

параметров при этом не накладывается. Примененный метод минимизации (метод главных осей) допускает прямое обобщение предложенного подхода на многомерный случай.

Авторы благодарны А.С. Чиркину за обсуждение

работы. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Петербургского конкурсного центра в области фундаментального естествознания. В.Алешин благодарит также Соросовскую образовательную программу ISSEP за финансовую поддержку.

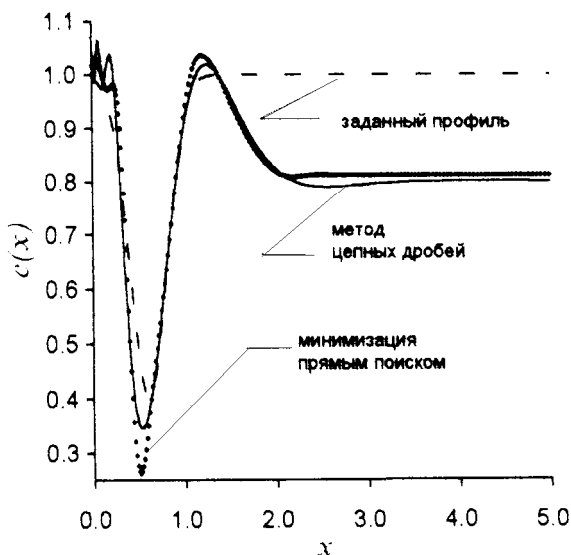


Рис. 1. Воспроизведение коэффициента теплоемкости

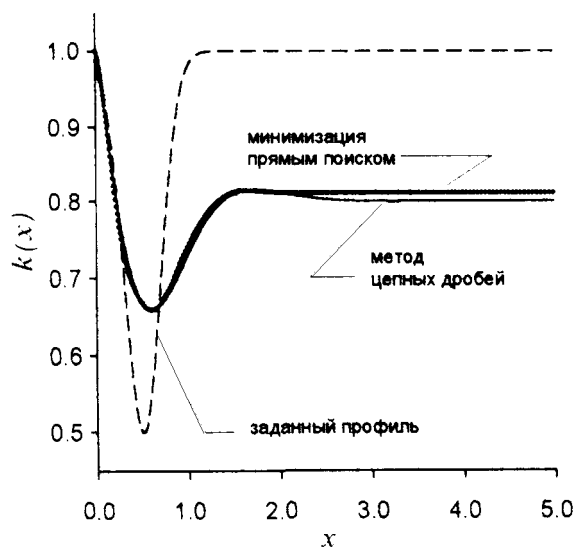


Рис. 2. Воспроизведение коэффициента теплопроводности

Литература

1. Pade O., Mandelis A. // J. de Physique. 1994. C7. P. 99.
2. Funak F., Mandelis A., Munidasa M. // Ibid. P. 95.
3. Mandelis A., Peralta S.B., Thoen J.J. // Appl. Phys. 1991. 70. P. 1761.
4. Glorieux C., Fizez J., Thoen J.J. // Ibid. 1993. 73. P. 684.
5. Lan T.T.N., Seidel U., Walther H.G.J. // Ibid. 1995. 77. P. 4739.
6. Vidberg H.J., Jaarinen J., Riska D.O. // Can. J. Phys. 1986. 64. P. 1178.

7. Aleshin V.V., Chirkin A.S. // Proc. SPIE. 1995. 2797. P. 69.
8. Aleshin V., Vysloukh V. // Appl. Phys. 1997. A64, No. 6. P. 579.
9. Денисов А.М. Введение в теорию обратных задач. М., 1994.
10. Brent R.P. Algorithms for Finding Zeros and Extrema of Functions without Calculating Derivatives. N. Y., 1973.

Поступила в редакцию
23.05.97

УДК 539.126

ОБРАЗОВАНИЕ ПЕРЕСЫЩЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ И МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ Fe-Ti НА РАЗНЫХ СТАДИЯХ МЕХАНИЧЕСКОГО СПЛАВЛЕНИЯ

А. А. Новакова, О. В. Агладзе, Б. П. Тарасов, С. В. Свешников, Е. В. Лихущина

(кафедра физики твердого тела)

С целью получения нанокристаллического соединения FeTi в высокоэнергетической шаровой мельнице размалывалась эквиатомная смесь порошков Fe и Ti. Для анализа кинетики процесса механического сплавления, а также структурных и фазовых превращений, происходящих при этом, методами рентгеновской дифракции и мёсбауэровской спектроскопии исследовались образцы, полученные на разных этапах размала.

В последние годы резко возрос интерес исследователей к изучению термодинамически неравновесных состояний твердого тела, образующихся в процессе высокоэффективного механического измельчения [1, 2]. Происходящее при этом механическое сплавление в настоящее время используется для синтеза новых фаз [3],

формирования нанокристаллов [4], получения аморфных состояний в более широкой области концентраций по сравнению с быстрой закалкой [5].

В настоящей работе с целью получения нанокристаллического соединения FeTi в высокоэнергетической шаровой мельнице размалывалась эквиатомная смесь

порошков Fe и Ti чистоты 99,99% в атмосфере аргона в течение 2, 22 и 36 ч. Масса загруженной смеси относилась к массе стальных шаров мельницы как 1:20.

Последовательность структурных превращений в системе Fe–Ti на разных стадиях размола исследована методами рентгеновской дифракции и мёссбауэровской спектроскопии. Рентгенограммы сняты на дифрактометре АДП-1, на Fe- K_α -излучении, с применением монохроматора Si(111). Использована симметричная схема съемки с фокусировкой по Брэггу–Брентано. Измерение интенсивности проведено методом постоянного времени с набором не менее 1000 импульсов в каждой точке. Съемки проводились в диапазоне углов по шкале 2θ от 20 до 110° с шагом $0,2^\circ$. Идентификация фаз осуществлялась по данным ASTM.

Мёссбауэровские спектры снимались при температуре кипения жидкого азота на спектрометре электродинамического типа с источником $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$. Расчет спектров проведен с помощью линий лоренцевской формы с использованием программы UNIVEM.

Мёссбауэровские спектры образцов после 2, 22 и 36 ч размола приведены на рис. 1. В спектре образца после 2 ч размола наблюдаются сверхтонкие магнитные расщепления, а также парамагнитные дублеты. Соотношение их площадей составляет 57,5% и 37%. После 22 ч размола вклад парамагнитной части увеличился до 42%, в то время как уширенные линии сверхтонкой магнитной структуры уменьшились по интенсивности и спектр как бы «замазался». После 36 ч размола в основном наблюдается парамагнитный дублет, а вклад компонент со сверхтонким магнитным расщеплением составляет меньше 11%.

Разложение спектра образца после 2 ч размола показало, что он состоит из набора подспектров с эффективными магнитными полями в интервале $337 \div 80$ кЭ, а также из дублетов, составляющих парамагнитную часть спектра, со следующими параметрами: $\delta_1 = -0,45$ мм/с, $\Delta_1 = 0,40$ мм/с и $\delta_2 = -0,15$ мм/с, $\Delta_2 = 0,30$ мм/с, относящимися к фазам FeTi и Fe₂Ti соответственно [6, 7]. Нужно также учесть, что при $T = 80$ К в спектре фазы Fe₂Ti помимо дублетной части присутствует сверхтонкое магнитное расщепление с эффективным магнитным полем 92 кЭ, что обусловлено вкладами от двух неэквивалентных положений атомов Fe в элементарной ячейке.

Эффективное магнитное поле 337 кЭ соответствует номинальному значению для чистого α -Fe при $T = 80$ К. Известно, что при внедрении одного атома Ti в ближайшее окружение атома Fe эффективное магнитное поле уменьшается на 19 кЭ, соответственно уменьшается и изомерный сдвиг [8], поэтому эффективные магнитные поля в диапазоне $322 \div 200$ кЭ с уменьшающимся изомерным сдвигом от $-0,01$ до $-0,06$ мм/с можно отнести к неравновесным твердым растворам α -Fe(Ti). Кроме того, в разложении спектра присутствует секстет с эффективным магнитным полем 80 кЭ, который, по-видимому, можно отнести к неравновесному твердому раствору α -Fe(Ti), очень близкому по концентрации к фазе FeTi.

I, отн. ед.

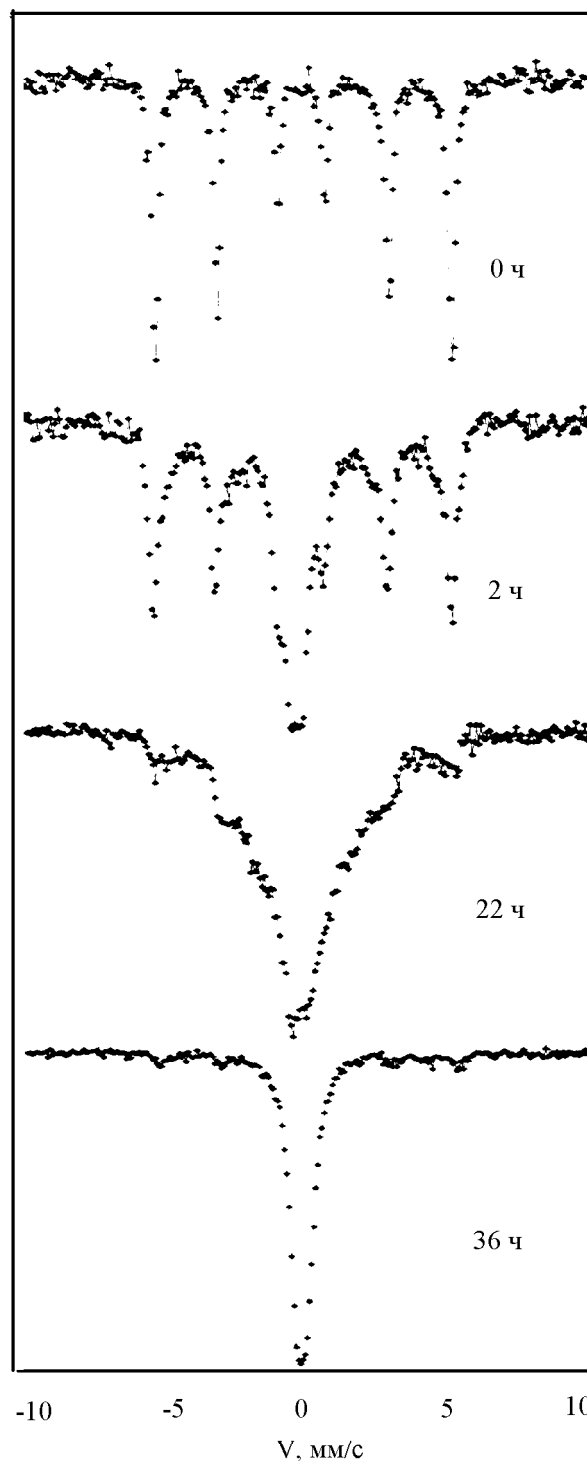


Рис. 1. Мёссбауэровские спектры, снятые при $T = 80$ К на различных стадиях механического размола эквиатомной смеси порошков Fe и Ti

По этой же модели были проведены разложения мёссбауэровских спектров образцов после 22 и 36 ч размола. Значения эффективных магнитных полей для секстетов, относящихся к твердым растворам α -Fe(Ti), в спектрах образцов после 22 и 36 ч размола меньше, чем после 2 ч размола. Кроме того, нарастают интенсивности подспектров, имеющих меньшие значения эффективных магнитных полей. Все это свидетельствует

об увеличении концентрации Ti, входящего в твердые растворы в процессе механического сплавления.

Дифрактограммы, полученные от исследуемых образцов, приведены на рис. 2 в диапазоне углов $2\theta = 45 \div 65^\circ$, так как, во-первых, только в этом диапазоне наблюдались интенсивные линии, и, во-вторых, именно здесь находятся все основные отражения от фаз, образующихся в системе Fe–Ti. На дифрактограмме образца после 2 ч размолта видна интенсивная широкая линия, «размазанная» в интервале углов $55 \div 60^\circ$, поднятие на углах $49 \div 55^\circ$ и слабые широкие рефлексы на углах $47 \div 49^\circ$ и $63 \div 65^\circ$.

1. имп.

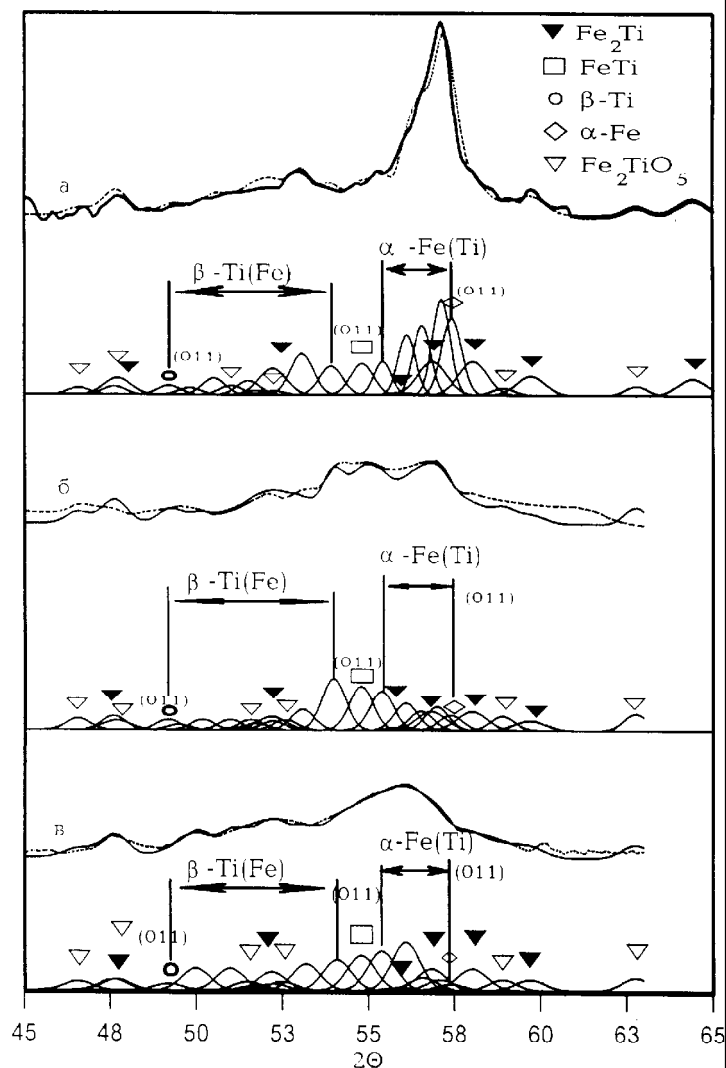


Рис. 2. Дифрактограммы и их модельные расшивки для образцов, полученных на разных стадиях механического размолта порошков Fe и Ti: 2 (а), 22 (б) и 36 ч (в)

После 22 и 36 ч размолта наблюдаются широкие диффузные максимумы слабой интенсивности и несколько отличающейся формы. Во всем диапазоне съемок по шкале $2\theta = 20 : 110^\circ$ ни на одной из дифрактограмм не было обнаружено второго «галла», что было бы характерным признаком аморфного состояния исследуемых образцов. Следует отметить, что на дифрактограмме

отсутствуют разрешенные структурные рефлексы от α -Fe, α -Ti, FeTi и Fe_2Ti .

Опираясь на результаты расчета мёсбауэровских спектров, а также на данные работы [9], в которой было изучено образование твердых растворов β -Ti(Fe) в широком интервале концентраций Fe при механическом размоле различных смесей α -Fe и α -Ti с содержанием α -Fe в смеси до 15%, мы провели модельную расшивку этих дифрактограмм. Модель для расшивки строилась как суперпозиция гауссовских линий, каждая из которых моделировала один рефлекс. Поправки на зависимость ширины линии от угла дифракции учтены введением множителя $\cos(\theta)$. Самая интенсивная и широкая линия на дифрактограмме образца после 2 ч размолта может быть описана как суперпозиция рефлексов от α -Fe и от метастабильных пересыщенных твердых растворов α -Fe(Ti). На дифрактограммах нет рефлексов от α -Ti, в то время как присутствуют слабые уширенные линии от β -Ti, что свидетельствует о превращении α -Ti в β -Ti. Таким образом, можно предположить, что в процессе механического сплавления на межфазных границах образуются неравновесные пересыщенные твердые растворы β -Ti(Fe), дающие рефлексы на дифрактограмме в области углов $49 \div 55^\circ$. Также мы включили в нашу модель для описания дифрактограмм рефлексы от стабильных фаз FeTi и Fe_2Ti . Кроме того, поскольку образец во время съемки дифрактограммы был открыт для доступа воздуха и поскольку известно, что фаза FeTi активно взаимодействует с кислородом с образованием тройных соединений [10], в модель были включены рефлексы от фазы Fe_2TiO_5 . Аналогичным образом были построены модели для описания дифрактограмм образцов после 22 и 36 ч размолта, которые показаны на рис. 2 более жирными линиями. Согласие рассчитанных моделей с экспериментальными данными, оцененное по методу МНК, является удовлетворительным. Из сравнения этих модельных расшивок дифрактограмм видно, что с нарастанием времени механического размолта увеличивается интенсивность рефлексов образующихся фаз FeTi и Fe_2Ti , а также происходит перераспределение интенсивностей в рефлексах, соответствующих твердым растворам α -Fe(Ti) и β -Ti(Fe): увеличиваются интенсивности рефлексов растворов с большей концентрацией растворенного элемента, т.е. приближающихся по стехиометрии к фазе FeTi (ОЦК).

Проведенная нами математическая обработка экспериментальных данных позволила воссоздать картину структурных и фазовых превращений, происходящих в системе Fe–Ti при механическом размоле. Уже после 2 ч размолта происходят самые главные превращения в эквиатомной смеси Fe–Ti: как показали мёсбауэровские данные, большая часть α -Fe (ОЦК) — 73% — в результате процессов измельчения, деформации и диффузии вступает в реакцию с Ti. При этом, как показывают дифрактограммы, практически весь исходный гексагональный α -Ti переходит в β -Ti (ОЦК). Таким образом, создается благоприятная возможность для формирования непрерывного ряда неравновесных твердых растворов α -Fe(Ti) и β -Ti(Fe) и образования фазы FeTi

(ОЦК), а также фазы Fe_2Ti . Количественное содержание фаз FeTi и Fe_2Ti в смеси увеличивается с ростом времени размола за счет изменений в концентрациях твердых растворов и уменьшения их количества. Кинетика этих процессов, рассчитанная по данным мёссбауэровских спектров, представлена на рис. 3.

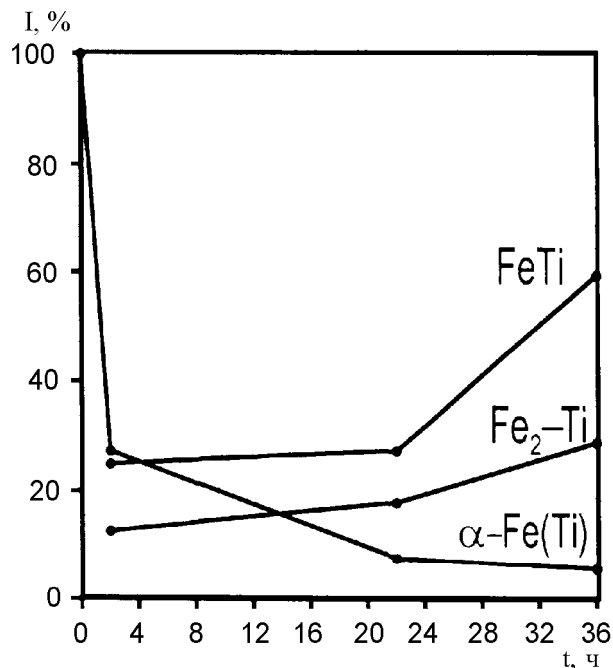


Рис. 3. Кинетика фазовых превращений, происходящих в эквиатомной порошковой смеси Fe-Ti в процессе механического сплавления при увеличении времени размола

В результате 36 ч размола получается неоднородная смесь, которая в основном содержит фазы FeTi и Fe_2Ti в пропорции 5:4. В смеси также содержится до 11% неупорядоченных твердых растворов, близких по стехиометрии к фазе FeTi .

Авторы благодарят профессора А. А. Кацнельсона за полезные обсуждения полученных результатов.

Литература

1. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск, 1984.
2. Болдырев В.В. Экспериментальные методы в механохимии неорганических веществ. Новосибирск, 1983.
3. Umemoto M., Masuyama K., Raviprasad K. // Mat. Sci. Forum. 1997. **235–238**. P. 47.
4. Schlump W., Grewe H. // Tech. Mitt. Krupp. 1989. No.2. P. 69.
5. Seidel M., Eckert J., Schultz L. // Mat. Sci. Forum. 1997. **235–238**. P. 29.
6. Chien C.L., Liou S.H. // Phys. Rev. **B31**, No. 12. P. 8238.
7. Chien C.L., Liou S.H. // Appl. Phys. 1984. **55(6)**. P. 1820.
8. Литвинов В.С., Каракишев С.Д., Овчинников В.В. Ядерная γ-резонансная спектроскопия сплавов. М., 1982.
9. Zaluski L., Tessier P., Ryan D.H. et al. // J. Mater. Res. 1993. **8**, No. 12. P. 3059.
10. Бродовой А.В., Братанич Т.И., Лаикаров Г.В. и др. // ФТТ. 1995. **37**, № 11. С. 3446.

Поступила в редакцию
02.07.97