

АНАЛИЗ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ p, d – МЕТАЛЛОВ

Ключевые слова: интерметаллические соединения, группа, фазы, фактор, твердый раствор.

Представлен анализ получения интерметаллидов и других соединений p, d – металлов.

Keywords: intermetallic connections, group, phases, factor, firm solution.

The receiving analysis intermetallics and other connections of p, d – metals is submitted

Интерметаллические соединения могут существовать только в кристаллическом виде, в них нельзя выделить отдельные молекулы, их невозможно без потери индивидуальности расплавить или растворить, они не существуют в газовой фазе, кроме того, их физико-химические свойства существенно отличаются от свойств составляющих компонентов. По химическим свойствам интерметаллиды определенного состава отличаются не только от образующих их металлов, но и от интерметаллидов того же элементного состава с иным соотношением компонентов [1-3].

В настоящее время нет общей теории, которая позволила бы выявить факторы, обеспечивающие стабилизацию получения тех или иных интерметаллических соединений. Поиск таких факторов осуществляется следующим образом:

- устанавливается группа систем и устойчивость интерметаллических фаз, в которых можно было бы связать их с влиянием определенного фактора;
- после чего анализируется влияние этого фактора в других системах, где оно не столь очевидно.

Таких факторов найдено три:

- электронная концентрация – отношение общего числа валентных электронов (e), к общему числу атомов в элементарной ячейке (a);
- тенденция к максимальному заполнению пространства (т.е. к формированию предельно плотных упаковок или структур с высоким координационным числом (к.ч.));
- различие электроотрицательностей компонентов.

Роль последнего фактора невелика, в явном виде он проявляется только в небольшой группе фаз Цинтля [4] соединений активных металлов (щелочных, щелочноземельных, магния и алюминия) с железом, германием, оловом, свинцом и висмутом [5,6].

Юм-Розери показал [7], что фазы с одинаковой электронной концентрацией (e/a) имеют близкие кристаллические структуры. Для фаз с электронной концентрацией $3/2$, так называемых β -фаз, в различных системах характерна одна из трех структур: объемно-центрированная кубическая (системы Fe-Al, Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn), типа β -Mn (Cu-Si, Ag-Al, Au-Al) и гексагональная (Ag-Zn, Cu-Si, Ag-Sn).

Фазы с электронной концентрацией $21/13$ имеют сложную кубическую структуру γ латуни, а при $e/a = 7/4$ образуются ϵ -фазы с гранецентрированной плотно упакованной (ГПУ) структурой. Фазы β, γ и ϵ и получили название электронных соединений.

При благоприятном размерном факторе решающую роль в образовании и устойчивости определенной кристаллической структуры играет электронная концентрация (точнее, число электронов в элементарной ячейке).

Наиболее многочисленный класс интерметаллических соединений составляют интерметаллические соединения p, d – металлов. Для этих соединений, помимо трех указанных выше стабилизирующих факторов, большое значение имеет отношение атомных радиусов компонентов.

Устойчивость твердых растворов, как одного из типов интерметаллических соединений, определяют перечисленные выше факторы. При близкой электроотрицательности элементов и благоприятном размерном факторе основным параметром, влияющим на предельную растворимость, является электронная концентрация. Количественная теория растворимости многовалентных элементов в металлах группы меди основана на представлении о заполнении первой зоны Бриллюэна электронами в гранецентрированной кубической (ГЦК) структуре кристалла [6].

Теоретически (с учетом электронной концентрации) существование твердого раствора возможно в широких концентрационных границах, однако получение такого раствора в этих границах будет определяться в основном размерным фактором. Эмпирически установлено, что если диаметр атома растворенного элемента отличается более чем на 14-15% от диаметра атома растворителя, то размерный фактор неблагоприятен и область существования твердого раствора ограничена [7]. Надежного теоретического обоснования порогового значения 15% до сих пор не дано. Кинг [8] рассчитал размерные факторы для 469 твердых растворов замещения и подтвердил указанное пороговое значение.

Таким образом, для термодинамически равновесных интерметаллических фаз эмпирическим путем установлены основные факторы, влияющие на их образование и устойчивость.

В последние годы активно развивается метод синтеза интерметаллических соединений — механохимический [9].

Этот метод перспективен для синтеза как равновесных, так и метастабильных фаз, пересыщенных твердых растворов и аморфных фаз, он позволяет получать интерметаллиды из компонентов с очень высокими температурами плавления и кипения (например, MoSi_2), а также из компонентов с большой разностью этих температур (например, в системе Mg-Ti температура кипения магния ниже температуры

плавления титана). Используя механохимический метод, можно вводить в бинарную систему третий компонент для придания интерметаллидам особых свойств.

Особенностью веществ, полученных механохимическим методом, является их высокая дисперсность (в большинстве случаев – это наноразмерные частицы).

В настоящее время одна из основных задач исследований в области механохимического синтеза заключается в выявлении факторов, определяющих образование и стабильность фаз, получаемых этим методом.

При механохимическом синтезе твердых растворов в системах с положительной энтальпией смешения и большой разностью атомных радиусов максимальная растворимость одного элемента в другом не очень велика по сравнению с аналогичной растворимостью в системах, где разность радиусов исходных элементов меньше, а структуры элементов в результате фазовых переходов при механохимической активации могут стать близкими.

В системе Cu-W положительная энтальпия смешения очень большая ($35 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), разность атомных радиусов составляет $\sim 8\%$, структурные типы исходных металлов различны (соответственно ГЦК и ОЦК), а температура кипения меди ниже температуры плавления вольфрама. Механохимическим методом в этой системе синтезированы твердые растворы.

Авторами работы [10] проведено механическое сплавление в системах Cu-5 мас. (1.9 ат.) W% и Cu-15 мас. (5.2 ат.)% W и показано, что существует неравновесная растворимость как меди в вольфраме, так и вольфрама в меди. Механическое сплавление проводится в шаровой мельнице фирмы Frich (тип P-7).

Таким образом, используя механохимический синтез в несмешиваемых в равновесном состоянии системах можно получать как метастабильные интерметаллические соединения, так и неравновесные твердые растворы. Наиболее значительное расширение концентрационных областей существования пересыщенных твердых растворов, полученных этим методом, по сравнению с областями существования аналогичных растворов, полученных методом закалки, достигается в системах, атомные радиусы исходных компонентов которых близки, а их структурные типы в результате фазовых переходов становятся схожими. Гораздо меньшая растворимость достигается, если несмешиваемость в равновесном состоянии «диктуется» разностью атомных радиусов исходных компонентов. В этом случае закалкой практически никогда не удастся получить пересыщенный твердый раствор, а при использовании механохимического метода достигается некоторая растворимость, но она значительно меньше, чем в системах, где разность атомных радиусов невелика.

Одним из методов получения равновесных интерметаллических соединений являются сплавление с последующей гомогенизацией и спекание, интерметаллидов с высокой энтальпией образования — самораспространяющийся высокотемпературный синтез.

Анализ литературных данных показывает, что механохимическим методом могут быть синтезированы все основные группы интерметаллических соединений. Это электронные соединения: фазы ϵ и β в системах Zn-Ag [11] и Cu-Zn [12], фазы γ в системе Cu-Zn [13], фазы ϵ и η в системе Cu-Sn [14], фазы η (Cu_2Sb) и δ ($\text{Cu}_{4.5}\text{Sb}$) в системе Cu-Sb [15], а так же фазы Лавеса Fe_2Ti [16], Mg_2Ni [17,18], Mg_2Cu [19], MgZn_2 [20], Fe_2Tb [21].

Наиболее перспективен механохимический подход к синтезу интерметаллических соединений в тех случаях, когда применение традиционных металлургических методов затруднено, в частности, при синтезе силицидов тугоплавких металлов. Например, температура плавления молибдена (2620°C) практически равна температуре кипения кремния (2600°C), а плотности этих элементов различаются более чем в 4 раза (соответственно 10.2 и $2.308 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$). Еще больше различаются эти параметры у кремния и вольфрама ($T_{\text{пл}}(\text{W}) \approx 3400^\circ\text{C}$; $\rho(\text{W}) = 19.35 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$). Взаимодействие таких элементов возможно только за счет реактивной диффузии при очень высоких температурах в течение длительного времени, но даже в этих условиях трудно получить монофазные системы [22].

Однако в некоторых случаях провести механохимический синтез до конца не удастся, иногда требуется длительная (многочасовая) механохимическая активация. Установлено, что механохимическая обработка может значительно снизить температуру последующего термического синтеза.

Новый подход, включающий механохимическую активацию и самораспространяющийся высокотемпературный синтез, расширяет круг систем, в которых может быть осуществлен последний [23], раздвигает концентрационные границы его проведения [24], позволяет существенно увеличить скорость такого синтеза и провести его в твердофазном режиме [25]. Таким образом были синтезированы интерметаллиды NiTi , NiAl , Ni_3Al , NiGe , Ni_3Si , FeSi_2 , NbAl , FeAl , MoSi_2 .

В высокоэнергетической шаровой мельнице удалось получить все фазовые композиции в системе Fe-Mn, но концентрационные границы областей твердых растворов оказались значительно расширенными по сравнению с границами на равновесной диаграмме состояния. Размеры частиц составили 20-80 нм [26].

В настоящее время широко применяется метод компактирования — один из распространенных методов получения компактных интерметаллидов.

Большой фундаментальный интерес к компактным нанокристаллическим материалам обусловлен, прежде всего, их удобством для изучения [27-31].

Описанная в этих работах технология использует метод испарения и конденсации для получения нанокристаллических частиц, осаждаемых на холодную поверхность вращающегося цилиндра. Испарение и конденсация проводятся в атмосфере разреженного инертного газа, обычно гелия (He); при

одинаковом давлении газа переход от гелия к ксенону, т.е. от менее плотного инертного газа, к более плотному, что сопровождается ростом размера частиц в несколько раз. Частицы поверхностного конденсата, как правило, имеют огранку. При одинаковых условиях испарения и конденсации металлы с более высокой температурой плавления образуют частицы меньшего размера. Осажденный конденсат специальным скребком снимается с поверхности цилиндра и собирается в коллектор. После откачки инертного газа в вакууме проводится предварительное (под давлением ~ 1 ГПа) и окончательное (под давлением до 10 ГПа) прессование нанокристаллического порошка.

Благодаря исключению контакта с окружающей средой в процессе получения нанопорошка и его последующего прессования удается избежать загрязнения компактных нанокристаллических образцов, что весьма важно при изучении нанокристаллического состояния металлов и сплавов. Описанная в [27-31] аппаратура может применяться также для получения нанокристаллических соединений; в этом случае испарение металла проводится в кислород- или азотсодержащую атмосферу.

Пористость образцов полученных компактированием порошков, связана строением стыками кристаллитов. Уменьшение размера порошков сопровождается заметным снижением их уплотняемости при прессовании с использованием одинакового давления [32]. Понижение и более равномерное распределение пористости достигается прессованием при такой повышенной температуре, которая еще не приводит к интенсивной рекристаллизации. Так, обычное спекание высокодисперсного порошка с размером частиц 40-60 нм при 1370 К в течение 10 с позволяет достичь относительной плотности 72 % при среднем размере зерна в спеченном образце 120 нм; горячее прессование при этой же температуре и давлении 1,6 ГПа позволяет получить спеченный материал с относительной плотностью 87 % и средним размером зерна 130 нм [33]. Снижение температуры спекания до 1320 К и увеличение продолжительности спекания до 5 ч дало возможность получить компактный материал с относительной плотностью более 99 % и средним размером зерна 85 нм [34].

Для сохранения малого размера зерен в компактных наноматериалах помимо понижения температуры спекания достаточно эффективны легирующие добавки, препятствующие быстрому росту зерен. Примером может служить получение нанокристаллических твердых сплавов WC-Co [35-39]. Нанокристаллическая порошковая композиция из карбида вольфрама и кобальта получена термическим разложением металлоорганических прекурсоров с последующим карботермическим восстановлением во взвешенном слое, благодаря чему сохранялась высокая дисперсность. Для торможения роста зерен и снижения растворимости карбида вольфрама в кобальте в смесь добавляли нестехиометрический карбид ванадия в количестве до 1 масс.%. Полученный из этой нанокристаллической композиции твердый

сплав отличается оптимальной комбинацией высокой твердости и большой прочности [36-38]. В работе [39] показано, что каждая нанокompозитная частица WC-Co, имеющая размер ~ 75 мкм, состоит из нескольких миллионов нанокристаллических зерен WC размером менее 50 нм, распределенных в матрице кобальта. Спеканием нанокompозитной смеси карбида вольфрама с 6,8 масс.% Co и 1 масс.% VC были получены сплавы, в которых 60 % зерен WC имели размер менее 250 нм и 20% — менее 170 нм. Еще более тонкозернистую структуру имел сплав, содержащий помимо карбида вольфрама 9,4 масс.% Co, 0,8 масс.% Cr₃C₂ и 0,4 мас.% VC. Даже после спекания при довольно высокой температуре 1670K в этом сплаве 60% зерен карбида вольфрама имели размер менее 140 нм и 20 % — менее 80 нм. Сравнение наносплава и обычного поликристаллического сплава показало, что наносплав заметно прочнее и значительно более стоек к разрушению.

Для компактирования нанокристаллических порошков авторами [40,41] предложен магнитно-импульсный метод. В отличие от стационарных методов прессования импульсные волны сжатия сопровождаются интенсивным разогревом порошка за счет быстрого выделения энергии при трении частиц в процессе упаковки. Если частицы имеют достаточно малые размеры ($d \leq 0,3$ мкм), то время их прогрева диффузией тепла с поверхности оказывается заметно меньше характерной длительности импульсных волн сжатия (1-10 мкс). При определенных условиях подбором параметров волны сжатия можно реализовать динамическое горячее прессование ультрадисперсного порошка за счет высокой поверхностной энергии последнего. Метод магнитного импульсного прессования позволяет генерировать импульсные волны сжатия с амплитудой до 5 ГПа и длительностью в несколько микросекунд. Этот метод, основанный на концентрировании силового действия магнитного поля мощных импульсных токов, позволяет относительно просто управлять параметрами волны сжатия, экологически чист и значительно безопаснее динамических методов, использующих взрывчатые вещества. Полученные с помощью электровзрыва порошки прессуются магнитно-импульсным методом под давлением 2 ГПа до плотности 95% теоретической. Магнитно-импульсный метод прессования использован для получения изделий различной формы, причем в большинстве случаев эти изделия не требуют какой-либо дополнительной механической обработки.

Применение импульсных давлений приводит к более высокой плотности прессовок по сравнению со статическим прессованием. Это указывает на преодоление межчастичных сил при быстром движении порошковой среды.

Магнитно-импульсный метод применялся для прессования нанокристаллических порошков [42, 43,44]. Результаты [44] показали, что повышение температуры прессования до ~ 900 К более эффективно, чем увеличение давления при холодном прессовании. При импульсном давлении 4,1 ГПа и температуре 870 К удалось получить компактные образцы нанокристаллического нитрида титана с размером

зерен ~80 нм и плотностью около 83 % теоретической. Снижение температуры прессования до 720 К сопровождалось снижением плотности до 81%.

Компактные интерметаллических соединения p,d – металлов получают методом кристаллизации аморфных сплавов.

В этом методе нанокристаллическая структура создается в аморфном сплаве путем его кристаллизации. Спиннингование, т.е. получение тонких лент аморфных металлических сплавов с помощью быстрого (со скоростью $\geq 10^6$ К с⁻¹) охлаждения расплава на поверхности вращающегося диска или барабана, отработано достаточно хорошо. Далее аморфная лента отжигается при контролируемой температуре для кристаллизации. Для создания нанокристаллической структуры отжиг проводится так, чтобы возникало большое число центров кристаллизации, а скорость роста кристаллов была низкой. Первой стадией кристаллизации может быть выделение мелких кристаллов промежуточных метастабильных фаз. Так, авторы [45] при изучении аморфного сплава на основе Ni нашли, что сначала образуются маленькие кристаллы метастабильного сильно пересыщенного твердого раствора фосфора в никеле Ni(P) и только после этого появляются кристаллы фосфидов никеля. Предполагается, что барьером для роста кристаллов может быть аморфная фаза.

Нанокристаллическую ленту удается получать и непосредственно в процессе спиннингования. В [46] методом спиннингования получена лента сплава Ni₆₅Al₃₅. Лента состояла из кристаллов интерметаллида NiAl со средним размером зерна ~ 2 мкм; эти кристаллы, в свою очередь, обладали очень равномерной микродвойниковой субструктурой с характерными размерами в несколько десятков нанометров. Такая субструктура препятствовала распространению микротрещин и тем самым повышала пластичность и вязкость хрупкого интерметаллида NiAl.

Кристаллизация аморфных сплавов особенно активно изучается в связи с возможностью создания нанокристаллических ферромагнитных сплавов систем Fe-Cu-M-Si-B (M — Nb, Ta, W, Mo, Zr), имеющих очень низкую коэрцитивную силу и высокую магнитную проницаемость, т.е. мягких магнитных материалов.

В работе [47] на основе изучения тонких пленок сплава Ni-Fe показано, что мягкие магнитные свойства улучшаются при уменьшении эффективной магнитокристаллической анизотропии. Этого можно достичь, если увеличить число зерен, участвующих в обменном взаимодействии в тонких магнитных пленках. Иначе говоря, уменьшение размера приводит к росту обменного взаимодействия, уменьшению магнитокристаллической анизотропии и тем самым к улучшению мягких магнитных свойств. Позднее эта идея реализована экспериментально путем направленной кристаллизации многокомпонентных аморфных сплавов. Мягкими магнитными материалами являются кремнийсодержащие стали, поэтому первоначально пытались улучшить мягкие

магнитные свойства путем кристаллизации аморфных сплавов системы Fe-Si-B с добавками меди. Однако получить в этой системе сплавы с нанокристаллической структурой не удалось. Только введение в аморфный сплав Fe-Si-B помимо Cu добавок переходных металлов IV-VII групп позволило получить в результате кристаллизации нанокристаллическую структуру [48]. Кристаллизация аморфных сплавов Fe-Cu-Nb-Si-B при 700- 900 К позволила получить сплав с однородной нанокристаллической структурой. В этом сплаве в аморфной матрице равномерно распределены зерна ОЦК-фазы α - Fe(Si) размером ~ 10 нм и кластеры меди размером менее 1 нм. Предварительные (перед кристаллизационным отжигом) деформация прокаткой аморфных сплавов Fe-Cu-M-Si-B или их низкотемпературный отжиг позволяют еще уменьшить размер зерна до ~ 5 нм [49, 50].

В результате кристаллизации быстро затвердевающих аморфных алюминиевых сплавов Al-Cr-Ce-M (M — Fe, Co, Ni, Си) с содержанием более 92 ат.% Al образуется структура, в которой имеются аморфная фаза и выделившиеся в аморфной фазе икосаэдрические наночастицы, богатые Al [51]. Эти сплавы обладают высокой прочностью на растяжение (до 1340 МПа), близкой или превосходящей прочностью сталей. Основными причинами высокой прочности на растяжение являются сферическая морфология икосаэдрических наночастиц и наличие вокруг них тонкого слоя алюминия.

Метод интенсивной пластической деформации так же нашел свое место при получении компактных интерметаллических соединений p,d – металлов.

Эффективным данным методом является для материалов со средним размером зерен ≤ 100 нм (или субмикрокристаллических (СМК) материалов) [52-55]. В основе этого метода получения СМК материалов лежит формирование за счет больших деформаций сильно фрагментированной и разориентированной структуры, сохраняющей в себе остаточные признаки рекристаллизованного аморфного состояния. Для достижения больших деформаций материала используются различные методы: кручение под квазигидростатическим давлением, равноканальное угловое прессование, прокатка, всесторонняя ковка. Сущность этих методов заключается в многократной интенсивной пластической деформации сдвига обрабатываемых материалов, при этом достигается истинная логарифмическая степень деформации $\epsilon = 4 - 7$. Использование интенсивной пластической деформации позволяет наряду с уменьшением среднего размера зерен получить массивные образцы с практически беспористой структурой материала, чего не удастся достичь компактированием высокодисперсных порошков.

Основная особенность структуры СМК материалов, полученных деформационными методами, — наличие неравновесных границ зерен, которые служат источником больших упругих напряжений. Другим источником напряжений служат тройные стыки зерен. Свидетельством

неравновесности являются диффузный контраст границ и изгибные контуры экстинкции в зернах, наблюдаемые на электронно-микроскопических изображениях таких материалов. Ширина межзеренных границ в СМК материалах составляет, по разным оценкам, от 2 до 10 нм. Неравновесные границы зерен содержат большое количество дислокаций, а в стыках зерен существуют некомпенсированные дисклинации. Плотность дислокаций в СМК материалах, полученных интенсивной пластической деформацией, составляет $\sim 3 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$. Заметим, что плотность дислокаций внутри зерен существенно меньше, чем на границах. Дислокации и дисклинации создают дальнедействующие поля напряжений, концентрирующиеся вблизи границ зерен и тройных стыков, и являются причиной избыточной энергии границ зерен. Например, для СМК-Cu со средним размером зерен ~ 200 нм избыточная энергия межзеренных границ достигает $0,5 \text{ Дж м}^{-2}$. Отжиг деформированного материала приводит к релаксации напряжений и равновесному состоянию границ зерен.

Метод интенсивной пластической деформации применялся для получения субмикроструктурной структуры таких металлов, как Cu [56 -58], Pd [59 -62], Fe [63 - 65], Ni [56, 58, 66-70], Co [69], сплавов на основе алюминия [53], Mg [70] и Ti [71,72].

Авторы [58] отметили различие микроструктуры Ni и Cu, полученных одинаковой интенсивной пластической деформацией: в СМК-Ni размер большинства зерен был около 100 нм, тогда как в СМК-Cu он составлял от 5 до 100 нм и зерна меди содержали больше дефектов (дислокаций, двойников), чем зерна СМК-Ni. Это означает, что в СМК-Ni перераспределение дислокаций в энергетически более выгодные конфигурации (ряды дислокаций) происходит уже в процессе интенсивной пластической деформации, тогда как в СМК-Cu такое перераспределение даже не начинается. Результаты [58] показывают, что микроструктура данного материала, полученного интенсивной пластической деформацией, должна сильно различаться на разных стадиях деформации; кроме того, она весьма существенно зависит от вида деформации (давление, сдвиг или кручение) и ее параметров (температуры, значения, скорости и продолжительности приложения деформации).

Интенсивная пластическая деформация применялась для получения СМК структуры не только металлов, сплавов и интерметаллидов с достаточно высокой пластичностью, но и некоторых соединений с большой хрупкостью. Интересно, что после близкой по величине пластической деформации размер зерен в хрупких соединениях был меньше, чем в металлах. Так, в работах [73, 74] методом кручения под квазигидро статическим давлением из крупно дисперсного ($d \approx 2 - 5 \text{ мкм}$) порошка нестехиометрического карбида титана $\text{TiC}_{0,62}$ впервые получили компактный нанокристаллический образец с размером зерен $\sim 30\text{-}40$ нм.

Формирование деформационными методами субмикроструктурной структуры сопровождается

заметными изменениями физических свойств металлов, сплавов и соединений. Металлы с СМК структурой являются удобными модельными объектами для экспериментального исследования межкристаллитных границ благодаря применимости к ним апробированных методов металлофизики и физики твердого тела [63, 64].

Методы электрофизического воздействия в сравнении с вышеперечисленными методами, представлено весьма немногочисленными исследованиями. Одной из разновидностей метода электрофизического воздействия получения интерметаллических соединений p, d металлов, является метод воздействия плазмы высокочастотного индукционного (ВЧИ) разряда пониженного давления. Воздействие высокочастотной индукционной (ВЧИ) плазмы пониженного давления позволяет варьировать в широких пределах как температуру обработки $20 - 2000^\circ\text{C}$, так и характеристики ионного потока с энергией ионов $W_i = 10\text{-}50 \text{ эВ}$, и плотность ионного тока $J_i = 3\text{-}15 \text{ А/м}^2$, поступающего из плазмы на обрабатываемый материал [9], при рабочем давлении $P = 1,33 - 133 \text{ Па}$, частоте генератора $f = 1,76 \text{ МГц}$, потребляемой мощности $W = 2 - 18 \text{ кВт}$ [75].

Авторами в работе [76,77,78] показано что, воздействие ВЧ-плазмы на исходный порошковый образец с элементарным соотношением $\text{Fe:Al} = 70:30$ при заданных режимах приводит к образованию интерметаллидов. Регистрация изменений фазового состава исследуемой системы в процессе обработки образца ВЧ-плазмой и идентификация вновь образованных соединений осуществлялась с помощью рентгеновского фазового анализа. При этом руководствовались следующими положениями:

- регистрируемая дифракционная картина, т.е. совокупность угловых положений Θ и, соответственно, межплоскостных расстояний d_{hkl} , форма профиля и интенсивность $J(\Theta)$ рефлексов, характеризует данное кристаллическое вещество и является диагностической;

- дифрактограмма (рентгеновский спектр) конкретного вещества образуется независимо от присутствия в смеси других составляющих;

- смесь нескольких индивидуальных химических соединений дает рентгеновский профиль, являющийся суммой (наложением) дифракционных картин каждого индивидуального вещества.

На основе исследования дифрактограммы, рентгенографического анализа и электронной микроскопии в работе [76,79] доказано, что методом ВЧ-плазмы получены интерметаллиды на основе порошкового предшественника, содержащего элементарные альфа-железо и алюминий в определенном фиксированном соотношении.

Анализ результатов исследования методов получения интерметаллидов p, d – металлов представлен в таблице 1 и показывает перспективность дальнейшего исследования воздействия плазмы высокочастотного индукционного (ВЧИ) разряда пониженного давления.

Таблица 1

№ п/п	Методы получения интерметаллидов p,d металлов	Достоинства	Недостатки
1..	Механохимический	1. Перспективен для синтеза как равновесных, так и метастабильных фаз, пересыщенных твердых растворов и аморфных фаз, он позволяет получать интерметаллиды из компонентов с очень высокими температурами плавления и кипения. 2. Можно вводить в бинарную систему третий компонент для придания интерметаллидам особых свойств.	1. Длительная (многочасовая) механохимическая активация. 2. Большая энергоемкость процесса 3. Низкая экологичность. 4. Высокая себестоимость.
2.	Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).	1. Получения равновесных интерметаллических соединений.	1. Большая энергоемкость процесса. 2. Низкая экологичность. 3. Высокая себестоимость. 4. Низкий временной показатель.
3.	Деформационные методы. 1. Интенсивной пластической деформации 2. Компактирование 3. Магнитно-импульсный	1. Получение материалов со средним размером зерен ≤ 100 нм (или субмикроструктурных (СМК) материалов). 2. Возможность получения массивных образцов с практически беспористой структурой материала 1. Полученные изделия не требуют какой-либо дополнительной механической обработки.	1. Большая энергоемкость процесса. 2. Низкая экологичность. 3. Высокая себестоимость. 4. Низкий временной показатель. 5. Низкая производительность
4.	Кристаллизация аморфных сплавов	Получение тонких пленок различных сплавов	1. Локальность применения. 2. Высокая себестоимость. 3. Большая энергоемкость процесса. 4. Низкий временной показатель. 5. Низкая производительность
6.	Электрофизическое воздействие 1. Воздействие плазмы высокочастотного индукционного (ВЧИ) разряда пониженного давления	1. Сравнительно низкая энергоемкость; 2. Высокая экологичность процесса 3. Высокий временной показатель получения интерметаллических соединений 4. Создание высокочистых интерметаллических соединений	1. Локальность применения. 2. Высокая себестоимость. 3. Низкая производительность

Литература

1. Т.Ф. Григорьева, А.П. Барина, Н.З. Ляхов. *Успехи химии* 70 (1) 2001– с. 54 – 71
2. Г.В. Самсонов, Л.А. Дворина, Б.М. Рудь. Силициды. *Металлургия*, Москва, 1979
3. А.Е. Вол. Строение и свойства двойных металлических систем. Т. 1. *Физматгиз*, Москва, 1959
4. Е.М. Соколовская, Л.С. Гузеи. *Металлохимия*. Издательство МГУ, Москва, 1986
5. Ч.С. Баррет, Т.Б. Масальский. Структура металлов. Т. 2. *Металлургия*, Москва, 1984
6. Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков. *Физика металлов*. Атомиздат, Москва, 1978
7. В.Юм-Розери. Введение в физическое металловедение. *Металлургия*, Москва, 1965
8. Н.В. King. J. Mater. Sci., 1, 79 (1964)

9. Т.В. Григорьева, А.П. Баранова, Н.З. Ляхов. Механохимический синтез интерметаллических соединений//*Успехи химии*. – 2001. – №1 – с. 54 – 71
10. T.Raghu, R.Sundaresan, T.R.R.Mohan, P.Ramakrishnan. *Mater. Sci. Forum*, 225 - 227, 397 (1996)
11. В.В.Неверов, П.П.Житников. *Физика металлов и металловедение*, (11), 143 (1990)
12. B.T.McDermott, C.C.Koch. *Scr. Metall.*, 20, 669 (1986)
13. C.C.Koch. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 19, 121 (1989)
14. Y.Z.Yang, Y.L.Zhu, Q.S.Li, X.M.Ma, Y.D.Dong, Y.Z.Chuang. *Mater. Sci. Technol.*, 14, 551 (1998)
15. M.Kis-Varga, D.L.Beke. *Mater. Sci. Forum*, 225-227, 465 (1996)
16. S.Enzo, P.Macri, P.Rose, N.Cowlam. *In Proceedings of the 2nd International Conference on Structural Applications of Mechanical Alloying*. Vancouver, 1993. P. 101
17. Z.T.Liu, O.N.C.Uwakweh. *J. Mater. Synth. Proc.*, 5 (2), 135 (1997)
18. S.Ordonez, G.Garcia, D.Serafini, A.San. *Martin U. Mater. Sci. Forum*, 299 - 300, 478 (1999)
19. H.Enoki, D.Sun, A.Akiba, E.Gindl. *J. Alloys Compd.*, 285, 279 (1999)
20. P.Ruuskanen. *Mater. Sci. Forum*, 269-272, 139 (1998)
21. B.B.Bokhonov, I.G.Konstanchuk, V.V.Boldyrev. *J. Alloys Compd.*, 218, 190(1995)
22. Г.В.Самсонов, Л.А.Дворина, Б.М.Рудь. *Силициды. Металлургия*, Москва, 1979
23. М.А.Корчагин, Т.Ф.Григорьева, А.П.Баранова, Н.З.Ляхов.*Int. J. SHS*, (3) (2000)
24. Т.Ф.Григорьева, М.А.Корчагин, А.П.Баранова, Н.З.Ляхов. *Докл. АН*, 369, 345 (1999)
25. М.А.Корчагин, Т.Ф.Григорьева, А.П.Баранова, Н.З.Ляхов. *Докл. АН*, 372, 40 (2000)
26. V.V.Tcherdyntsev, S.D'aloshkin, I.A.Tomilin, E.V.Shelekhov, Yu.V.Baldokhin. *Mater. Sci. Forum*, 269 - 272, 145 (1998)
27. Gleiter H, in *Deformation of Poly crystals: Mechanisms and Microstructures* (Eds N Hansen et al.) (Roskilde: Riso Nat. Laboratory, 1981) p. 15
28. Gleiter H, Marquardt P Z. *Metallkud*. 75 (4) 263 (1984)
29. Birringer R, Herr U, Gleiter H *Trans. Japan. Inst. Met. Suppl.* 27 43(1986)
30. Siegel R W, Hahn H, in *Current Trends in Physics of Materials* (Ed. M Yussouff) (Singapore: World Sci. Publ. Co, 1987) p. 403
31. Gleiter H *Progr. Mater. Sci.* 33 (4) 233 (1989)
32. Андриевский Р А *Порошковое материаловедение* (М.: Металлургия, 1991)
33. Matthews M D, Pechenik A J. *Am. Ceram. Soc.* 74 (7) 1547 (1991)
34. Chen D.J, Maya M J *Nanostruct. Mater.* 2 (3) 469 (1992)
35. Kear B H, Strutt P R *Nanostruct. Mater.* 6(1-4) 227 (1995)
36. McCandlish L E, Kear B H, Kim B K *Nanostruct. Mater.* 1 (1) 119(1992)
37. Wu L et al., in *Proc. of the 13th Intern. Plansee Seminar Vol. 3* (Eds H Bildstein, R Eck) (Reutte: Metallwerk Plansee, 1993) p. 667
38. Fang Z, Eason J W, in *Proc. of the 13th Intern. Plansee Seminar Vol. 3* (Eds H Bildstein, R Eck) (Reutte: Metallwerk Plansee, 1993) p.625
39. Seegopaul P, McCandlish n F M Intern. *J. Refr. Met. Hard Mater.* 15 (1 -3) 133 (1997) 90.
40. Иванов В В и др. *ДАН СССР* 275 (4) 873 (1984)
41. Иванов В В и др. *СФХТ* 5 (6) 1112 (1992)
42. Ivanov V V et al. *Nanostruct. Mater.* 6 (1 -4) 287 (1995)
43. Иванов В В, Вихрев А Н, Ноздрин А А *Физика и химия обработки материалов* (3) 67 (1997)
44. Андриевский Р А и др. *ФММ* 81 (1) 137 (1996)
45. Lu K, Wang J T, Wei W D *Scripta Metal. Mater.* 25 (3) 619 (1991)
46. Cheng T *Nanostruct. Mater.* 2 (1) 19 (1992)
47. Hoffmann H *Thin Solid Films* 58 223 (1979)
48. Yoshizawa Y, Oguma S, Yamauchi K J. *Appl. Phys.* 64 (10, part 2). 6044(1988)
49. Носкова Н И и др. *ФММ* 73 (2) 102 (1992)
50. Носкова Н И и др. *ФММ* 76(5) 171 (1993)
51. Inoue A et al. *Mater. Trans. Japan. Inst. Met.* 35 85 (1994)
52. Смирнова Н А и др. *ФММ* 62 (3) 566 (1986)
53. Валиев Р З и др. *ДАН СССР* 301 (4) 864 (1988)
54. Valiev R Z, Krasilnikov N A, Tsenev N K *Mater. Sci. Eng. A* 137 35
55. Валиев Р З, Корзников А В, Мулюков Р Р *ФММ* 73 (4) 70 (1992)
56. Ахмадеев Н А и др. *Металлы* (5) 96 (1992)
57. Ремпель А А и др. *ДАН* 347 (6) 750 (1996)
58. Cziraki A et al. *Nanostruct. Mater.* 6 (5- 8) 547 (1995)
59. Ремпель А А и др. *Металлофизика и новейшие технологии* 18 (7)
60. Rempel A A, Gusev A I *Phys. Status Solidi B* 196 (1) 251 (1996)
61. Rempel A A et al. *Nanostruct. Mater.* 7 (6) 667 (1996)
62. Ремпель А А и др. *ДАН* 345 (3) 330 (1995)
63. Валиев Р З и др. *Металлофизика* 12 (5) 124 (1990)
64. Valiev R Z, Mulyukov R R, Ovchinnikov V V *Phil. Mag. Letters* 62
65. Valiev R Z et al. *Scripta Metal. Mater.* 25 (12) 2717 (1991)
66. Валиев Р З и др. *Письма в ЖТФ* 15 (1) 78 (1989)
67. Valiev R Z et al. *Phys. Status Solidi A* 117 (2) 549 (1990)
68. Mulyukov Kh Ya et al. *J. Magn. Magn. Mater.* 89 (1) 207 (1990)
69. Mulyukov Kh Ya, Korznikova G F, Valiev R Z *Phys. Status Solidi A* 125 (2) 609 (1991)
70. Abdulov R Z, Valiev R Z, Krasilnikov N A *Mater. Sci. Lett.* 9 (12) 130, 1445(1990)
71. Галеев Р М, Валиахметов О Р, Салищев Г А *Изв. АН СССР. 132. Металлы* (4) 97 (1990)
72. Валиахметов О Р, Галеев Р М, Салищев Г А *ФММ* 70 (10) 204
73. Ремпель А А, Гусев А И, Мулюков Р Р, в кн. *Химия твердого тела и новые материалы* Т. 1 (Екатеринбург: Институт химии твердого тела УрО РАН, 1996) с. 244
74. Ремпель А А, Гусев А И, Мулюков Р Р, в кн. *Ультратонкие порошки, материалы и наноструктуры* (Под ред. В Е Редькина) (Красноярск: КГТУ, 1996) с.
75. Абдуллин И.Ш., Желтухин В.С. Применение ВЧ плазмы пониженного давления для газонасыщения поверхности металлов. // *Вестник Казанского технолог. ун-та* – 2003 – №1. с – 172-179.
76. Сурков В.А., Абдуллин И.Ш., Дресвянников А.Ф., Лыгина Т.З., Наумкина Н.И. Создание новых дисперсных композиционных материалов на основе порошковых систем Al-3dМ с использованием электрофизической обработки/ *Перспективные материалы* – 2013 - №5. – С.79-83.
77. Сурков В.А. Механические свойства интерметаллидных материалов на основе системы Fe-Al при воздействии плазмы высокочастотного индукционного разряда пониженного давления *Заготовительные производства в машиностроении* – 2012 - №8. – с.41-43.
78. Сурков В.А. Создание интерметаллидных композиционных порошковых материалов системы Al – 3dMe *Вестник двигателестроения* – Запорожье АО «Мотор СИЧ» - 2013-№1. – с.121-126
79. Сурков В.А. Анализ структуры и фаз интерметаллических соединений материалов на основе порошковых систем р, d– металлов *Вестник Казанского технологического университета* – 2013 - № 6. – С.33-38.