

05;12
©1995

ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННЫЕ ОСИЛЛЯЦИИ КОНЦЕНТРАЦИЙ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ СПЛАВООБРАЗОВАНИИ ПОРОШКОВ Fe–B

В.А.Пурин, В.А.Баринов, С.Б.Пупышев

Известно [1,2], что механическая обработка в энергонасыщенных измельчительных аппаратах является одним из эффективных способов реализации химического и топологического беспорядка в твердом теле. Однако разупорядоченное состояние не удавалось зафиксировать при механическом сплавообразовании (МС) элементарных порошков Fe и B [3]. Доминирование процессов образования различных кристаллических фаз на основе железа и бора и аморфной фазы вблизи эквиатомного состава позволяет утверждать, что мощность, выделяющаяся при использованном наборе параметров механической обработки, превышает уровень, необходимый для активации процесса синтеза твердого раствора в системе Fe–B [4].

В данной работе представлены результаты мессбауэровского исследования кинетики механического сплавообразования смеси Fe+50 ат.% B в условиях пониженного энергоподвода. Процесс сплавообразования проводился в центробежно-планетарной мельнице типа "Пульверизетте" в атмосфере очищенного гелия при скорости вращения около 200 об/мин. Предполагалось, что использование газовой среды с высокой теплопроводностью наряду с низкой скоростью механической обработки обеспечит в данном случае необходимый температурный режим для гомогенного растворения компонентов смеси без образования интерметаллических соединений.

На рис. 1 представлены мессбауэровский спектр и соответствующая ему функция распределения $\rho(H)$ для образца, дробленного 50 ч. ЯГР-спектр имеет широкие линии, свидетельствующие о наличии различных окружений резонансного атома Fe и отсутствии интерметаллидов. Подобный спектр наблюдался при исследовании аморфных лент с составом $Fe_{80}B_{20}$ [5]. Величина сверхтонкого поля меньше, чем для α -Fe, и составляет $H_{hf} = 292$ кЭ. Это соответствует, исходя из концентрационной зависимости $H_{hf} = f(C_B)$ [6], средней концентрации бора в образце 12 ± 1 ат.% B.

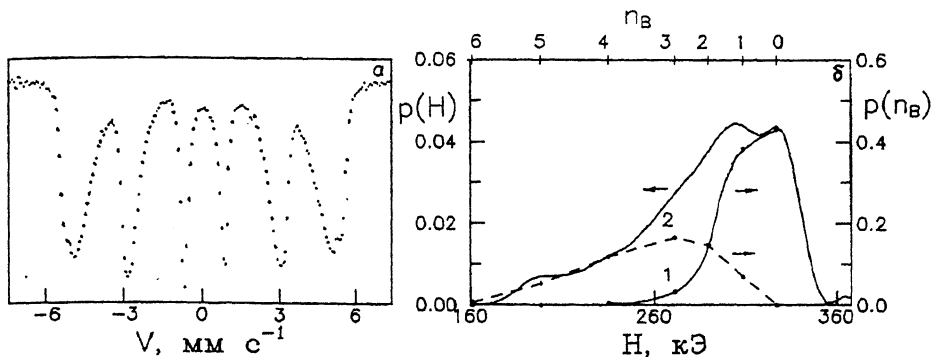


Рис. 1. Экспериментальный ЯГР-спектр (а) и функция распределения $p(H)$ (б) образца после обработки в мельнице 50 ч. 1 — функция биномиального распределения для состава сплава Fe+12 ат. % В; 2 — функция биномиального распределения для состава сплава Fe+25 ат. % В.

Функция распределения $p(H)$ асимметрична и представляет собой сумму гауссианов от различных конфигураций, что характерно для статистического распределения элементов. Вследствие того что концентрационная зависимость $H_{hf} = f(C_B)$ может быть аппроксимирована двумя линейными участками с разным наклоном, ΔH_B будет разной. Для концентрационного интервала $0 < C_B \leq 25$ ат. % — $\Delta H_B = 21$ кЭ, а для $C_B > 25$ ат. % — $\Delta H_B = 31$ кЭ. Для составов сплава FeВ с содержанием $C_B < 16$ ат. % локальные атомные окружения близки к окружениям в ОЦК-Fe и координационное число $z = 8$ [7]. На рис. 1, б совместно с функцией $p(H)$ изображена функция распределения вероятности появления статистических флуктуаций в соответствии с биномиальным распределением для $z = 8$ и $C_B = 12$ ат. %. На рисунке пунктирной кривой показана функция биномиального распределения при $C_B = 25$ ат. %, для которого в соответствии с работой [7] имеет место плотноупакованная структура с $z = 12$.

Модельный расчет спектров в предположении двух секстетов показал, что в процессе синтеза площадь секстета с $H_{hf} = 270$ кЭ, соответствующим $z = 12$, увеличивается. В структурном отношении это эквивалентно росту объема фазы с составом $Fe_{75}V_{25}$.

Итак, исходя из функции распределения $p(H)$ и рассчитанной на ее основе функции $p(n)$, можно заключить, что при механическом сплавообразовании в выбранном режиме дробления микроструктура образца может быть описана в виде смеси окружений, соответствующих $z = 12$, и окружений Fe, не имеющих соседей В или имеющих один атом бора с $z = 8$. Такого же типа гетерогенная микроструктура

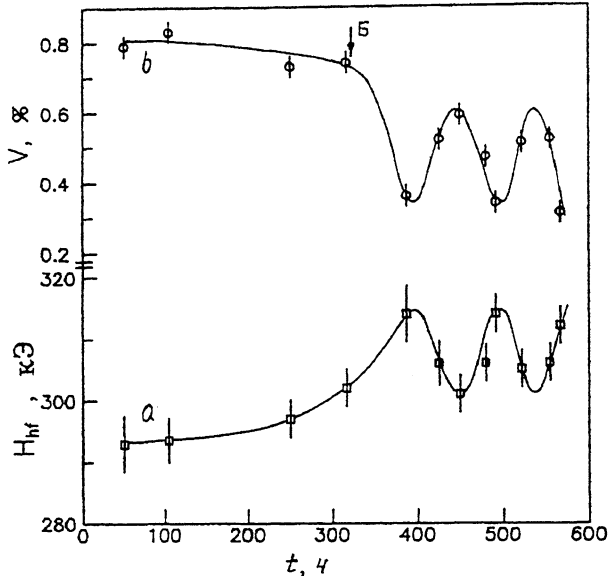


Рис. 2. Зависимость величины среднего сверхтонкого поля H_{hf} (кривая a) и объема боросодержащей фазы (кривая b) от времени механической обработки в мельнице.

наблюдалась в аморфной фазе доэвтектоидного состава, полученной быстрой закалкой [8,9]. Объем, занимаемый кластерами с $n = 0$, рассчитанный из функции $p(N)$, равен 0.26. Эта величина соответствует пороговому значению перколяции для кластеров, имеющих связь металл-металлоид, и соответствует составу $C_b = 15-16$ ат.%. Ожидалось, что с увеличением времени дробления концентрация бора в сплаве будет увеличиваться, поскольку в исходной смеси было заложено 50 ат.% В. На рис. 2 представлены зависимости величины среднего сверхтонкого поля и объема боросодержащей фазы, рассчитанные из мессбауэровских спектров, от времени дробления. Монотонного увеличения концентрации бора не наблюдается. Видно, что в точке Б ($t = 300$ ч) происходит резкое изменение параметров и в дальнейшем — периодическое изменение величин H_{hf} и V , свидетельствующее об изменении состава и уменьшении содержания бора в образце. При диспергировании структуры частиц порошка и увеличении поглощенной энергии в условиях, когда скорость образования дефектов больше скорости диффузии, происходит накопление дефектов решетки до критической концентрации, что приводит к нестабильной структуре. В этом случае мы имеем дело с неравновесным фазовым переходом, а точка Б характеризует критическую концентрацию дефектов, после которой система теряет устойчивость. После потери устойчивости равнове-

сия установившимся режимом оказывается колебательный режим — последовательность максимумов различных концентраций, сменяющих друг друга. Периодические колебания не затухают, по-видимому, из-за присутствия свободных реагентов Fe и В и постоянного энергоподвода. Такие колебания аналогичны наблюдаемым химическим колебаниям, известным примером которых может служить реакция Белоусова–Жаботинского [10], при которой происходит автоколебательный режим окисления–восстановления. В нашем случае аналогом является процесс синтеза и распада твердого раствора в диффузионной зоне сплава, полученного механическим легированием.

Список литературы

- [1] *Елсуков Е.П., Баринов В.А., Коньгин Г.Н.* // ФММ. 1986. Т. 62. № 4. С. 719–723.
- [2] *Schwarz R.B., Koch C.C.* // Appl. Phys. Lett. 1986. V. 49. P. 146–150.
- [3] *Баринов В.А., Цурин В.А., Елсуков Е.П., Овечкин Л.В., Дорофеев Г.А., Ермаков А.Е.* // ФММ. 1992. Т. 10. С. 148–153.
- [4] *Schultz L.* // Phys. Magazine B. 1990. V. 61. N 4. P. 453–471.
- [5] *Okumura H., Ishihara K.N., Chingu P.H. et al.* // J. of Mat. Science. 1992. V. 27. P. 153–160.
- [6] *Chien C.L., Unruh K.M.* // Phys. Rev. 1982. B 25. P. 5790–5796.
- [7] *Hasegawa R., Ranjan Ray* // J. Appl. Phys. 1978. V. 49(7). P. 4174–4179.
- [8] *Dubouis J.M., Le Caer G.* // Nucl. Instr. Methods. 1982. V. 199. P. 307–314.
- [9] *Budnick J.I., Sanches F.M., Zhang Y.D., Choi M. et al.* // IEEE Trans of Magn. 1987. V. 23. N 4. P. 1937–1944.
- [10] *Жаботинский А.М.* Концентрационные автоколебания. М.: Наука, 1974. 250 с.

Институт физики
металлов УрО РАН
Екатеринбург

Поступило в Редакцию
26 января 1995 г.