаз определяли из полнопрофильного анализа по методу Ритвельда с использованием программного пакета DIFFRAC^{plus}: TOPAS.

Информация об авторах

Григорьева Татьяна Федоровна, д.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7264-0862>
Талако Татьяна Леонидовна, д.т.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3156-105X>
Девяткина Евгения Тимофеевна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9900-5455>
Восмериков Сергей Владимирович
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3598-4292>
Цыбуля Сергей Васильевич, д.ф.-м.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1038-6018>

Список литературы

- [1] *D'Angelo L., Ochoa J., Gonzalez G.* Comparative study for the formation of the NiAl, TiAl, FeAl intermetallic compounds by mechanical alloying // *J. Metastable Nanocryst. Mater.* 2004. V. 20–21. P. 231–236. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JMNM.20-21.231>
- [2] *Gaffet E., Charlot F., Klein D., Bernard F., Niepce J. C.* Mechanically activated SHS reaction in the Fe-Al system: In situ time resolved diffraction using synchrotron radiation // *Mater. Sci. Forum.* 1998. V. 269–272. P. 379–384. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.269-272.379>
- [3] *Naeem H. T., Mohammad K. S., Rahmat A.* Synthesis of Al-Ni intermetallic compounds by mechanical alloying // *Metallurgist.* 2014. V. 58. P. 615–621. <https://doi.org/10.1007/s11015-014-9966-3>
- [4] *Blinov A. M., Portnoy V. K., Kaloshkin S. D., Tomilin I. A.* Formation of Ni-Al and Ni-Al-X phases by mechanical alloying // *J. Metastable Nanocryst. Mater.* 2004. V. 20–21. P. 151–156. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JMNM.20-21.151>
- [5] *Аввакумов Е. Г.* Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. С. 55–65.
- [6] *Rietveld H. M.* A Profile Refinement Method for nuclear and magnetic structures // *J. Appl. Crystallogr.* 1969. V. 2. P. 65–71.
- [7] *Tarte P.* Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO₄ tetrahedra and AlO₆ octahedra // *Spectrochim. Acta. Part A.* 1967. V. 23. N 7. P. 2127–2143. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(67\)80100-4](https://doi.org/10.1016/0584-8539(67)80100-4)