

ТВЕРДОФАЗНЫЕ РЕАКЦИИ В СИСТЕМЕ $\text{Mo}_{80}\text{Fe}_{20}$

Протасов А.В.

Руководитель – профессор, д.ф.-м.н. Елсуков Е.П.
Физико-Технический институт УрО РАН, г. Ижевск,
protasov@fnms.fti.udm.ru

К настоящему времени накоплен обширный материал по поведению различных металлических систем при механическом сплавлении (МС). Наиболее изученными являются системы на основе Fe вследствие их большой практической значимости. Система Fe-Mo в литературе представлена исследованиями различных исследовательских групп при концентрациях Mo от 0 до 50 ат%. При этом работ, подробно описывающих происходящие твердофазные реакции в системе Mo-Fe с концентрациями Mo более 50 ат.% практически не встречается.

Для наших исследований был выбран состав порошковой смеси в атомных соотношениях $\text{Mo}_{80}\text{Fe}_{20}$. Далее будет показано, что незначительные отличия в составе исходного порошка Mo достаточно сильно влияют на последовательность твердофазных реакций в процессе МС.

Механическое сплавление проводилось в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 7 в среде аргона. Сосуды и шары были изготовлены из шарикоподшипниковой стали ШХ15. Масса загружаемого порошка составляла 10г. Проводился контроль загрязнения порошка до и после механического сплавления.

Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре ДРОН-3 в $\text{Cu-K}\alpha$ фильтрованном излучении. Рентгенофазовый анализ выполнен с использованием пакета программ полнопрофильного анализа [1]. Для определения размеров зерен и величин микроискажений применялся гармонический анализ Уоррена и Авербаха с аппроксимацией формы линии функцией Фойгта [2].

Дифрактограммы исходных порошков Mo представлены на рис.1. В образце Mo (2) помимо основной фазы молибдена присутствует фаза MoO_3 . Примерное содержание примесной фазы составляет не более 1,5 – 2 %.

Для образцов, приготовленных из Mo (1), можно достаточно просто описать протекающую твердофазную реакцию, как $\text{Mo} + \text{Fe} \rightarrow \text{ОЦК Mo-Fe}$. При этом наблюдается растворение Fe и образование твердого раствора Mo-Fe.

Результаты рентгеновской дифракции механически сплавленных образцов Mo (2) с Fe приведены на рис.2. Уже при $t_{\text{мс}}=0,5$ ч появляются рефлексы новой фазы. К $t_{\text{мс}}=4$ ч их интенсивность становится максимальной. Согласно приведенной ниже штрих-дифрактограмме новая фаза представляет собой гексагональную плотноупакованную структуру (ГПУ Mo-Fe). С увеличением времени обработки при $t_{\text{мс}}>1$ ч за счет растворения Fe в Mo как и в случае «чистого» Mo появляется фаза ОЦК Mo-Fe. Фаза ГПУ Mo-Fe полностью исчезает при $t_{\text{мс}}=12$ ч и формируется рентгеноаморфная фаза Am Mo-Fe.

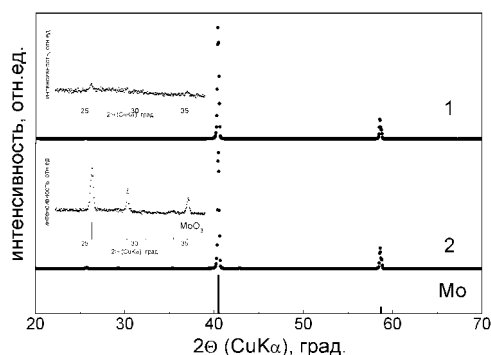


Рис.1. Дифрактограммы исходных порошков Mo + 2% MoO₃ – 1; «чистый» Mo – 2.

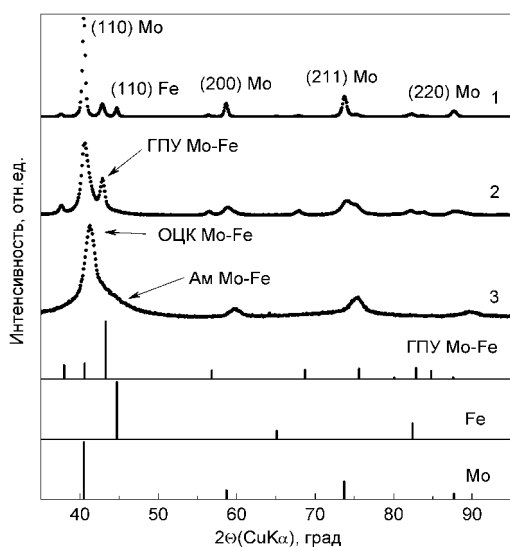


Рис.2. Рентгеновские дифрактограммы механически сплавленных образцов Fe + Mo (2).

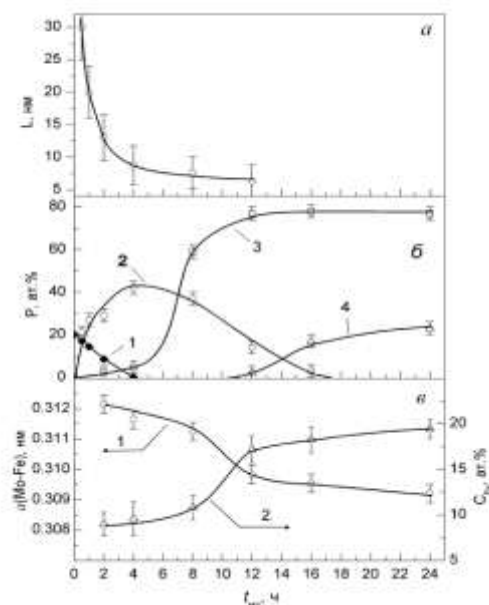


Рис.3. Зависимости от времени механической обработки t_{MC} размера зерна в ОЦК фазах Mo и Mo-Fe – а; фазового состава – б (ОЦК Fe – 1; ГПУ Mo-Fe – 2; ОЦК Mo-Fe – 3; Ам Mo-Fe – 4), параметра решетки и концентрации Fe в ОЦК Mo-Fe – в (кривые 1 и 2, соответственно).

Результаты количественного анализа образцов с Mo (2) представлены на рис.3. На начальном этапе механической обработки $t_{MC} < 2$ ч наблюдается уменьшение размера зерен до $L \sim 10$ нм. При дальнейшей обработке зависимость размера зерен от t_{MC} выходит на насыщение с характерными величинами в интервале 6 – 8 нм.

С увеличением времени t_{MC} от 4 до 12 ч при достижении размера зерна $L < 10$ нм интенсивно формируется фаза ОЦК Mo-Fe, достигая своего максимального значения $P(\text{Mo-Fe}) = 78$ ат.% (рис.3б, кривая 3). Из сопоставления кривых 2 и 3 следует, что твердофазная реакция в интервале $t_{MC} = 4-12$ ч протекает по схеме ГПУ Mo-Fe \rightarrow ОЦК Mo-Fe. При $t_{MC} = 12-24$ ч из

остатков фазы ГПУ Мо-Fe формируется рентгеноаморфная фаза Am Мо-Fe – рис.3б, кривая 4. Из зависимости параметра ОЦК решетки раствора железа в молибдене $a(\text{Mo-Fe})$ – рис.3в, кривая 1 с использованием правила Вегарда была найдена зависимость концентрации Fe в фазе ОЦК Мо-Fe от t_{MC} (рис.3в, кривая 2). Из кривой 2 рис.3в видно, что при $t_{\text{MC}}=24\text{ч}$ концентрация Fe в растворе составляет ~ 20 ат. %.

Впервые эта фаза была обнаружена после облучения ионами ксенона с энергией 200 кэВ многослойной пленки Мо/Fe [3]. Этой фазе был приписан состав $\text{Mo}_{73}\text{Fe}_{27}$. В базе данных [4] со сноской на работу [3] фазе ГПУ Мо-Fe приписаны группа симметрии $R\bar{6}3/mmc$ и структурный тип Mg_hP2 с параметрами $a=0,273$ нм и $c=0,445$ нм. В настоящей работе были получены следующие значения $a = 0,276$ нм и $c = 0,445$ нм. По нашим оценкам концентрация Fe в ГПУ Мо-Fe составляет 37 ± 2 ат.%, то есть соответствует химической формуле Mo_5Fe_3 . Расчет баланса Fe в фазах показал в пределах погрешностей экспериментальных данных отсутствие сегрегаций Fe на границах зерен ОЦК Мо при обеих используемых концентрациях 27 и 37 ат. % Fe в фазе ГПУ Мо-Fe. Таким образом, проникающие по границам зерен ОЦК Мо атомы Fe сразу же расходуются на формирование фазы ГПУ Мо-Fe.

Подводя итог можно сделать определенные выводы:

1) В настоящей работе описаны 2 типа протекающих твердофазных реакций в системе Мо-Fe:

1 тип: $\text{Mo}+\text{Fe}\rightarrow\text{ОЦК Мо-Fe}$;

2 тип: $\text{Mo}+\text{Fe}\rightarrow\text{ОЦК Мо-Fe}+\text{ГПУ Мо-Fe}\rightarrow\text{ОЦК Мо-Fe}+\text{Am Мо-Fe}$.
Изменение типа реакций, как мы полагаем, связано с наличием небольшого количества фазы MoO_3 в исходном Мо (2);

2) Все типы реакций начинают интенсивно протекать после перехода системы в наноструктурное состояние.

Литература:

1. Шелехов Е.В. // Сб. докл. Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов. Дубна: ОИЯИ. 1997. Т.3. С.316.
2. Дорофеев Г.А. // Механизмы, кинетика и термодинамика механического сплавления в системах железа с sp-элементами. Дис. д.ф.-м.н. ФТИ УрО РАН. Ижевск. 2006.
3. Zhung Z.J., Liu B.X. // J. Phys. Condens. Mater. 1995. V.7. P.2293.
4. Pauling File Binaries Edition. Version 1.0, Release 2002/1.