

Mechanisms, Kinetics and Thermodynamics of Mechanical Alloying in Immiscible System Fe–Mg

E. P. ELSUKOV, G. A. DOROFEEV, A. L. ULYANOV and A. N. MARATKANOVA

УДК 544.032.2

Механизмы, кинетика и термодинамика механического сплавления в несмешивающейся системе Fe–Mg

Е. П. ЕЛСУКОВ, Г. А. ДОРОФЕЕВ, А. Л. УЛЬЯНОВ, А. Н. МАРАТКАНОВА

Физико-технический институт Уральского отделения РАН,
ул. Кирова, 132, Ижевск 426001 (Россия)

E-mail: Yelsukov@fnms.fti.udm.ru

Аннотация

Методами рентгеновской дифракции, мессбауэровской спектроскопии, Оже-электронной и вторичной ионной масс-спектрометрии, химического анализа состава изучены процессы механического сплавления (МС) смеси нерастворяющихся в равновесии Fe и Mg при атомном соотношении 93 : 7. На начальном этапе МС наблюдается поверхностное обогащение частиц порошка магнием. Сделан вывод о сегрегировании Mg не только на поверхности частиц, но и в границах зерен α -Fe. С уменьшением размера кристаллитов (до ~10 нм) в частицах α -Fe образуется пересыщенный твердый раствор Mg в α -Fe, что регистрируется увеличением (до 0.288 нм) параметра ОЦК решетки и появлением дополнительных компонентов в мессбауэровском спектре. На основе модельных термодинамических расчетов установлено, что движущей силой образования твердого раствора в системе Fe–Mg может быть запасенная избыточная энергия когерентных межфазных границ нанокompозита Fe/Mg, образующегося на начальном этапе МС.

ВВЕДЕНИЕ

Исследования твердофазных реакций (ТФР) при механическом сплавлении (МС) железа с *sp*-элементами (C, Si, Ge и Sn) показали [1–6], что необходимым условием их протекания является достижение наноструктурного состояния в компонентах измельчаемой смеси независимо от типов диаграмм состояния указанных бинарных систем. В них конечное фазовое состояние (карбид железа в системе Fe–C или пересыщенный твердый раствор (ПТР) в системах Fe с Si, Ge и Sn) возникает через образование промежуточных интерметаллидов либо аморфных фаз на их основе. Многостадийность МС связана, по-видимому, с термодинамикой сплавов, а именно, с отрицательной энергией смешения компонентов в этих системах и, как следствие, наличием устойчивых интерметаллических соединений.

Для выяснения закономерностей ТФР представляет интерес изучить МС на смесях порошков, несмешивающихся при равновесии компонентов, т. е. энергия смешения которых положительна. К числу таких систем железо–*sp*-элемент относится смесь железа и магния. В свободном состоянии атом Mg имеет электронную конфигурацию внешней оболочки $3s^2p^0$. Растворимость Mg в Fe и Fe в Mg в твердом состоянии отсутствует, и на фазовой диаграмме нет каких-либо химических соединений и промежуточных фаз [7]. Атомные радиусы Fe и Mg, как металлические (0.124 и 0.160 нм), так и ковалентные (0.117 и 0.130 нм соответственно), значительно различаются. Авторами работы [8] при исследовании структурно-фазового состояния измельченных в течение длительного времени смесей порошков Fe и Mg впервые показана возможность получения ПТР Mg в Fe при атомной доле Mg в исходной смеси, не превыша-

ющей 18 %. При других составах система оставалась практически полностью несмешивающейся. В нашей работе [9] максимальная массовая доля Mg в ПТР α -Fe(Mg) составляла 5–7 % и отмечена при МС только той смеси, состав которой был близок к этому пределу насыщения. Увеличение атомной доли Mg в исходной смеси до >10–15 % приводило к отсутствию перемешивания большей части магния, т. е. к образованию двухфазной смеси α -Fe(Mg) + ГПУ Mg с уменьшением концентрации Mg в формирующемся ПТР. С помощью термодинамических расчетов установлено [9], что движущей силой формирования твердого раствора может быть запасенная энергия когерентных межфазных границ нанокompозита Fe/Mg, в котором магний эпитаксиально связан с ОЦК структурой α -Fe. Однако отсутствие данных по кинетике процессов атомного перемешивания для состава смеси, при котором происходит полное растворение компонента, не позволяет детально судить о механизмах МС в системе Fe–Mg.

Цель настоящей работы – изучение механизмов, кинетики и термодинамических движущих сил МС в системе Fe–Mg при исходной атомной доле Mg в смеси, равной 7 %.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для МС использована смесь порошков железа (массовая доля Fe 99.98 %) и магния (массовая доля Mg 99.9 %) с размерами частиц менее 300 мкм. Механическое сплавление проводили в инертной среде (Ar) в шаровой планетарной мельнице Fritsch P-7 с энергонапряженностью 2.0 Вт/г. С помощью принудительного воздушного охлаждения температура разогрева сосудов во время работы мельницы не превышала 60 °С. Сосуды вместимостью 45 мл и шары (20 штук, диаметром 10 мм) изготовлены из стали ШХ15 (массовые доли С и Cr 1 и 1.5 % соответственно). Масса загружаемого порошка составляла 10 г для каждого заданного времени механической обработки. Возможное загрязнение образцов материалом измельчающих тел вследствие их износа контролировали измерением массы сосудов, шаров и порошка до и после обработки. Время измельчения $t_{и}$ варьировалось от

1 до 16 ч. Исследования структурно-фазового состояния, химического состава, формы и размеров частиц измельченных порошков проводились с использованием рентгеновской дифракции (монохроматизированное $\text{CuK}\alpha$ -излучение), мессбауэровской (на ядрах ^{57}Fe) и Оже-спектроскопии, вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) и химического анализа (ХА). Методы измерений и обработки экспериментальных результатов подробно описаны в нашей работе [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе МС не наблюдалось изменения массы образцов вплоть до максимального времени измельчения (16 ч). На рис. 1 представлены изображения частиц порошка во вторичных электронах после механической обработки исходных компонентов в течение

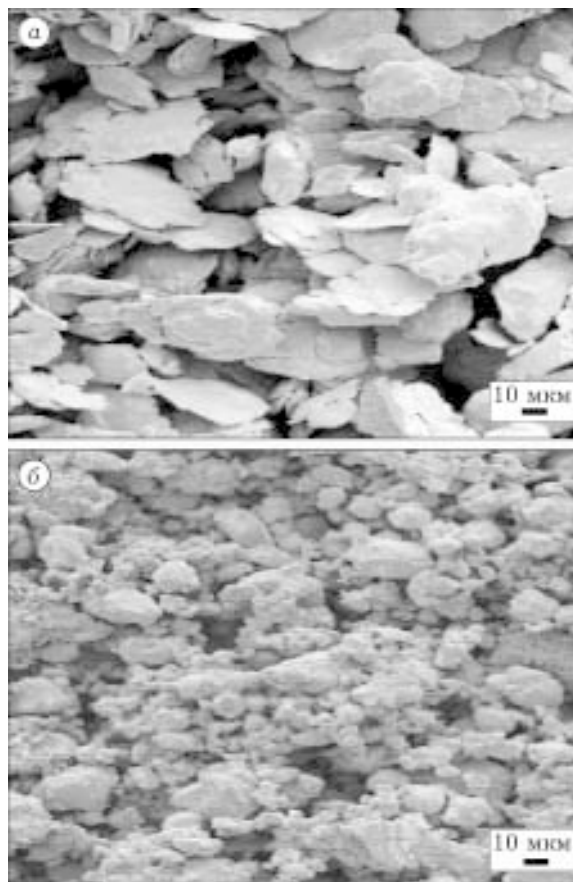


Рис. 1. Изображения частиц порошка во вторичных электронах после механической обработки исходных компонентов Fe и Mg в течение 1 (а) и 16 ч (б).

ТАБЛИЦА 1

Химический состав поверхности (ВИМС) и объема (ХА) частиц

$t_{\text{и}}$, ч	Атомная доля, %		Метод измерения
	Fe	Mg	
1	71 ± 3	29 ± 2	ВИМС
	94 ± 2	6.0 ± 0.5	ХА
16	93 ± 3	7 ± 1	ВИМС
	94 ± 2	6.0 ± 0.5	ХА

1 и 16 ч. Частицы имели дискообразную форму толщиной 1–5 мкм и средним диаметром ~80 мкм после 1 ч измельчения и камневидную форму со средним размером ~50 мкм после 16 ч измельчения. Послойный химический анализ частиц порошка (ВИМС) показал, что толщина оксидного слоя на поверхности частиц порошка достигает 5–7 нм. В табл. 1 представлены количественные данные по химическому составу поверхности частиц (ВИМС) и среднему по всему объему составу образца (ХА). В случае $t_{\text{и}} = 16$ ч среднее содержание Mg (ХА) в целом согласуется с исходным составом смеси Fe(93)Mg(7). Аналогич-

ная ситуация наблюдается и для поверхностных слоев образца в случае той же продолжительности измельчения. Однако на ранней стадии МС ($t_{\text{и}} = 1$ ч) отмечается значительное поверхностное обогащение частиц магнием.

На рис. 2 для ранней ($t_{\text{и}} \leq 30$ мин) стадии МС представлены участки рентгеновских дифрактограмм, где ожидалось наиболее интенсивные рефлексы ОЦК Fe и ГПУ Mg. Видно, что полное исчезновение рефлексов чистого ГПУ Mg имеет место уже при $t_{\text{и}} = 30$ мин, когда новые фазы еще не образуются. Быстрое исчезновение рефлексов от Mg может быть вызвано эффектом поглощения рентгеновских лучей мелкодисперсной смесью Fe и Mg, поскольку коэффициент поглощения магния для $\text{CuK}\alpha$ -излучения значительно меньше такового у железа [11]. Заметим, однако, что в механически сплавленной несмешивающейся системе Fe(97)Bi(3) [12] также наблюдалось быстрое исчезновение рентгеновских рефлексов Bi ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) без каких-либо признаков МС Fe и Bi, хотя коэффициенты поглощения компонентов близ-

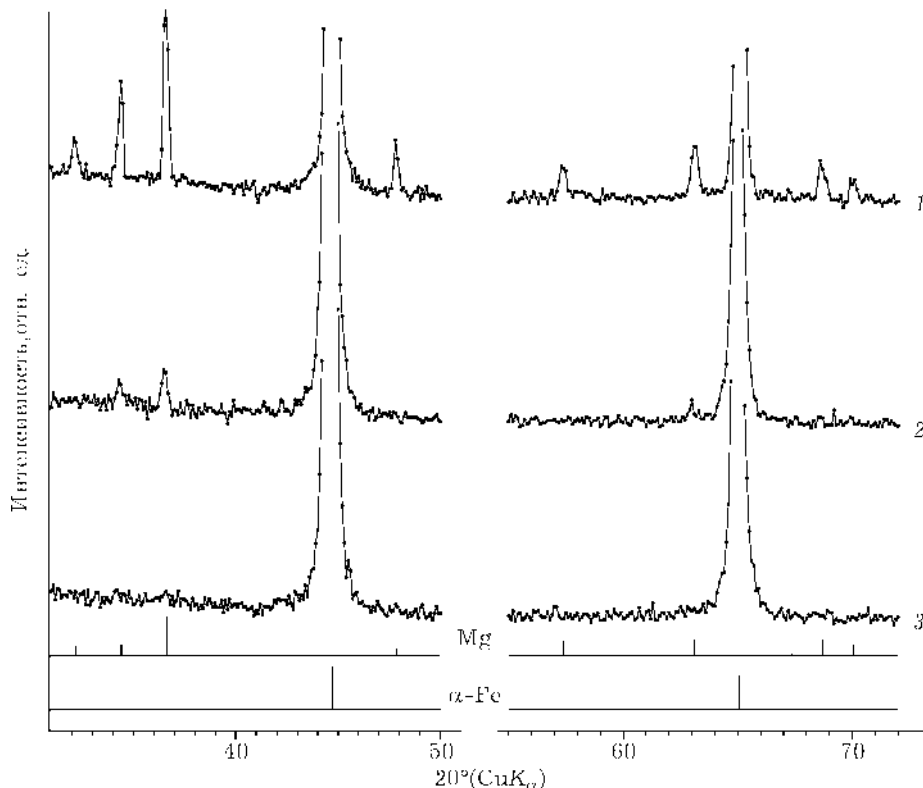


Рис. 2. Участки рентгеновских дифрактограмм ранней стадии МС системы Fe(93)Mg(7): 1 – исходный образец, 2 – $t_{\text{и}} = 15$ мин, 3 – $t_{\text{и}} = 30$ мин.

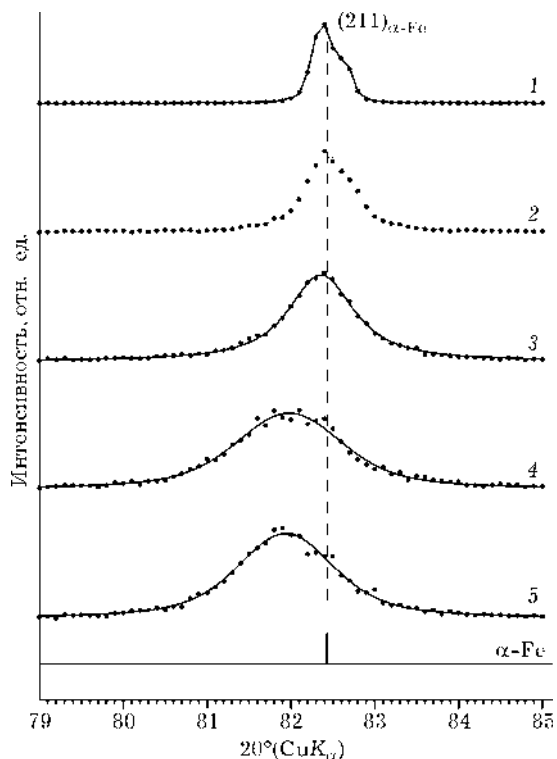


Рис. 3. ОЦК (211)-рентгеновские рефлексы при различных временах МС системы Fe(93)Mg(7): 1 – исходный образец, 2 – $t_{\text{и}} = 1$ ч, 3 – $t_{\text{и}} = 2$ ч, 4 – $t_{\text{и}} = 5$ ч, 5 – $t_{\text{и}} = 16$ ч; сплошная кривая – аппроксимация функциями Фойгта.

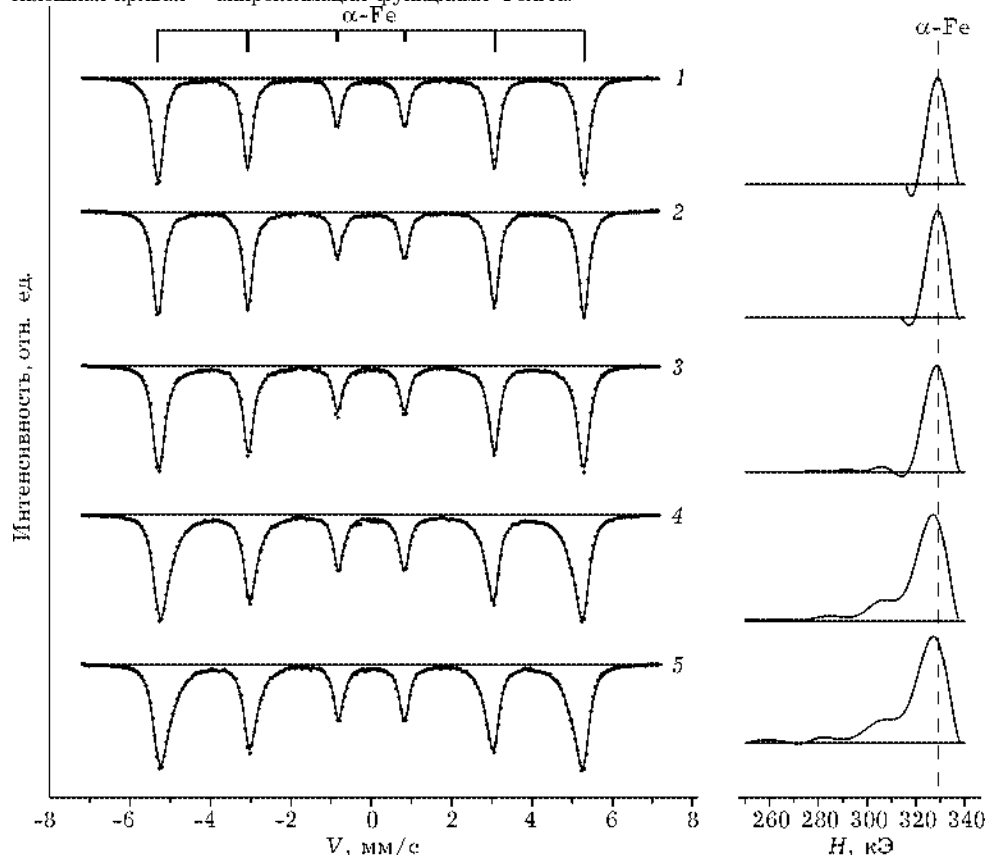


Рис. 4. Мессбауэровские спектры образцов и соответствующие им функции $P(H)$ в зависимости от времени МС системы Fe(93)Mg(7): 1 – исходный, 2 – $t_{\text{и}} = 1$ ч, 3 – $t_{\text{и}} = 2$ ч, 4 – $t_{\text{и}} = 5$ ч, 5 – $t_{\text{и}} = 16$ ч.

ки. На рис. 3 показаны рефлексы (211) α -фазы и их аппроксимация с помощью дублета ($K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$) функций Фойгта при более продолжительном измельчении. Видно, что с увеличением времени измельчения ширина рефлекса возрастает и он смещается в область меньших углов 2θ . В мессбауэровских спектрах (рис. 4) при $t_{\text{и}} \geq 2$ ч появляются новые компоненты с меньшими значениями сверхтонких магнитных полей (СТМП), что свидетельствует о появлении атомов Mg в ближайшем окружении атомов Fe. Появление дополнительных компонентов ясно видно на функциях $P(H)$. Смещение ОЦК рефлексов на дифрактограммах и появление дополнительных компонентов в мессбауэровских спектрах указывают на формирование ПТР Mg в $\alpha\text{-Fe}$. Аппроксимация рефлексов ОЦК фазы единственным дублетом ($K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$) (см. рис. 3) позволяет предположить, что растворение Mg в $\alpha\text{-Fe}$ происходит одновременно по всему объему зерна. Для сравнения, образование ПТР Si и Ge в $\alpha\text{-Fe}$ [3, 4, 6] – это гетерогенный процесс, проявляющийся в сложной структуре

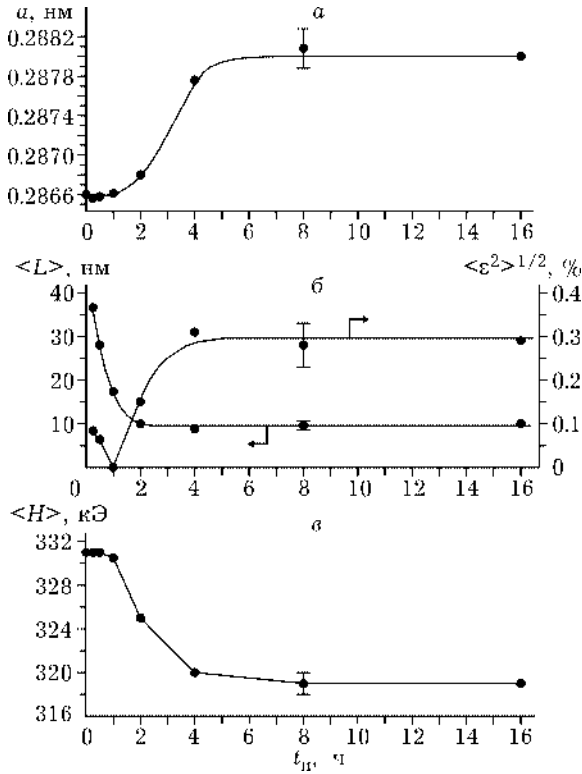


Рис. 5. Временные зависимости параметра решетки ОЦК фазы (а), среднего размера зерна и уровня микроискажений ОЦК фазы (б) и среднего сверхтонкого поля на ядрах Fe (в).

рефлекса (211), который состоит из вкладов от чистого α-Fe и образовавшегося твердого раствора α-Fe (Si или Ge).

Результаты количественного анализа экспериментальных данных приведены на рис. 5. Все структурно-фазовые изменения в системе начинаются при $t_{и} = 2$ ч, когда размер зерна α-Fe достигает значений нанометрового диапазона (~10 нм) (см. рис. 5, б). При этом происходит резкое увеличение параметра решетки ОЦК фазы до 0.2880 нм (см. рис. 5, а) и уменьшение среднего СТМП до 320 кЭ при $t_{и} = 4$ ч (см. рис. 5, в). Рост микроискажений также начинается при $t_{и} = 2$ ч (см. рис. 5, б). Таким образом, существует инкубационный период в насыщении Fe магнием длительностью примерно 1 ч, который подготавливает условия для формирования ПТР, главным образом за счет измельчения зерна α-Fe. Он характеризуется тем, что поверхность частиц порошка, как указывалось ранее (см. табл. 1), значительно обогащена магнием.

Магний как более мягкий металл по сравнению с железом ($HB_{Mg} = 300$ МПа,

$HB_{Fe} = 800$ МПа) легче деформируется и при совместном измельчении на начальных стадиях механоактивации может покрывать собой частицы железа. Кроме того, следует отметить, что поверхностная энергия σ магния значительно меньше таковой железа (0.76 и 2.475 Дж/м² соответственно) [13], поэтому размещение Mg на поверхности частиц железа должно снизить вклад поверхности в энергию системы. Тот же эффект в отношении энергии межзеренных границ железа можно ожидать в случае, если Mg распределен в границах зерен.

Если предположить, что весь Mg в конце инкубационного периода располагается на поверхности частиц Fe, то с учетом формы и размеров частиц порошка (см. рис. 1 для $t_{и} = 1$ ч) толщина слоя составляет приблизительно 130 нм. Поверхностный магний можно зарегистрировать в рентгеновской дифракции, если уменьшить толщину анализируемого слоя за счет изменения геометрии съемки на дифрактометре. На рис. 6 представлена часть дифрактограммы для $t_{и} = 1$ ч, полученная в условиях симметричной съемки (фоку-

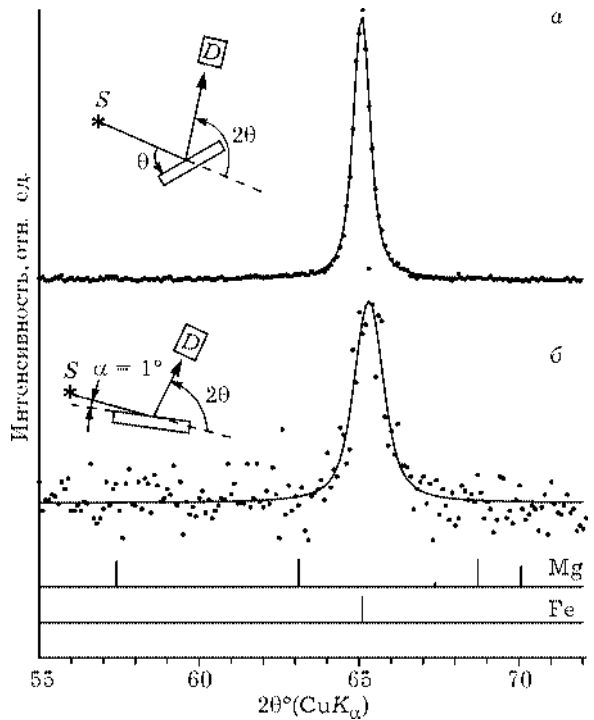


Рис. 6. Участок рентгеновской дифрактограммы системы Fe(93)Mg(7) для $t_{и} = 1$ ч, полученной в условиях симметричной съемки (а) и скользящей геометрии при фиксированном угле падения первичных лучей $\alpha = 1^\circ$ (б).

сировка Брэгга–Брентано) (см. рис. 6, а), с толщиной анализируемого слоя ~ 3 мкм и для сравнения в скользящей геометрии при фиксированном угле падения первичных лучей $\alpha = 1^\circ$ (см. рис. 6, б). В последнем случае для CuK_α -излучения глубина анализируемого слоя составляла ~ 50 нм. Видно, что в обоих случаях рефлексов ГПУ Mg не обнаруживается. Следовательно, большая часть Mg находится в объеме частиц.

Анализ полученных экспериментальных данных позволяет предположить, что MC в системе Fe–Mg начинается с измельчения кристаллитов компонентов, сегрегирования Mg по границам нанозерен α -Fe и образования нанокompозита Fe/Mg. В работе [9] с помощью термодинамического моделирования показано, что движущей силой образования ПТР при MC системы Fe–Mg может служить избыточная энергия когерентных межфазных границ нанокompозита Fe/Mg. По мере возрастания дисперсности фазовых составляющих Fe и Mg межфазные границы становятся когерентными. Упругие искажения, вызванные несоответствием решеток доменов Fe и Mg, частично релаксируют за счет атомной перестройки ГПУ Mg с образованием ОЦК структуры. Запасенная энергия когерентных границ нанокompозита может являться термодинамическим стимулом к образованию ПТР. Используя методику, изложенную в [9], получаем для случая состава исходной смеси Fe(93)Mg(7) значения энтальпии ПТР $\Delta H_{\text{ПТР}}$ и нанокompозита Fe/Mg $\Delta H_{\text{комп}}$ – 6 и 20 кДж/моль соответственно. Энтальпия образования нанокompозита Fe/Mg выше таковой для ПТР, следовательно, образование твердого раствора из нанокompозита термодинамически выгодно.

Оценка параметра решетки для ПТР Fe + 7 ат.% Mg с помощью правила Вегарда дает значение 0.290 нм, что существенно больше экспериментально полученной величины параметра (0.288 нм) для длительного времени измельчения (см. рис. 5, а). Различие может быть обусловлено тем, что часть магния все же не образует твердый раствор, а остается локализованной в границах нанозерен в виде сегрегаций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На начальном этапе MC смеси порошков чистых Fe и Mg состава Fe(93)Mg(7) наблюдается поверхностное обогащение частиц порошка железа магнием. Сделан вывод о сегрегировании Mg не только на поверхности частиц, но и в границах зерен α -Fe. В дальнейшем, когда размер кристаллитов уменьшается до ~ 10 нм, образуется пересыщенный твердый раствор Mg в α -Fe, что регистрируется увеличением (до 0.288 нм) параметра ОЦК решетки и появлением дополнительных компонентов в мессбауэровском спектре. На основе модельных термодинамических расчетов установлено, что движущей силой образования твердого раствора в системе Fe–Mg может быть запасенная избыточная энергия когерентных межфазных границ нанокompозита Fe/Mg, образующегося на начальном этапе MC.

Авторы выражают благодарность Ф. З. Гильмутдинову и В. И. Ладьянову за определение химического состава поверхности и объема частиц порошка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Е. П. Yelsukov, G. A. Dorofeev, V. A. Barinov *et al.*, *Mater. Sci. Forum*, 269–272 (1998) 151.
- 2 G. A. Dorofeev, E. P. Yelsukov, A. L. Ulyanov and G. N. Konygin, *Ibid.*, 343–346 (2000) 585.
- 3 Г. А. Дорофеев, А. Л. Ульянов, Г. Н. Коньгин, Е. П. Елсуков, *ФММ*, 91, 1 (2001) 47.
- 4 Е. П. Елсуков, Г. А. Дорофеев, Г. Н. Коньгин и др., Там же, 93, 3 (2002) 93.
- 5 Е. П. Елсуков, Г. А. Дорофеев, В. М. Фомин и др., Там же, 94, 4 (2002) 43.
- 6 Е. П. Елсуков, Г. А. Дорофеев, А. Л. Ульянов и др., Там же, 95, 2 (2003) 60.
- 7 О. Кубашевски, *Диаграммы состояния двойных систем на основе железа*, Металлургия, Москва, 1985.
- 8 A. Hightower, B. Fultz and R. C. Bowman, *J. Alloys Compd.*, 252 (1997) 238.
- 9 Г. А. Дорофеев, Е. П. Елсуков, А. Л. Ульянов, *Неорганические материалы*, 40 (2004) 793.
- 10 Е. П. Елсуков, Г. А. Дорофеев, А. Л. Ульянов, А. В. Загайнов, *ФММ*, 95 (2003) 88.
- 11 R. T. Leonard and C. C. Koch, *Scripta Mater.*, 36 (1997) 41.
- 12 N. Lyakhov, T. Grigorieva, A. Barinova *et al.*, *J. Mater. Sci.*, 39 (2004) 5421.
- 13 H. Bakker, *Mater. Sci. Found.*, 1–1 (1998) 1.