

УДК 544.032.2

Твердофазные реакции в системе Fe–C при механическом сплавлении

Г. А. ДОРОФЕЕВ, Е. П. ЕЛСУКОВ, В. М. ФОМИН, Г. Н. КОНЫГИН, А. В. ЗАГАЙНОВ

*Физико-технический институт Уральского отделения РАН,
ул. Кирова, 132, Ижевск 426001 (Россия)**E-mail: Yelsukov@fnms.fti.udmurtia.su*

Аннотация

Методами рентгеновской дифракции и мёсбауэровской спектроскопии изучено поведение системы $\text{Fe}(100 - x)\text{C}(x)$ при механическом сплавлении (МС) элементарных компонентов в интервале концентраций до $x = 32$. При $x < 20$ в конечном продукте МС обнаружена аморфная фаза, при $x \geq 20$ – карбиды Fe_3C и Fe_7C_3 . На высокоуглеродистой композиции изучена кинетика твердофазных реакций. В процессе МС последовательно образуются аморфная фаза, цементит Fe_3C и Fe_7C_3 . Обсуждается механизм твердофазных реакций, включающий проникновение углерода по границам зерен железа, образование аморфной фазы Fe–C и карбидов в зависимости от состава исходной смеси и времени измельчения.

ВВЕДЕНИЕ

Система Fe–C давно вызывает интерес у исследователей, в частности в связи с ее исключительной практической важностью. Тем не менее процессы, происходящие в системе Fe–C при различных воздействиях, еще далеки от полного понимания. Это же справедливо для процессов механического сплавления (МС).

В литературе существует множество противоречивых фактов относительно образующихся при МС в системе Fe–C фаз. В смесях с малым (атомная доля 8.7 %) содержанием C был получен твердый раствор внедрения [1]. В области атомных долей C от 20 до 50 % разные авторы получают либо цементит Fe_3C [2–4], либо карбид Fe_7C_3 [5], либо смесь карбидов $\text{Fe}_3\text{C}_2 + \text{Fe}_2\text{C} + \text{Fe}_3\text{C}$ [6]. Однако в ряде работ [7–10] в интервале атомных долей C 20–25 % наблюдали полную аморфизацию. С другой стороны, было установлено [11–13], что склонность к аморфизации в системе Fe–C усиливается при добавлении карбидообразующих элементов. В большом числе перечисленных работ в качестве материала измельчающих тел использовали нержавеющую сталь

с высоким содержанием сильно карбидообразующего Cr. При этом возможность загрязнения образца хромом и влияние этого загрязнения на поведение системы не обсуждались. Кроме того, в работах не указывается энергонапряженность измельчающих устройств, что затрудняет сравнительный анализ полученных разными авторами результатов.

Исходя из вышесказанного, необходимо изучить эволюцию фаз при МС в системе Fe–C в широком интервале составов. При этом опыты по МС необходимо проводить в одних и тех же условиях, в измельчающем устройстве с известной энергонапряженностью, с использованием материала мелющих тел, как можно меньше подверженного износу, и с контролем уровня загрязнения получаемых образцов. Таким образом, цель данной работы – изучение процессов МС в системе Fe–C с атомной долей C до 32 % при выполнении условий, изложенных выше.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Механическое сплавление элементарных порошков проводили в защитной атмосфере (Ar) с использованием шаровой планетарной

мельницы типа Fritsch P-7 энергонапряженностью 2.0 Вт/г. Сосуд (объем 45 см³) и шары (20 шт. диаметром 10 мм) были изготовлены из шарикоподшипниковой стали ШХ15 (массовые доли С и Cr 1.0 и 1.5 %). Общая масса загружаемого порошка (m_0) составляла 10 г. Возможное загрязнение образцов материалом мелющих тел контролировалось измерением массы порошка как до, так и после механической обработки.

Для приготовления исходных смесей с атомным соотношением Fe(100 - x)C(x) ($x = 5, 10, 15, 20, 25$ и 32) использовались порошки чистого железа (99.99) и углерода (99.99, гексагональный графит) с размерами частиц менее 300 мкм. Рентгеновские дифракционные исследования проводили в CuK_α монохроматизированном излучении. Мёссбауэровские спектры на ядрах ⁵⁷Fe получали при комнатной температуре с использованием источника ⁵⁷Co в матрице Cr.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как оказалось, 16-часового измельчения было достаточно для завершения процесса МС при всех составах исследуемых порошковых смесей. Кроме того, в течение этого времени не наблюдалось значительного загрязнения образца (прирост массы Dm/m_0 не превышал 10 %). Исключением была система Fe(68)C(32), в которой при времени измельчения (t_{mil}) 16 ч $Dm/m_0 = 15$ %. Однако в ней твердофазные реакции завершались за $t_{\text{mil}} = 12$ ч при незначительном привесе образца ($Dm/m_0 \approx 10$ %). Поэтому вначале мы рассмотрим фазовое состояние всех смесей после МС в течение 16 ч (для смеси Fe(68)C(32) – 12 ч), затем обсудим последовательность твердофазных реакций в случае высокоуглеродистого состава Fe(68)C(32), как наиболее показательной композиции.

Концентрационное поведение механосинтеза

На рис. 1 показаны рентгеновские дифрактограммы продуктов МС смесей Fe(100 - x)C(x). Вплоть до $x = 15$ наблюдаются только уширенные ОЦК-рефлексы. Их положение свидетельствует о неизменности параметра ре-

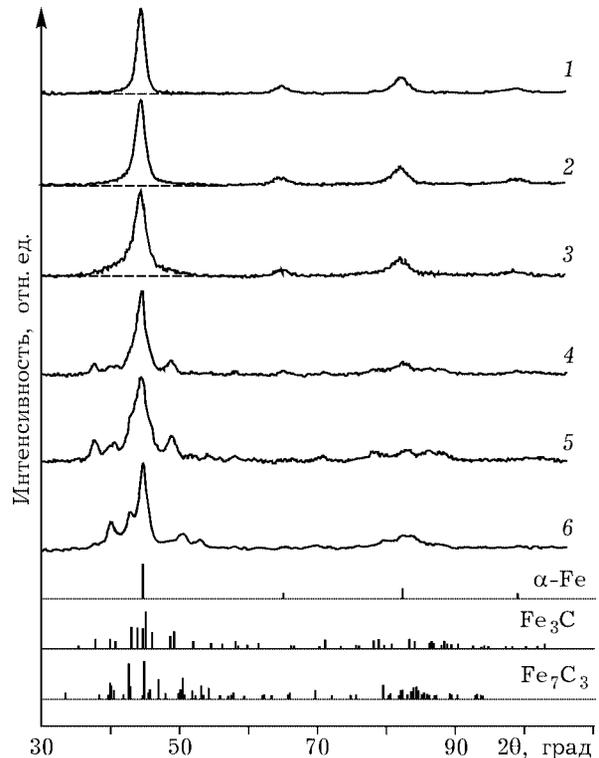


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы продуктов механосинтеза в системе Fe(100 - x)C(x) в зависимости от состава (x) исходной смеси. Время измельчения 16 ч (для $x = 32$ – 12 ч). Приведены также штрих-дифрактограммы обнаруженных фаз. $x = 5$ (1), 10 (2), 15 (3), 20 (4), 25 (5), 32 (6).

шетки, равному параметру чистого α -Fe. Однако при повышении содержания углерода до $x = 15$ обнаруживается увеличение интенсивности у основания рефлекса (110), напоминающее гало аморфной фазы. При $x = 20$ проявляются рефлексы карбида Fe₃C (цементита). Наиболее четко они прослеживаются в дифрактограмме смеси Fe(75)C(25). Однако при $x = 32$ система рефлексов изменяется, что можно интерпретировать как образование карбида Fe₇C₃.

На рис. 2 и 3 показаны мёссбауэровские спектры тех же образцов. Уже начиная с $x = 5$ спектры отличаются от спектра чистого α -Fe (см. рис. 2). Появляется новая магнитно-расщепленная компонента с очень широкими линиями. Ее присутствие указывает на существование образований, в которых атомы С располагаются хаотично вокруг атомов Fe. Совместное рассмотрение мёссбауэровских и рентгенодифракционных данных позволяет заключить, что в смесях с $x < 20$ образуется аморфная фаза Fe-C.

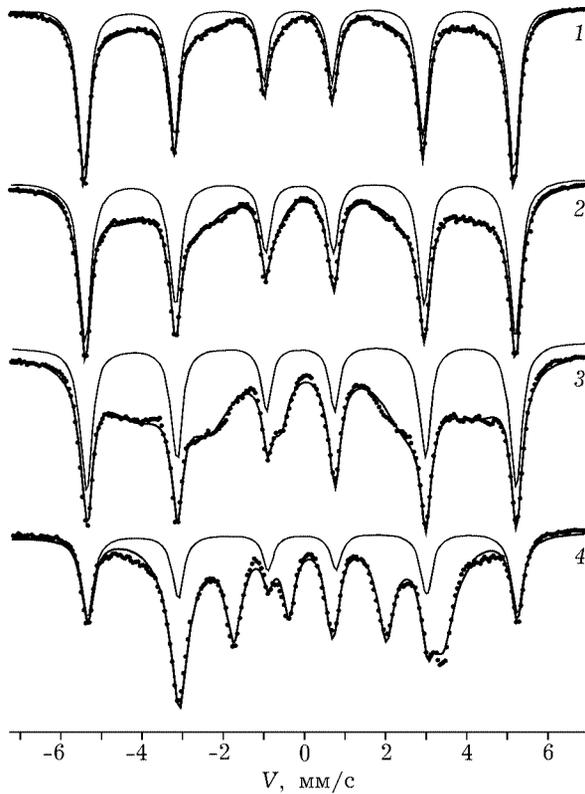


Рис. 2. Мёссбауэровские спектры продуктов механосинтеза в системе $\text{Fe}(100-x)\text{C}(x)$ в зависимости от состава исходной смеси. Время измельчения 16 ч; $x = 5$ (1), 10 (2), 15 (3), 20 (4).

В табл. 1 приведены результаты математической обработки мёссбауэровских спектров. По мере возрастания x относительная доля площади подспектра аморфной фазы увеличивается, достигая максимума (70 %) для $\text{Fe}(85)\text{C}(15)$. Эффективное магнитное поле на ядрах Fe в аморфной фазе уменьшается, а изомерный сдвиг возрастает, что указывает на повышение концентрации C. Значительно возрастает ширина линии. В то же время параметры подспектра α -Fe остаются неизмен-

ТАБЛИЦА 1

Мёссбауэровские параметры продуктов механического сплавления в системе $\text{Fe}(100-x)\text{C}(x)$

x	f , %	$\langle H \rangle$, кЭ	d , мм/с	DE_Q , мм/с	G , мм/с
5	37 ₅	296 ₃	0.13 ₄	-0.05 ₃	1.8 ₁
10	50 ₅	279 ₃	0.12 ₄	-0.03 ₃	1.9 ₁
15	70 ₅	263 ₃	0.14 ₄	-0.02 ₃	2.3 ₁
20	63 ₅	203 ₃	0.19 ₄	0.01 ₃	0.82 ₅

Примечание. f – доля площади, $\langle H \rangle$ – среднее эффективное поле, d – изомерный сдвиг относительно α -Fe, DE_Q – квадрупольное расщепление, G – ширина линии подспектра аморфной (Fe_3C для $x = 20$) фазы. Указана ошибка в последнем знаке.

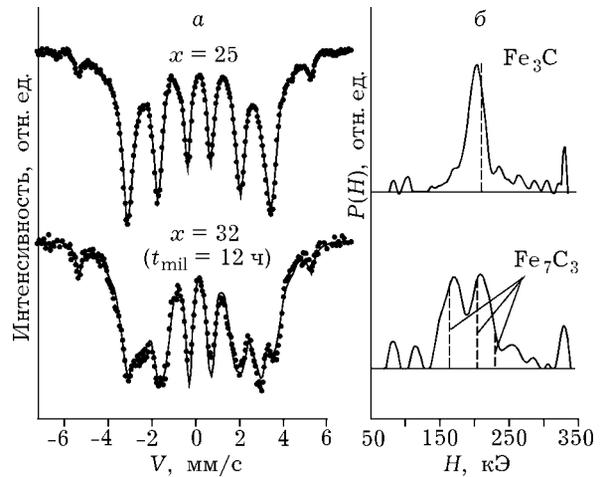


Рис. 3. Мёссбауэровские спектры (а) и функции $P(H)$ (б) продуктов механосинтеза в системах $\text{Fe}(75)\text{C}(25)$ (время измельчения 16 ч) и $\text{Fe}(68)\text{C}(32)$ (время измельчения 12 ч).

ными в пределах ошибки, за исключением ширины линии, которая незначительно увеличивается при возрастании x . При $x = 20$ в мёссбауэровском спектре вместо подспектра аморфной фазы появляется новый секстет с существенно другими параметрами (см. табл. 1 и рис. 2). Особенно резко изменяется ширина линии, уменьшаясь с 2.3 мм/с для $x = 15$ до 0.8 мм/с для $x = 20$. Параметры этого секстета близки к параметрам спектра недеформированного цементита ($H = 209$ кЭ, изомерный сдвиг $d = 0.2$ мм/с относительно α -Fe и квадрупольное расщепление $DE_Q = 0.1$ мм/с), известным в литературе [14, 15]. Поэтому мы предполагаем (и это согласуется с данными рентгеновской дифракции), что полученная фаза является цементитом. Отличие параметров мёссбауэровского спектра от параметров спектра недеформированного цементита обусловлено наличием искажений, вносимых ме-

ханическим воздействием. При повышении содержания углерода до $x = 25$ (см. рис. 3) доля цементита возрастает почти до 100 %. При $x = 32$ мёсбауэровский спектр можно трактовать как появление карбида Fe_7C_3 . На рис. 3, б вместе с функциями распределения сверхтонких полей $P(H)$ штриховыми линиями показаны литературные данные по полям в недеформированных Fe_3C [14, 15] и Fe_7C_3 [16] соответственно. Мы полагаем, как и в случае с цементитом, что незначительное несовпадение этих данных для Fe_7C_3 с полученными максимумами функций $P(H)$ объясняется структурными искажениями, вносимыми деформацией при измельчении.

Таким образом, из представленных результатов можно сделать следующий промежуточный вывод. МС в системе $\text{Fe}(100 - x)\text{C}(x)$ приводит к образованию аморфной фазы при $x \leq 20$, цементита при $x = 20-25$ и карбида Fe_7C_3 при $x \gg 30$.

Кинетика механического сплавления

Всю последовательность твердофазных реакций удобно рассмотреть на примере высокоуглеродистой композиции $\text{Fe}(68)\text{C}(32)$. Рентгеновские дифрактограммы системы $\text{Fe}(68)\text{C}(32)$ в течение МС приведены на рис. 4. Вплоть до 3 ч дробления обнаруживаются только уширенные ОЦК-рефлексы α -Fe и гало от аморфной структуры вблизи рефлекса (110). Да-

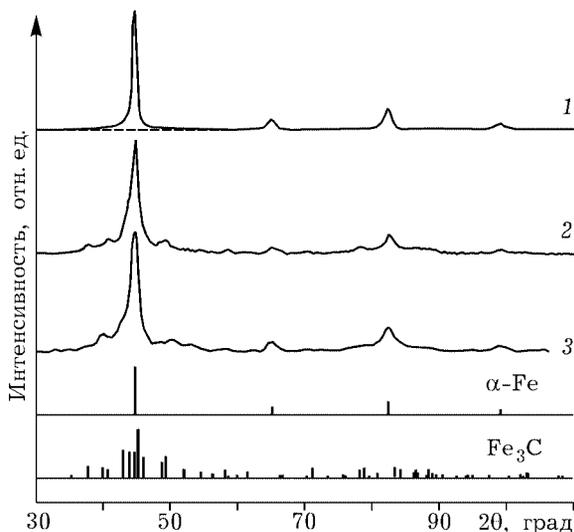


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы продуктов механосинтеза в системе $\text{Fe}(68)\text{C}(32)$ в зависимости от времени измельчения. t_{mil} , ч: 2 (1), 4 (2), 8 (3).

лее последовательно появляются цементит Fe_3C и карбид Fe_7C_3 с орторомбической структурой. Последний наиболее ярко проявляется при $t_{\text{mil}} = 12$ ч (см. рис. 1). Измерения параметра решетки α -Fe показали, что он не изменяется в течение всего процесса дробления, пока остаются ясно различимыми рефлексы ОЦК-фазы (до $t_{\text{mil}} = 8$ ч). Из анализа профиля рефлексов α -Fe были определены размеры зерна и величины микроискажений. Обнаружено сверхмелкое зерно (около 4 нм) уже при $t_{\text{mil}} = 1$ ч. При дальнейшем дроблении размер зерна не изменяется. Средние решеточные микроискажения постепенно возрастают до 0.15 % в течение 6–8 ч дробления.

Мёсбауэровские спектры и найденные из них функции $P(H)$ приведены на рис. 5. При малых временах дробления ($t_{\text{mil}} \leq 3$ ч) основной вклад в спектр дает компонента от чистого α -Fe. Тем не менее по расположению спектра относительно нерезонансного уровня (показан горизонтальной линией) и соответственно наличию на функции $P(H)$ широкого распределения от 140 до 300 кЭ можно сделать вывод о начале процесса МС Fe и C с образованием аморфной фазы. При $t_{\text{mil}} \approx 3$ ч в мёсбауэровском спектре появляется дополнительный секстет от цементита, а при $t_{\text{mil}} \approx 8$ ч (см. рис. 5 и 3) наблюдается сложный спектр карбида Fe_7C_3 .

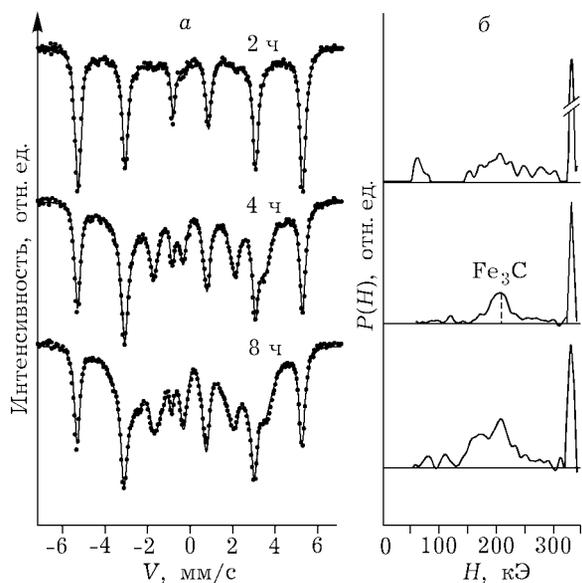


Рис. 5. Мёсбауэровские спектры (а) и функции $P(H)$ (б) продуктов механосинтеза в системе $\text{Fe}(68)\text{C}(32)$ в зависимости от времени измельчения.

Как можно видеть, эволюция фазового состава высокоуглеродсодержащей смеси в целом схожа с последовательностью фазовых состояний конечного продукта, полученного при возрастании содержания С в исходной смеси (см. предыдущий раздел). Данный факт указывает на то, что существует единый механизм МС в системе Fe–C в широком интервале составов.

Рассмотрим возможные механизмы механосинтеза соединений железа и углерода. Неизменность параметра решетки, равного параметру чистого α -Fe, свидетельствует о том, что не образуется пересыщенного твердого раствора внедрения углерода в теле зерен α -Fe. Наличие сверхравновесного углерода в междоузлиях железа привело бы к появлению в мёссбауэровском спектре компонент, связанных с присутствием углерода вблизи резонансных атомов Fe, как это имеет место в случае закаленного мартенсита [17]. В то же время обнаруженные для образцов с $t_{\text{mil}} \approx 3$ ч широкое распределение $P(H)$ (см. рис. 5), большая ширина у основания рефлекса (110) в дифрактограммах (см. рис. 4) и аномально быстрое измельчение зерна указывают на эффект присутствия углерода в α -Fe. Атомы углерода могут проникать в железо по границам зерен и по ядрам дислокаций. Вероятно, эти атомы могут проникать в кристаллы железа также путем междоузельной диффузии, однако тут же адсорбируясь на дислокациях. Известно, что дислокации и другие несовершенства решетки железа являются для атомов углерода энергетически более выгодными позициями по сравнению с нормальными междоузлиями: тепловой эффект перехода атомов углерода из вторых позиций в первые составляет $\Delta H_C^d = -27.5$ кДж/моль углерода [18]. Можно оценить равновесное распределение углерода по этим позициям. Если C_d и C_i – концентрации углерода в дефектах и междоузлиях соответственно, то при типичной температуре процесса 473 К будем иметь $C_d / C_i = \exp(-\Delta H_C^d / RT) \approx 1000$. При таком соотношении, несмотря на то что атомная доля $C_i \leq 0.095$ % (предельная междоузельная концентрация в α -Fe), ясно, что количество углерода, находящегося в дефектах, может быть очень большим и ограничивается только количеством (плотностью) этих дефек-

тов. Отсюда можно ожидать, что с учетом высокодефектного наноструктурного состояния почти весь поступающий в α -Fe углерод окажется в дефектах типа границ зерен и дислокаций и поэтому не изменит параметр решетки.

По существующим в настоящее время представлениям [19–21], нанокристаллическое состояние, полученное интенсивной деформацией, характеризуется телом зерна, почти свободным от дефектов, и большой протяженностью неравновесных большеугловых границ, насыщенных дефектами. Вблизи границы нанозерна существует упруго искаженная интерфейсная область, имеющая толщину 1.0–1.5 нм. Мы предполагаем, что углерод, имеющий очень малую растворимость в неискаженной ОЦК-структуре, проникает в нанокристаллическое железо по широким интерфейсным областям, где образует аморфную фазу.

Образование карбида Fe_3C происходит в момент достижения атомной доли С в интерфейсной области ≈ 25 %. Известно [18, 22], что местами зарождения карбидов в сталях обычно являются границы зерна, где концентрация углерода наибольшая. Углерод, проникающий по новым границам (межфазным границам α -Fe/ Fe_3C), обеспечивает увеличение количества цементита. В дальнейшем избыток углерода по сравнению со стехиометрией Fe_3C делает его нестабильным, и процесс идет по пути образования карбида Fe_7C_3 . Доля последнего достигает почти 100 % при $t_{\text{mil}} = 12$ ч (см. рис. 5). Заметим, что энтальпия образования карбидов в сплаве Fe–C составляет $-(26.0-28.4)$ кДж/моль углерода [18], т. е. близка к ΔH_C^d . Это означает отсутствие энергетической движущей силы образования карбидов. Другими словами, выделение карбидов железа даже в местах их наиболее вероятного образования (на дефектах) затруднено.

Карбиды образуются путем кристаллизации аморфной фазы, когда концентрация углерода в последней приближается к стехиометрической концентрации карбида. В смеси $\text{Fe}(100-x)\text{C}(x)$ с малым содержанием углерода ($x < 20$) концентрация С в аморфной фазе мала, поэтому карбид не образуется. Карбиды Fe_3C и Fe_7C_3 образуются только при $x \geq 20$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование механического сплавления в системе Fe(100 - x)C(x) в широком интервале содержания С (атомная доля до 32 %) показало единую последовательность твердофазных реакций.

$0 < x < 15$: Fe-C ® Аморфная фаза

$20 \leq x \leq 25$: Fe-C ® Аморфная фаза ® Fe₃C

$x = 32$: Fe-C ® Аморфная фаза ® Fe₃C
® Fe₇C₃

Механизм механического сплавления связан с диффузией углерода по границам нанозерен железа.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 00-03-32555).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 V. M. Nadutov, V. M. Garamus and J. C. Rawers, *Mater. Sci. Forum*, 343-346 (2000) 721.
- 2 G. Le Caër, P. Matteazzi, E. Bauer-Grosse *et al.*, *Colloq. de Phys.*, 51 (1990) C4-151.
- 3 G. Le Caër, E. Bauer-Grosse, A. Pianelli *et al.*, *J. Mater. Sci.*, 25 (1990) 4726.
- 4 K. Tokumitsu, *Mater. Sci. Forum*, 235-238 (1997) 127.
- 5 G. M. Wang, A. Calka, S. J. Campbell and W. A. Kaczmarek, *Ibid.*, 179-181 (1995) 201.
- 6 F. Miani, P. Matteazzi and D. Basset, Proc. InCoMe'93, Cambridge Intersci. Publ., 1994, pp. 102-105.
- 7 T. Nasu, K. Nagoaka, N. Itoh and K. Suzuki, *J. Non-Cryst. Sol.*, 122 (1990) 216.
- 8 T. Ogasawara, A. Inoue and T. Masumoto, *Mater. Sci. Eng.*, A134 (1991) 1338.
- 9 T. Nasu, C. C. Koch, K. Nagoaka *et al.*, *Ibid.*, A134 (1991) 1385.
- 10 T. Ogasawara, A. Inoue and T. Masumoto, *Mater. Sci. Forum*, 88-90 (1992) 423.
- 11 K. Omuro, H. Miura, *Appl. Phys. Lett.*, 64 (1994) 2961.
- 12 K. Omuro and H. Miura, *Mater. Sci. Forum*, 179-181 (1995) 273.
- 13 H. Miura and K. Omuro and H. Ogawa, *Mater. Trans. JIM*, 36 (1995) 263.
- 14 G. P. Huffman, P. R. Errington and P. M. Fisher, *Phys. Stat. Sol.*, 22 (1967) 473.
- 15 Ю. В. Максимов, И. П. Суздаев, Р. А. Аренц, *ФТТ*, 14 (1972) 3344.
- 16 E. Bauer-Grosse, G. Le Caër, *Phil. Mag. B*, 56 (1987) 485.
- 17 В. В. Гаврилюк, Распределение углерода в стали, Наукова думка, Киев, 1987.
- 18 Б. М. Могутнов, И. А. Томилин, Л. А. Шварцман, Термодинамика сплавов железа, Металлургия, Москва, 1984.
- 19 M. L. Trudeau and R. Schulz, *Mater. Sci. Eng.*, A134 (1991) 1361.
- 20 R. Z. Valiev, *Nanostruct. Mater.*, 6 (1995) 73.
- 21 J. Schiotz, F. D. DiTolla and K. W. Jacobsen, *Nature*, 391 (1998) 561.
- 22 Физическое металловедение, Под ред. Р. У. Кана и П. Хаазена, Металлургия, Москва, 1987.