

05;11;12

## **Фазовая неустойчивость и нелинейные эффекты в механосинтезированном нанокристаллическом сплаве FeV**

© В.А. Цурин, В.А. Баринов

Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург

Поступило в Редакцию 13 января 1998 г.

Представлены результаты исследований процессов, происходящих при механическом сплавообразовании FeV. Обнаружено, что существуют критические скорости введения повреждений и концентраций дефектов, превышение которых приводит к неустойчивости системы и появлению двух ветвей неравновесных установившихся состояний. В процессе измельчения наблюдаются переходы между ними, носящие циклический характер. Отмечается, что эволюция системы определяется динамикой флуктуаций и в этом смысле реакция механосинтеза может быть непредсказуема. Установлено, что процесс измельчения порошков и механическое сплавообразование из элементарных компонентов нельзя трактовать на чисто механической или механохимической основе. Его следует рассматривать как часть общей проблематики нелинейных динамических систем вдали от термодинамического равновесия.

При механическом сплавообразовании система постоянно поглощает энергию, часть которой рассеивается при протекании необратимых процессов. При этом происходят нетермические процессы, такие как химическое или топологическое разупорядочение, за счет последовательных замещающих соударений. Частота таких элементарных актов пропорциональна скорости введения повреждений и существенно выше, чем в условиях термического равновесия. Следовательно, системы в условиях механического воздействия могут рассматриваться как далекие от равновесия диссипативные системы, теории которых было уделено значительное внимание в прошедшие два десятилетия [1,2]. Далекие от равновесия системы могут испытывать неравновесные фазовые превращения (т.е. переход между неравновесными состояниями), когда контролируемые параметры переходят определенные критические величины. В настоящей работе исследовались процессы синтеза и распада сплавов, реализующиеся в системе FeV в зависимости от энергонасыщенности

Расчет экспериментального спектра механосинтезированного сплава Fe + 60 at.% В после 45 h обработки в планетарной мельнице в высокоскоростном режиме (13 HST)

Параметры ЯГР спектров	Субспектр 1	Субспектр 2
$I.S.$ , mm/s	0.292	0.266
$G$ , mm/s	0.38	1.46
$H$ , kOe	235	233
$S$ , %	48	52

$I.S.$  — изомерный сдвиг относительно Fe;  $G$  — ширина 1.6 линий ЯГР спектра;  $H$  — величина сверхтонкого поля;  $S$  — относительная площадь субспектров.

процесса сплавообразования, а также особенности формирования в данной системе неравновесных состояний.

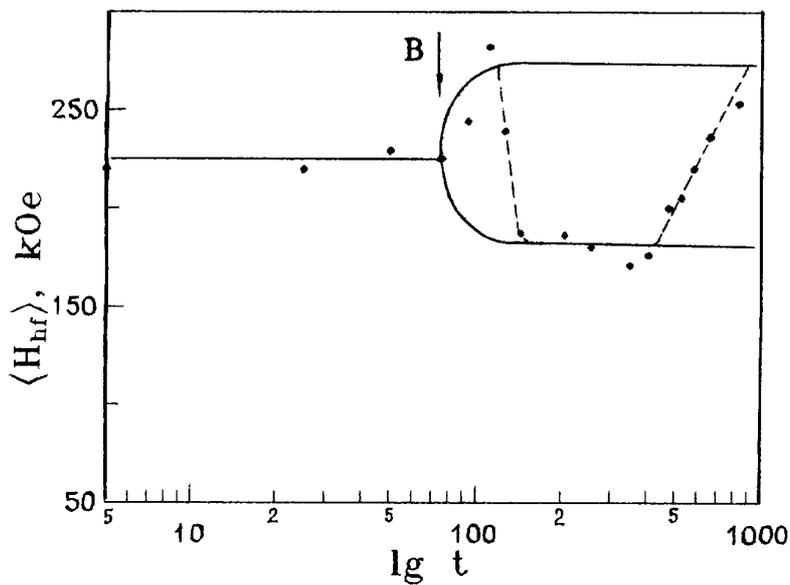
Механическая обработка смеси порошков Fe и В осуществлялась в центробежно-планетарной мельнице "Пульверизетте". Степень воздействия варьировалась отношением массы размольных шаров ( $m_b$ ) к массе порошка ( $m_p$ )  $A = m_b/m_p$ , а также скоростью вращения мельницы и временем обработки. Процесс сплавообразования порошков FeВ осуществлялся при двух фиксированных режимах. При высокоскоростной обработке (HST) скорость вращения платформы мельницы составляла 450 г/min, контейнера — 850 г/min; в случае низкоскоростной обработки (LST) — 200 и 380 г/min соответственно. Структурно-фазовое состояние порошков FeВ на различных стадиях механического воздействия исследовалось методом мессбауэровской спектроскопии. ЯГР спектры порошков FeВ были получены при температуре 300 К с использованием источника  $^{57}\text{Co}$  в матрице Ст на спектрометре с резонансным сцинтилляционным детектором. Для модельного расчета и восстановления функции плотности  $P(H)$  использовалась компьютерная программа [3].

Протекание механохимических реакций в смеси элементарных компонентов Fe и В определяется как составом, так и условиями механической обработки [4]. В данной работе первоначально исследовался процесс сплавообразования в смеси порошков железа и бора номинального состава Fe+60 at.% В после 45 h обработки в высокоскоростном режиме при отношении  $A = 13$  (13 HST). Результаты модельного расчета мессбауэровского спектра приведены в таблице. Полученные параметры

аналогичны приведенным в работах [5,6] для нанокристаллического железа. Соотношение площадей под спектров  $S_1/S_2 = 1$  свидетельствует о существовании значительного вклада от резонансных ядер  $^{57}\text{Fe}$ , локализованных по границам зерен. При таком соотношении площадей плотность границ может составлять  $10^{18} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$ . Известно, что процесс диспергирования оказывает значительное влияние на подвижность атомов. В работе [7] было показано, что коэффициент диффузии  $D$  бора в железе при  $110^\circ\text{C}$  внутри объема зерна составляет  $D = 2.6 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ . В нанокристаллическом состоянии коэффициент диффузии возрастает до  $D = 2.6 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  и сопоставим с величиной  $D$  вдоль границ зерен. Таким образом, анализ ЯГР спектра позволяет предположить, что исходное состояние синтезированного сплава  $\text{Fe} + 60 \text{ ат.}\% \text{ В}$  характеризуется высокой диффузионной подвижностью атомов В. Отсутствие в ЯГРС линий от  $\alpha\text{-Fe}$  и наличие секстета с полем, соответствующим составу  $\text{Fe}_{67}\text{B}_{33}$ , свидетельствует о том, что значительная доля бора в образце находится в свободном состоянии, не образуя с атомами Fe химической связи.

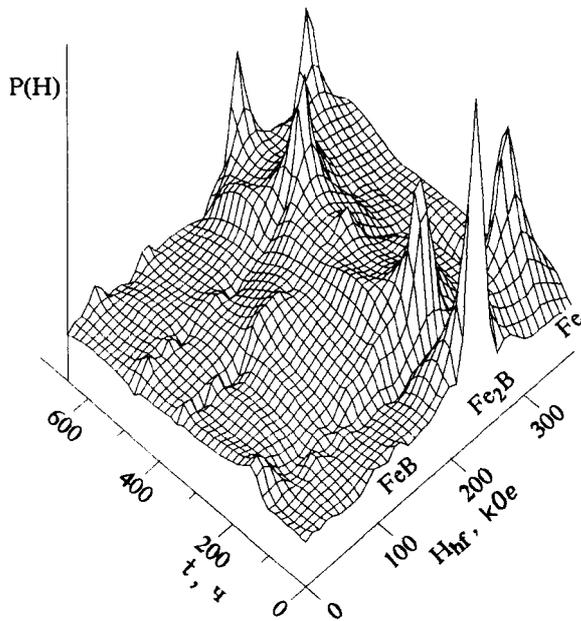
Для исследования фазовых превращений и процесса растворения бора исходный синтезированный нанокристаллический порошок  $\text{Fe} + 60 \text{ ат.}\% \text{ В}$  подвергался в дальнейшем механической обработке в низкоскоростном режиме при  $A = 50$  (50 LST). Этот режим использовался для уменьшения температуры возможного локального разогрева частиц порошка и образования интерметаллидов  $\text{Fe}_2\text{B}$ ,  $\text{FeB}$ .

Об эффективности протекания сплавообразования, фазовых превращений и концентрациях компонентов в фазах на различных этапах механической обработки можно судить исходя из зависимости  $\langle H_{hf} \rangle$  от средней концентрации бора по образцу [8]. На рис. 1 представлена зависимость величины среднего сверхтонкого поля  $\langle H_{hf} \rangle$ , полученной при восстановлении функции  $P(H)$  из экспериментальных ЯГР спектров образцов от времени измельчения. Из рисунка следует, что зависимость носит немонотонный характер. Начиная с некоторого момента (110 h) величина  $\langle H_{hf} \rangle$  резко возрастает, что связано с распадом исходного синтезированного нанокристаллического твердого раствора с составом  $\text{Fe} + 33 \text{ ат.}\% \text{ В}$  с выделением элементарного Fe и В. Увеличение времени механического воздействия вновь приводит к растворению бора с образованием фазы с составом, близким к эквиатомному в аморфном состоянии. Обработка свыше 400 h приводит к фазовому переходу областей с составом  $\text{Fe}_{50}\text{B}_{50}$  к образованию твердого раствора



**Рис. 1.** График зависимости среднего сверхтонкого поля  $\langle H_{hf} \rangle$  механически синтезированных нанокристаллических образцов сплава Fe + 60 at.% V от времени измельчения в режиме 50 LST. Стрелкой указана точка бифуркации В (расщепления) ветви на два неравновесных состояния. Пунктирной кривой показаны переходы между этими двумя состояниями.

Fe<sub>66</sub>B<sub>33</sub> и выделению В и Fe, т.е. имеет место повторение процесса, который наблюдался на начальных этапах дробления. Трехмерное представление функции распределения сверхтонкого поля  $P(H)$  от времени механического воздействия в режиме 50 LST показано на рис. 2. Перераспределение пиков, которые соответствуют концентрациям Fe<sub>2</sub>V (Fe<sub>66</sub>B<sub>33</sub>), Fe, FeV (Fe<sub>50</sub>B<sub>50</sub>), иллюстрирует неравновесные фазовые переходы в системе. Можно предположить, что возрастание внутренней энергии с ростом деформации и увеличением затраченной работы происходит за счет образования дефектов решетки. Увеличение времени обработки нанокристаллического сплава в менее энергонапряженном режиме (50 LST) приводит к тому, что скорость образования дефектов становится больше скорости их релаксации за счет снижения темпе-



**Рис. 2.** Трехмерное представление функции распределения сверхтонкого поля  $P(H)$  от времени ( $t$ ) механического воздействия в планетарной мельнице в режиме 50LST. Перераспределение пиков соответствующих концентраций иллюстрирует фазовые переходы между двумя неравновесными состояниями.

ратуры локального разогрева образца. Это приводит к интенсивному перемешиванию атомов разного сорта и резкому увеличению скорости массопереноса. В исходном нанокристаллическом сплаве, а также при малом времени измельчения ( $> 110$  h) реализуется одно состояние (твердый раствор  $\text{Fe}_{66}\text{V}_{33}$ ), которое характеризуется асимптотической устойчивостью, поскольку в этой области система способна гасить внутренние флуктуации или внешние возмущения. По этой причине такая ветвь состояний называется термодинамической ветвью [1]. При достижении некоторой критической концентрации дефектов решетки кристаллическая структура обрабатываемого материала становится неустойчивой, так как флуктуации или малые внешние возмущения уже не гасятся. Система отклоняется от стандартного состояния и переходит в

состояние, далекое от термодинамического равновесия. Неустойчивость в нелинейной области, далекой от равновесия проявляется в расщеплении (бифуркации, на рис. 1 отмечено стрелкой) термодинамической ветви на две ветви неравновесных установившихся состояний. Решение определяется случайно в момент неустойчивости через динамику флуктуаций и в этом смысле непредсказуемо. Стабилизация какой-то особенной флуктуации определяет эволюцию системы. Это означает, что даже при малых возмущениях, возникающих, например, из-за некоторого изменения режима обработки или наличия окислов [9], реакция сплавообразования может реализовываться различными способами.

## Список литературы

- [1] *Nicolis G., Prigogine I.* Self Organization in Nonequilibrium Systems. New York John Wiley, 1977. 342 p.
- [2] *Баланкин А.С.* Синергетика деформируемого тела. М.: МО СССР, 1991. 358 с.
- [3] *Николаев В.И., Рушаков В.С.* Мессбауэровские исследования ферритов. М.: Изд. МГУ, 1985. С. 21–44.
- [4] *Benjamin J.S.* // Met. Sci. Forum. 1992. V. 88–90. P. 1–18.
- [5] *Herr U., Jing J., Birringer R., Gonser U., Gleiter H.* // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 50. N 8. P. 472–474.
- [6] *Schlump W., Grewe H.* // Technische Mitteilungen Krupp. 1989. V. 47. N 2. P. 69–72.
- [7] *Hofler H.J., Averbach R.S., Gleiter H.* // Phil. Mag. Lett. 1993. V. 68 (2). P. 99–103.
- [8] *Chein C.L., Unruh K.M.* // Phys. Rev. 1982. B 25. P. 5790–5796.
- [9] *Balogh J., Bujdoso L., Faigel G. et al.* // Nanostructured Materials. 1993. V. 2. P. 11–18.