

УДК 546

СИНТЕЗ ЛИТЫХ АЛЮМИНИДОВ ЖЕЛЕЗА ИЗ СМЕСИ $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ

© 2024 г. М. Ю. Ширяева¹, *, С. Л. Силяков¹, А. Ф. Беликова¹,
Н. Ю. Хоменко¹, О. Д. Боярченко¹, В. Н. Семёнова¹, В. И. Юхвид¹

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова
Российской академии наук, ул. Академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

* e-mail: iunina705@gmail.com

Поступила в редакцию 11.12.2023 г.

После доработки 11.03.2024 г.

Принята к публикации 12.03.2024 г.

Представлены результаты получения литых алюминидов железа из высококалорийных смесей термитного типа при атмосферном давлении на воздухе. В ходе синтеза изучены закономерности горения, полнота выхода синтезированных алюминидов железа в слиток и относительная потеря массы реагирующих компонентов смеси и конечных продуктов при горении. Проведено исследование химического, фазового составов и микроструктур, определены значения микротвердостей трех синтезированных литых однофазных алюминидов железа: Fe_3Al , Fe_2Al_5 , FeAl .

Ключевые слова: синтез, режим горения, экзотермическая смесь термитного типа, горение, литые алюминиды железа

DOI: 10.31857/S0002337X24030071, EDN: LKVDOS

ВВЕДЕНИЕ

Эффективное использование алюминидов железа в промышленности определяется их значительной коррозионной стойкостью, жаропрочностью, а также высокой износостойкостью [1, 2]. Широкая применимость алюминидов железа обусловлена относительной дешевизной, доступностью и широким распространением исходных компонентов в природе [3, 4].

Использование ферроалюминиевых сплавов в качестве легирующих добавок для изменения структуры и механических свойств порошков углеродистых сталей, оловянистой бронзы и т.д. является наиболее распространенной сферой их применения [5, 6].

Жаропрочные покрытия, выполненные на базе легированных алюминидов железа, применяются для защиты и восстановления деталей низколегированных металлических сплавов, для элементов выхлопных систем двигателей внутреннего сгорания [7, 8]. Сплавы на основе ферроалюминия нашли применение в производстве проводников и электронных материалов [5, 6].

К основным способам получения алюминидов железа из порошков исходных компонентов можно отнести горячее изостатическое прессование и спекание в вакууме [9], дуговое и плазменное распыление [10, 11], импульсное лазерное испарение с последующей конденсацией [12, 13], получение прекурсоров интерметаллических систем из водных растворов электрохимическими и химическими методами с последующим искровым плазменным спеканием [14]. Недостатками таких технологий являются их многостадийность и высокая энергоемкость, ведущие к удорожанию полученных изделий.

Получение алюминидов железа методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза выгодно отличается по своей ресурсо- и энергоэффективности [15, 16]. Метод характеризуется достаточно простой схемой получения с использованием экзотермических смесей термитного типа.

Попытка синтезировать однофазные литые алюминиды железа была предпринята в работе [17]. В качестве реагентов экзотермической смеси авторами был использован железо-алюминиевый термит с двухвалентным оксидом железа.

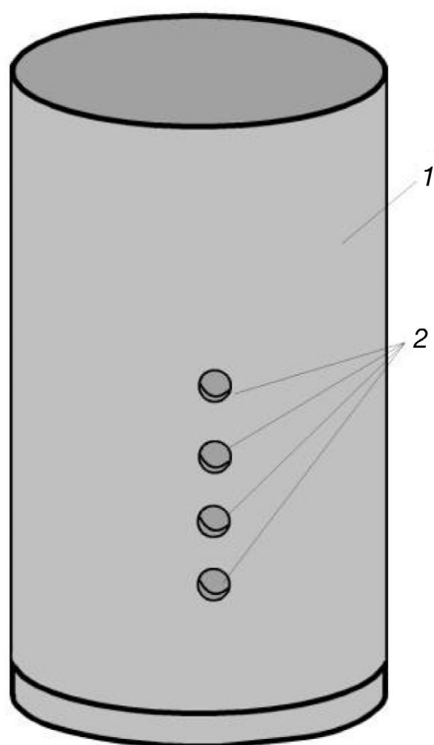


Рис. 1. Разборная графитовая форма (1) с технологическими отверстиями (2).

В ходе проведенного исследования были синтезированы следующие интерметаллиды: однофазный FeAl , двухфазные $\text{FeAl} + \text{FeAl}_2$, $\text{FeAl}_2 + \text{Fe}_2\text{Al}_5$ и трехфазный $\text{FeAl}_2 + \text{Fe}_2\text{Al}_5 + \text{Fe}_4\text{Al}_{13}$.

В настоящей работе был использован железо-алюминиевый термит с трехвалентным оксидом железа в качестве окислителя. Такая замена обеспечила значительное повышение температуры горения исследуемых смесей при синтезе интерметаллидов [18]. Ранее эта методика была апробирована при синтезе однофазного литого алюминида железа Fe_2Al_5 [19].

Предлагаемая работа направлена на исследование возможности получения литых однофазных алюминидов железа с широким диапазоном содержания алюминия с последующим изучением их химического и фазового составов, а также микроструктуры и микротвердости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве реагентов исходных экзотермических смесей термитного типа использовали порошки оксида железа(III) квалификации "ч." с размером частиц 250–60 мкм и алюминия АСД–1 с размером частиц 50–25 мкм.

Перед смешением порошки высушивали. Синтез проводили при атмосферном давлении в среде воздуха. Смесей массой 100 г при плотности засыпки 1.3 г/см³ сжигали в графитовых стаканчиках высотой 100 мм и внутренним диаметром 40 мм. Поджиг шихты осуществлялся при помощи вольфрамовой спирали.

В экспериментах определяли относительную потерю массы смесей при их горении (η_1) и относительную полноту выхода литых интерметаллидов железа в слиток (η_2), которые рассчитывали по формулам:

$$\eta_1 = [(m_1 - m_2)/m_1] \times 100 \%,$$

$$\eta_2 = [m_3/m_1] \times 100 \%,$$

где m_1 — масса исходной смеси, m_2 — масса продуктов горения (масса оксида алюминия с массой литого алюминида железа), m_3 — масса слитка литого алюминида железа.

Относительную массовую долю алюминия α_{Al} в исходной смеси рассчитывали по формуле:

$$\alpha_{\text{Al}} = M_{\text{Al}} / (M_{\text{Al}} + M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}),$$

где M_{Al} и $M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ — массы алюминия и оксида железа(III).

Процесс горения исследуемых смесей фиксировали на видеокамеру. Для возможности определения скорости горения на боковой поверхности графитовой формы (1) были сформированы четыре вертикально расположенных отверстия (2) с шагом в 1 см (рис. 1).

Время горения в каждом эксперименте фиксировали между четырьмя заданными базовыми точками в следующей последовательности: 1 и 2, 2 и 3, 3 и 4, 1 и 3, 2 и 4, 1 и 4. Скорость горения рассчитывали как среднюю линейную скорость горения по формуле:

$$u_i = H_i / \tau_i,$$

где H_i — высота между базовыми точками слоя экзотермической смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$, τ_i — время горения слоя экзотермической смеси.

Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированных образцов проведен на дифрактометре ДРОН-3М с графитовым монохроматором на вторичном пучке (излучение FeK_α), в связи с конкретным набором химических элементов в образцах использовали трубку БСВ-29 с FeK_α -анодом и β -фильтр Ni. Для РФА съемка совершалась в интервалах 2θ 30°–90°, 30°–110° и 30°–120° со скоростью 1 град/мин. Компьютерная обработка полученных рентгенограмм была

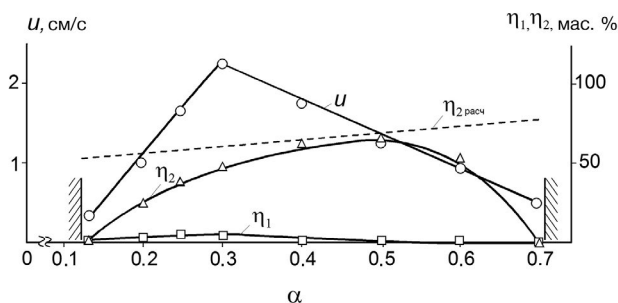


Рис. 2. Влияние относительной доли алюминия (α) в смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-Al}$ на скорость горения (u), относительную потерю массы (η_1), относительный выход металлической фазы в слиток (η_2) при горении и расчетный выход алюминидов железа ($\eta_{2 \text{ расч}}$).

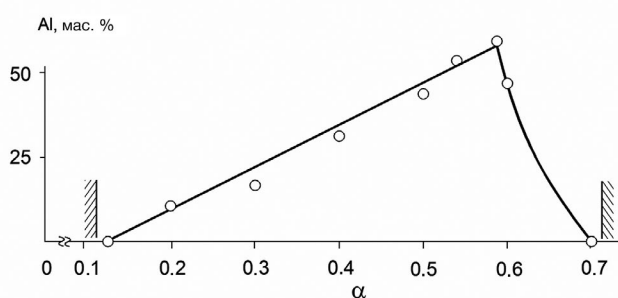


Рис. 3. Влияние относительной массовой доли алюминия (α) в смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ на содержание алюминия в литом слитке алюминидов железа.

выполнена в программе Crystallographica Search Match с использованием базы данных PDF-2.

Определение содержания алюминия в литых алюминидов железа выполнено методами классического химического анализа: алюминий отделяли от сопутствующих элементов (в данном случае железа) гидроксидом калия, оставшийся в растворе алюминий связывали в комплекс раствором Трилона Б, избыток которого титровали раствором сернокислого цинка при pH 8–10, используя в качестве индикатора эрихром черный Т.

Микроструктуру, локальный химический состав изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью микроскопа сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra Plus с приставкой для рентгеновского микроанализа INCA 350 Oxford Instruments.

Металлографическое исследование шлифов полученных образцов проводили на микроскопе Axiovert 200 MAT после химического травления 0.5–0.1%-ным раствором плавиковой кислоты. Значения микротвердости получены с помощью микротвердомера ПМТ-3 при нагрузке 1 Н.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Горение исследуемых экзотермических смесей $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-Al}$ при атмосферном давлении на воздухе протекает в стационарном режиме с диспергированием и выбросом вещества, при этом относительная потеря массы (η_1) не превышает 10.5 мас. % (рис. 2).

По мере увеличения содержания алюминия в исходной шихте в интервале $0.125 \leq \alpha \leq 0.3$ скорость горения возрастает линейно (рис. 2). При $\alpha = 0.3$ скорость горения достигает максимального значения ($u = 2.2$ см/с). Дальнейшее увели-

чение содержания алюминия в смеси приводит к монотонному снижению скорости горения. В ходе выполненных экспериментов были зафиксированы два концентрационных предела по распространению фронта горения по исследуемым смесям. Установлено, что при $\alpha < 0.125$ и $\alpha > 0.7$ горение железо-алюминиевого термита прекращается. Экспериментальные исследования показали, что область синтеза литых алюминидов железа ограничена диапазоном $0.2 < \alpha < 0.6$. Зависимость относительного выхода металлической фазы в слиток (η_2) проходит через максимум и существенно зависит от содержания алюминия в исходной шихте. Зависимости относительного выхода металлической фазы η_2 в слиток и расчетного теоретического выхода не совпадают. Максимальное совпадение этих кривых отмечается в диапазоне $0.4 < \eta_2 < 0.5$.

По данным химического анализа, содержание связанного алюминия в синтезированных литых алюминидов железа существенно зависит от содержания алюминия в исходной смеси. Рост содержания алюминия в исходной смеси в диапазоне $0.15 < \alpha < 0.6$ приводит к росту связанного алюминия в литых алюминидов железа $0.1 < \alpha < 59.9$ мас. % (рис. 3). В этом случае содержание алюминия в слитках меняется практически линейно до $\alpha = 0.58$. При $\alpha > 0.58$ из-за понижения температуры горения экзотермической смеси доля связанного алюминия резко снижается.

Результаты РФА позволили установить, что в ходе синтеза алюминидов железа в зависимости от величины α получены как однофазные, так и многофазные продукты.

Исходя из данных диаграммы состояния в системе Fe–Al возможно образование пяти однофазных алюминидов железа [20]. Для $\alpha = 0.3, 0.4$ и 0.54 синтезированы однофазные продукты: Fe_3Al (CARD#50-0955), FeAl (CARD#65-0985), Fe_2Al_5 (CARD#47-1435) соответственно, относящиеся

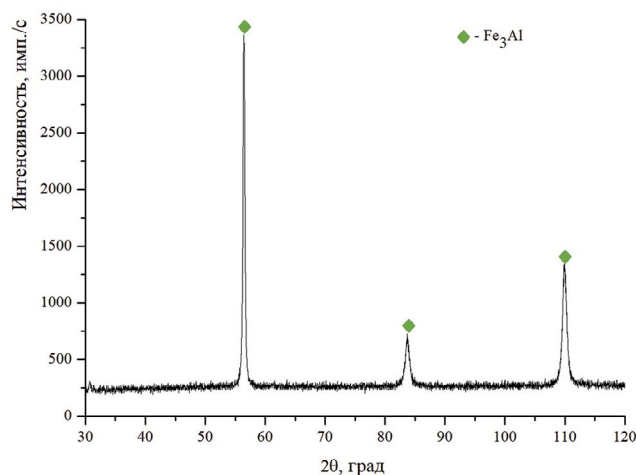


Рис. 4. Рентгенограмма синтезированного литого алюминида железа Fe_3Al ($\alpha = 0.3$).

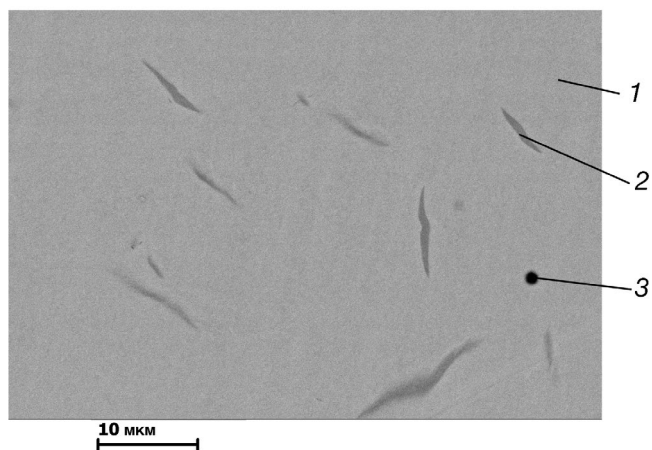


Рис. 7. Микроструктура шлифа алюминида железа Fe_3Al ($\alpha = 0.3$).

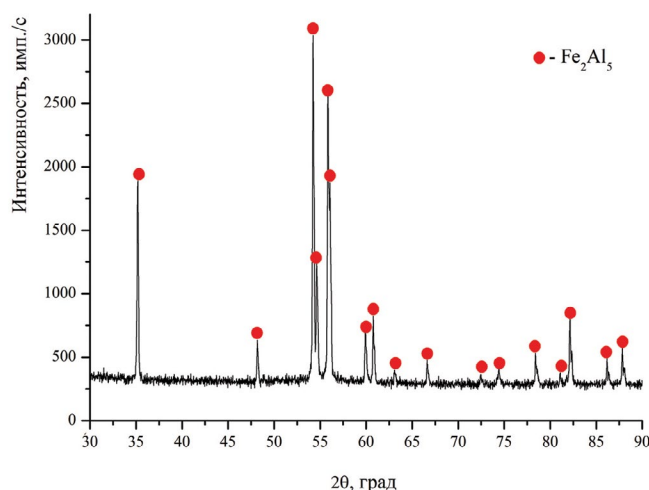


Рис. 5. Рентгенограмма синтезированного литого алюминида железа Fe_2Al_5 ($\alpha = 0.54$).

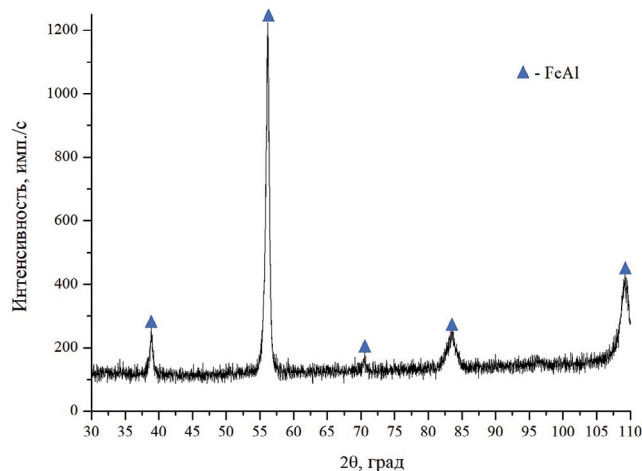


Рис. 6. Рентгенограмма синтезированного литого алюминида железа FeAl ($\alpha = 0.4$).

к пр. гр. Стсм (рис. 4–6). На рентгенограммах рефлексы этих продуктов узкие, что свидетельствует о совершенстве кристаллических структур синтезированных алюминидов железа. Параметры элементарных ячеек интерметаллидов близки к соответствующим значениям параметров в базе дифракционных данных ICDDPDF2 (International Centre for Diffraction Data). Однофазные продукты для значений $\alpha = 0.5$ и 0.58 синтезировать не удалось.

При сравнении результатов настоящей работы и [17] установлено, что применение реагента Fe_2O_3 взамен FeO способствует получению большего числа однофазных интерметаллидов.

На рис. 7 представлена микроструктура алюминида железа Fe_3Al ($\alpha = 0.3$). Визуально на шлифе можно выделить три структурные составляющие: 1 — основа, 2 — игольчатые включения, 3 — сферические включения.

Локальный химический состав элементов микроструктуры литого алюминида железа Fe_3Al ($\alpha = 0.3$) представлен в табл. 1. Видно, что матрица представляет собой Fe_3Al , игольчатые включения — Fe_3AlC , а сферическое включение представляет собой частицу шлаковой фазы, включающей оксид железа, оксид алюминия и углерод.

По данным металлографического анализа, размер зерен литых алюминидов железа находится в интервале 300–500 мкм (рис. 8).

Значения микротвердости трех синтезированных однофазных образцов представлены в табл. 2. Сравнительный анализ показал, что полученные значения микротвердости сопоставимы с соответствующими табличными величинами [21, 22].

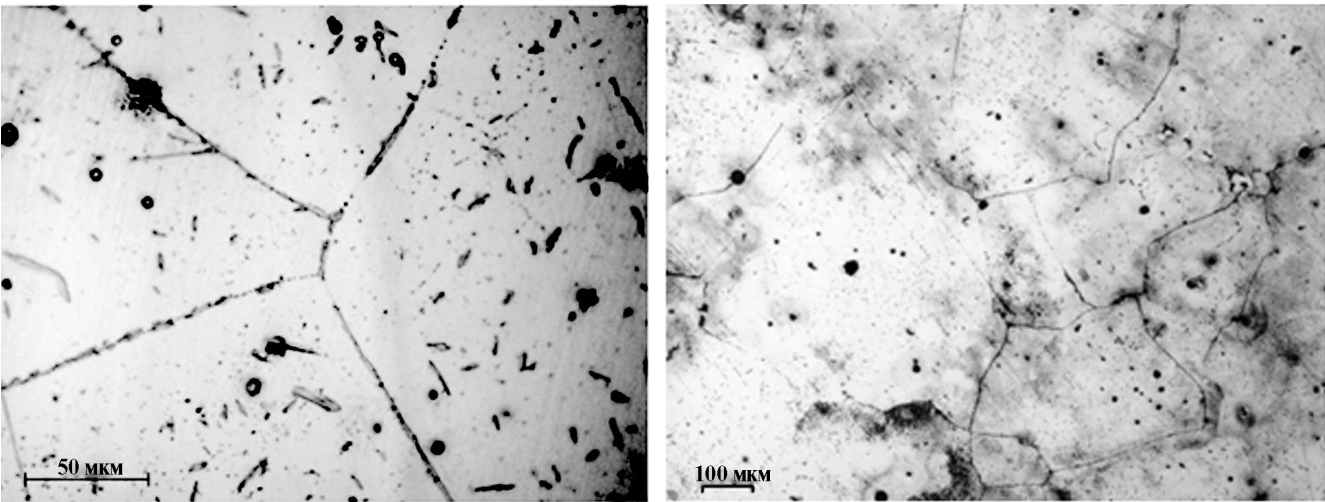


Рис. 8. Микрофотографии синтезированных литых алюминидов железа Fe₃Al ($\alpha = 0.3$), FeAl ($\alpha = 0.4$).

Таблица 1. Результаты локального химического анализа алюминида железа Fe₃Al ($\alpha = 0.3$)

№ (см. рис. 7)	Fe	Al	C	O
	мас. %			
1	85.6–87.1	11.3–11.6	0.8–2.6	0.3–0.5
2	81.9–82.0	11.4–11.5	5.6–6.1	0.5–0.9
3	50.1	25.9	7.3	16.7

Таблица 2. Значения микротвердости синтезированных однофазных литых образцов

Фаза	Микротвердость, МПа	Табличное значение микротвердости, МПа
FeAl [21]	$(5-6) \times 10^3$	5.9×10^3
Fe ₃ Al [21]	$(2.5-3) \times 10^3$	2.6×10^3
Fe ₂ Al ₅ [22]	74.5–78.5	70.6–88.3

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что в режиме горения при использовании экзотермических смесей термитного типа Fe₂O₃+ α -Al возможен синтез трех однофазных алюминидов: Fe₃Al, FeAl и Fe₂Al₅. Это подтверждено комплексным исследованием синтезированных материалов, а также тождественностью табличных значений микротвердости этих соединений полученным экспериментально.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Judkins R.R., Rao U.S. Fossil Energy Applications of Intermetallic Alloys // Intermetallics. 2000. № 8. P. 1347–1354.

[https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(00\)00110-2](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(00)00110-2)

2. Ma J., Hao J., Q. Bi, Fu L. C., Yang J., Liu W. Tribological Properties of a Fe₃Al Material in Sulfuric Acid Corrosive Environment // Wear. 2010. № 268. P. 264–268.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2009.07.018>

3. Stoloff N., Liu C., Deevi S. Emerging Applications of Intermetallics // Intermetallics. 2000. № 8. P. 1313–1320.
[https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(00\)00077-7](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(00)00077-7)

4. Martinez M., Viguier B., Maugis P., Lacaze J. Relation between Composition, Microstructure and Oxidation in Iron Aluminides// Intermetallics. 2006. V. 14. № 10–11. P. 1214–1220.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2005.11.018>.

5. Дьячкова Л.Н., Витязь П.А., Ильющенко А.Ф., Воронцовская Л.Я., Лецко А.И., Парницкий Н.М. Влияние ультрадисперсной добавки алюминида железа на структуру и свойства порошковых материалов

- на основе железа и меди // ДНАН Беларуси. 2019. Т. 63. № 3. С. 360–369.
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-3-360-369>
6. Комаров О.Н., Жилин С.Г., Предеин В.В., Попов А.В. Механизмы формирования железосодержащих интерметаллидов, получаемых алюмотермией, и влияние на их свойства методов специальной обработки // Металлург. 2020. № 8. С. 65–76.
<https://doi.org/10.1007/s11015-020-01058-w>
7. Cinca N., Lima C.R. C., Guilemany J.M. An Overview of Intermetallics Research and Application: Status of Thermal Spray Coatings // J. Mater. Res. Technol. 2013. V. 2. № 1. P. 75–86.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2013.03.013>
8. Ловшенко Ф.Г., Федосенко А.С. Плазменные покрытия из механически синтезированных композиционных порошков на основе системы “железо-алюминий” // Литье и металлургия. 2020. № 3. С. 84–92.
<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2020-3-84-92>
9. Rawers J.C. Tensile Fracture Iron-Iron Aluminide Foil Composites // Scr. Metall. Mater. 1994. V. 30. № 6. P. 701–706.
[https://doi.org/10.1016/0956-716X\(94\)90185-6](https://doi.org/10.1016/0956-716X(94)90185-6)
10. Liu T., Leng Y., Li X. Preparation and Characteristics of Fe_3Al Nanoparticles by Hydrogen Plasma-Metal Reaction // Solid State Commun. 2003. V. 125. № 7–8. P. 391–394.
[https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(02\)00831-1](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(02)00831-1)
11. Lawryniewicz D.E., Lavernia E.J. Spray Atomization and Deposition of Fiber Reinforced Intermetallic Matrix Composites // Scr. Metall. Mater. 1994. V. 31. № 9. P. 1277–1281.
12. Pithawalla Y.B., El-Shall M.S., Deevi S.C. Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Iron Aluminide Particles // Intermetallics. 2000. V. 8. № 9–11. P. 1225–1231.
[https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(00\)00076-5](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(00)00076-5)
13. Tomida S., Nakata K. Fe-Al Composite Layers on Aluminum Alloy Formed by Laser Surface Alloy Iron Powder // Surf. Coat. Technol. 2003. V. 174–175. № 1. P. 559–563.
[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00698-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00698-4)
14. Дресвянников А. Ф., Колпаков М. Е. Синтез интерметаллида Fe_3Al // Вестн. Каз. ТУ. 2010. № 5. С. 7–10.
15. Godlewska E., Szczepanik S., Mania R., Krawiarzand J., Kozinski S. FeAl Materials from Intermetallic Powders // Intermetallics. 2003. V. 11. № 4. P. 307–312.
[https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(02\)00247-9](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(02)00247-9)
16. Мягков В.Г., Жигалов В.С., Быкова Л.Е., Мальцев В.К. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез и твердофазные реакции в двухслойных тонких пленках // Журн. техн. физики. 1998. Т. 68. № 10. С. 58–62.
17. Simonyan A.V., Ponomarev V.I., Yukhvid V.I. Processes of Combustion and Phase Formation in the Compositions of the Iron Group Metal Oxides and Aluminum // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 1999. V. 8. № 1. P. 81–94.
18. Процессы горения в химической технологии и металлургии/ Под ред. Мержанова А.Г. Черноголовка: Редакционно-издательский отдел ОИХФ АН СССР, 1975. 289 с.
19. Силаков С.Л., Ширяева М.Ю., Беликова А.Ф., Хоменко Н.Ю., Игнатьева Т.И., Юхвид В.И. Автоволновой синтез литого алюминидов железа Fe_2Al_3 из смеси термитного типа // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 3. С. 81–84.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22030128>
20. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа/ Под ред. Баных О.А. и Дрица М.Е. Справочник. М.: Металлургия, 1986. 439 с.
21. Ковтунов А.И., Хохлов Ю.Ю., Мямин С.В. Новые конструкционные материалы: лабораторный практикум. Тольятти: Изд-во ТГУ, 2016. 43 с.
22. Иवानько А.А. Твердость. Справочник. Киев: Наук. думка, 1968. С. 126.