

01,11

Структурно-фазовые превращения и эволюция ближнего порядка в системе Fe—Cr в процессе механического сплавления

© В.Е. Порсев, А.Л. Ульянов, Г.А. Дорофеев

Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН,
Ижевск, Россия

E-mail: porsev@udman.ru

Поступила в Редакцию 12 августа 2019 г.

В окончательной редакции 12 августа 2019 г.

Принята к публикации 28 января 2020 г.

Методами мёссбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe и рентгеновской дифракции детально исследован механизм механического сплавления в шаровой планетарной мельнице нанокристаллической системы Fe—Cr в интервале концентраций от 20 до 48 at.% Cr. Установлено, что механическое сплавление протекает в одну стадию при концентрации до 30 at.% Cr и в три стадии при более высоких концентрациях. Изменение механизма механического сплавления происходит по мере насыщения железа хромом и вызвано инверсией знака энергии смешения от отрицательного к положительному.

Ключевые слова: нанокристаллические сплавы Fe—Cr, мёссбауэровская спектроскопия, рентгеновская дифракция, механическое сплавление, инверсия энтальпии смешения.

DOI: 10.21883/FTT.2020.07.49461.567

1. Введение

Бинарные ОЦК-сплавы Fe—Cr составляют основу важного класса конструкционных материалов — ферритных нержавеющих сталей, сочетающих в себе хорошие механические свойства, высокую коррозионную стойкость, а также стойкость к воздействию радиации [1]. Одним из способов улучшения физико-механических свойств материала является его получение в наноструктурированном состоянии (размер зерен менее 100 nm). Существует много работ, касающихся получения нанокристаллических сплавов Fe—Cr с использованием механического сплавления (МС) [2–9]. Здесь важным вопросом является изучение механизмов деформационного атомного перемешивания. Так, в [9] для порошковых смесей Fe—Cr, содержащих до 20 at.% Cr, показано, что процесс МС происходит за счет диффузии Cr в Fe. МС более богатых хромом смесей (до 48 at.% Cr) изучалось в работах [10–13], в которых было показано изменение механизма МС при концентрации хрома в исходной смеси более 30 at.%. Однако детального изучения причин такого изменения с увеличением содержания Cr не проводилось. К сожалению, метод рентгеновской дифракции, успешно используемый для многих систем, оказывается слабоинформативным в случае системы Fe—Cr из-за близости параметров решетки $\alpha\text{-Fe}$ и $\alpha\text{-Cr}$. Поэтому много исследований было проведено с использованием метода мёссбауэровской спектрометрии на ядрах ^{57}Fe , чувствительного к локальному атомному окружению атомов железа [14–17].

Многие свойства сплавов Fe—Cr, также как и атомная структура немонотонно изменяются в зависимости от содержания хрома [18]. В частности, экспериментально

наблюдалась так называемая инверсия ближнего порядка (БП). Инверсия БП, а именно изменение знака параметра БП Каули-Уоррена с отрицательного на положительный с увеличением концентрации Cr, была обнаружена методом дифракции нейтронов в работах [19,20], в работе [21] с помощью EXAFS-спектроскопии и в работе [14] методом мёссбауэровской спектроскопии. По данным этих исследований установлено, что параметр БП меняет свой знак при критической концентрации хрома 9–12 at.%. Это указывает на то, что растворенные атомы Cr имеют тенденцию окружать себя атомами Fe при условии, что содержание Cr меньше 9–12 at.%. Наоборот, если содержание Cr выше 9–12 at.%, эти атомы имеют тенденцию окружать себя другими атомами Cr, т.е. атомы Cr образуют кластеры, сегрегации или формируют обогащенную Cr α' -фазу. Как результат происходит распад твердого раствора на две ОЦК-фазы: α — обедненную и α' — обогащенную хромом, а на равновесной фазовой диаграмме Fe—Cr в низкотемпературной (ниже 700°C) области существует область несмешиваемости. Только содержание Cr 9–12 at.% соответствовало идеальному твердому раствору. Описанные особенности поведения сплавов Fe—Cr были изучены на основе теоретических подходов. В [22–25] с помощью термодинамических расчетов установлено, что энтальпия смешения твердых растворов Fe—Cr отрицательна ниже критической концентрации Cr и становится положительной выше нее. Эти теоретические концепции не противоречат существованию σ -фазы при концентрациях, близких к 50 at.% Cr, ввиду того, что α – α' область несмешиваемости становится метастабильной выше определенной температуры.

Поэтому целью настоящей работы было детальное изучение локального перераспределения атомов Fe и Cr в процессе механического сплавления в шаровой мельнице чистых элементов Fe и Cr и выяснение атомных механизмов механического сплавления.

2. Эксперимент

Исходные бинарные смеси Fe и Cr составов 0.8:0.2, 0.7:0.3, 0.6:0.4, 0.52:0.48 были получены из чистых порошков Fe (99.98%) и Cr (99.7%). Механическое сплавление проводили в шаровой планетарной мельнице Fritsch P7 в атмосфере аргона. Сосуды и шары были изготовлены из шарикоподшипниковой стали ШХ15. Масса порошка для каждого времени измельчения составляла 10 г. Вместе с порошком в сосуд загружали 20 шариков диаметром 9.5 мм. Соотношение масс шарик/порошок составляло 7/1, а энергонапряженность мельницы составляла 1.5 W/g. Температура сосудов и шаров в процессе МС контролировалась встроенной термопарой и не превышала 60°C. Возможное загрязнение образцов материалом шаров и сосудов контролировалось путем измерения масс сосудов, шариков и порошка до и после процесса МС. В нашем случае механическая обработка образцов в течение 8 h оказалось достаточной для завершения процесса механического легирования, так как после 8 h измельчения дальнейших изменений структурно-фазового состояния не наблюдалось. Контроль путем взвешивания показал, что прирост массы всех образцов в течение МС до 8 h не превышал 1%. Содержание хрома в механически легированных порошковых образцах оценивали с помощью атомно-эмиссионного спектрометра SpectroflameModula S. Результаты анализа представлены в таблице. Порошки после МС имеют близкий к исходному состав, что подтверждают результаты взвешивания порошка до и после МС и характеризует практическое отсутствие загрязнения образцов материалом шаров и сосудов в процессе измельчения.

Рентгеноструктурные исследования образцов выполнены при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-3М в геометрии Брэгга–Брентано в монохроматизированном (монохроматор–графит) $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Для определения среднего объемно взвешенного размера зерна $\langle L \rangle$ и микроискажений решетки $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ исполь-

зовался модифицированный метод Уоррена–Авербаха с аппроксимацией формы линии функцией Фойгта (свертка функций Лоренца и Гаусса) [26]. Полагая, что лоренцевская составляющая физического уширения линии обусловлена величиной размера зерна, а гауссова составляющая — микроискажениями, $\langle L \rangle$ и $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ были рассчитаны по следующим формулам

$$\langle L \rangle = \lambda / (B_L \cos \theta_0), \quad (1)$$

$$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} = B_G / (2\sqrt{2}l_0 \tan \theta_0), \quad (2)$$

где B_L и B_G — интегральные ширины лоренцевой и гауссовой компонент физического уширения профилей линий (в радианах 2θ) соответственно, λ — длина волны рентгеновского излучения, θ_0 — положение максимума пика и $l_0 = \sqrt{H^2 + K^2 + L^2}$. Порошок α -Fe, отожженный при 850°C в течение 2 h, использовался в качестве эталона для учета инструментального уширения линий.

Морфология механически сплавленных порошков изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 LMH (режим вторичных электронов), оснащенного энергодисперсионным детектором рентгеновского излучения X-Max 80 (Oxford Instruments) для элементного микроанализа.

Мёссбауэровские спектры регистрировали при комнатной температуре на спектрометре ЯГРС-4М, работающем в режиме постоянных ускорений. В качестве источника гамма-квантов использовался радионуклид ^{57}Co в матрице Rh активностью $\approx 35 \text{ mCi}$. Мёссбауэровские образцы готовили путем равномерного нанесения порошка образца, смоченного в спиртовом растворе синтетического клея, на тонкую алюминиевую фольгу с последующей просушкой. Толщина образца составляла 0.2–0.3 mg изотопа ^{57}Fe на 1 cm^2 , что близко к оптимальной толщине мёссбауэровского поглотителя [27]. В качестве стандартного поглотителя использовали порошок карбонильного α -Fe, отожженного при 800°C в течение 2 h. Ширина первой и шестой линий в спектре стандартного поглотителя составляла 0.26 mm/s. Сверхтонкие распределения магнитного поля $P(H)$ были восстановлены из экспериментального спектра с использованием обобщенного регуляризованного алгоритма решения обратных некорректных задач [28]. Математическая обработка мёссбауэровских спектров в дискретном представлении проводилась методом наименьших квадратов с помощью алгоритма Левенберга–Марквардта.

3. Результаты и обсуждение

Морфология механически сплавленного в течение 8 h порошка на примере образца $\text{Fe}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}$ показана на рис. 1. Все частицы порошка имеют камневидную форму с размером до $50 \mu\text{m}$ (см. рис. 1, а и b). Рентгеноспектральный микроанализ (рис. 1, c–e) показывает однофазное распределение элементов Fe и Cr. Присутствие

Данные химического анализа, размер зерен и микроискажений механически сплавленных в течение 8 h образцов

Образец	Содержание Cr, at. %	Размер зерна $\langle L \rangle$, nm	Микроискажения $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$, %
$\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}$	18.6	12	0.35
$\text{Fe}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}$	30.7	7	0.34
$\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}$	40.1	8	0.32
$\text{Fe}_{0.52}\text{Cr}_{0.48}$	47.2	11	0.34

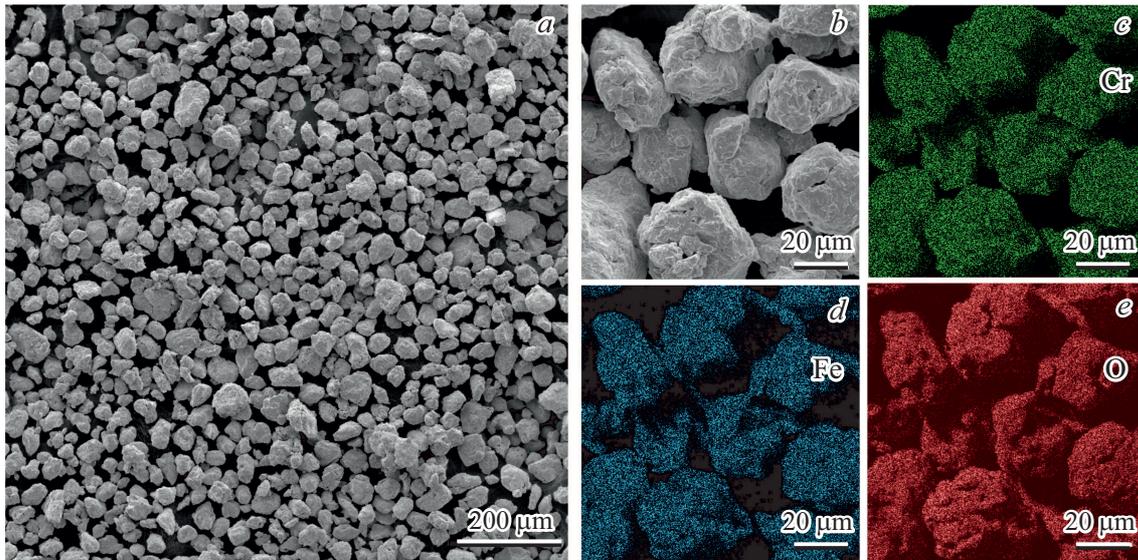


Рис. 1. Изображения частиц во вторичных электронах механически сплавленных порошков $\text{Fe}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}$ (*a* и *b*) и распределения Cr (*c*), Fe (*d*) и O (*e*).

кислорода обусловлено окислением порошка на воздухе. Аналогичная картина наблюдается и для всех остальных образцов.

Представляя результаты структурных исследований, прежде всего отметим, что в течение МС на рентгеновских дифрактограммах всех образцов $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x$ ($x = 0.2-0.48$) присутствовали только ОЦК-рефлексы. Никаких других рефлексов, соответствующих оксидам Fe и/или Cr или аморфной фазе, не зафиксировано. Известно, что Fe и Cr имеют близкие атомные радиусы (0.124 и 0.125 нм соответственно), и параметры их ОЦК кристаллических решеток отличаются всего на 0.5%. Поэтому детальный дифракционный анализ процесса МС в системе Fe–Cr затруднен. В то же время, мёссбауэровская спектроскопия оказывается более информативной. Благодаря ее чувствительности к локальному окружению атомов железа можно установить, происходит ли процесс сплавления на атомарном уровне. Для оценки среднего размера зерна (L) и микроискажений решетки ($\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ (см. уравнение (1) и (2)), был использован ОЦК рентгеновский дифракционный рефлекс (110). Данные по среднему размеру зерна и микроискажениям в механически сплавленных в течение 8 h образцах приведены в таблице. Видно, что все механически сплавленные порошки имеют нанокристаллическую структуру.

На рис. 2 приведены мёссбауэровские спектры и соответствующие им функции распределения сверхтонких полей $P(H)$ сплава $\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}$ в течение МС. Основные изменения в спектрах связаны с появлением в функции $P(H)$ компонентов с $H \leq 310$ кОе, интенсивности которых увеличиваются с увеличением времени механической обработки t_{mil} . Следует отметить, что для всех t_{mil} отсутствуют компоненты с $H \leq 100$ кОе, которые указывали бы на растворение Fe в Cr [10]. Аналогичный

результат получен для сплава $\text{Fe}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}$. Наличие спектральных компонент со сверхтонкими полями несколько ниже, чем в чистом α -Fe, постепенное увеличение их интенсивности и смещение соответствующих функций распределения $P(H)$ в сторону более низких значений H указывает на то, что механизм МС в сплавах $\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}$ и $\text{Fe}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}$ связан с преимущественным проникновением Cr в матрицу Fe. Однако в сплавах $\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}$ и $\text{Fe}_{0.52}\text{Cr}_{0.48}$ процесс МС протекает иначе, чем в сплавах $\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}$ и $\text{Fe}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}$. Вышеупомянутые трудности в дифракционном анализе МС системы Fe–Cr могут быть частично преодолены, если использовать тонкие методы обработки дифрактограмм.

На рис. 3 представлена обзорная дифрактограмма исходной смеси $\text{Fe}_{0.52}\text{Cr}_{0.48}$ (Initial) и подробно снятые рефлексы (301) после МС этой смеси в течение различного времени. Рефлекс (301) соответствует наибольшему углу 2θ на дифрактограмме и, как прямо следует из закона Вульфа–Бреггов ($\Delta\theta \sim \sec\theta$), этот рефлекс будет иметь наибольшее разрешение по углу 2θ . Рефлексы (301) для различного времени МС были обработаны с использованием метода наименьших квадратов, который включал два этапа. На первом этапе профиль отражения был описан двумя пиками $K_{\alpha 1,2}$, которые должны были соответствовать Fe (или твердому раствору на основе Fe) и Cr (или твердому раствору на основе Cr). Для проверки адекватности такой модели на втором этапе подгонка проводилась одним пиком, то есть в предположении однородного ОЦК твердого раствора Fe–Cr. Далее были сравнены невязки, полученные на каждом из двух этапов расчета, чтобы определить, какая из двух моделей является наиболее достоверной для каждого времени МС. Расчеты показали, что до $t_{\text{mil}} = 3$ h спектры намного лучше (с точки зрения величины невязки)

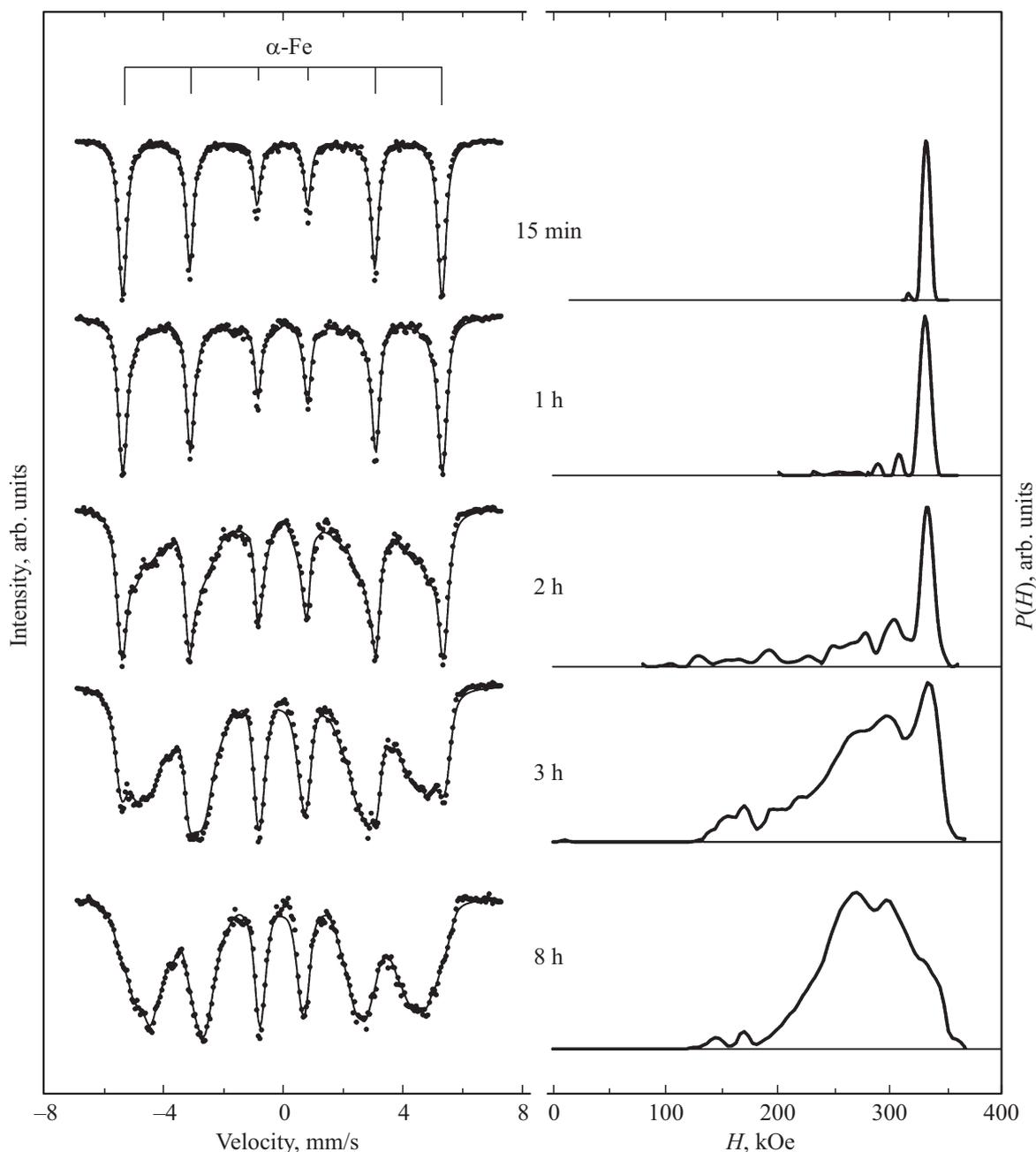


Рис. 2. Мёссбауэровские спектры и функции $P(H)$ для смеси $\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}$ в зависимости от времени механической обработки.

описываются двумя линиями. Это означает, что сплав имеет две ОЦК-фазы твердого раствора, одна из которых на основе Fe, а другая на основе Cr. Дифрактограммы для $t_{\text{mil}} = 4$ и 8 h одинаково хорошо аппроксимируются двумя пиками и одним пиком, что означает наличие одной фазы, т.е. однородного твердого раствора $\alpha\text{-Fe}(\text{Cr})$. Параметры решетки, рассчитанные из положений линий как для двух ОЦК-фаз, так и для твердого раствора в зависимости от времени МС показаны на рис. 4. Из рисунка видно, что до 3 h МС параметр решетки для фазы на основе Cr уменьшается незначительно, в то время как для фазы на основе Fe он существенно увеличивается.

По данным работы [29] изменение параметра решетки в металлах в результате шарового измельчения может быть вызвано уменьшением размера зерна до нанометрового диапазона, и это изменение не является монотонным по мере уменьшения размера зерна. Установлено, что для порошка железа параметр решетки изменяется (относительно параметра решетки крупнозернистого аналога) от -0.01 до 0.02% при уменьшении размера зерна до ~ 10 nm. В нашем случае относительное изменение параметров решетки почти на порядок выше и достигает 0.13% . Следовательно, в нашем случае можно с уверенностью сказать, что основной причиной

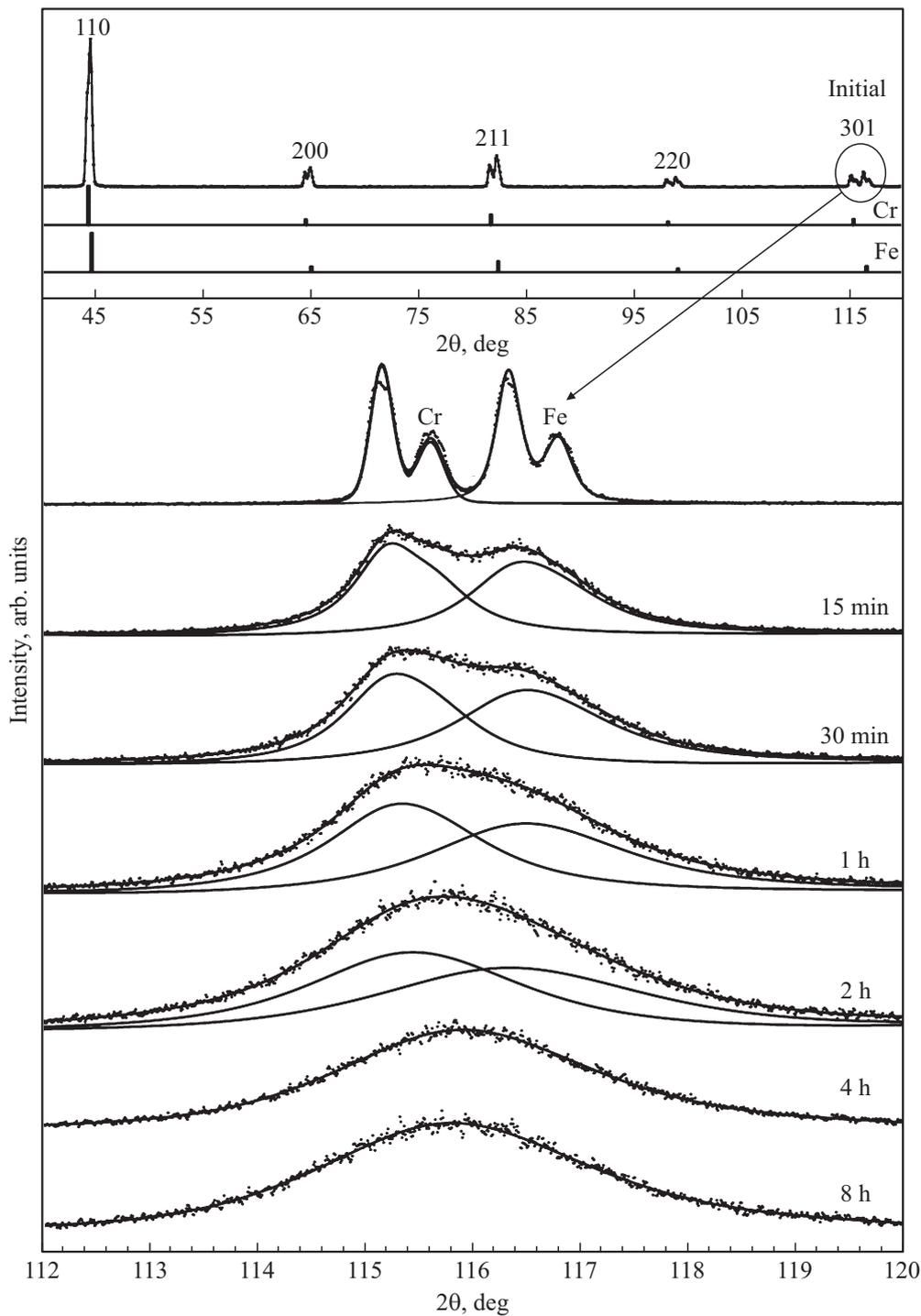


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы исходной смеси и детально снятого рефлекса (301) механически сплавленного в течение различных времен образца $\text{Fe}_{0.52}\text{Cr}_{0.48}$.

изменения параметра решетки для $t_{\text{mil}} \leq 3 \text{ h}$ является проникновение атомов одного из компонентов в решетку другого компонента, а не размерный эффект. Таким образом, изменение параметров решетки в процессе МС может быть интерпретировано как сплавление железа с хромом, с одной стороны, и как сплавление хрома с железом, с другой стороны. Задача преимущественного

проникновения одного компонента в решетку другого при МС может быть решена, если сравнить скорости изменения параметров решетки компонентов, как это было сделано в работе [30]. Поскольку скорость увеличения параметра решетки для фазы на основе Fe выше скорости уменьшения параметра решетки для фазы на основе Cr, можно сделать вывод, что до 3 h МС Cr в

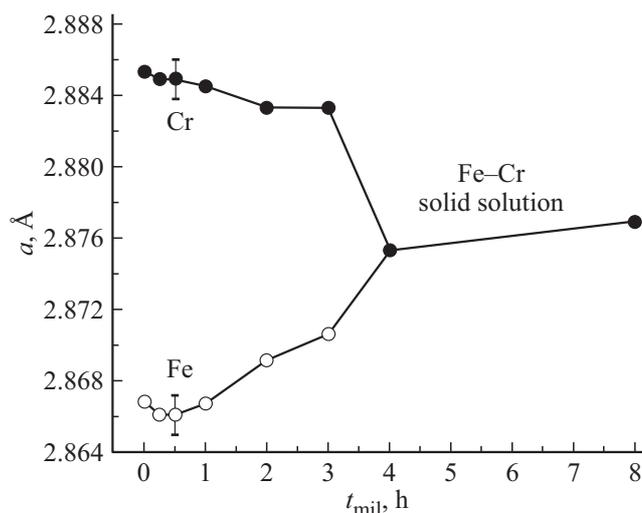


Рис. 4. Параметр решетки образца $\text{Fe}_{0.52}\text{Cr}_{0.48}$ в зависимости от времени механической обработки.

основном диффундирует в матрицу Fe. Если это так, то мы должны наблюдать снижение интенсивности дифракционной линии Cr, поскольку он расходует в процессе МС. При сравнении максимумов интенсивностей этот факт неочевиден (рис. 3), однако это хорошо видно при сравнении интегральных интенсивностей, так как, начиная с 15 min линия для фазы на основе Fe становится в 1.6–2 раза шире линии фазы на основе Cr. Последнее может дополнительно указывать на то, что измельчение зерна в Fe происходит быстрее, чем в Cr. Пик (301) для механически сплавленных в течение 4 и 8 h образцов не может быть разделен на отдельные линии Fe и Cr, что может свидетельствовать об образовании однородного твердого раствора Fe–Cr. Примечательно, что параметр решетки полученного твердого раствора незначительно возрастает с увеличением времени от 4 до 8 h.

Мёссбауэровская спектроскопия дает более детальную информацию о механизме МС на атомном уровне. На рис. 5 приведены мёссбауэровские спектры для смеси $\text{Fe}_{0.52}\text{Cr}_{0.48}$. В процессе МС появляются и исчезают различные компоненты в мёссбауэровских спектрах и функциях $P(H)$. Для $t_{\text{mil}} = 1 \text{ h}$ изменения в спектрах и функциях $P(H)$ аналогичны тем, которые наблюдаются для состава $\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}$ (рис. 2). Однако уже для $t_{\text{mil}} \geq 2 \text{ h}$ появляются компоненты с $H \leq 100 \text{ kOe}$, а компонента чистого $\alpha\text{-Fe}$ исчезает при $t_{\text{mil}} > 4 \text{ h}$. Вполне логично связывать различные отдельные компоненты в распределении $P(H)$ с областями, имеющими различные концентрации Cr. Концентрацию Cr в этих областях можно оценить по среднему сверхтонкому полю на ядрах Fe, так как для системы Fe–Cr концентрационная зависимость среднего сверхтонкого поля является монотонной функцией. Однако следует отметить, что сверхтонкое магнитное поле в нанокристаллическом Fe–Cr значительно ниже, чем в крупнокристаллических аналогах из-за меньшего значения магнитного момента на атоме железе в

нанокристаллическом Fe–Cr. Численные значения над пиками $P(H)$ (см. рис. 5) обозначают концентрации Cr (в at.%), оцененные из концентрационной зависимости среднего сверхтонкого поля для механически сплавленных смесей Fe–Cr [4]. В целом, данные, полученные из мёссбауэровских спектров, не противоречат данным рентгеноструктурного анализа (см. рис. 3). Однако есть некоторые особенности в спектрах и функциях $P(H)$. Во-первых, после 15 min шарового измельчения мёссбауэровский спектр представляет собой спектр чистого железа, следовательно процесс МС не идет. После 1–2 h механической обработки в функциях $P(H)$ появляется широкая компонента, сверхтонкое поле которой указывает на концентрацию Cr $\sim 28 \text{ at.}\%$. Небольшой вклад с $H \approx 0 \text{ kOe}$ ($\sim 56 \text{ at.}\% \text{ Cr}$) присутствует в $P(H)$ после 2 h МС. Тримодальное распределение $P(H)$ после 3 h МС соответствует концентрациям 3, 30 и 46 at.% Cr. Это означает, что образуются богатые Cr и обедненные Cr (богатые Fe) области, а также области с концентрацией Cr, наиболее близкой к исходной смеси. Почти полное атомное перемешивание этих областей происходит после 8 h МС. Вклад от компоненты, имеющей 3 at.% Cr, исчезает полностью, но есть еще небольшой вклад от областей с большой концентрацией Cr. Этот вклад в функцию $P(H)$ вблизи $H \approx 0 \text{ kOe}$ после 8 h МС может означать образование небольшого количества областей с атомной структурой, схожей со структурой σ -фазы FeCr, мёссбауэровский спектр которой, как известно, не имеет магнитного расщепления. Присутствие областей типа σ -фазы FeCr может объяснить тот факт, что оценочная концентрация в твердом растворе (32 at.% Cr) несколько ниже той концентрации, которая была заложена в исходной смеси $\text{Fe}_{0.52}\text{Cr}_{0.48}$. Области типа σ -фазы FeCr, которые вероятно локализованы в границах нанозерен твердого раствора, не проявляется на дифрактограммах.

Таким образом, в дополнение к данным рентгеноструктурного анализа, результаты, полученные с помощью мёссбауэровской спектроскопии, показывают, что для смеси $\text{Fe}_{0.52}\text{Cr}_{0.48}$ после 3 h МС образуются не только Cr-обедненные и Cr-обогащенные области, но и области твердого раствора Fe–Cr, состав которых близок к составу исходной смеси.

Вся совокупность экспериментальных результатов МС образцов $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x$ ($x = 0.2\text{--}0.48$) позволила обнаружить два интервала концентрации исходных смесей, а именно $x \leq 0.3$ и $x > 0.3$, отличающихся по механизмам МС. В случае $x \leq 0.3$ МС протекает в одну стадию, в течение которой происходит растворение Cr в матрице Fe. При $x > 0.3$ МС протекает в три последовательных этапа. На первом этапе происходит диффузия Cr в Fe, как и в предыдущем случае. На втором этапе формируются три типа областей: первая — Cr-обогащенная, вторая — Fe-обогащенная и третья — с содержанием Cr, примерно равным таковому в исходной смеси. Третья стадия завершается практически полным атомным перемешиванием смеси Fe–Cr.

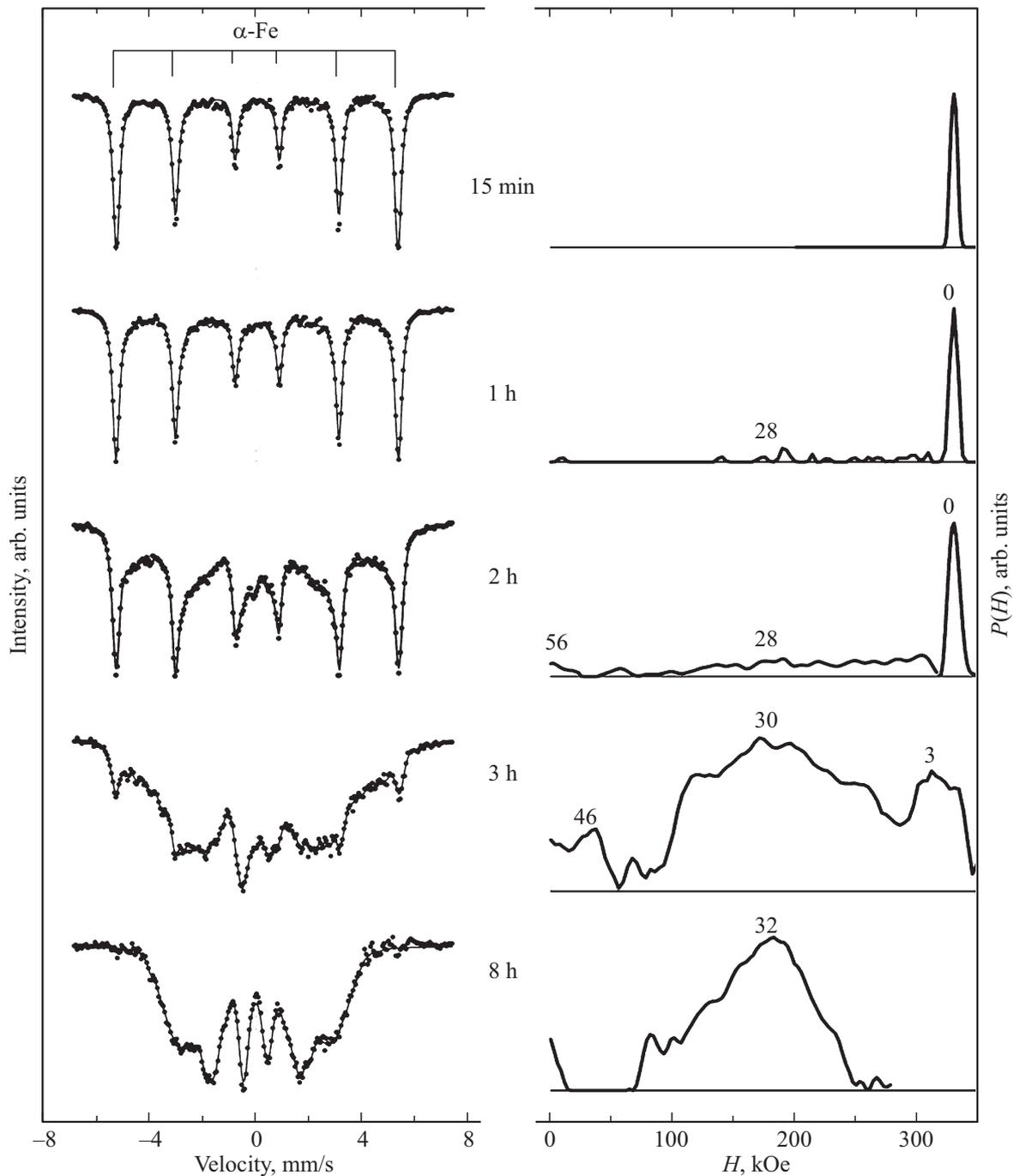


Рис. 5. Мёссбауэровские спектры и функции $P(H)$ для образца состава $\text{Fe}_{0.52}\text{Cr}_{0.48}$ в зависимости от времени измельчения.

Принято считать [31], что механически сплавленный образец формируется в результате однонаправленного или конкурирующего действия атомного перемешивания при пластической деформации (вызванной ударом) под действием внешних сил и механизма перемешивания, имеющего химическую природу. Если твердофазная реакция протекает между элементами с отрицательной энтальпией смешения, то происходит сплавление на атомном уровне, в то время как положительная энтальпия смешения не позволяет перемешивать элементы с

помощью обычной диффузии. Тем не менее, методом МС удастся получить сплав несмешивающихся элементов в твердом состоянии с помощью их измельчения в энергонасыщенной шаровой мельнице.

В [32,33] на примере системы Fe–Cu, которая является несмешивающейся в равновесном состоянии (положительная теплота смешения), доказана уникальная особенность МС. Как было показано, для каждого номинального состава порошковой смеси Fe и Cu в двухфазной области как ОЦК, так и ГЦК механически сплавлен-

ные твердые растворы имеют одинаковый химический состав, соответствующий составу исходной смеси. Это означает, что две сосуществующие механически сплавленные фазы являются различными полиморфными модификациями с тем же составом, что и исходная смесь, и правило рычага здесь не применимо. Таким образом, МС вызывает изменение состава обеих фаз в сторону общего состава (полное перемешивание), что приводит к гомогенизации химического состава сплава. Если это справедливо в случае МС смеси Fe–Cr, мы должны иметь две изоструктурные ОЦК-фазы с одинаковым химическим составом, что означает полную однородность как по структуре, так и по химическому составу.

Как уже упоминалось выше, согласно термодинамическим расчетам [22–25] энтальпия смешения в сплавах Fe–Cr меняет знак с отрицательного на положительный при концентрации выше ~ 10 at.% Cr. Другими словами, взаимодействие пар атомов Fe–Cr изменяется от притягивающего к отталкивающему. С учетом такого инверсионного поведения энтальпии смешения может быть предложен следующий механизм МС в системе Fe–Cr. Для исходных порошковых смесей $Fe_{1-x}Cr_x$ и $x \leq 0.3$ МС происходит по обычному механизму для систем с отрицательной энтальпией смешения (интердиффузия элементов). Причем преобладает диффузия Cr в Fe. Конечным продуктом МС является однородный твердый раствор Fe(Cr). Для исходных порошковых смесей с $x > 0.3$ механизм МС состоит из трех стадий. На первой стадии механизм остается прежним, т.е. диффузия хрома в матрицу Fe. На этой стадии образуется бедный по хрому твердый раствор Fe–Cr, для которого энтальпия смешения отрицательна. Кроме того, есть избыток чистого Cr, который еще не прореагировал. По мере дальнейшего насыщения хромом энтальпия смешивания изменяется от отрицательной до положительной, что приводит к изменению тенденции от смешивания к расслоению. В процессе длительного МС накопленная избыточная энергия в виде дефектов увеличивается, и перемешивание атомов под действием внешних сил при сильном пластическом деформировании начинает преобладать над действием положительной энтальпии смешения, ответственной за расслоение. В результате на второй стадии образуется твердый раствор Fe–Cr с концентрацией Cr, близкой к концентрации исходной смеси, но имеются зоны, богатые Cr и богатые Fe. Вероятно, богатые Cr зоны локализованы в пределах границ зерен нанокристаллического твердого раствора. На третьей стадии атомное перемешивание преобладает над расслоением, что в итоге приводит к завершению процесса сплавления с формированием однородного твердого раствора Fe–Cr.

Таким образом, мы показали, что механизм МС в системе Fe–Cr зависит от соотношения количества Cr и Fe в исходной смеси. Изменение механизма МС происходит по мере насыщения железа хромом, и это изменение вызвано инверсией знака энергии смешения.

4. Выводы

1. При механическом сплавлении системы Fe–Cr зависимость энтальпии смешения от концентрации Cr определяет механизмы деформационного атомного перемешивания.

2. Для порошковых смесей $Fe_{1-x}Cr_x$ с $x \leq 0.3$ происходит механическое сплавление по обычному одностадийному механизму (диффузия элементов), причем преобладает диффузия Cr в Fe. Конечным продуктом механического сплавления является однородный твердый раствор α -Fe(Cr). Для исходных порошковых смесей с $0.3 < x \leq 0.48$ механизм механического сплавления протекает в три стадии. На первой стадии происходит взаимопроникновение элементов. На второй стадии образуются зоны, богатые Cr, богатые Fe, и зоны твердого раствора Fe–Cr с концентрацией Cr, близкой к концентрации в исходной смеси. На третьей стадии происходит полное атомное перемешивание элементов смеси.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках темы госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации АААА-А17-117022250038-7 и при финансовой поддержке Президиума УрО РАН (проект 18-10-2-21).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] R.L. Klueh, D.R. Harries ASTM stock Number: MONO3, USA, (2001).
- [2] T. Koyano, T. Takizawa, T. Fukunaya, U. Mizutani, S. Kamizura, E. Kita, A. Tasaki. *J. Appl. Phys.* **73**, 429 (1993).
- [3] T. Koyano, U. Mizutani, H. Okamoto. *J. Mater. Sci. Lett.* **14**, 1237 (1995).
- [4] M. Murugesan, H. Kuwano. *IEEE Trans. Magn.* **35**, 3499 (1999).
- [5] A. Fnidiki, C. Lemoine, J. Teilet, M. Nogues. *Physica B* **363**, 271 (2005).
- [6] F.Z. Bentayeb, S. Alleg, B. Bouzabata, J.M. Greneche. *JMMM* **288**, 282 (2005).
- [7] A. Fnidiki, C. Lemoine, J. Teilet. *Physica B* **357**, 319 (2005).
- [8] P. Delcroix, G. Le Caër, B.F.O. Costa. *J. Alloys Compd.* **434–435**, 584 (2007).
- [9] V. Pandey, M.A. Rao, H.C. Verma, S. Bhargava. *Hyperfine Interact.* **169**, 1259 (2006).
- [10] Е.П. Елсуков, Д.А. Колодкин, А.Л. Ульянов, В.Е. Порсев. *Коллоид журн.* **77**, 152 (2015).
- [11] Е.П. Елсуков, А.Л. Ульянов, В.Е. Порсев, Д.А. Колодкин, А.В. Загайнов, О.М. Немцова. *ФММ* **119**, 165 (2018).
- [12] Е.П. Елсуков, А.Л. Ульянов, В.Е. Порсев. *Изв. РАН. Сер. физ.* **81**, 956 (2017).
- [13] Е.П. Елсуков, А.Л. Ульянов, Д.А. Колодкин, В.Е. Порсев. *Коллоид журн.* **78**, 426 (2016).

- [14] Н.П. Филиппова, В.А. Шабашов, А.Л. Николаев. *ФММ* **90**, 57 (2000).
- [15] R. Idczak, R. Konieczny, J. Chojcan. *J. Phys. Chem. Solids* **73**, 1095 (2012).
- [16] S.M. Dubiel, J. Zukrowski. *Acta Mater.* **61**, 6207 (2013).
- [17] S.M. Dubiel, J. Cieslak. *Phys. Rev. B* **83**, 180202 (2011).
- [18] L. Malerba, A. Caro, J. Wallenius. *J. Nucl. Mater.* **382**, 112 (2008).
- [19] I. Mirebeau, M. Hennion, G. Parette. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 687 (1984).
- [20] I. Mirebeau, G. Parette. *Phys. Rev. B* **82**, 104203 (2010).
- [21] A. Froideval, R. Iglesias, M. Samaras, S. Schhuppler, P. Nagel, D. Grolimund, M. Victoria, W. Hoffelner. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 237201-1-4 (2007).
- [22] M.Yu. Lavrentiev, R. Drautz, D. Nguyen-Manh, T.P.C. Klaver, S.L. Dudarev. *Phys. Rev. B* **75**, 014208-1-12 (2007).
- [23] G. Bonny, R.C. Pasianot, L. Malerba, A. Caro, P. Olsson, M.Yu. Lavrentiev. *J. Nucl. Mater.* **385**, 268 (2009).
- [24] G. Bonny, D. Terentiev, L. Malerba. *J. Phase Equilib. Diff.* **31**, 439 (2010).
- [25] G. Bonny, R.C. Pasianot, D. Terentyev, L. Malerba. *Phil. Mag.* **91**, 1724 (2011).
- [26] Г.А. Дорофеев, А.Н. Стрелецкий, И.В. Повстугар, А.В. Протасов, Е.П. Елсуков. *Коллоид. журн.* **74**, 710 (2012).
- [27] V.V. Ovchinnikov. Mössbauer analysis of the atomic and magnetic structure of alloys. Cambridge Int. Science Publ. Ltd. Great Abington, Cambridge CB (2006). 247 p.
- [28] E.V. Voronina, N.V. Ershov, A.L. Ageev, Yu.A. Babanov. *Phys. Status Solidi B* **160**, 625 (1990).
- [29] G.K. Rane, U. Welzel, S.R. Meka, E.J. Mittemeijer. *Acta Mater.* **61**, 4524 (2013).
- [30] Y.-L. Chen, Y.-H. Hu, C.-A. Hsieh, J.-W. Yeh, S.-K. Chen. *J. Alloys Compd.* **481**, 768 (2009).
- [31] C. Suryanarayana. *Mechanical alloying and milling*. Marcel Dekker Inc., N.Y. (2004) 488 p.
- [32] P.J. Schilling, V. Palshin, R.C. Tittsworth, J.H. He, E. Ma. *Phys. Rev. B* **68**, 224204 (2003).
- [33] E. Ma. *Prog. Mater. Sci.* **50**, 413 (2005).

Редактор Ю.Э. Кутаев