

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ МЕХАНИЧЕСКОГО СПЛАВЛЕНИЯ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ $M_{99}^{57}\text{Fe}_1$ , $M=\text{Si, Al, Mg, Cr}$

А.Л. Ульянов, В.Е. Порсев

Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, 426067, г. Ижевск  
e-mail: ulyanov@ftiudm.ru

## COMPARATIVE ANALYSIS OF THE INITIAL STAGE OF MECHANICAL ALLOYING IN $M_{99}^{57}\text{Fe}_1$ , $M=\text{Si, Al, Mg, Cr}$ BINARY SYSTEMS

A.L. Ul'yanov, V.E. Porsev

Udmurt Federal Research Center UB RAS, 34 Baramzinoy st., Izhevsk, 426067, Russia

Методами рентгеновской дифракции и зондовой мёссбауэровской спектроскопии изучена начальная стадия механического сплавления бинарных систем состава  $\text{Si}(\text{Al, Mg, Cr})_{99}^{57}\text{Fe}_1$ . Показано, что начальной стадии предшествует “подготовительный этап”, в течение которого размер зерна основного компонента достигает критического значения  $L_{\text{кр}}$ , после чего осуществляется процесс сплавления. Установлена определяющая роль химического взаимодействия основного элемента с Fe в кинетике сплавления, возрастающая в ряду Mg, Al, Si, Cr. Дано феноменологическое объяснение линейной зависимости  $N(D)$  при линейной зависимости удельной поверхности границ зерен от дозы механической энергии ( $N$  – выход продуктов реакции,  $D$  – доза механической энергии).

X-ray diffraction and probe Moessbauer spectroscopy were used to study initial stage of the mechanical alloying of  $\text{Si}(\text{Al, Mg, Cr})_{99}^{57}\text{Fe}_1$  binary systems. It has been shown that the “preparative stage” goes before the initial stage itself. During this “preparation” the grain size of the basic component reduced to its critical value  $L_{\text{Cr}}$ , and after that the alloying process is realized. The dominant role of the chemical interaction for the kinetics of alloying between a basic element and Fe, increasing in the Mg, Al, Si, Cr series, has been established. A phenomenological interpretation of the linear  $N(D)$  dependence with linear dependence of the specific surface of the grain boundaries versus the dose of the mechanical energy has been given, where  $N$  is the yield of reaction,  $D$  is the dose of mechanical energy.

### Введение

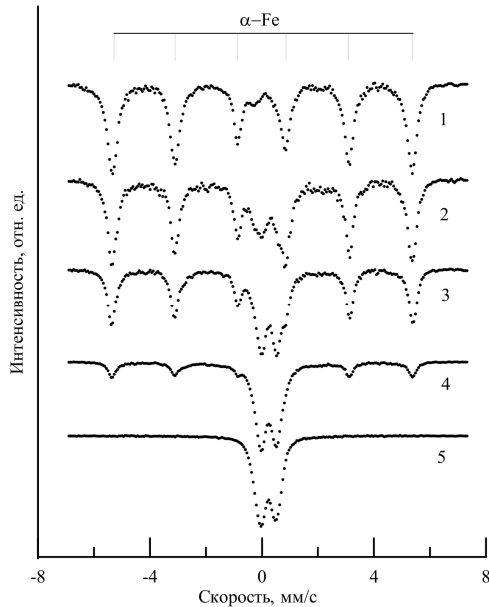
В настоящее время существует множество моделей деформационного атомного перемешивания в условиях механического сплавления (МС) (см. например [1]), однако ни одна из них не дает полного понимания этого процесса. Данная работа посвящена сравнительному изучению особенностей механизмов и кинетики начальной стадии МС в бинарных системах на основе Si, Al, Mg и Cr, содержащих 1 ат.%  $^{57}\text{Fe}$ . Работа выполнена в рамках энергетического подхода [2], согласно которому выход продуктов реакции  $N$  при МС является функцией дозы затраченной энергии  $D$ , а величина  $D$  определяется соотношением  $D=Jt$  ( $J$  – энергонапряженность шаровой планетарной мельницы,  $t$  – время механической обработки)

### Эксперимент

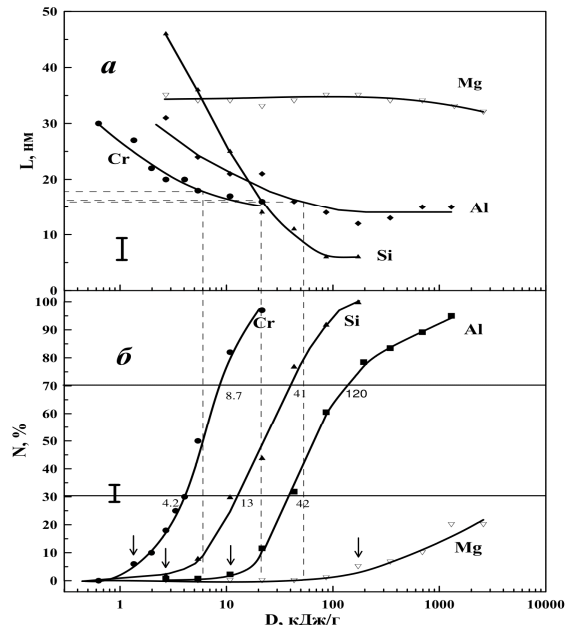
Характеристики исходных порошков Al, Si, Mg, Cr и  $^{57}\text{Fe}$ , условия их механической обработки и используемые экспериментальные методики (рентгеновская дифракция и мёссбауэровская спектроскопия) подробно описаны в [3-6]. На рис. 1 в качестве примера приведены мёссбауэровские спектры для случая системы  $\text{Si}-^{57}\text{Fe}$ , отражающие кинетику процесса МС. Более подробный анализ рентгеновских дифрактограмм и мёссбауэровских спектров приведен в работах [3-6].

## Результаты и обсуждение

На рис. 2а приведены зависимости размеров зерен от дозы  $L(D)$  для систем Si (Al, Mg, Cr) -  $^{57}\text{Fe}$  (1 ат. %). Величины размеров зерен были получены из рентгеновских дифрактограмм с аппроксимацией формы одной из линий функцией Фойгта [7]. Расчет выхода реакции  $N(D)$  получали из мёссбауэровских спектров по доле атомов Fe в различных неэквивалентных позициях. Для системы на основе Si принимались во внимание одиночные атомы Fe (дублет  $D_3$ ) и атомы Fe в кластерах по типу  $\alpha\text{-FeSi}_2$  (дублеты  $D_1$  и  $D_2$ ) [3], для Al – одиночные атомы Fe (синглет  $S$ ) и дублеты  $D_1$  и  $D_2$ , соответствующие атомам Fe в кластерах по



**Рис. 1** - Мёссбауэровские спектры образцов системы  $\text{Si}_{99}\text{Fe}_1$  после МС: 30 мин – 1, 1 ч – 2, 2 ч – 3, 4 ч – 4, 16 ч – 5



**Рис. 2** - Зависимости размера зерен [3-6] (а) и выхода продуктов начальной стадии МС (б) от дозы механической энергии

типу  $\text{Al}_6\text{Fe}$  и  $\text{Al}_3\text{Fe}_2$  [4], для Mg – одиночные атомы Fe на границах зерен и в приграничных искаженных зонах (дублеты  $D_2$  и  $D_1$ ) [5], для Cr – атомы Fe, растворенные в Cr (синглет  $S$  и набор секстетов со сверхтонкими магнитными полями  $H \leq 250$  кЭ) [6]

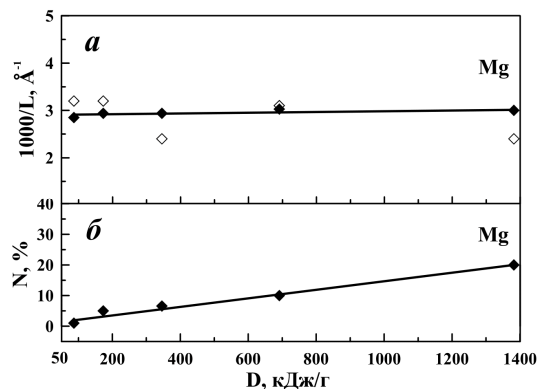
На рис. 2б приведены рассчитанные зависимости  $N(D)$ . Необходимо отметить закономерное положение кривых  $N(D)$  по оси доз в последовательности Cr, Si, Al, Mg, обусловленное существованием подготовительного периода начала выхода реакции.

Сравнение размеров зерен на рис. 2а при дозах, соответствующих первым признакам появления продуктов реакции по данным мёссбауэровской спектроскопии (показаны на рис. 2б вертикальными стрелками), позволяет оценить критический размер зерна  $L_{кр}$ , ниже которого начинается процесс МС ( $L_{кр} = 25\text{--}40$  нм). Таким образом, можно сделать вывод, что процессу МС предшествует не только измельчение частиц и формирование ламинарной структуры [8], достижение одинакового химического состава в каждой из частиц порошковой смеси [9], но и уменьшение размера зерна в базовом элементе до критического размера. Очевидно, что критический размер зерна определяется индивидуальными свойствами базовых элементов. При достижении  $L_{кр}$  атомы Fe проникают по границам зерен базового элемента и формируют в интерфейсах первые продукты МС.

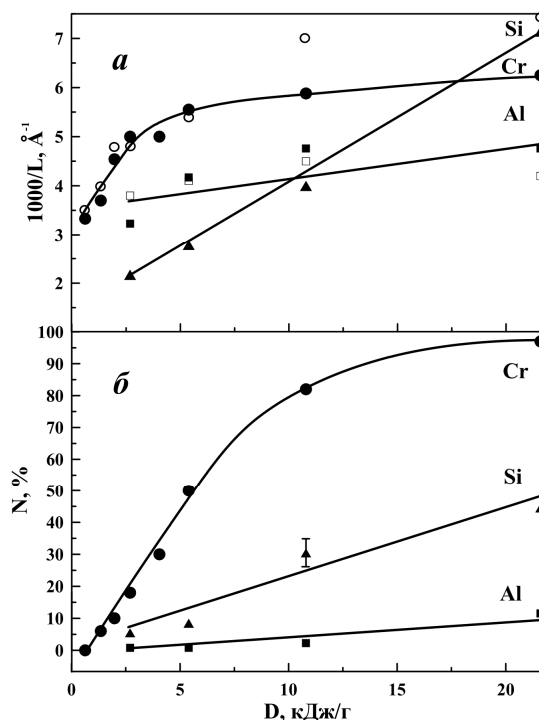
Другая особенность заключается в положении точек перегиба на кривых  $N(D)$  для Cr, Al и Si, соответствующих максимуму производной энергетического выхода реакции  $dN/d(\lg D)$  (показаны на рис. 2б вертикальными штриховыми линиями). Их проекции на кривые  $L(D)$  показывают близкие значения размеров зерен  $L_{max} = 17 \pm 2$  нм независимо от типа базового элемента. Для системы на основе Mg отсутствуют полные зависимости  $N(D)$  и  $L(D)$ . Тем не менее, вероятно ожидать близкое значение  $L_{max}$ . Таким образом, функция  $N = f(\lg D)$  обладает некоторой универсальностью, по крайней мере, для рассматриваемых систем.

Рассмотрим изменение  $D$  на интервале  $N$  от 30 до 70 %  $\Delta D = D_{70} - D_{30}$  (на рис. 2б значения  $D_{70}$  и  $D_{30}$  приведены вблизи соответствующих зависимостей). Величина  $p = (D_{70} -$

$D_{30}/40$  показывает среднюю дозу механической энергии, затрачиваемую на производство 1 % выхода реакции в указанном диапазоне  $N$  (величина обратная энергетическому выходу). Получены следующие значения  $p$ : Cr – 0,1, Si – 0,7 и Al – 2,0 кДж/г. Для системы на основе Mg можно только оценить значение  $p > 25$  кДж/г. Из приведенного рассмотрения следует, что химическое взаимодействие играет определяющую роль в процессе МС и химическая активность с Fe возрастает в ряду Mg, Al, Si, Cr. Несмотря на то, что процесс МС является существенно неравновесным, полученные данные не противоречат известным равновесным диаграммам состояний с Fe [10]: полная высокотемпературная взаимная растворимость в системе Cr-Fe; отсутствие растворимости в твердом и жидком состояниях, а также каких-либо соединений в системе Mg-Fe; отсутствие растворимости Al и Si в Fe при наличии большого количества химических соединений. Кроме того, в ряду Mg, Al, Si число внешних  $p$ -электронов возрастает от 0 до 2.



**Рис. 3** - Зависимости удельной поверхности границ зерен (а) и выхода продуктов реакции (б) в системе  $Mg_{99}^{57}Fe_1$  от дозы механической энергии; рассчитанные по данным [5]; настоящая работа



**Рис. 4** - Зависимости удельной поверхности границ зерен (а) и выхода продуктов реакции (б) в системах  $Si$  (Al, Cr) $_{99}^{57}Fe_1$  от дозы механической энергии; рассчитанные по данным [3, 4, 6]; настоящая работа

Из рассчитанных значений размеров зерен можно найти удельную поверхность границ раздела  $S_L = 3/p \cdot L$ ,  $\rho$  – плотность. Для сравнения удобнее рассматривать величины  $S_L \cdot \rho / 3$  в координатах  $1000/L$ . На рис. 3 представлены данные по удельной поверхности (а) и выходу продуктов реакции начальной стадии МС (б) для системы на основе Mg. Можно видеть, что при практически неизменной величине  $1000/L$  реализуется линейная зависимость  $N(D)$  в соответствии с энергетическим подходом [2]. Аналогичный результат был получен для системы на основе Al (рис. 4).

Другое поведение наблюдается для систем на основе Cr и Si. На зависимостях удельной поверхности присутствуют линейные участки с большим углом наклона для Cr до 5-6 кДж/г, для Si вплоть до 22 кДж/г (рис. 4). Согласно [11] можно было бы ожидать квадратичную зависимость  $N \approx D^2$  для указанных диапазонов доз. Тем не менее, как видно из рис. 4б, в рамках погрешности зависимости  $N(D)$  имеют линейный вид.

В работе [12] различие в кинетическом поведении (расходование второго компонента и образование продуктов реакции) на начальной стадии МС бинарных систем на основе Fe феноменологически объяснялось различием пределов текучести  $\sigma_{0,2}$  вторых компонентов по отношению к Fe. Рассмотрим применимость такого подхода в настоящей работе. В табл. приведены данные по величинам  $\sigma_{0,2}$  из [13]. Для Si такая информация отсутствует. Поэтому в

табл. приведены также значения предела прочности  $\sigma_B$ . Сравнение зависимостей  $1000/L$  (рис. 3 и 4) с данными табл. показывает, что слабая линейная зависимость  $1000/L$  от дозы для Al и Mg соответствует меньшим значениям  $\sigma_{0.2}$  и  $\sigma_B$  по сравнению с Fe. Большие значения  $\sigma_{0.2}$  и  $\sigma_B$  для Cr и Si приводят к сильной линейной зависимости  $1000/L$  от дозы. Линейная зависимость  $N(D)$  в последнем случае может объясняться сегрегированием атомов Fe на границах зерен Si и Cr, то есть замедленным поступлением атомов Fe в интерфейсы зерен Si и Cr.

**Табл.:**

Значения пределов текучести  $\sigma_{0.2}$  и прочности  $\sigma_B$  чистых элементов [13].

	Al	Mg	Fe	Cr	Si
$\sigma_{0.2}$ , МПа	22 - 30	40	170	190	-
$\sigma_B$ , МПа	50	185	290	300	700

### Выводы

Механическому сплавлению предшествует подготовительная стадия, включающая в себя кроме измельчения частиц, формирования ламинарной структуры и достижения одинакового химического состава в каждой из частиц порошка уменьшение размера зерен до критического значения  $L_{кр}$ , ниже которого появляются первые продукты реакции механохимического синтеза. Тип базового элемента Si (Al, Mg, Cr) определяет необходимую дозу механической энергии для достижения  $L_{кр}$ . Необходимая доза увеличивается в ряду Cr, Si, Al, Mg.

Показано, что независимо от базового элемента максимальное значение производной выхода продукта реакции на начальной стадии MC  $dN/d(\lg D)$  осуществляется при размере зерен  $L = 17$  нм.

Установлена определяющая роль химического взаимодействия с Fe на начальной стадии MC, увеличивающаяся в ряду Mg, Al, Si, Cr.

Обнаруженная корреляция линейного выхода реакции  $N(D)$  при сильной линейной зависимости удельной поверхности границ зерен  $1000/L(D)$  с большими значениями пределов текучести и прочности для Si и Cr по сравнению с Fe объясняется сегрегированием атомов Fe на границах зерен Si и Cr.

Работа выполнена в рамках НИР рег. № АААА-А17-117022250038-7 государственного задания ФАНО России и при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект 16-03-00655).

### Список использованных источников:

1. Григорьева Т.Ф., Барина А.П., Ляхов Н.З. Механохимический синтез в металлических системах // Новосибирск: Параллель. 2008. 309 с.
2. Butyagin P.Yu., Pavlichev I.K. Determination of energy yield of mechanochemical reactions // React. Solids. 1986. -V. 1. - P. 361.
3. Елсуков Е.П., Ульянов А.Л., Протасов А.В., Порсев В.Е., Рыбин Д.С., Колодкин Д.А. Деформационно-индуцированные структурные превращения в Si и начальная стадия механического сплавления Si с Fe // Коллоид. журн. 2013. - Т. 75. -№ 3.- С. 289-294.
4. Елсуков Е.П., Протасов А.В., Ульянов А.Л., Колодкин Д.А. Зондовая мессбауэровская спектроскопия начальной стадии механического сплавления Al-Fe // ФММ. 2013.- Т. 114. - № 2.- С. 164-171.
5. Елсуков Е.П., Ульянов А.Л., Колодкин Д.А. Зондовая мессбауэровская спектроскопия начальной стадии механического сплавления в бинарной системе на основе Mg с Fe: Сравнение с системами Al-Fe и Si-Fe // Изв. РАН. Сер. физ. 2013. -Т. 77. -№ 6. -С. 773-775.

6. *Елсуков Е.П., Колодкин Д.А., Ульянов А.Л., Порсев В.Е.* Начальная стадия механического сплавления в бинарной системе на основе Cr с Fe // Коллоид. журн. 2015. -Т. 77. -№ 2.- С. 152-162.
7. *Дорофеев Г.А., Стрелецкий А.Н., Повстугар И.В., Кусков М.Л., Протасов А.В., Елсуков Е.П.* Определение размеров наночастиц методами рентгеновской дифракции // Коллоидн. журн. 2012. -Т. 74. -№ 6. -С. 710-721.
8. *Suryanarayana C.* Mechanical alloying and milling // Marcel Dekker Inc., New York, NY, 2004. 488 p
9. *Le Caër G., Delcroix P., Shen T.D., Malaman B.* Mössbauer investigation of intermixing during ball milling of Fe<sub>0.3</sub>Cr<sub>0.7</sub> and Fe<sub>0.5</sub>W<sub>0.5</sub> powder mixtures // Phys. Rev. B. 1996. -V. 54. -No. 18.- P. 12775-12786.
10. *Кубашевски О.* Диаграммы состояния двойных систем на основе Fe // М.: Metallurgia, 1985. 184 p.
11. *Стрелецкий А.Н., Бутягин П.Ю.* Кинетика и механизм механохимического растворения хрома в никеле // Коллоидн. журн. 2013. -Т. 75.- № 3.- С. 373-378.
12. *Бутягин П.Ю., Повстугар И.В.* О реакционной способности твердых тел в процессе механохимического синтеза // Докл АН. 2004. -Т. 398. -№ 5. -С. 635-638.
13. Физические величины: Справочник. Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1250 p.