

## КИНЕТИКА МЕХАНИЧЕСКОГО СПЛАВЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ $Fe_{1-x}Cr_x$ ( $X=0.2-0.48$ )

**В.Е. Порсев, Е.П. Елсуков, А.Л. Ульянов, А.В. Загайнов, О.М. Немцова**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт  
Уральского отделения Российской академии наук,  
ул. Кирова, 132, Ижевск, Российская Федерация,  
E-mail: [porsev@ftiudm.ru](mailto:porsev@ftiudm.ru)*

## KINETICS OF MECHANICAL ALLOYING IN $Fe_{1-x}Cr_x$ ( $X=0.2-0.48$ ) SYSTEM

**V.E. Porsev, E.P. Yelsukov, A.L. Ulyanov, A.V. Zagainov, O.M. Nemtsova**

*Federal State Budget-funded Institution of Science “Physical-Technical Institute” of the Ural Branch  
of the Russian Academy of Sciences,  
132 Kirova str., Izhevsk, Russian Federation,  
E-mail: [porsev@ftiudm.ru](mailto:porsev@ftiudm.ru)*

Методами мёссбауэровской спектроскопии, рентгеновской дифракции и температурными измерениями динамической магнитной восприимчивости изучена кинетика механического сплавления (МС) смесей порошков Fe и Cr с содержанием Cr в исходных смесях от 20 до 48 ат. %. Впервые обнаружены различия в процессе механического сплавления для образцов с содержанием Cr в исходной смеси  $\leq 30\%$  и  $> 30\%$ . Образцы после МС характеризуются концентрационно неоднородным распределением атомов Cr и Fe в частицах, особенно при концентрации Cr в исходной смеси  $> 30\%$ .

Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction and temperature measurements of the dynamic magnetic susceptibility have been used to study the kinetics of mechanical alloying (MA) of Fe and Cr powder mixtures with the Cr content in the initial mixture of 20 to 48 at. %. The differences in mechanical alloying for samples with Cr content in the initial mixture  $\leq 30\%$  and  $> 30\%$  have been detected for the first time. The samples after MA are characterized by concentration inhomogeneous distribution of Cr and Fe atoms in the particles, especially when the concentration of Cr in the initial mixture is higher than 30%.

ОЦК сплавы Fe-Cr являются основой ферритных сталей и рассматриваются в качестве кандидатных материалов для оболочек ТВЭЛов реакторов на быстрых нейтронах, работающих в условиях облучения и при температурах до  $700^\circ\text{C}$  [1]. Однако, структурная температурная стабильность и, соответственно, охрупчивание этих сплавов, обусловленное либо расслоением по механизмам зарождения и роста, спинодального распада, либо формированием сигма-фазы (см., например [2]), существенно ограничивает их практическое применение.

В период с 1990 года по настоящее время значительное внимание привлечено к получению нанокристаллических сплавов Fe-Cr с концентрацией Cr от 20 до 50% методом механического сплавления [3-9]. При этом в работе [4] исследовалось формирование  $\sigma$ -фазы при термообработке нанокристаллического сплава  $Fe_{56}Cr_{44}$ . Было обнаружено, что  $\sigma$ -фаза образуется при  $480^\circ\text{C}$ , а при  $522^\circ\text{C}$  полное образование  $\sigma$ -фазы завершается после отжига в течение 100 ч, т.е. при существенно более низких температурах и за более короткие времена, чем для макрокристаллических образцов [2].

Возникает вопрос, может ли формирование нановключений  $\sigma$ -фазы в двухфазной области при меньших концентрациях Cr предотвратить рост зерна при термообработке и тем самым сохранить высокий уровень механических свойств, характерный для нанокристаллических сплавов?

Для этого прежде всего необходимо провести детальные исследования процесса механического сплавления (МС) в образцах с концентрацией хрома  $C_{Cr} \leq 44\%$ , так как в работах [3-9] основное внимание уделялось конечным стадиям МС и формированию магнитных свойств.

Исходные бинарные смеси в атомных соотношениях Fe:Cr – 80:20, 70:30, 60:40 и 52:48 – готовили из порошков Fe марки ОСЧ 13-2 (99,98%) и Cr марки 17Х1М (99,7%). Механическое сплавление проводили в шаровой планетарной мельнице Pulverizette-7 (Fritsch, Германия) в инертной среде аргона. Сосуд и шары были изготовлены из стали ШХ-15, содержащей 1,5 мас.% Cr и 1 мас.% C (остальное – Fe). Масса загружаемого порошка для каждого времени механической обработки составляла 10 г. Вместе с порошком в сосуд загружали 20 шаров диаметром 9,5 мм. Температура сосуда при МС не превышала 60°C при энергонапряженности мельницы 1,5 Вт·г<sup>-1</sup>. Возможное загрязнение исследуемых образцов продуктами износа сосуда и шаров контролировалось измерениями массы сосуда, шаров и порошка до и после МС с погрешностью относительно массы порошка  $\pm 1\%$ . Отметим, что ранее [10] было обнаружено увеличение массы порошков Fe и Cr  $\Delta m$  вплоть до 150% в зависимости от времени измельчения  $t_{mil}$ . В настоящей работе процесс МС останавливали при  $\Delta m > 1\%$ . При  $t_{mil} = 8$  ч  $\Delta m \approx 2\%$  (Fe<sub>80</sub>Cr<sub>20</sub>), 4,5% (Fe<sub>70</sub>Cr<sub>30</sub>), 4% (Fe<sub>60</sub>Cr<sub>40</sub>) и 5% (Fe<sub>52</sub>Cr<sub>48</sub>).

Температурные измерения динамической магнитной восприимчивости выполнены на установке с максимальной температурой нагрева 800°C. Скорость нагрева и охлаждения составляла 60 град./мин, частота и амплитуда переменного магнитного поля 120 Гц и 0.8 Э, соответственно.

Рентгеноструктурные исследования были выполнены на дифрактометре ДРОН-3М (CuK<sub>α</sub>-излучение). Для определения размера зерен и величины микроискажений применяли гармонический анализ Уоррена и Авербаха с аппроксимацией формы линии функцией Фойгта [11]. Для анализа рентгеновских рефлексов со сложной структурой нами была применена методика математической обработки отдельных рефлексов [12]. Методика сводилась к определению непрерывного распределения вероятности присутствия рефлексов чистых элементов исходной смеси в линии рефлекса исследуемого образца. Для этого было написано интегральное уравнение свертки интенсивности рефлексов с аппаратурной и структурной функциями. В качестве ядра интегрального уравнения были взяты линии 301 дифрактограммы исходной смеси чистого Cr и чистого Fe, полученной на том же дифрактометре:

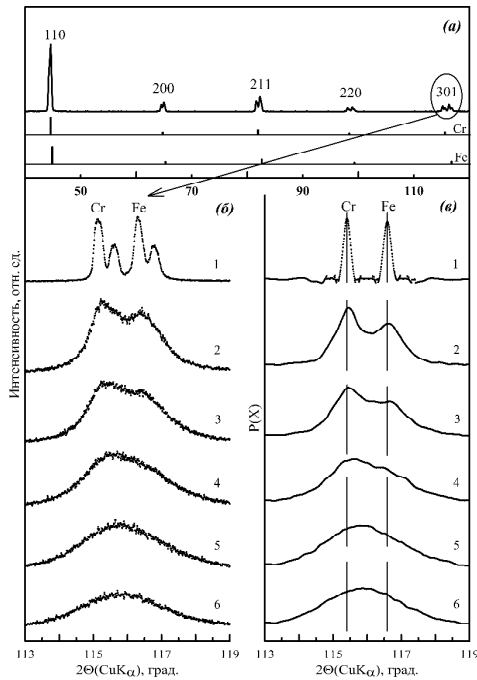
$$\int_{2\Theta_1}^{2\Theta_2} P(X)K(2\Theta - X) dX = Y(2\Theta),$$

где  $K(2\Theta)$  – линия рефлекса чистого элемента,  $Y(2\Theta)$  – экспериментальная линия,  $P(X)$  – искомое распределение вероятности,  $[2\Theta_1, 2\Theta_2]$  – интервал обрабатываемого рефлекса. Полученное уравнение свертки решалось методом регуляризации Тихонова с итерационным проектированием на область априорных ограничений. Такая методика позволила математическими методами увеличить разрешение экспериментальных дифрактограмм.

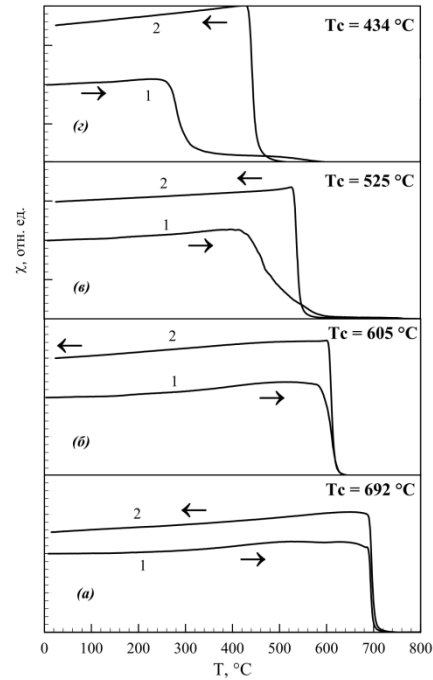
Мёссбауэровские исследования проводили на спектрометре ЯГРС-4М в режиме постоянных ускорений с источником резонансного  $\gamma$ -излучения <sup>57</sup>Co(Rh). Из спектров восстанавливали функции распределения сверхтонких магнитных полей  $P(H)$  с использованием обобщенного регуляризованного алгоритма решения обратных некорректных задач [13].

### Результаты и обсуждение.

На всем протяжении процесса МС обнаруживаются только ОЦК рефлексы. Вследствие близости параметров ОЦК решеток Fe и Cr [2] только в исходной смеси и в диапазоне больших  $2\theta$ -углов удается разделить  $K_{\alpha 1}$  и  $K_{\alpha 2}$  дублеты, как это видно на обзорной дифрактограмме (рис.1а) и подробно снятом рефлексе 301 (рис.1б, кривая 1) для смеси Fe<sub>52</sub>Cr<sub>48</sub>. Времени измельчения  $t_{mil} = 15$  мин (рис. 1б, кривая 2) достаточно для перекрытия линий за счет их уширения. Из приведенных на рис. 1б дифрактограмм можно только качественно утверждать о переходе систем в наноструктурное состояние. Получить информацию о размере зерен  $\langle L \rangle$  и уровне микроискажений  $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$  отдельно для составляющих на основе Fe и Cr практически невозможно. Поэтому для оценки  $\langle L \rangle$  и  $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$  был использован практически неразрешенный рефлекс 110 в области углов  $2\theta = 43^\circ$  (рис. 1а), позволяющий получить полуколичественную информацию о зависимостях  $\langle L \rangle(t_{mil})$  и  $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}(t_{mil})$ . Необходимо отметить важную особенность в поведении формы рефлексов 301 при  $15 \text{ мин} \leq t_{mil} \leq 1 \text{ ч}$  (кривые 2-4 на рис. 1б и 1в), проявляющуюся наиболее отчетливо для распределений  $P(X)$  (рис. 1в), на которых вместо двух рефлексов  $K_{\alpha 1}$  и  $K_{\alpha 2}$  реализуется одно распределение  $P(X)$ . С увеличением  $t_{mil}$  от 15 мин до 1 ч



**Рис.1** - Рентгеновские дифрактограммы образца  $Fe_{52}Cr_{48}$ : *a* – обзорная; *б* – отдельно снятый рефлекс 301 (1 – исходный, 2 – 15 мин, 3 – 30 мин, 4 – 1 ч, 5 – 2 ч, 6 – 8 ч); *в* – расчетные кривые



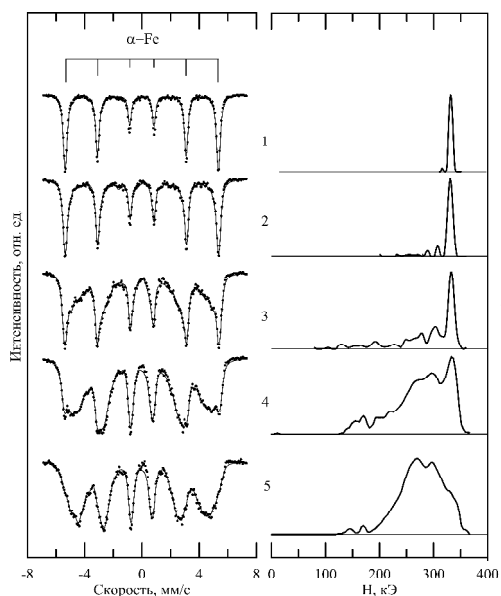
**Рис.2** - Температурные кривые динамической магнитной восприимчивости механически сплавленных (кривая 1) и отожженных (кривая 2) образцов: *a* –  $Fe_{80}Cr_{20}$ ; *б* –  $Fe_{70}Cr_{30}$ ; *в* –  $Fe_{60}Cr_{40}$ ; *г* –  $Fe_{52}Cr_{48}$

распределение  $P(X)$  для Cr практически не изменяет своего положения и формы, в то время как распределение  $P(X)$  для составляющей на основе Fe резко уширяется и уменьшается по максимальной интенсивности. Этот результат позволяет предположить преимущественное растворение Cr в Fe при МС в интервале  $t_{mil}$  от 15 мин до 1ч.

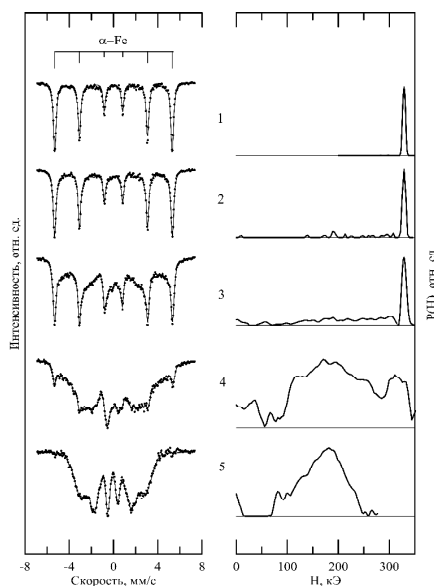
На рис. 2 приведены температурные зависимости динамической магнитной восприимчивости при нагреве образцов (кривые 1) и их охлаждении после выдержки при  $800^{\circ}C$  в течение 1 ч (кривые 2). Кривые охлаждения показывают магнитно-однородное состояние образцов при отсутствии в них каких-либо других фаз кроме ОЦК структуры. Значения  $T_c$  для образцов после отжига приведены на рис. 2.

Из приведенных в [14] концентрационных зависимостей  $T_c$  для разупорядоченных сплавов были найдены составы сплавов после отжига, которые согласуются с рассчитанными из привеса образцов после МС. Зависимости  $\chi(T)$  при нагреве до  $800^{\circ}C$  (кривые 1) свидетельствуют о концентрационных неоднородностях в распределении атомов Cr и Fe в образцах. Степень неоднородности возрастает с увеличением содержания Cr в исходных смесях, особенно для образцов  $Fe_{60}Cr_{40}$  и  $Fe_{52}Cr_{48}$ . Для выяснения причины возрастания степени неоднородности были выполнены детальные мёсбауэровские исследования кинетики МС.

При анализе мёсбауэровских спектров и найденных из них функций распределения сверхтонких магнитных полей  $P(H)$  были обнаружены два концентрационных интервала по содержанию Cr в исходных смесях  $\leq 30\%$  и  $> 30\%$  с различным поведением при МС. На рис.3 приведены данные для смеси  $Fe_{80}Cr_{20}$ . Прежде всего следует отметить, что компонента спектра, соответствующая  $\alpha$ -Fe ( $H=330$  кЭ) исчезает при  $4 < t_{mil} \leq 8$ ч. Основные изменения связаны с появлением компонентов в спектрах с  $H \leq 310$  кЭ, интенсивность и число которых возрастает с увеличением  $t_{mil}$ . Отметим, что при всех значениях  $t_{mil}$  в спектрах и функциях  $P(H)$  не обнаружено появление составляющих с  $H \leq 100$  кЭ, указывающих на растворение Fe в Cr [15]. Аналогичный результат был получен для смеси  $Fe_{70}Cr_{30}$ . На рис. 4 представлены данные для смеси  $Fe_{52}Cr_{48}$ . При  $t_{mil} \leq 1$ ч изменения в спектрах и функциях  $P(H)$  подобны представленным на рис.3. Однако, при  $t_{mil} \geq 2$  ч в функциях  $P(H)$  появляются компоненты с  $H \leq 100$  кЭ. Компонента от чистого  $\alpha$ -Fe также исчезает при  $t_{mil} > 4$ ч. Аналогичный результат был получен для смеси  $Fe_{60}Cr_{40}$ . Таким образом, с учетом данных рентгеновской дифракции можно утверждать, что начальная стадия МС характеризуется для всех концентраций Cr в исходной

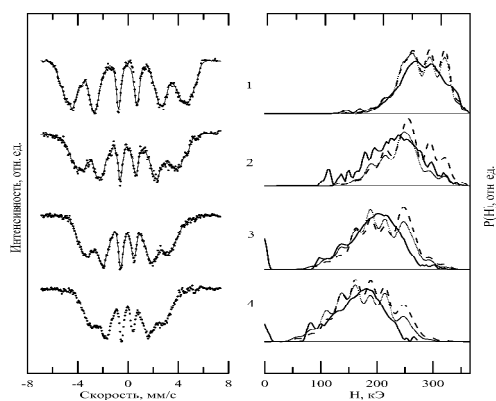


**Рис.3** - Мёссбауэровские спектры и функции  $P(H)$  образца  $Fe_{80}Cr_{20}$  при  $t_{mil} = 15$  мин – 1; 1 ч – 2; 2 ч – 3; 3 ч – 4; 8 ч – 5

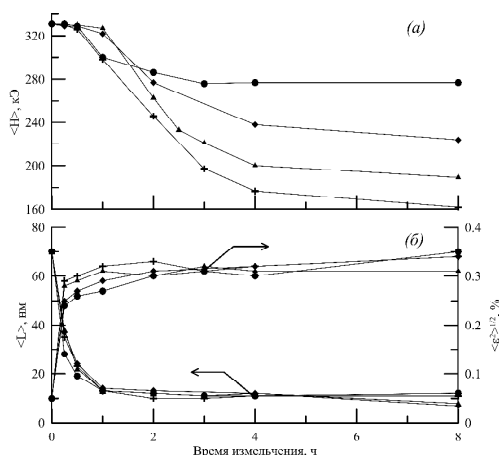


**Рис.4** - Мёссбауэровские спектры и функции  $P(H)$  образца  $Fe_{52}Cr_{48}$  при  $t_{mil} = 15$  мин – 1; 1 ч – 2; 2 ч – 3; 3 ч – 4; 8 ч – 5

смеси растворением Cr в Fe. Если концентрация Cr не превышает 30 %, весь Cr растворяется в частицах Fe. При превышении 30 % Cr в исходной смеси наблюдается обратный процесс растворения Fe в Cr, что и приводит к появлению в функциях  $P(H)$  низкополевых составляющих. Представляло интерес выяснить распределение атомов Fe и Cr в частицах при завершении МС. На рис.5 приведены мёссбауэровские спектры и восстановленные из них функции  $P(H)$  (сплошные линии) для  $t_{mil} = 8$ ч. Используя биномиальное распределение вероятности появления атомов Cr в двух координационных сферах, были рассчитаны функции  $P(H)$  для заложенных концентраций Cr в исходных смесях (пунктирные линии) и с учетом привеса (штриховые линии). Из рис. 5 видно, что функции  $P(H)$  удовлетворительно совпадают только для смеси  $Fe_{80}Cr_{20}$ , что указывает на распределение атомов Fe и Cr, близкое к статистически однородному. Для остальных смесей не обнаруживается удовлетворительное описание восстановленных из спектров компонент с высокими значениями поля H. Кроме того, для смесей  $Fe_{60}Cr_{40}$  и  $Fe_{52}Cr_{48}$  в функциях  $P(H)$  присутствует немагнитная компонента с  $H \approx 0$ .



**Рис.5** - Мёссбауэровские спектры и функции  $P(H)$  образцов  $Fe_{80}Cr_{20}$  – 1;  $Fe_{70}Cr_{30}$  – 2;  $Fe_{60}Cr_{40}$  – 3;  $Fe_{52}Cr_{48}$  – 4. Сплошные линии – функции  $P(H)$ , восстановленные из спектров, пунктирные – моделирование по концентрации Cr в исходной смеси, штриховые линии – моделирование с учетом привеса после МС.



**Рис.6** - Зависимости от времени измельчения  $t_{mil}$ :  $a$  – среднего СТМП  $\langle H \rangle$ ,  $b$  – среднего размера зерен  $\langle L \rangle$

и уровня микроискажений  $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ .  
 • -  $Fe(80)Cr(20)$ , ♦ -  $Fe(70)Cr(30)$ ,  
 ▲ -  $Fe(60)Cr(40)$ , + -  $Fe(52)Cr(48)$

Таким образом, при МС систем с концентрацией Cr в исходных смесях  $\geq 30\%$  реализуются концентрационные неоднородности двух типов: с неоднородным распределением атомов Cr в бывших частицах Fe и обедненные по Fe бывшие частицы Cr при содержании Cr  $\geq 40\%$ . Увеличение времени механической обработки не приводит к однородному распределению вследствие увеличения износа сосуда и шаров и участие продуктов износа в МС [10].

Количественной характеристикой МС может выступать значение среднего поля  $\langle N \rangle$ . Зависимость  $\langle N \rangle(t_{\text{mil}})$  приведены на рис. 6а. Из сравнения с данными рентгеновской дифракции  $\langle L \rangle(t_{\text{mil}})$  и  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}(t_{\text{mil}})$  (рис. 6б) видно, что МС начинается наиболее интенсивно при  $t_{\text{mil}} \geq 1$  ч для  $\langle L \rangle < 20$  нм и  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}(t_{\text{mil}}) = 0.3\%$ . Процесс МС выходит на насыщение при  $t_{\text{mil}} = 4$  ч.

#### **Заключение.**

Впервые обнаружены различия в процессе механического сплавления для образцов с содержанием Cr в исходной смеси  $\leq 30\%$  и  $> 30\%$ . В первом случае наблюдается односторонний процесс растворения атомов Cr в Fe на всем протяжении процесса механической обработки смеси в шаровой планетарной мельнице. Второй случай на начальном этапе также характеризуется растворением атомов Cr в Fe, однако, начиная с определенного значения  $t_{\text{mil}} = 2$  ч, происходит обратный процесс растворения атомов Fe в Cr.

При МС смесей Fe и Cr необходимо учитывать появление значительного износа материала измельчающих тел и способность продуктов износа участвовать в МС с исходной смесью.

Образцы после МС характеризуются концентрационно неоднородным распределением атомов Cr и Fe в частицах, повышающимся с увеличением концентрации Cr в исходной смеси. Для изучения формирования сигма-фазы при температурах отжига  $700^\circ\text{C}$  в концентрационно неоднородных нанокристаллических образцах в двухфазной области равновесной диаграммы состояния наиболее подходящими являются составы между 30 и 40 ат.% Cr в исходных смесях.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ 16-03-00655.

#### **Список использованных источников:**

1. *Ehlich K., Konys. J., Heikinheimo L. // J. Nucl. Mater. 2004. V. 327. P. 140-147.*
2. *Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Том II. М.: ФИЗМАТГИЗ, 1962.*
3. *Koyano T., Takizawa T., Fukunaya T., Mizutani U., Kamizura S., Kita E., Tasaki A. // J. Appl. Phys. 1993. V. 73. № 1. P. 429-433.*
4. *Koyano T, Mizutani U., Okamoto H. // J. Mater. Sci. Lett. 1995. V. 14. P. 1237-1240.*
5. *Murugesan M., Kuwano H. // IEEE Trans. Magn. 1999. V. 35. № 5. P. 3499-3501.*
6. *Fnidiki A., Lemoine C., Teilet J., Nogues M. // Physica B. 2005. V. 363. P. 271-281.*
7. *Bentayeb F.Z., Alleg S., Bouzabatta B., Creneche J.M. // JMMM. 2005. V. 288. P. 282-296.*
8. *Fnidiki A., Lemoine C., Teilet J. // Physica B. 2005. V. 357. P. 319-325.*
9. *Delcroix P., Le Caër G., Costa B.F.O. // J. Alloys Compounds. 2007. Vols. 434-435. P. 584-586.*
10. *Kuwano H., Ouyang H., Fultz B. // Nanostruct. Mater. 1992. V. 1. P. 143-145.*
11. *Дорофеев Г.А., Стрелецкий А.Н., Повстугар И.В., Протасов А.В., Елсуков Е.П. // Коллоидный журнал. 2012. Т. 74, № 6. С. 710-720.*
12. *Nemtsova O.M. // NIMB. 2006. Vol. 244. P. 501-507.*
13. *Voronina E.V., Ershov N.V., Ageev A.L., Babanov Yu.A. // Phys. Stat. Sol. (B). 1990. V. 160. P. 625-634.*
14. *О. А. Банных, П. Б. Будберг, С. П. Алисова и др. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: справочник. М.: Металлургия, 1986.*
15. *Елсуков Е.П., Колодкин Д.А., Ульянов А.Л., Порсев В.Е. // Коллоидный журнал. 2015. Т. 77. № 2. С. 152-162.*