

На правах рукописи



Свиридов Иван Александрович

**Механохимический синтез сплавов в системах Fe - Si,
Fe - Al - Si, Fe - Ge, Fe - Al - Ge, их структура и свойства.**

Специальность 02.00.01 - неорганическая химия

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Москва 2004

Работа выполнена на кафедре общей химии Химического факультета
Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Фадеева Виктория Ивановна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Бутягин Павел Юрьевич,
кандидат физико-математических наук, доцент
Дьяконова Наталья Павловна.

Ведущая организация: Физико-технический институт УрО РАН .

Защита состоится 4 июня 2004 г. в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 501.001.51 по химическим наукам при Московском Государственном Университете им. М. В. Ломоносова по адресу: 119899, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, МГУ, Химический факультет, аудитория 446.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета
МГУ.

Автореферат разослан 29 апреля 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



/Л. Н. Решетова/

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

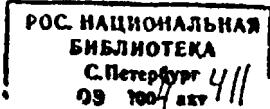
Актуальность темы. Механохимия как научное направление о влиянии механического деформационного воздействия на неорганические вещества получила свое развитие, начиная с 60-х годов XX века благодаря тому, что было обнаружено проявление новых физико-химических свойств у материалов как в процессе самой механической деформации, так и в результате ее. На начальных этапах развития, также как и в настоящее время, значительная доля работ по механохимии относится к областям, связанным с переработкой минерального сырья, неорганическим синтезом, созданием веществ с высокой реакционной способностью.

Появление первых публикаций [1, 2] о получении новых структурных состояний при обработке в шаровых мельницах смесей металлов, и в частности возможность осуществления твердофазной аморфизации металлических сплавов, дало толчок развитию самостоятельной ветви в механохимии, называемой механическим сплавлением (Mechanical Alloying). С начала 80-х годов и до настоящего времени публикуется огромное количество работ по синтезу и исследованию сплавов, полученных методом механического сплавления (MC) [3]. Поскольку при использовании MC наряду с аморфными зачастую формируются и нанокристаллические фазы, этот способ получения металлических сплавов является составной частью современных технологий производства наноматериалов.

MC представляет собой процесс, в котором диспергирование компонентов, создание контактов между ними и массоперенос в зонах контакта являются следствием деформации, вызванной механическим воздействием на смесь твердых реагентов. При низкой температуре и определенном уровне микронапряжений существует подвижность атомов, не связанная с термической диффузией. Особая роль здесь принадлежит дефектам кристаллической структуры взаимодействующих компонентов и продуктов твердофазной реакции, накапливающихся за счет ударной деформации при помоле.

Строение, и свойства механосинтезированных сплавов не могут быть однозначно спрогнозированы, поскольку нет единой теории, описывающей твердофазное взаимодействие под влиянием механической энергии. Поэтому в настоящее время продолжает оставаться актуальным экспериментальное исследование конкретных систем с накоплением банка данных о структурах механосинтезированных сплавов, их температурной стабильности и свойствах.

Сплавы в системе Fe-Al интенсивно изучались на начальных этапах развития технологии MC, поскольку Fe и Al являются компонентами целого ряда металлических материалов промышленного назначения. Согласно систематизированным данным [3], в этой системе методом MC возможно получить сверхпересыщенные твердые растворы (Fe - 20 + 33 ат. % Al), нанокристаллические разупорядоченные интерметаллиды ($FeAl$, Fe_3Al , $FeAl_3$, Fe_5Al_2), а также аморфные фазы $Fe_{25}Al_{75}$ и $Fe_{37.5}Al_{62.5}$, соответствующие по составу интерметаллидам.



Особый интерес представляет изучение формирования структуры механосинтезированного сплава FesoAbo, отвечающего по составу интерметаллиду FeAl со структурой B2. Структура FeAl аналогична NiAl, но последний характеризуется значительно большей энталпийей упорядочения ($\Delta H_f = -62 \text{ кДж/ моль для NiAl, и } \Delta H_f = -32 \text{ кДж/ моль для FeAl [4]}$). При МС алюминид железа образуется как неупорядоченный, пересыщенный твердый раствор Fe(Al), в то время как алюминид никеля, как правило, образуется как упорядоченная B2 фаза с высокой степенью порядка. Известно, что добавление третьего компонента влияет на процессы «порядок-беспорядок», изменяя, с одной стороны, термодинамические параметры взаимодействия в сплаве, а с другой, воздействуя на кинетику перераспределения компонентов в решетке.

Это определило цель работы, которая заключалась в следующем:

- 1) изучении влияния третьего компонента (Si и Ge), замещающего Al в системах $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50-x}\text{Si}_x$ и $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50-x}\text{Ge}_x$, на образование упорядоченных или разупорядоченных фаз при механохимическом синтезе;
- 2) изучении процессов твердофазного взаимодействия в двухкомпонентных $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$, $\text{Fe}_{50}\text{Si}_{50}$, FesoGeso и трехкомпонентных $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50-x}\text{Si}_x$ и $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50-x}\text{Ge}_x$ ($X=0+40 \text{ ат. \%}$) смесях на разных стадиях МС;
- 3) определении структуры метастабильных фаз разного состава, образующихся при высокоэнергетическом помоле и их температурной устойчивости;
- 4) измерении магнитных характеристик механосинтезированных и отожженных сплавов.

Научная новизна. Впервые методом МС получены трехкомпонентные сплавы в системах Fe-Al-Si и Fe-Al-Ge, идентифицирован их фазовый состав и структура. Установлено, что твердофазное взаимодействие в смесях компонентов $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50-x}\text{Si}_x$ и $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50-x}\text{Ge}_x$ ($X \leq 25 \text{ ат. \%}$) при высокоэнергетическом помоле приводит к образованию однофазных сплавов со структурой ОЦК твердого раствора Fe(Al, Si) или Fe(Al, Ge). Показано, что введение Si или Ge вместо Al по разному влияет на структуру фаз, образующихся при МС, несмотря на принадлежность Si и Ge к одной группе Периодической системы (sp-элементы ГУ группы), их структурное подобие и одинаково положительные энталпии смешения с Al. Введение Si вместо Al способствует формированию дальнего B2 порядка в образующемся твердом растворе Fe(Al, Si), в то время как Ge в количестве $> 10 \text{ ат. \%}$ не способствует упорядочению ОЦК твердого раствора Fe(Al, Ge). Показано, что за 15-5-2 ч высокоэнергетического помола смесей $\text{Fe}_{50}\text{Si}_{50}$ и $\text{Fe}_{50}\text{Ge}_{50}$ могут быть получены однофазные моносилицид или моногерманид железа со структурой B20. Определена температурная стабильность синтезированных фаз и структурно-фазовые превращения при нагреве.

Определены размеры областей когерентного рассеяния образовавшихся при МС фаз, лежащие в пределах 8+15 нм, что позволило аттестовать синтезированные сплавы как нанокристаллические.

Практическая значимость. Полученные результаты позволяют прогнозировать образование метастабильных и стабильных фаз в изученных системах при использовании метода механохимического синтеза из смесей компонентов. Базовой системой для получения сплавов является Fe-Al, широко применяемая в материалах технического назначения, поэтому установление влияния легирующего элемента (в частности Si) на образование упорядоченных B2 и B20 интерметаллидов с нанокристаллической структурой дает перспективу реализации у них новых свойств, характерных для наноматериалов.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Характеристика структуры сплавов **Fe₅₀Al_{50-x}Si_x** и **Fe₅₀Al_{50-x}Ge_x** ($X = 0+50$), полученных при механохимическом взаимодействии компонентов смесей, подвергнутых помолу в высокоэнергетической шаровой мельнице.
2. Установление влияния Si (или Ge), замещающих Al, на образование упорядоченных фаз при механохимическом синтезе.
3. Изучение последовательности образования фаз различного состава и структуры на разных этапах МС.
4. Определение температурной стабильности фаз, образовавшихся в результате МС, и изучение структурных превращений при нагреве синтезированных сплавов.
5. Магнитные свойства механосинтезированных сплавов Fe-Al-Si и Fe-Al-Ge, как характеристика соотношения входящих в них ферромагнитных и парамагнитных фаз.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на семинарах России и стран СНГ «Структурные основы модификации - материалов методами нетрадиционных технологий» (МНТ - V, Обнинск 14-17 июня 1999 г), (МНТ - VI, Обнинск 12-15 июня 2001 г), (МНТ - VII, Обнинск 17 - 19 июня 2003г); International Symposiums on Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials (ISMANAM - 99, Aug.30 - Sept.5, 1999, Dresden, Germany), (ISMANAM - 2000, July.9-14, 2000, Oxford, UK); Международной конференции «Эффект Мёссбауэра: магнетизм, материаловедение, гамма-оптика» (26 июня - 1 июля 2000 Казань); Международных симпозиумах « Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах » (ОМА - П Сочи 24-26 сентября 2001 г), (ОМА - 2002 Сочи 4-7 сентября 2002 г); 1-й Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур» (ПРОСТ-2002, Москва, МИСИС 16-18 апреля 2002 г).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 13 работ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, описания материалов и методов исследования, обсуждения экспериментальных результатов, выводов и списка литературы. Работа состоит из 188 страниц печатного текста, в ней имеются 82 рисунка, 42 таблицы и 261 литературная ссылка.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Обоснована актуальность исследования и сформулирована цель работы, показана научная новизна и практическая значимость основных результатов, перечислены положения, выносимые на защиту.

I. Литературный обзор

Литературный обзор состоит из 5 разделов. В первых двух содержится описание фазовых равновесий в двойных (**Fe-Al**, **Fe-Si**, **Fe-Ge**, **Al-Si** и **Al-Ge**) и тройных (Al-Fe-Si и Al-Fe-Ge) системах с использованием современных вариантов диаграмм состояния, имеющихся в литературе. Приведено описание фаз, существующих на равновесных диаграммах состояния.

В третьей части приводятся данные, касающиеся изучения магнитных - свойств равновесных фаз в системах Fe - Al, Fe - Si и Fe - Ge, описано влияние концентрации легирующих элементов Al, Si и Ge на ферро- и парамагнитные свойства сплавов.

В четвертой части обсуждаются некоторые модельные концепции описания процесса МС с позиции деформационного воздействия на твердую фазу, физические явления, происходящие при разрушении материалов, рассмотрена роль дефектов в процессах массопереноса при МС.

Пятый раздел посвящен анализу публикаций по изучению синтезированных методом МС железосодержащих сплавов с использованием рентгенодифракционного анализа и Мёссбауэрской спектроскопии. Обсуждается влияние энергетических параметров МС на образование фаз, их упорядочение, магнитные свойства и термическую стабильность. Отмечено, что исследования сплавов в системах Fe-Al-Si и Fe-Al-Ge, получаемых в условиях экстремальных воздействий, в частности, методом МС, весьма малочисленны или отсутствуют.

II. Материалы и методы исследования

Для получения сплавов методом МС использовались порошки железа чистотой 99.9 % со средним размером частиц ~ 40 мкм, алюминия чистотой 99.9 % с размером частиц около 60 мкм, кремния чистотой 99.95 % с размером частиц 100 мкм и германия чистотой 99.97 % с размером частиц 100 мкм. Смеси порошков, где содержание Fe было всегда постоянным — 50 ат. %. а содержание Al с Si или с Ge варьировались согласно составам **Fe₅₀Al_{50-x}Si_x** и **Fe₅₀Al_{50-x}Ge_x** подвергались помолу в водоохлаждаемой шаровой мельнице МАПФ - 2 М в защитной

атмосфере Ar. Материал барабанов мельницы и шаров сталь ШХ - 15. Разовая загрузка смеси порошков составляла 9 г, отношение масс шаров к порошку составляло 6:1. Рассчитанная по методике [5] энергонапряженность помола с учетом массы загружаемого порошка, количества и диаметра шаров, скорости вращения барабана вокруг своей оси, равнялась 10 вт/г.

Изотермический отжиг синтезированных образцов проводили в вакуумированных ($P = 10^{-2}$ Па) кварцевых ампулах при температурах 750°C и 850°C в течение 1 ч.

Для контроля за возможным изменением состава синтезированных сплавов после МС проводили химический анализ порошков на рентгеновском микроанализаторе «Camebax-Microbeam» с приставкой LINK-860 и с применением программы для количественного анализа ZAF-4. Использовали характеристический спектр k-серии (а и р) элементов, входящих в состав сплавов. Погрешность анализа равнялась (масс. %): Fe - 0.42 + 0.68; Ge-0.63 +1.12; Si - 0.08 + 0.16; Al-0.07 + 0.17.

Изучение морфологии синтезированных порошков проводили методом сканирующей электронной микроскопии («Camebax-Microbeam») при прямом электронном облучении, а также при облучении вторичными электронами.

Рентгеновский дифракционный анализ проводился на автоматизированном - рентгеновском дифрактометре ДРОН-4-07, сфокусированном по Брэггу-Бретайб. Излучение $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ с графитовым монохроматором, шаг сканирования 0.05°. Для обработки дифрактограмм использовали наборы программ X - RAYS и RIETAN. Анализ дифрактограмм включал: а) качественный и количественный фазовый анализ; б) прецизионное определение параметров решетки фаз $\Delta a = \pm 0.003$ нм (для кубических фаз), $\Delta a = \pm 0.0035$ нм, $\Delta c = \pm 0.004$ нм, (для гексагональных фаз), $\Delta a \ll \pm 0.0035$ нм, $\Delta b = \pm 0.004$ нм $\Delta C = \pm 0.003$ нм, $\Delta \beta = \pm 0.05^\circ$ (для моноклинных фаз); в) определение степени дальнего порядка в фазах со структурой В2 $\Delta S = \pm 0.01$; г) определение размеров (OKР) $\Delta D \sim 10\%$ и среднеквадратичной микродеформации $\Delta \langle \epsilon^2 \rangle^{1/2} \sim 15\%$; д) теоретический расчет (моделирование) дифракционной картины; е) определение структуры фазы, не идентифицируемой с помощью банка данных картотеки JSPDI, методом полнопрофильного анализа.

Калориметрические измерения проводили в дифференциально-сканирующем калориметре "PERKIN-ELMER" DSC-7. Скорость нагрева 40°/мин. Измерения проводились в диапазоне температур 50 - 700°C в защитной атмосфере аргона.

Мессбауэровские спектры измеряли при комнатной температуре с использованием источника $^{57}\text{Co}(\text{Cr})$. Для обработки спектров использовали пакет программ NORMOS для разделения на подспектры и измерения изомерного сдвига $\Delta(\delta) \sim 0.02$ мм/с, квадрупольного

расщепления $\Delta(\Delta E_0) \sim 0.05$ мм/с, ширины линий подспектра на половине высоты $\Delta\Gamma \sim 0.03$ мм/с и доли подспектра $\Delta W \sim 2 \pm 6\%$.

Магнитные свойства порошковых образцов измеряли на маятниковом магнитометре с низкотемпературной и высокотемпературной приставками. Магнитный момент и намагниченность насыщения измеряли при постоянной температуре (комнатной или температуре жидкого азота) в переменном магнитном поле от 0 до 12 кЭ, а также в постоянном магнитном поле при разных температурах. Определение температуры Кюри T_c проводили из изотерм $M = f(H)$, измеренных при различных температурах.

III. Результаты и обсуждение. -

Твердофазное взаимодействие в системе Fe-Al-Si при механическом сплавлении (раздел II.14) Структурные превращения на разных стадиях механохимического синтеза наиболее детально были изучены для смеси состава $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{25}\text{Si}_{25}$.

Анализ дифрактограмм сплавов с разным временем помола показал следующее: интенсивность линий Al и Si значительно уменьшилась уже после 30 мин помола, а после 2 ч МС линии исходных компонентов уже отсутствовали на дифрактограммах. С увеличением продолжительности МС наблюдалось изменение межплоскостных расстояний у а-Fe, а также значительный рост интенсивности линий фазы с ОЦК решеткой, которая является твердым раствором $\text{Fe}(\text{Al},\text{Si})$ (Рис. 1). После 1.5 ч МС на дифрактограмме появляется сверхструктурное отражение (100) за счет образования В2 порядка в твердом растворе. С увеличением времени помола интенсивность сверхструктурных линий (100), (111) и (210) растет, что указывает на увеличение степени дальнего порядка в $\text{Fe}(\text{Al},\text{Si})$. По результатам рентгенодифракционного анализа однофазный сплав сформировался после 2 ч МС, объединив в единой ОЦК решетке все три компонента сплава $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{25}\text{Si}_{25}$. Твердый раствор $\text{Fe}(\text{Al},\text{Si})$ является пересыщенным и метастабильным, поэтому при продолжении деформационного воздействия он претерпевает частичный распад, в результате которого выделяется кристаллическая ГЦК фаза $\text{FeSi}_{1-x}\text{Al}_x$, упорядоченная по типу В20. Поэтапное изменение фазового состава продуктов помола смеси $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{25}\text{Si}_{25}$ коррелирует с изменением

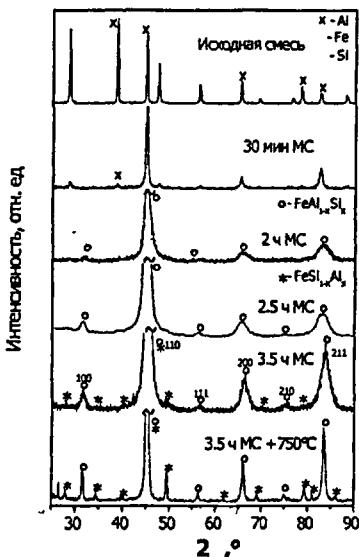


Рис. 1. Рентгенограммы порошков $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{25}\text{Si}_{25}$ с различным временем МС.

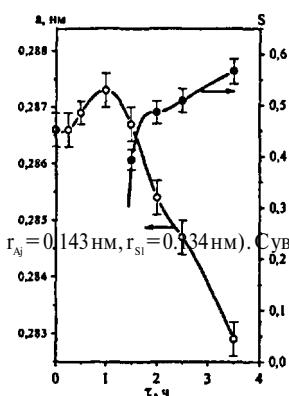


Рис. 2. Изменение параметра решетки и степени дальнего порядка ОЦК твердого раствора $Fe(Al, Si)$ в зависимости от времени МС.

возникновение локального порядка типа B2 непосредственно в процессе МС. Об этом свидетельствует появление и увеличение доли подспектра в виде синглета ($\delta = 0.25$ мм/с), который характерен для симметричного окружения Fe немагнитными атомами Al(Si) (Рис. 3). Суммарная доля секстетов ($H_1=326$ кЭ, $H_2=315$ кЭ, $H_3=269$ кЭ) убывает с увеличением времени МС, что свидетельствует об уменьшении количества атомных ферромагнитных группировок, обогащенных железом. После 3.5 ч МС секстет в Мёссбауэровском спектре отсутствует и это согласуется с данными рентгеновской дифракции, согласно которым сплав содержит две фазы $FeAl_{1-x}Si_x$ (B2) и ГЦК $FeSi_{1-x}Al_x$ (B20), являющиеся парамагнитными. Подспектр в виде дублета ($\delta=0.24$ мм/с, $\Delta E_0=0.51$ мм/с), также присутствующий на Мёссбауэровском спектре, характеризует неупорядоченный твердый раствор. Доля дублета с увеличением времени МС также уменьшается, что согласуется с наблюдаемым ростом степени дальнего порядка в $Fe(Al, Si)$.

Изменении магнитных свойств (намагниченности M и магнитного момента μ) (Табл. 1), по аналогии с

параметра решетки образующегося твердого раствора (Рис. 2). Из кривой $a=f(t_{\text{ном}})$ видно, что на начальном этапе твердофазного взаимодействия между компонентами происходит опережающее по сравнению с Si растворение Al в cc-Fe и параметр решетки a увеличивается по сравнению с параметром исходного $\alpha\text{-Fe}_{Fe} = 0.127$ нм, $r_{Al} = 0.143$ нм, $r_{Si} = 0.134$ нм). С увеличением $T_{\text{ном}}$ параметр

решетки а начинает уменьшаться за счет растворения Si, с одной стороны, и упорядочения твердого раствора - с другой. Развитие процесса упорядочения с увеличением времени помола иллюстрируется зависимостью $S=f(t_{\text{ном}})$ (P^0 - 2). Максимально достигнутая степень порядка синтезированного твердого раствора не превышает $S=0.58$.

Анализ Мёссбауэровских спектров сплавов $Fe_{50}Al_{25}Si_{25}$ разным временем помола также указывает на

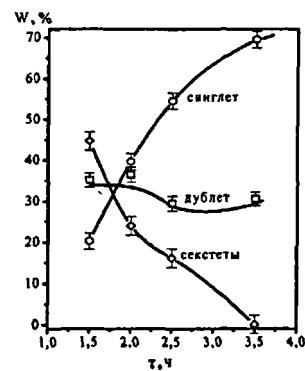


Рис. 3. Доли ферро- и парамагнитных составляющих Мёссбауэровских спектров образцов $Fe_{50}Al_{25}Si_{25}$ с разной продолжительностью помола.

Мёссбауэровскими спектрами, отражает перераспределение между ферро- и парамагнитными фазами, присутствующими в синтезированном сплаве на разных стадиях механохимической реакции между Fe, Al и Si. Доля ферромагнитной фазы в сплаве убывает с ростом времени МС, и это отражается на магнитных свойствах, измеренных, как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота. Магнитные моменты насыщения образцов при температуре жидкого азота выше, чем при комнатной, но разница между ними при любой температуре измерения остается постоянной.

Таблица 1.

Магнитные свойства порошков $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{25}\text{Si}_{25}$ после помола.

T= 20°C						
$\tau_{\text{пом}}$, ч	μ_S , μ_B	μ_i , μ_B	$\Delta\mu$, μ_B	M_S , $\text{Гс см}^3/\text{г}$	M_i , $\text{Гс см}^3/\text{г}$	ΔM , $\text{Гс см}^3/\text{г}$
2.0	1.01	0.79	0.22	33.75	26.61	7.12
2.5	0.89	0.71	0.18	29.75	23.73	6.02
3.5	0.23	0.16	0.07	7.68	5.34	2.34
T= -196°C						
2.5	1.07	0.85	0.22	35.77	28.41	7.36
3.5	0.41	0.26	0.15	13.70	8.69	5.01

Здесь: $\tau_{\text{пом}}$ - время помола, μ_S - магнитный момент насыщения, M_S - намагниченность насыщения, μ_i - спонтанный магнитный момент, M_i - спонтанная намагниченность, $\Delta\mu = \mu_S - \mu_i$, $\Delta M = M_S - M_i$.

Приведены и обсуждаются результаты определения параметров субструктурь (величин ОКР и среднеквадратичной микродеформации решетки) образующегося твердого раствора Fe(Al,Si) для сплавов с разным временем МС. Изменение параметров субструктурь позволяет оценить влияние дислокационных дефектов, возникающих за счет внешнего деформационного воздействия, на образование твердого раствора Fe(Al,Si). Величина ОКР и среднеквадратичная микродеформация ОЦК фазы существенно изменяются в зависимости от времени помола. Размер ОКР уменьшается за первый час МС, достигает наноразмеров $D \sim 10$ нм и дальше практически не меняется. Микродеформация кристаллической решетки увеличивается на стадии образования твердого раствора, что связано, как с внешним деформирующим воздействием на кристаллиты, так и с внутрифазными напряжениями, возникающими из-за разницы атомных радиусов компонентов, образующих твердый раствор. При образовании порядка в твердом растворе происходит релаксация и уменьшение микродеформации решетки, поэтому наиболее заметное уменьшение $\epsilon \sim 1/2$ от 1.28 до 0.25 % происходит в интервале $\tau_{\text{пом}}$ от 1.5 до 3.5 ч, когда происходит рост B2 порядка в образующемся твердом растворе Fe(Al,Si).

В разделе III.2 обсуждаются результаты исследования структурных превращений при нагреве механосинтезированных сплавов $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{25}\text{Si}_{25}$. Кривые ДСК образцов с разным

временем помола (Рис. 4) показывают, что структурно-фазовые превращения при нагреве происходят с выделением тепла. Это подтверждает, что образовавшийся твердый раствор Fe(Al, Si) является метастабильным. Интервалы экзотермических пиков и величины тепловых эффектов сопоставимы для образцов с 2 и 2.5 ч МС, содержащих только твердый раствор Fe(Al, Si). У обоих образцов T_{\max} одинакова и равна $513 \pm 2^{\circ}\text{C}$. У двухфазного образца с 3.5 ч МС, в котором частичный распад твердого раствора произошел непосредственно при помоле, наблюдается уменьшение величины экзотермического пика и смещение T_{\max} к 522°C . На кривых повторного нагрева в калориметре не наблюдалось присутствия тепловых эффектов, из чего можно заключить, что переход от частично упорядоченного метастабильного твердого раствора к равновесным фазам прошел необратимо.

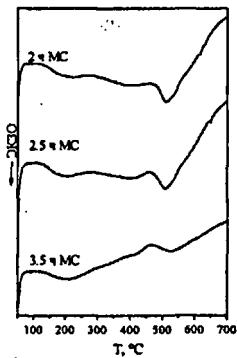


Рис. 4. Разностные кривые ДСК образцов, полученных после разных времен помола смеси $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{25}\text{Si}_{25}$.

Параметры субструктуры ОЦК твердого раствора, образовавшегося при МС, изменяются при термообработке в результате структурно-фазовых превращений. Все это сопровождается уменьшением среднеквадратичной микродеформации решетки $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$, наиболее резким в интервале температур $500 - 650^{\circ}\text{C}$, когда происходит образование стабильных фаз $\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$ (B2) и $\text{FeSi}_{1-x}\text{Al}_x$ (B20). Величина $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ становится равной 0.18 %, в то время как ОКР в результате отжига даже при 750°C увеличивается лишь вдвое ($D=25$ нм), то есть сплав сохраняет нанокристаллическую структуру.

Мессбауэровские спектры сплавов, синтезированных при 2.5 и 3.5 ч помола, а затем отожженных при 750°C , идентичны и содержат два подспектра: синглет ($\delta=0.23$ мм/с), и дублет ($\delta=0.23$ мм/с, $\Delta E_0=0.44$ мм/с). Синглет является подспектром B2 фазы $\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$, в то время как дублет близок по своим характеристикам к спектру моносилицида железа. По литературным данным [6] у фазы FeSi при комнатной температуре $\delta=0.21$ мм/с. Большая величина δ для B20 фазы, образовавшейся в отожженном сплаве, объясняется присутствием в решетке FeSi

Рентгенофазовый анализ отожженных сплавов $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{25}\text{Si}_{25}$, синтезированных с разным временем МС, показал, что их фазовый состав одинаков — ОЦК твердый раствор $\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$ (B2) и ГЦК $\text{FeSi}_{1-x}\text{Al}_x$ (B20) (Рис. 1). Параметр решетки $\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$ (B2) фазы равен $a = 0.2827$ нм, а степень дальнего порядка $S=0.78$. Параметр решетки $\text{FeSi}_{1-x}\text{Al}_x$ (B20) фазы равен $a = 0.4490$ нм. После изотермического отжига в течение 1 ч при 750°C наблюдается увеличение порядка B2 у фазы $\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$ до величины $S=0.85$, в то время как параметр решетки в пределах погрешности остался неизменным.

Параметры субструктуры ОЦК твердого раствора, образовавшегося при МС, изменяются при термообработке в

растворенного Al. Доля дублета в - Мёссбауэровском спектре составляет 13.7 %, что соответствует 14 % фазы $\text{FeSi}_{1-x}\text{Al}_x$ (B20) по данным количественного рентгенофазового анализа для отожженных при 750°C сплавов. Это является дополнительным свидетельством тому, что дублетная составляющая Mc"ссебауэровского спектра относится к фазе $\text{FeSi}_{1-x}\text{Al}_x$.

Характер изменения магнитного момента с увеличением внешнего магнитного поля у отожженных сплавов свидетельствует, что они являются парамагнитными (Рис. 5). Наличие небольших спонтанных магнитных моментов $\langle \vec{m} \rangle$ при температуре жидкого азота связано с неполным дальним порядком B2 фазы (степень порядка $S < 1$) у отожженных сплавов. Магнитный момент при $T=20^\circ\text{C}$ у отожженных сплавов очень мал и в пределах погрешности измерений не зависит от внешнего магнитного поля. Это согласуется с результатами измерения Мёссбауэровских спектров, на которых отсутствовал секстет, являющийся основной ферромагнитной компонентой спектра.

Влияние содержания Si на состав и свойства сплавов $\text{Fe}_{30}\text{Al}_{25}\text{Si}_x$ ($X=0\div50$), полученных при МС рассмотрено в разделе III. 3.

Обобщенные результаты изучения фазового состава сплавов по квазибинарному разрезу FeAl - FeSi, полученных как при разной продолжительности помола, так и отожженных при $T=750^\circ\text{C}$, представлены на рис. 6. Интервал времени помола от 1.5 до 3.5 ч является наиболее показательным для того, чтобы проследить за тем, как продолжительность механического воздействия, с одной стороны, и состав сплава, с другой, влияют на структурно-фазовые превращения при механохимическом синтезе. После 1.5 ч МС в сплавах, содержащих от 0 до 15 ат. % присутствует только неупорядоченный ОЦК твердый раствор (A2). С увеличением содержания Si в ОЦК решетке неупорядоченного твердого раствора появляются локальные области с порядком B2, хотя в сплавах присутствует еще некоторое количество не вошедшего в решетку свободного кремния; в эквивалентном составе FeSi уже после 1.5 ч МС образовалась ГЦК фаза FeSi (B20). С увеличением времени помола образование B2 фазы смещается в область составов с меньшим содержанием Si. После 3.5 ч МС в двух составах с 25 и 30 ат. % Si появляется ГЦК фаза $\text{FeSi}_{1-x}\text{Al}_x$ (B20), хотя в ОЦК решетке твердого раствора доля областей с неупорядоченной структурой еще довольно велика, на

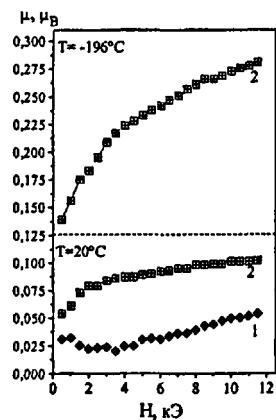


Рис. 5. Зависимость магнитного момента от подведенного поля для сплавов $\text{Fe}_{30}\text{Al}_{25}\text{Si}_{125}$, полученных за 2.5 ч (1) и 3.5 ч (2) МС и отожженных при 750°C , 1ч.

что, как было показано ранее, указывают сравнительно невысокие величины степени дальнего В2 порядка.

После отжига при $T=750^{\circ}\text{C}$ сплавы переходят в равновесное состояние. Сплавы, содержащие от 0 до 15 ат. % Si, являются однофазными, с **FeAl_{1-x}Si_x (B2)** фазой, сплавы с 25 и 30 ат. % Si — двухфазными с фазами **FeAl_{1-x}Si_x (B2)** и **FeSi_{1-x}Al_x (B20)**, а **Fe₅₀Si₅₀** содержит только **FeSi (B20)** фазу.

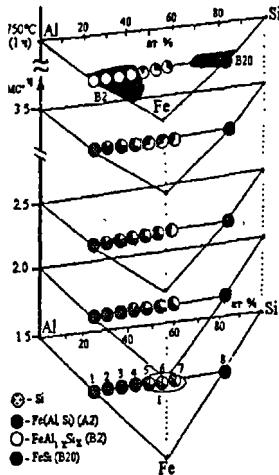


Рис. 6. Фазовый состав сплавов $Fe_{50}Al_{20}Si_6$ с разным временем MC и после отжига при $T=750^{\circ}C$. 1 ч.

Из приведенной на рис. 6 схемы прослеживается тенденция формирования при механохимическом синтезе сплавов, приближающихся по своему фазовому составу к равновесным. Однако, в результате механического сплавления, как правило, образуются метастабильные сплавы, поскольку в условиях динамической деформации процессы дефектообразования и деформационного разрушения химических связей в образовавшихся фазах препятствуют стабилизации структур.

Твердофазное взаимодействие в системе Fe-Al-Ge при МС рассмотрено в разделе III. 4. Рентгенодифракционный анализ образцов смеси $Fe_{20}Al_{25}Ge_{25}$ с разной продолжительностью МС показывает, что твердофазное взаимодействие между

компонентами приводит к образованию однофазного сплава, содержащего ОЦК неупорядоченный твердый раствор Fe(Al,Ge) (Рис. 7). При детальном изучении профиля линий ОЦК фазы после 3.5 ч помола отмечается их асимметрия. Симметричный профиль линии (110) образца после 2.5 ч помола аппроксимируется только уширенной линией ОЦК решетки при размере ОКР $D = 12$ нм. Асимметричный профиль линии образца после 3.5 ч помола можно представить в виде суперпозиции четырех линий: (110) ОЦК Fe(Al,Ge) и (301), (202), (220) гексагональной фазы при размере ОКР $D = 20$ нм (Рис. 8). Распределение интенсивности расчетного профиля удовлетворительно воспроизводит профиль линии экспериментальной дифрактограммы, причем вклад линий гексагональной фазы очень мал по сравнению с линией ОЦК фазы. Это позволяет предположить, что частичный распад твердого раствора Fe(Al,Ge) уже происходит на последнем этапе МС. Гексагональная фаза зарождается в ОЦК решетке неравновесного твердого раствора на сопряженных плоскостях $(110)_{\text{куб.}} \parallel (220)_{\text{гекс.}}$ и растет когерентно.

Последовательность и скорость растворения Al и Ge в решетке **α-Fe** в зависимости от времени МС влияет на изменение параметра решетки. В первые 1.5 часа помола параметр ОЦК решетки увеличивается и достигает наибольшего значения $a = 0.2875$ нм, а затем начинает уменьшаться по мере вхождения в решетку Ge. После 1.5 ч МС, когда уже сформировалась однофазная структура неупорядоченного твердого раствора **Fe(Al,Ge)**, параметр решетки практически остается постоянным. После 3.5 ч МС, параметр решетки равен 0.2872 нм, что значительно ниже, чем у неупорядоченной фазы $\text{FeAl}(a = 0.2909 \text{ нм})$.

Величина ОКР твердого раствора сильно уменьшается за первый час МС, достигает наноразмеров (EMO нм) и далее практически не меняется. Микродеформация кристаллической решетки увеличивается на этапе растворения Al и Ge в решетке ct-Fe. После завершения растворения Al микродеформации начинают уменьшаться, что объясняется стремлением всех компонентов, образовавших ОЦК решетку, к однородному распределению. Распад пересыщенного твердого раствора Fe(Al,Ge) при 3.5 ч способствует релаксационным процессам в ОЦК решетке за счет выделения гексагональной фазы **η- $\text{Fe}_{13}(\text{Al,Ge})_8$** , поэтому в интервале 2.5-3.5 ч помола наблюдается уменьшение среднеквадратичных микродеформаций ОЦК фазы.

Характер изменения Мессбауэровских спектров сплавов **Fe₅₀Al₂₅Ge₂₅** с разным временем помола также указывает на преимущественное образование неупорядоченного твердого раствора на основе **α-Fe** в процессе МС. Секстет, характеризующий присутствие свободного **α-Fe**, уменьшается со временем помола и после 2.5 ч МС уже полностью отсутствует. Основной составляющей Мессбауэровских спектров всех сплавов является дублет, соответствующий неупорядоченному

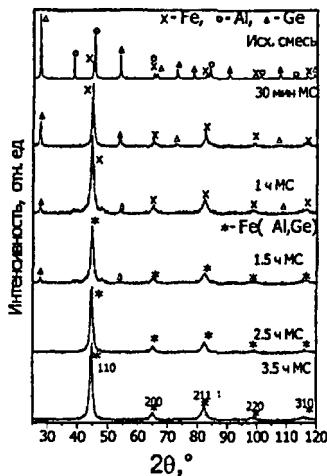


Рис. 7. Дифрактограммы сплавов $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{25}\text{Ge}_{25}$ с разным временем МС.

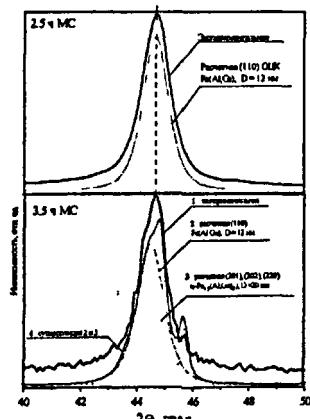


Рис. 8. Суперпозиция расчетных профилей с экспериментальными для отражений (110) ОЦК и (301), (202), (220) гексагональной Фаз.

твердому раствору: В то же время, в спектрах образцов с 1.5 и 2 ч МС можно выделить некоторую долю синглета, который указывает на присутствие в твердом растворе $\text{Fe}(\text{Al},\text{Ge})$ локальных атомных группировок с симметричным окружением Fe атомами Al и Ge. После 2.5 ч МС Мёссбауэровский спектр образца можно представить одним дублетом ($\delta=0.29 \text{ мм/с}$, $\Delta E_0=0.42 \text{ мм/с}$). После 3.5 ч МС, когда наблюдалось выделение гексагональной фазы $\text{Fe}_{13}(\text{Al},\text{Ge})_8$, доля дублета уменьшилась и появился секстет с полем $H_2 = 93 \text{ кЭ}$.

Изменения величин магнитного момента и намагниченности насыщения с величиной подведенного магнитного поля у образцов с 2.5 и 3.5 ч МС свидетельствуют о том, что они являются слабыми ферромагнетиками. Величина μ растет с увеличением внешнего магнитного поля, причем, у образца с помолом 3.5 ч ферромагнитные свойства стали заметно выше. Ферромагнитные свойства механосинтезированных сплавов $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{25}\text{Ge}_{25}$ обусловлены неупорядоченностью образовавшегося твердого раствора $\text{Fe}(\text{Al},\text{Ge})$, в котором могут присутствовать атомные группировки с более сильным магнитным взаимодействием. После 3.5 ч МС произошел частичный распад твердого раствора и образовалась обогащенная железом фаза η - $\text{Fe}_{13}(\text{Al},\text{Ge})_8$, что привело к повышению ферромагнитных свойств.

Намагниченность насыщения механосинтезированных при разном времени помола сплавов $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{25}\text{Ge}_{25}$ резко уменьшается в области температур ниже 300 К, а затем, достигнув при $T = 400$ К значения $M = 3 - 6 \text{ Гс см}^3/\text{г}$, практически остается постоянной при повышении температуры до 500 К. Намагниченность связана с ферромагнитной компонентой, присущей в сплавах, причем", в зависимости от времени МС это может быть-либо химическая неоднородность твердого раствора $\text{Fe}(\text{Al},\text{Ge})$ с областями, обогащенными Fe, либо образовавшаяся при 3.5 ч помола η -фаза. Конечная температура измерения намагниченности еще не достаточна для того, чтобы начали происходить фазовые превращения, в результате которых может измениться намагниченность насыщения сплавов

В разделе III. 5 представлены результаты изучения структурных превращений при нагреве механосинтезированных сплавов $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{25}\text{Ge}_{25}$. Из кривых ДСК (Рис. 9), полученных при нагреве сплавов с разным временем помола, видно, что превращения в них происходят с выделением тепла и это свидетельствует о метастабильности образовавшихся при МС фаз. После 3.5 ч помола характер тепловыделения меняется и экзотермический пик в области температур выше 450°C становится более размытым и меньшим по величине. В то же время, у сплава после 2.5 ч МС, содержащего лишь неупорядоченный твердый раствор $\text{Fe}(\text{Al},\text{Ge})$, экзотермический пик на кривой ДСК лежит в температурном интервале 520 - 580°C и по своему виду подобен тепловыделению для полиморфных фазовых превращений. Аналогичный пик отмечался на кривой ДСК образца, полученного при 2 ч МС, и содержащего после помола только твердый раствор $\text{Fe}(\text{Al},\text{Ge})$.

Дифрактограммы образцов с 2.5 и 3.5 ч МС, после нагрева в калориметре до 700°C, существенно различаются (Рис. 9). В сплаве, синтезированном при 3.5 ч МС, в результате нагрева до 700°C образовалось три фазы - гексагональная $\eta\text{-Fe}_{13}(\text{Ge},\text{Al})_8(\text{B8}_2)$, кубическая $\text{FeAl}_{1-x}\text{Ge}_x$ (B2) и моноклинная $\chi\text{-Fe}_4\text{Ge}_3$. Первые две содержат в себе Al и Ge, о чем свидетельствуют параметры решеток, отличающиеся от параметров таких же двухкомпонентных фаз. После изотермического отжига этого сплава при 750°C, его фазовый состав не изменился и это показывает, что уже при нагреве в калориметре образовались равновесные фазы. По-видимому, частичный распад твердого раствора Fe(Al,Ge) и образование гексагональной фазы на стадии помола способствовало более простому переходу сплава от метастабильного состояния к равновесному. Это нашло отражение на виде кривой ДСК, где экзотермический пик мал по величине и сильно размыт. Идентификация фазы, образовавшейся при нагреве в калориметре до 700°C образцов после 2 и 2.5 ч МС, оказалась затруднительной, поскольку не удалось разложить дифрактограмму на составляющие спектров различных фаз, образование которых гипотетически можно ожидать при распаде кубического твердого раствора Fe(Al,Ge). Вид дифрактограммы свидетельствует о низкосимметричной структуре образовавшейся фазы. После изотермического отжига образца с 2.5 ч МС при T = 750°C дифракционная картина не изменилась, но после повышения температуры нагрева до 850°C произошли структурные изменения. Дифрактограммы всех образцов, независимо от времени помола, стали сопоставимы, то-есть образцы стали трехфазными и содержали те же фазы, которые образовались после пагрева в калориметре сплава с 3.5 ч помола. Полученный результат позволяет заключить, что фаза, образовавшаяся при нагреве

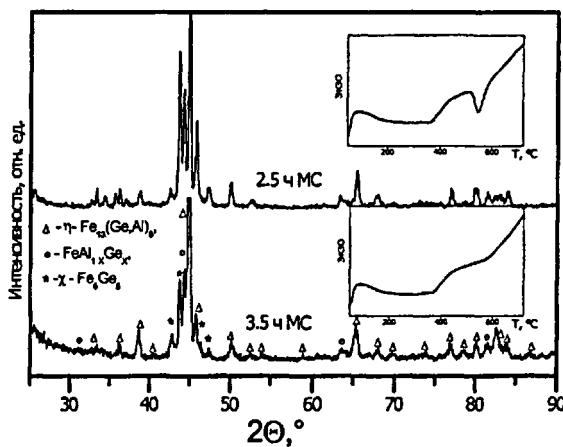


Рис 9 Дифрактограммы отожженных в ДСК при 700°C сплавов $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{25}\text{Ge}_{25}$, с разным временем МС и разностные кривые ДСК

неупорядоченного однофазного твердого раствора Fe(Al,Ge) (A2), является промежуточной и метастабильной. Идентификация данной фазы с использованием метода Ритвельда (RF=2.65)

позволяет описать ее структуру как моноклинную с пространственной группой (tc44/8). Параметры элементарной ячейки в этом случае составляют: $a = 0.9896$ нм, $b = 0.7930$ им, $c = 0.7695$ нм, $\rho = 108.677$. При расширении углового интервала дифрактограммы, обрабатываемой полнопрофильным анализом, до $2\theta = 25 - 105^\circ$ RF увеличивается до 3.77, однако, параметры элементарной ячейки практически не изменяются: $a = 0.9896$ нм, $b = 0.7931$ нм, $c = 0.7697$ нм, $\beta = 108.674^\circ$. Если считать прототипом структуры образовавшейся тройной фазы ячейку Fe_6Ge_5 , содержащую 44 атома, и заполнить все 24 позиции 4ℓ 4h, 4i (2) и 8j атомами Fe, то распределение Al и Ge в оставшихся 20 позициях соответствует отношению $\text{Ge:Al} = 13.4 : 6.6$ при $RF = 2.65$.

Для области углов $2\theta = 38 - 52^\circ$ ($\text{Cu}K\alpha$), где расположены наиболее интенсивные линии экспериментальной рентгенограммы, был проведен расчет модельной дифракционной картины с использованием программы «sptim». При расчете использовано различное заполнение базиса элементарной ячейки со структурным типом Fe_6Ge_5 (tc44/8) на основе предположения, что в тройной фазе из 44 позиций 24 заполнены Fe, а оставшиеся 20 позиций делят между собой Al и Ge в различных соотношениях. На рис. 10 представлена суперпозиция экспериментального и модельного спектров, наиболее удовлетворительно соответствующая угловому расположению и интенсивностям отражений экспериментальной рентгенограммы. При этом можно видеть, что в элементарной ячейке tc44/8 атомы Fe полностью занимают свои 24 позиции, 12 атомов Ge размещаются в собственных позициях « Ge1 » (4i), « Ge2 » (4i) и « Ge3 » (4i), а 8 атомов Al занимают позиции « Ge4 » (8j). В этом случае соотношение атомов $\text{Fe} : (\text{Al} + \text{Ge}) = 24 : 20$, то есть состав фазы может быть представлен как $\text{Fe}_6(\text{Al},\text{Ge})_5$. Используя результаты химического анализа механосинтезированных сплавов (Табл. 2) и пересчитав химический состав сплава $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{25}\text{Ge}_{25}$ на атомное содержание компонентов в синтезированной фазе, ее состав можно представить как $\text{Fe}_{55.1}\text{Al}_{17.6}\text{Ge}_{27.3}$ (ат. %).

Отношение содержания железа к суммарному содержанию Al и Ge составляет 1.22, что практически соответствует отношению содержания Fe к Ge в фазе Fe_6Ge_5 , а именно 1.2. Таким образом, несколько изменившийся в процессе помола состав сплава близок к тройной фазе $\text{Fe}_6\text{Ge}_3\text{Al}_2$, что вполне согласуется с заполнением элементарной ячейки с интерпретированной фазой.

После нагрева до 700°C сплавы 2.5 и 3.5 ч с моноклинной структурой.

МС имеют разный фазовый состав, что отражается в характере Мёссбауэровских спектров

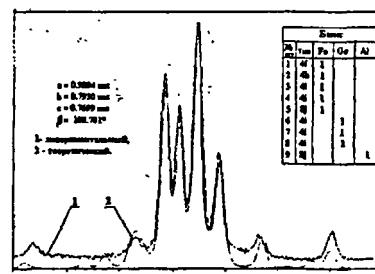


Рис. 10. Наложение экспериментальной и модельной дифрактограмм фазы $\text{Fe}_6\text{Al}_2\text{Ge}_3$

(Рис. 11). В Мёссбауэровском спектре отожженного образца, синтезированного при 3.5 ч помола, можно выделить ферромагнитную составляющую в виде секстета, которая объясняется присутствием в сплаве $\eta\text{-Fe}_{13}(\text{Ge},\text{Al})_8$ фазы. Моноклинной фазе $\text{Fe}_6\text{Ge}_3\text{Al}_2$, образовавшейся при нагреве до 700°C образца с 2.5 ч МС, соответствовал Мёссбауэровский спектр в виде дублета ($\delta=0.30 \text{ мм/с}$, $\Delta E_0=0.56 \text{ мм/с}$), практически идентичный тому, который был измерен у неупорядоченного механосинтезированного твердого раствора Fe(Al,Ge), но с большей величиной квадрупольного расщепления. После перехода сплавов в равновесное состояние при отжиге 850°C, независимо от времени МС, их Мёссбауэровские спектры стали одинаковыми (Рис. 11 в, г). Их можно разделить на четыре подспектра, один из которых

Таблица 2.

Содержание элементов в сплавах Fe-Al-Ge после 3.5 ч МС.

Сплав, ат. %	Состав по шихте, масс. %			Состав по анализу, масс. %		
	Fe	Al	Ge	Fe	Al	Ge
Fe ₅₀ Al ₄₀ Ge ₁₀	60.73	23.48	15.79	61.00 \pm 0.42	22.72 \pm 0.15	16.28 \pm 0.64
Fe ₅₀ Al ₂₅ Ge ₂₅	52.87	12.77	34.36	55.61 \pm 0.42	8.60 \pm 0.07	35.79 \pm 0.63
Fe ₅₀ Al ₁₀ Ge ₄₀	46.81	4.52	48.67	50.86 \pm 0.46	4.97 \pm 0.11	44.17 \pm 0.63

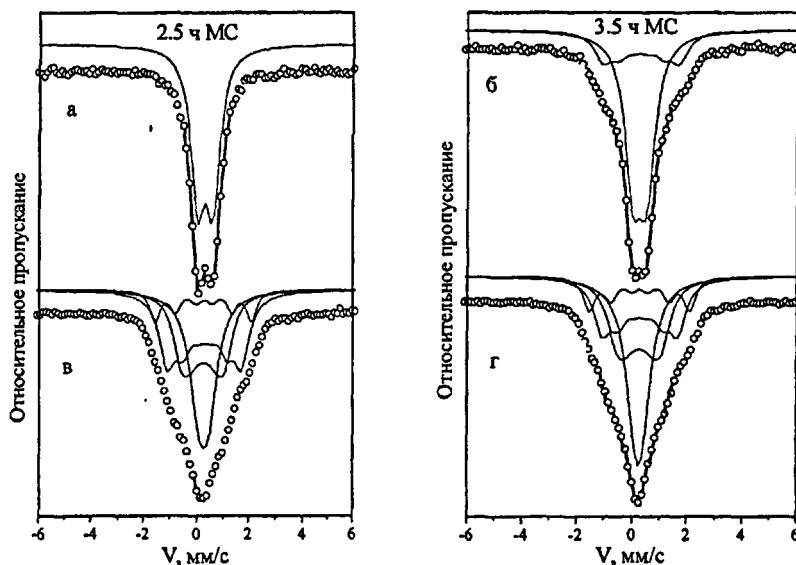


Рис. 11. Мёссбауэровские спектры отожженных механосинтезированных сплавов, полученных помолом смеси $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{25}\text{Ge}_{25}$: а, б - нагрев в ДСК до 700°C, в, г, - изотермический отжиг при 850°C.

синглет, относится к парамагнитной фазе $FeAl_{1-x}Ge_x$, дублет к моноклинной фазе $\chi\text{-}Fe_6Ge_3$, и два секстета с $H_1=84.4$ кЭ и $H_2=112.3$ кЭ характеризуют ферромагнитную $\eta\text{-}Fe_{13}(Ge,Al)_8$ фазу.

Из зависимостей намагниченности насыщения от величины подведенного магнитного поля, измеренных в изотермическом режиме при разных температурах, были определены температуры Кюри, при которых происходит магнитное превращение в сплаве $Fe_{55.1}Al_{17.6}Ge_{27.3}$ – переход из ферромагнитного состояния в парамагнитное. Метастабильной моноклинной фазе $Fe_6Ge_3Al_2$ соответствует $T_c = 113^\circ\text{C}$, а стабильной гексагональной фазе $Fe_{13}(Al,Ge)_8$ $T_c = 122^\circ\text{C}$. После отжига сплавов при 850°C , синтезированных при 2.5 и 3.5 ч помола, когда их фазовый состав стал одинаковым, T_c для них также стали одинаковыми, равными $123 \pm 1^\circ\text{C}$.

При исследовании структуры и фазового состава сплавов $Fe_{50}Al_{50-x}Ge_x$ ($X=0\text{--}50$) с разным содержанием Ge (Раздел III. 6) было установлено следующее: основной фазой, образовавшейся во всех составах, содержащих 10+40 ат. % Ge, является неупорядоченный ОЦК твердый раствор $Fe(Al,Ge)$. Таким образом, замена Al на Ge в $Fe_{50}Al_{50-x}Ge_x$ не способствует образованию дальнего порядка в отличие от того, что наблюдалось в сплавах $Fe_{50}Al_{50-x}Si_x$. Это может быть обусловлено различием в энергии химического взаимодействия Fe с Al, Si и Ge. Энталпия образования (ΔH_f) алюминида, силицида и германида железа с ОЦК структурой, образующихся при упорядочении твердых растворов $Fe(Al)$, $Fe(Si)$ и $Fe(Ge)$, равны, соответственно, -15, -23 и -8 кДж/ моль. Сопоставив эти величины, можно предположить, что в трехкомпонентном твердом растворе $Fe(Al, Si)$ присутствие Si повышает тенденцию к упорядочению, поскольку его способность к образованию интерметаллической связи с Fe значительно выше, чем у Al. Замещение Al на Ge в твердом растворе $Fe(Al, Ge)$ не увеличивает суммарный вклад в энергию химического взаимодействия sp-элементов с Fe. И как следствие этого, образование дальнего порядка в механосинтезированном твердом растворе не происходит.

При помоле состава $Fe_{50}Al_{10}Ge_{40}$ наряду с образованием неупорядоченного твердого раствора $Fe(Al, Ge)$ наблюдается появление заметного количества фазы $\beta\text{-}Fe_3Ge_3$. Образование $\beta\text{-}Fe_3Ge_3$ конкурирует с растворением Al и Ge в $\alpha\text{-}Fe$. Поскольку отрицательная энталпия образования фазы $\beta\text{-}Fe_3Ge_3$ ($B8_2$) является достаточно большой ($\Delta H_f = -11$ кДж/ моль), то при помоле смеси компонентов с большим содержанием Ge в зонах контакта частиц Fe и Ge происходит реакция образования германида. Тем не менее, объемная доля ОЦК твердого раствора $Fe(Al, Ge)$ в конечном продукте механосинтеза является превалирующей.

Размер ОКР уменьшается от 10 до ~ 6 нм при замене Al на 10+20 ат. % Ge. Предельно минимальные и уже не меняющиеся с содержанием Ge величины ОКР твердого раствора $Fe(Al, Ge)$, наблюдались для сплавов $Fe_{50}Al_{50-x}Ge_x$ ($X = 25\text{--}40$). По-видимому, в этих

составах образовавшиеся твердые растворы характеризуются значительной неоднородностью, так как содержат кластерные группировки, на которых зарождается гексагональная фаза, выделяющаяся из $Fe(Al, Ge)$. Непосредственное выделение гексагональной фазы из первично образовавшегося твердого раствора $Fe(Al, Ge)$ наблюдалось после 3.5 ч МС в сплаве $Fe_{50}Al_{25}Ge_{25}$ и уже после 2.5 ч МС в сплаве $Fe_{50}Al_{10}Ge_{40}$.

Механохимические реакции при помоле эквиватомной смеси $Fe_{50}Ge_{50}$ проходят через промежуточные стадии образования фаз $FeGe_2$ (С 16) и $\beta-Fe_3Ge_3$. Однако, после 2 ч МС сплав содержит только фазу $FeGe$ с кубической структурой B20. Параметр решетки образовавшегося моногерманида равен $a = 0,4707$ нм, фаза является нанокристаллической со средним размером ОКР $D \sim 15$ нм и микродеформацией решетки $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} \sim 0.25\%$.

Химический анализ (Табл. 3) показал, что с увеличением времени помола происходит «намолот» Fe за счет истирания барабана и шаров, при этом Fe взаимодействует с образовавшейся фазой. В результате состав сплава смещается в область диаграммы Fe – Ge, богатую железом.

Исследование сплавов $Fe_{50}Ge_{50}$ методом Мёссбауэровской спектроскопии также показывает направление твердофазного химического взаимодействия между Fe и Ge при помоле. По мере вступления в реакцию компонентов смеси и образования фаз уменьшается

Таблица 3.

Химический состав механосинтезированных сплавов $Fe_{50}Ge_{50}$.

Содерж. эл-тов	Исходная смесь		1 ч МС		2 ч МС		2.5 ч МС	
	Fe	Ge	Fe	Ge	Fe	Ge	Fe	Ge
масс. %	41.88 ± 0.71	58.12 ± 1.52	42.88 ± 0.57	57.12 ± 1.17	44.12 ± 0.66	55.88 ± 1.35	47.76 ± 0.69	52.23 ± 1.33
ат. %	50	50	50.61	49.39	50.65	49.35	54.31	45.69

доля секстета, относящегося к чистому α -Fe. Уже после 15 мин помола появляется синглет с изомерным сдвигом $\delta = 0.29$ мм/с, который характеризует парамагнитную фазу $FeGe_2$ (С16). После 2 ч МС спектр представляет собой только синглет с изомерным сдвигом ~ 0.45 мм/с, который соответствует при комнатной температуре парамагнитной фазе $FeGe$ со структурой B20.

Выводы

- Механохимическим методом синтезированы сплавы $Fe_{50}Al_{50-x}Si_x$ и $Fe_{50}Al_{50-x}Ge_x$ ($X = 0 + 50$ ат. %), определены их фазовый состав, структура и температурная стабильность. Установлено, что сплавы являются нанокристаллическими со средним размером ОКР образовавшихся фаз порядка 8 – 15 нм.

2. Синтезированные сплавы $Fe_{50}Al_{50-x}Si_x$ и $Fe_{50}Al_{50-x}Ge_x$, где $X \leq 20$ ат.%, являются однофазными и представляют собой твердые растворы $Fe(Al, Si)$ и $Fe(Al, Ge)$ с ОЦК решеткой. Твердые растворы, содержащие кремний, частично упорядочены по B2 типу, а содержащие германий, полностью разупорядочены.
3. В сплавах, содержащих ≥ 25 ат. % Si (или Ge), первоначально образовавшиеся твердые растворы при продолжительном помоле распадаются с выделением интерметаллидных фаз. В сплавах с кремнием выделяется фаза $FeSi_{1-x}Al_x$ с ШК структурой моносилицида железа B20, а в сплавах с германием - германиды железа β - $Fe_3(Ge,Al)_3$ и η - $Fe_{13}(Ge,Al)_8$ с гексагональной структурой B8₂.
4. Механосинтезированные твердые растворы $Fe(Al, Si)$ и $Fe(Al, Ge)$ являются метастабильными. При нагреве в них происходят структурные превращения с экзотермическим эффектом в интервале температур 480 - 600°C, который связан с образованием упорядоченных B2 фаз $FeAl_{1-x}Si_x$ или $FeAl_{1-x}Ge_x$, а также сопутствующих фаз на основе силицида железа (B20) или германида железа (B8₂).
5. Установлено, что в сплаве $Fe_{50}Al_{25}Ge_{25}$ неупорядоченный твердый раствор $Fe(Al, Ge)$ при нагреве полиморфно переходит в промежуточную метастабильную фазу $Fe_6Ge_3Al_2$, устойчивую до $T \geq 750$ °C. Методом полнопрофильного анализа определена структура $Fe_6Ge_3Al_2$, как моноклинная (tc44/8) с параметрами решетки $a = 0.9906$ нм, $b = 0.7956$ нм, $c = 0.7706$ нм, $\beta = 108.709^\circ$.
6. Механосинтезированные сплавы $Fe_{50}Al_{25}Si_{25}$ являются парамагнитными, а сплавы $Fe_{50}Al_{25}Ge_{25}$ слабо ферромагнитными. Ферромагнетизм сплава, содержащего Ge, обусловлен образованием фазы η - $Fe_{13}(Al, Ge)_8$ из-за технологического изменения состава за счет «намолота» Fe.

Список цитируемой литературы.

1. J. S. Benjamin, Metallurgical transactions, v. 1 (1970), p. p. 2943 - 2951.
2. Ермаков А. Е., Юрчиков Е. Е., Баранов В. А., ФММ, т. 52 (1981), стр. 1184 - 1193.
3. C. Surinayarayana, Mechanical alloying and milling, Prog. Int Mat. Sci, v. 46 (2001), p. p. 1 - 184.
4. D. G. Morris, X. Amels, S. Surinach, M. D. Baro and M. A. Minoz-Morris, Disordering of B2 intermetallics by ball milling with particular attention to FeAl // J. Metastable and Nanocryst. mater., v. 10 (2001), p. p. 195 - 202.
5. Шелехов Е. В., Свиридова Т. А., Моделирование процессов движения и разогрева в планетарной мельнице. //Материаловедение, 1999, № 10, стр. 13-21.

6. M. Abdellaom, E. Gaffet, C. Diega-Manadssou and T. Barradi., M6ssbauer effect evidence for disordering induced by mechanical alloying in Fe-Si system. // J. de Physique IV, v. 4 (1994), p p. c3-285 - c3-290.

Список публикаций.

1. В. И. Фадеева И. А. Свиридов, Г. А. Кочетов, Ю. В. Балдохин., Структура фаз, образующихся при механическом сплавлении порошков 50Fe + 25Al + 25Si (ат. %) II Структурные основы модификации материалов методами нетрадиционных технологий. Тез. Докл. V Межгос. семинара МНТ-В, Обнинск 1999, стр.116 - 117.
2. Г. А. Кочетов, Ю. В. Балдохин, В. И. Фадеева И. А. Свиридов, А. Е. Богданов., Исследование твердых растворов на основе cc-Fe в системах Al_{1-x}M (M = Si, Ge), полученных механохимическим синтезом, с помощью эффекта Мёссбауэра. // Эффект Мёссбауэра: магнетизм, материаловедение, гамма-оптика. Тез. Докл. Международн. конференции, Казань 2000, стр. 69-70.
3. V. I. Fadeeva, I. A. Sviridov, G. A. Kochetov and Yu. V. Baldokhin., Formation of the ordered phases during mechanical alloying of 50Fe + 25Al + 25Si (at. %) mixtures. // J. Metast. and Nanocryst. Mat., v. 8 (2000), p. p. 296 - 301.
4. V. I. Fadeeva, I. A. Sviridov, G. A. Kochetov, Yu. V. Baldokhin, A. Ye. Bogdanov and S. A. Nikitn Structure of the phases in FeAl_{1-x}Si_x and FeAl_{1-x}Ge_x alloys formed by mechanical alloying and annealing. // Proc. Intern. Symp. On Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocryst. Mater. (ISMANAM - 2000), Oxford 2000, p. 125.
5. В И. Фадеева И. А Свиридов, С. А. Никитин, А. Е. Богданов, Г. А. Кочетов, Ю. В. Балдохин., Влияние добавок Si и Ge на образование B2 структуры в сплавах **Fe₅₀Al_{50-x}Si_x** и **Fe₅₀Al_{50-x}Ge_x**, полученных механическим сплавлением. // Структурные основы модификации материалов методами нетрадиционных технологий. Тез. Докл. VI Межгос. семинара МНТ-VI, Обнинск 2001, стр.4 - 5.
6. В. И. Фадеева И. А. Свиридов, С. А. Никитин, Ю. А. Овценкова, Структура и магнитные свойства порошков, полученных механическим сплавлением смеси компонентов (ат. %) 50Fe + 25Al + 25Si. // Неорганические материалы, т. 37 (2001), № 8, стр. 936 - 942.
7. В. И. Фадеева И. А. Свиридов, Т. Кулик, В. К. Камышова., Механохимический синтез упорядоченных интерметаллидов в системе Al-Fe-Si. // Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах. Сб. статей и тезисов 11-го Международн. Симп ОМА - II, Сочи 2001, стр. 343 -350.
8. В. И. Фадеева И. А. Свиридов, А. Е. Богданов, Ю. В. Балдохин., Т. Кулик, Структура и свойства фаз, образующихся при механическом сплавлении **Fe₅₀Al_{50-x}Si_x** и **Fe₅₀Al_{50-x}Ge_x**.

- // Прочность неоднородных структур. Тез. Докл. I-й Евразийской научн. Практ. Конф. ПРОСТ-2002. Москва, МИСИС 2002, стр.77.
9. В. И. Фадеева И. А. Свиридов, Ю. В. Батдохин., Образование интерметаллидов со структурой B2 при механическом сплавлении $Fe_{50}Al_{50-x}Si_x$. // ФММ. т. 94 (2002). Кр 3. стр. 88 -94.
10. В. И. Фадеева И. А. Свиридов, Т. Кулик, В. К. Камышова., Нанокристаллические интерметаллиды со структурой B2 и B20, полученных механическим сплавлением Al-Fe-Si. // Изв. АН, Сер. Физическая, т. 66 (2002) № 6, стр. 882 -886.
11. Фадеева И. Л. Свиридов. Л. Е. Богданов., Структурные и магнитные превращения при механическом сплавлении и последующем нагреве сплавов $Fe_{50}Al_{50-x}Ge_{25}$. // Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах. Сб. трудов Международн. Симп. ОМА - 2002. часть II. Сочи 2002. стр. 123 -127.
12. В. И. Фадеева. И. А. Свиридов. А. Е. Богданов, Ю. В. Балдохин., Структурные и магнитные превращения при механическом сплавлении $Fe_{50}Ge_{50}$ и $Fe_{60}Ge_{40}$ // Структурные основы модификации материалов методами нетрадиционных технологий. Тез. Докл. VII Межгос. семинара МНТ-VII, Обнинск 2003, стр.14 -15.
13. В. И. Фадеева И. А. Свиридов, А. Е. Богданов., Образование метастабильных фаз при механическом сплавлении и последующем нагреве в сплавах Fe-Al-Ge. // Изв. АН. Сер. Физическая, т. 67 (2003) № 7, стр. 969 -972.

1210259