

Proceedings of the  
International meeting



# Ordering in Minerals and Alloys

19-th International meeting

10-15 of September 2016  
Rostov-on-Don - Yuzhny, Russia

**issue 19, volume I**

Упорядочение в минералах и сплавах  
19-й международный симпозиум

При поддержке  
Российского фонда  
фундаментальных исследований

10-15 сентября 2016  
г. Ростов-на-Дону - пос. Южный  
(п. "Южный"), Россия

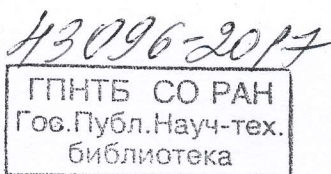
УДК 536.7: 539.2:548:549  
ББК 22.37

19-й Международный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах»  
ОМА-19, Ростов-на-Дону – пос. Южный (п. «Южный»), 10-15 сентября 2016г.  
Труды симпозиума. – Ростов-на-Дону, Фонд науки и образования. 2016.  
Выпуск 19. Том 1. 324 с.

ISBN 978-5-9908676-5-9

УДК 536.7: 539.2:548:549  
ББК 22.37

© Научно-исследовательский институт физики  
Южного Федерального университета



## ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ ЖЕЛЕЗО / $\alpha$ -ОКСИД АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ МАГНИТНО-АБРАЗИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Т.Ф. Григорьева<sup>1</sup>, Т.Ю. Киселева<sup>2</sup>, С.А. Ковалева<sup>3</sup>, И.А. Ворсина<sup>1</sup>, А.И. Анчаров<sup>1,4</sup>,  
С.В. Восмериков<sup>1</sup>, Е.Т. Девяткина<sup>1</sup>, Е.А. Калашникова<sup>5</sup>, Н.З. Ляхов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет,  
Воробьевы горы, Москва, Российская Федерация

<sup>3</sup>Государственное научное учреждение  
Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Минск, 220072, Беларусь

<sup>4</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск, 630090, Россия

<sup>5</sup>Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, 630073, Россия  
E-mail: grig@solid.nsc.ru

Методами дифракционного анализа с использованием синхротронного излучения, ИК- и мессбауэровской спектроскопии исследованы ультрадисперсные композиты Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученные механохимической активацией смеси Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+2Al. Для обеспечения необходимых магнитных свойств композитов проводилась дальнейшая их активация с дополнительным железом для достижения общего содержания железа ~ 50 объемных %.

## OBTAINING OF IRON / $\alpha$ -ALUMINIUM OXIDE COMPOSITES FOR THE PREPARATION OF MAGNETIC ABRASIVE MATERIALS

**T.F. Grigoreva<sup>1</sup>, T.Yu. Kiseleva<sup>2</sup>, S.A. Kovaleva<sup>3</sup>, I.A. Vorsina<sup>1</sup>, A.I. Ancharov<sup>1,4</sup>,  
S.V. Vosmerikov<sup>1</sup>, E.T. Devyatkina<sup>1</sup>, E.A. Kalashnikova<sup>5</sup>, N.Z. Lyakhov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry of Siberian Branch  
of Russian Academy of Sciences, 18 Kutateladze str., Novosibirsk, 630128, Russia

<sup>2</sup>Moscow M. Lomonosov State University, Department of Physics,  
Vorobjevy gory, Moscow, Russia

<sup>3</sup>The Joint Institute of Mechanical Engineering of National Academy of Sciences of Belarus,  
Minsk, 220072, Belarus

<sup>4</sup>Budker Institute of Nuclear Physics of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,  
Novosibirsk, 630090, Russia

<sup>5</sup>Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, 630073, Russia  
E-mail: grig@solid.nsc.ru

The ultra fine composites Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtained by mechanochemical activation of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+2Al mixture were studied by diffraction analysis using synchrotron radiation, IR and Mössbauer spectroscopy. To provide the required magnetic properties of the composites a further activation with added Fe was carried out to achieve a total iron content ~ 50 vol. %.

### Введение

Отличительной особенностью обработки ответственных изделий промышленности является обеспечение максимальной однородности поверхности со строго определенной шероховатостью, чистотой и отсутствием дефектов. Однако традиционные методы обработки часто ограничены из-за малой производительности, обладают пониженными формообразующими возможностями, имеют низкий уровень универсальности и технологической гибкости, трудно автоматизируемы. Например, электрохимическая обработка часто не соответствует современным техническим и эксплуатационным требованиям.

Перспективным способом финишной обработки поверхностей является магнитно-абразивная обработка (МАО), заключающаяся в приложении магнитного поля и перемещении рабочей магнитно-абразивной среды по поверхности обрабатываемой детали [1, 2]. Магнитно-абразивные частицы

должны обладать ферромагнетизмом и высокой твердостью. Обычно это композиты железа и материалов высокой твердости, таких как корунд  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , карбид титана и т.п. Для того чтобы магнитно-абразивные частицы обладали достаточными магнитными свойствами, содержание железа в них должно составлять не менее 50 объемных %.

Одним из современных методов получения композиционных частиц с абразивными и магнитными свойствами является интенсивная механическая обработка материалов в высокоэнергетических шаровых мельницах [3]. Основными преимуществами этого способа является возможность формирования порошков с большой контактной поверхностью, а также интенсификация различных физико-химических процессов в материалах, что способствует изменению их структурно-фазового состояния. Регулирование степени взаимного перемешивания, размера частиц (вплоть до наноуровня) и реакционной способности композиций достигается путем изменения режима и длительности обработки.

Целью этой работы было изучение взаимодействия оксида железа с алюминием с образованием композитов  $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$  в ходе стехиометрической механохимической реакции, а также дальнейшего механохимического введения в полученные композиты дополнительного железа до общего содержания ~ 50 объемных %.

### Экспериментальная часть

В работе использовались порошки оксида железа (III) «чда», железа карбонильного Р-10 и алюминия ПА-4.

Высокодисперсные порошки механокомпозитов  $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$  были получены в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице АГО-2 с водяным охлаждением, в атмосфере аргона. Объем барабана  $250\text{ см}^3$ , диаметр шаров 5 мм, загрузка 200 г, навеска обрабатываемого образца 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~1000 об/мин [4].

Дифракционные исследования структуры полученных образцов проводились с использованием «жесткого» (энергия квантов 33.7 кэВ) синхротронного излучения (СИ). При уменьшении длины волны синхротронного излучения происходит и уменьшение углов дифракции рассеянного излучения. Это позволяет регистрировать дифракционную картину в широком диапазоне межплоскостных расстояний с использованием плоского двухкоординатного детектора. Так как регистрируется вся дифракционная картина, а не отдельные части, можно получать дифракционные данные с высокой статистической точностью за экспозицию в несколько минут.

Эксперименты проводились на станции 4-го канала СИ накопителя ВЭШ-3 Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения [5]. Порошковые образцы помещались тонким слоем в кольцевой держатель, съемка проводилась методом «на просвет», размер первичного пучка  $0.4 \times 0.4$  мм. Дифрагированное излучение регистрировалось двухкоординатным детектором mar345. Система детектирования mar345 состоит из запоминающего экрана (imaging plate) и сканера, считывающего проэкспонированный экран. Система обладает высоким динамическим диапазоном, что позволяет регистрировать как высокоинтенсивные рефлексы, так и слабые дифракционные кольца, а проинтегрированная дифракционная картина обладает высокой статистической точностью. Время экспозиции составляло 10 мин. Данные, полученные с двухкоординатного детектора, интегрировались по всем направлениям, полученные дифрактограммы использовались для проведения фазового анализа. Аттестованная точность прибора при определении межплоскостных расстояний на стандартных образцах не хуже  $4 \times 10^{-4}$  Å.

Мессбауэровские спектры были получены на установке MS1104 при температурах 300 К в традиционной геометрии на пропускание гамма-излучения с использованием  $\text{Co}^{57}(\text{Rh})$  источника активностью 50 мкИ. Диапазон скоростей относительно движения источника и поглотителя составлял интервал [12, -12] мм/с. Модельная расшивка спектров проведена с использованием программы обработки мессбауэровских спектров Univem MS [6].

Инфракрасные спектры поглощения (ИКС) регистрировались спектрометром IFS-66. Образцы готовились к съемке по стандартной методике [7].

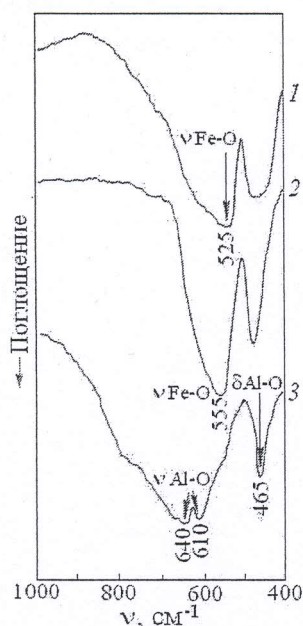


Рис.1. ИКС смеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3+2\text{Al}$ : исходной (1) и после МА в течение 30 с (2) и 1 мин (3).

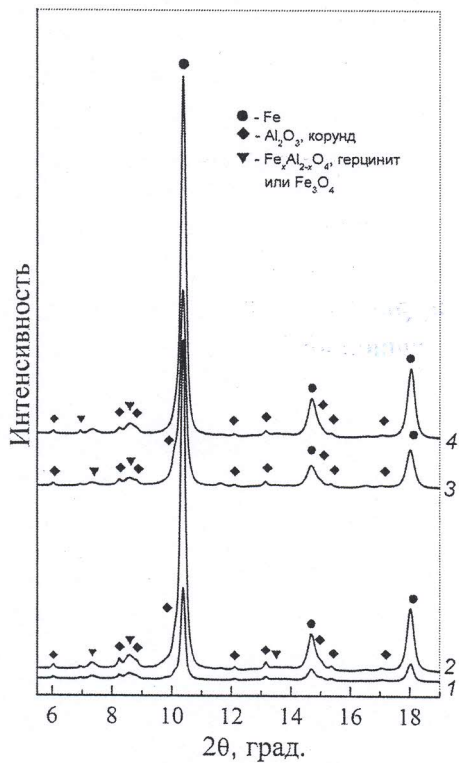


Рис.2. Дифрактограммы смеси  $Fe_2O_3+2Al$ , МА 2 мин (1), смеси  $(Fe/Al_2O_3)+Fe$ , МА 10 с (2) и 2 мин (3) и смеси  $Fe_2O_3+2Al+Fe$ , МА 4 мин (4).

### Результаты и обсуждение

Реакция  $Fe_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Fe$  является одной из самых экзотермичных ( $\Delta H_{298 K} = -752$  кДж/моль) [8]. В ходе механической активации (МА) такие реакции идут в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), их называют механостимулированными реакциями (МСР). Индукционные периоды таких реакций очень малы (обычно менее 1 мин).

ИК - спектроскопические исследования продуктов механохимического синтеза показали, что после 30 с МА реакционной смеси стехиометрического состава в высокочастотной области валентных колебаний связи  $\nu Fe-O$  наблюдается сдвиг от  $525\text{ см}^{-1}$  до  $555\text{ см}^{-1}$ . Это дает основания предположить, что в течение этого времени МА происходят изменения в структуре  $\alpha-Fe_2O_3$ . После 30 с МА вместо четкой полосы  $\nu Fe-O$  в  $\alpha-Fe_2O_3$  с двумя максимумами в области  $900-400\text{ см}^{-1}$  появляются две широкие полосы поглощения, что свидетельствует о возможном образовании смеси оксидов или сложного оксида (шпинели), в котором атом алюминия находится в октаэдрической координации  $[AlO_6]$ .

Увеличение времени МА до 1 мин ведет к появлению четких интенсивных характеристических полос  $\alpha-Al_2O_3$ :  $\nu Al-O [AlO_6]$  с двумя максимумами при  $640$  и  $610\text{ см}^{-1}$  и  $\delta Al-O [AlO_6]$  при  $465\text{ см}^{-1}$ . Дальнейшая механоактивация не изменяет ИК-спектров продукта.

Рентгенографические исследования показали, что за 2 мин МА исходный  $\alpha-Fe_2O_3$  расходуется практически полностью. Основными продуктами механохимического синтеза являются  $\alpha-Fe$ ,  $\alpha-Al_2O_3$  и герцинит переменного состава  $Fe_xAl_{2-x}O_4$  (рис. 2, кривая 1).

Мессбауэровские спектры (рис. 3) также через 40 с МА фиксируют восстановленное железо и небольшой остаток исходного оксида железа  $Fe_2O_3$  (гематит), появляются в небольших количествах новая оксидная фаза  $Fe_3O_4$  (магнетит) и интерметаллиды системы Fe - Al ( $Fe_2Al_5$ ,  $FeAl_2$ ), а также

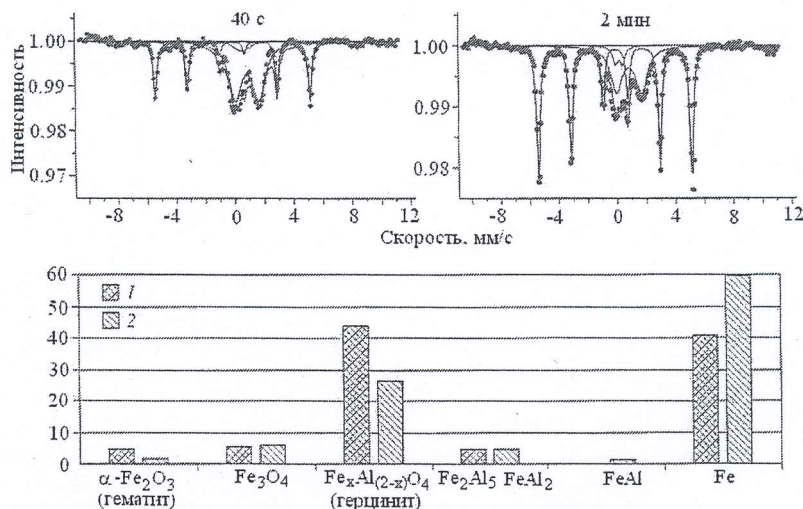


Рис.3. Мессбауэровские спектры смеси  $Fe_2O_3+Al$  (вверху) и состав продуктов ее мехактивации (внизу) при 40 с (1) и 2 мин (2).

значительное количество сложного оксида - шпинели  $Fe_xAl_{2-x}O_4$  (герцинит), сопоставимое с

количеством свободного  $\alpha$ -Fe. Увеличение времени МА до 2 мин ведет к практически полному расходованию исходного оксида железа, к росту содержания фазы  $\alpha$ -Fe и уменьшению содержания шпинели. Количество смеси интерметаллидов с высоким содержанием алюминия невелико.

Образующийся в ходе МА корунд  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  является известным абразивным материалом. Несмотря на то, что количество железа, восстановленного при МА стехиометрической смеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$ , значительно, его недостаточно, чтобы использовать этот композит в качестве магнитно-абразивного материала. Проведена дополнительная МА полученных механокомпозитов  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$  с железом (смесь I) из расчета, чтобы общее содержание Fe составило 50 объемных %. Согласно данным РФА получен механокомпозит с увеличенным содержанием Fe (рис. 2, кривые 2, 3). Для упрощения процесса получения таких материалов в качестве исходной была использована смесь  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe} + \text{Al}$  (смесь II), в которой соотношение  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и Al было стехиометрическим, а количество железа обеспечивало общее его содержание ~50 объемных % вместе с восстановленным в ходе механохимической реакции (рис. 2, кривая 4). Из рис. 2 следует, что фазовый состав активированных смесей I и II не различается, однако интенсивность рефлексов железа в смеси II существенно выше.

Таким образом, проведенные исследования показали, что для создания магнитно-абразивного материала, где абразивом является механохимически синтезированный высокодисперсный корунд, может быть использовано взаимодействие в тройной системе  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Al-Fe, в которой  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и Al находятся в стехиометрическом соотношении, а магнитные свойства обеспечиваются добавлением железа, при их совместной механической активации.

Работа выполнена в рамках Совместного проекта №8 СО РАН и НАН Беларуси.

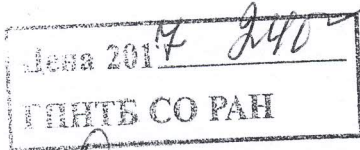
#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *LaRoux K. Gillespie*. Chapter 20: Magnetic-Abrasive Finishing // From Mass Finishing Handbook. Publisher: Industrial Press, 2006. P. 371–401.
2. *Хомич Н.С.* Магнитно-абразивная обработка изделий. Минск: БНТУ, 2006. 218 с.
3. *Khodaei M., Enayati M.H., Karimzadeh F.* Mechanochemically Synthesized Metallic-Ceramic Nanocomposite; Mechanisms and Properties // Advances in Nanocomposites – Synthesis, Characterization and Industrial Applications, Dr. Boreddy Reddy (Ed.): InTech., 2011. P. 157–180.
4. *Аввакумов Е.Г.* Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1986. 302 с.
5. *Ancharov A.I., Manakov A.Yu., Mezentsev N.A., Sheromov M.A., Tolochko B.P., Tsukanov V.M.* // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 2001. V. A 470. Pp.80-83.
6. Univem MS. НИИ Физики Ростовского-на-Дону гос. университета. 2007.
7. *Смит А.* Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982.
8. *Подергин В.А.* Металлотермические системы. М.: Metallurgia, 1992. 271 с.

17-43096

3134

*Научное издание*



**ТРУДЫ**

**XIX МЕЖДУНАРОДНОГО МЕЖДИСЦИПЛИНАРНОГО  
СИМПОЗИУМА**

**«УПОРЯДОЧЕНИЕ В МИНЕРАЛАХ И СПЛАВАХ»**

**ОМА-19, Ростов-на-Дону – п. Южный, 10-15 сентября 2016 г.**

**Выпуск 19. Том 1**

*Научный редактор доктор физ-мат наук, профессор Гуфан Ю.М.  
Техническое редактирование Гуфан М.А.*

Сдано в набор 10.08.16.

Печать офсетная, гарнитура Times New Roman. Усл. печ. л. 22,5.

Тираж 500 экз. Заказ № 248/01.

Отпечатано в типографии

ООО «Фонд науки и образования»

344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Б. Садовая, 111

тел. 8-918-570-30-30.