

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Трудового Красного Знамени Институт физики металлов Уральского
отделения Российской академии наук

На правах рукописи

ЛЯШКОВ Кирилл Андреевич

**ДЕФОРМАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ
ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА С ДИСПЕРСНЫМИ
НИТРИДАМИ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Шабашов Валерий Александрович

Екатеринбург, 2014

Содержание

Введение.....	5
Глава 1. Литературный обзор.....	13
1.1. Современные технологии азотирования стали.....	13
1.2. Механическое сплавление	14
- Особенности механохимических процессов	15
- Недостатки механохимического метода и пути их преодоления	20
1.3. Исследование структурно-фазовых превращений при деформационном растворении частиц вторых фаз в сплавах.....	22
- Деформационное растворение углеродсодержащих частиц в сплавах железа	26
- Деформационное растворение кислородсодержащих частиц в сплавах железа ...	29
- Деформационное растворение азотсодержащих частиц в сплавах железа	32
1.4. Механохимическое азотирование в азотсодержащей газовой среде.....	33
Постановка задачи исследования.....	36
Глава 2. Материалы и методы исследования.....	38
- Метод помола в планетарной шаровой мельнице.....	38
- Метод сдвига под давлением в наковальнях Бриджмена	42
- Фрикционное воздействие	42
- Мессбауэровская спектроскопия	44
- Рентгеноструктурный анализ.....	47
- Просвечивающая электронная микроскопия.....	48
Глава 3. Структурно-фазовые превращения, индуцированные интенсивной холодной пластической деформацией (ИХПД) на азотированной ионно- плазменным (ИП) методом поверхности сплавов с ОЦК и ГЦК кристаллическими решетками.....	49
3.1. Формирование субмикроразмерных нитридов на поверхности азотированного железа и сплава Fe-Cr ИП методом	52
- Азотирование α -железа	52
- ИП азотирование Fe-Cr сплавов с ОЦК кристаллической решеткой.....	54
- ИП азотирование аустенита Fe-18Cr-8Ni.....	56
3.2. Механическое приготовление пересыщенных твердых растворов азота в железе и сплавах Fe-Cr.....	59
- Деформационное растворение нитридов γ' Fe ₄ N в ОЦК железе.....	59
- Деформационное растворение нитрида CrN в сплавах с ОЦК и ГЦК	

кристаллическими решетками	60
3.3. Формирование наноструктуры при термообработке деформированных СД азотированных фольг железа и сплавов Fe-Cr.....	62
3.4. Заключение.....	63
Глава 4. Структурно-фазовые превращения в азотированной аустенитной высокомарганцевой стали Fe-22Mn-18Cr-0.8N при сухом трении скольжения и сдвиге под давлением в наковальнях Бриджмена.....	65
4.1. Процесс растворения нитридов хрома при сухом трении скольжения и сдвиге под давлением в наковальнях Бриджмена	66
4.2. Мессбауэровский анализ кинетики ячеистого распада в стали Fe-22Mn-18Cr-0.8N	70
4.3. Влияние степени ячеистого распада на кинетику растворения нитридов, формирование пересыщенного твердого раствора, наноструктурирование и свойства стали	75
4.4. Заключение.....	78
Глава 5. Твердофазный механический синтез в шаровых мельницах азотированных ОЦК сплавов железа. Влияние легирования матрицы сильными нитридообразующими элементами (Cr, Al, V) на структурно-фазовые превращения при ИХПД.....	80
5.1. Фазовые переходы при механическом синтезе α -железа с нитридами CrN.....	82
5.2. Влияние алюминия на процесс твердофазного механического легирования железа азотом в смеси Fe-3Al + CrN	85
5.3. Влияние ванадия на процесс твердофазного механического легирования железа азотом в смеси Fe-6V + CrN.....	88
5.4. Деформационно-индуцированные переходы «растворение-выделение» нитридных фаз при механическом синтезе в смесях «сплав Fe + CrN»	90
5.5. Заключение.....	93
Глава 6. Твердофазный механический синтез азотированного Fe-Ni аустенита и неравновесная фазовая диаграмма Fe-Ni-Cr-N аустенитных сплавов	95
6.1. Фазовые переходы при механическом синтезе ОЦК сплавов Fe-xNi (x = 0..20 ат. %) с нитридами хрома	96
6.2. Фазовые переходы при термообработке МС смеси Fe-xNi + CrN (x = 0..20 ат. %).....	99
6.3. Стабилизация наноструктурированной матрицы и формирование наноструктуры дисперсно-упрочненного нитридами хрома Fe-Ni аустенита	

с малым содержанием никеля	104
6.4. Заключение.....	106
Выводы	108
Список литературы	110

Введение

Актуальность темы

Современные требования к качеству металлических изделий и конструкций обусловили тенденцию номенклатуры сплавов на основе железа в сторону возрастания доли легированных сталей в общем объеме металлургического производства. В последние годы значительно возрос интерес к высокоазотистым легированным сталям (ВАС), особенно коррозионно-стойким. Одно из основных преимуществ этих сталей по сравнению с традиционными сталями-аналогами – их более высокая прочность. Это позволяет сократить объем производства высоколегированных сталей на 15 – 20%, за счет уменьшения рабочих сечений деталей машин, механизмов и конструкций, приводящего к снижению материалоемкости.

Анализ и обобщение литературных данных по применению ВАС позволяет прогнозировать рост производства уже разработанных и создание новых марок таких сталей.

В то же время, поскольку азот обладает сильной способностью стабилизировать аустенит, легирование азотом позволяет уменьшить в нержавеющей сталях содержание аустенитообразующих элементов – никеля и марганца в полтора – два раза, либо вообще исключить эти элементы из состава стали. Введение азота в стали позволяет решать не только вопросы повышения их прочности и экономии легирующих элементов, но и решать экологические проблемы. Так, например, при полном (или частичном) отказе от легирования сталей марганцем и замене его азотом появляется возможность избежать ущерба экосистеме и здоровью людей, связанных с выбросами в атмосферу токсичных окислов марганца при выплавке. Кроме того, азот, входящий в состав воздуха, является дешевым, и процесс его получения из атмосферы не требует разрушения поверхности и недр земли, неизбежных при добыче руд. При сохранении объема потребления металлопродукции на постоянном уровне расширение производства ВАС позволит сократить добычу руд металлов, входящих в их состав, особенно – никеля, марганца.

Исследования и разработки за рубежом (в США, Германии, Франции, Японии, Швеции, Швейцарии, Австрии, Японии, Болгарии) направлены, в значительной мере на введение азота в нержавеющие стали аустенитного и аустенитно-ферритного классов с целью стабилизации аустенита и повышения стойкости к межкристаллитной коррозии и питтингообразованию. В [1] академик Банных О.А. с соавторами привел подробный обзор существующей проблемы и современных применений ВАС:

- коррозионно-стойкие, кислотостойкие, кавитационностойкие;
- высокопрочные жаростойкие для паровых и газовых турбин, в т.ч. для сварных роторов;
- коррозионно-стойкие немагнитные для телеметрических устройств и геологических труб

глубокого бурения, колец роторов генераторов, канатов;

- жаропрочные немагнитные;
- износостойкие немагнитные, в т.ч. высокопрочные, например сталь P900 (18%Cr-18%Mn-0,5N) для железнодорожных колес;
- релаксационностойкие (пружинные);
- ВАС для крепежа атомных реакторов;
- ВАС в стоматологии и медицине (например, азотистые Cr-Mn или Cr-N стали).

Известно также об использовании ВАС для подшипников, осей винтов в авиационной технике, в т. ч. для службы при повышенных температурах, в качестве материала для дисков и лопаток турбин [2]. По данным [3] отмечают следующие новые области промышленного применения ВАС:

– Оборудование для обработки сырьевых материалов (от горного дела до пищевой промышленности), утилизации отходов (recycling). (Имеются в виду высокая абразивная износостойкость, коррозионная стойкость новых сталей).

– Ювелирная и часовая промышленность. (Для этих применений важна коррозионная стойкость ВАС).

– Медицина (подчеркиваются коррозионная стойкость, прочность, немагнитность, пониженная аллергенность за счет отсутствия никеля).

Возрастание роли ВАС в промышленности отмечено и представителями крупных металлургических фирм и промышленных предприятий из Германии, Швеции, США, Австрии [4 – 9]. В качестве примера эффективного использования ВАС в России можно указать изготовление кабелей для ЛЭП с алюминиевой сердцевиной и оболочкой из немагнитной ВАС, обеспечивающей снижение потерь электроэнергии на 10 – 30%, увеличение термической стабильности в 1,5 – 2 раза, повышение прочности кабеля на 20%, повышение коррозионной стойкости [10].

К 1990 году в СССР было создано большое количество марок азотосодержащих сталей. В их числе, например, аустенитные Cr-Mn-N стали 03X13AG19, 07X13AG20, 25X13Г20АФ1, 10X14AG15, 010X18AG18, 06X17Г17ДАМБ и Cr-Mn-Ni-N стали 06X17Г19НАБ, 05X13Н5АГ20, 05X18Н10АГ10, 03X13Н9Г19АМ2, 03X20Н16АГ6, 03X21Н15АГ8. Среди существовавших на то время марок азотистых сталей в работе [11] выделяли две основные группы:

Стали на основе 18 – 25% Cr и 5 – 14% Mn с добавками 0,3 – 0,7% N и 5 – 20% Ni для стабилизации аустенита.

Аустенитные Cr-Mn-N стали, требовавшие для повышения стабильности аустенита при пониженных и криогенных температурах добавок Ni (2 – 10%) и N (0,1 – 0,4%); для повышения прочностных свойств максимальных добавок N (0,5 – 0,6%).

Однако в настоящее время в России объем производства легированных никелем и марганцем сталей снижен, так как данные элементы перешли в категорию дефицитных, требующих закупки за рубежом. Еще одной причиной такого сокращения является отрицательное влияние марганца на экологию и высокая активация этих элементов в составе реакторных сталей, образующих изотопы с большим периодом полураспада.

Указанная ситуация обусловила необходимость разработки новых композиций коррозионно-стойких азотосодержащих сталей и сплавов, минимально легированных никелем и марганцем. Для разработки таких сталей перспективными можно назвать систему Fe-Cr-N.

Очевидно, что кроме проблемы выбора перспективного состава, существует проблема дороговизны процессов легирования азотом расплавов и твердофазного насыщения, использующих в настоящее время громоздкое и энергоемкое металлургическое производство [1]. В последние годы в связи с прогрессом технологии и методов создания интенсивной пластической деформации и высоких давлений (гидроэкструзия, равноканально-угловое прессование, сварка взрывом, помол в шаровых мельницах, фрикционное воздействие и др.) большой стимул получили исследования и разработка новых способов деформационной модификации структуры и, в частности, методы механосплавления и механосинтеза [12, 13, 14].

В ИФМ УрО РАН был выполнен большой объем исследований по структурно-фазовым превращениям и механическому легированию сплавов железа с формированием твердых растворов замещения и внедрения, как при деформационном растворении интерметаллидных фаз и фаз внедрения в металлических матрицах, так и при синтезе сплавов из порошковых смесей. С использованием различных методов механической активации – прокатка, сдвиг под давлением, помол в шаровых мельницах, фрикционное воздействие – были получены новые данные о механизме деформационно-индуцированной низкотемпературной диффузии при механическом сплавлении. В частности, были предложены принципы малозатратного механизма легирования кислородом сплавов на основе железа с использованием малоустойчивых при пластической деформации оксидов железа (Fe_2O_3 , Fe_3O_4).

Настоящая работа стала продолжением исследований по индуцированным мегапластической деформацией структурно-фазовых превращений карбидов и оксидов в матрицах металлов и посвящена изучению растворения нитридов CrN и Cr_2N в сплавах с ОЦК и ГЦК кристаллическими решетками. В качестве матриц выбраны модельные железо и специально легированные сплавы с большой (Al, V, Cr) и малой (Ni) энтальпией образования нитридов. Кроме того, исследованы реальные стали, например нержавеющей аустенитные Fe-18Cr-8Ni и Fe-22Mn-18Cr-0.8N. В работе применялся метод ядерного гамма-резонанса, дающий непосредственную информацию о структуре на уровне ближайших атомных соседств зонда ^{57}Fe , что позволяет совместно с рентгеноструктурным анализом и трансмиссионной

электронной микроскопией получить информацию о структуре пересыщенных твердых растворов, метастабильных модифицированных фазах и вторичных упрочняющих частицах.

Цель работы и задачи исследования

Целью работы являлось систематическое исследование индуцированных холодной мегапластической деформацией структурно-фазовых превращений при растворении и выделении нитридов в матрицах металлов и сплавов с ОЦК и ГЦК кристаллическими решетками и создание наноструктурированных твердых растворов и композитов, упрочненных (и стабилизированных) вторичными нитридными фазами.

В соответствии с целью работы были поставлены следующие научные **задачи**:

1. Исследовать процессы формирования структуры при ионно-плазменном азотировании и последующей деформации сдвигом под давлением поверхности сплавов Fe-Cr и Fe-Cr-Ni с ОЦК и ГЦК кристаллическими решетками.

2. Изучить возможность использования трансмиссионной мессбауэровской спектроскопии для исследования процессов деформационно-индуцированного растворения продуктов ячеистого распада в высокоазотистой стали Fe-22Mn-18Cr-0.8N. Провести сопоставление результатов воздействия на структуру стали различных методов мегапластической деформации – кручением в наковальнях Бриджмена и фрикционного воздействия.

3. Проанализировать влияние легирования матрицы железа элементами Al, V, Ni на кинетику фазовых превращений и состав сплавов при механическом синтезе с нитридами CrN в шаровой мельнице.

4. Осуществить твердофазный механический синтез экономно легированного никелем аустенита с использованием стабилизирующих аустенитную наноструктуру вторичных нитридов хрома. Сформулировать основные закономерности и схему индуцированных мегапластической деформацией структурно-фазовых превращений в смесях сплавов железа с нитридами хрома.

Научная новизна работы

1. Получены новые экспериментальные данные и закономерности по деформационно-индуцированным циклическим фазовым превращениям «растворение-выделение» нитридов в условиях твердофазного механического легирования азотом сталей и сплавов с использованием малоустойчивых при деформации нитридов хрома.

2. Обнаружено образование наноструктурированных пересыщенных твердых растворов и выделившихся в них вторичных дисперсных нитридных фаз при холодном механическом легировании азотом металлических матриц с ОЦК и ГЦК кристаллическими решетками.

3. Реализован твердофазный механический синтез высокоазотистых сталей (ВАС) с использованием нитридов хрома в качестве азотсодержащей добавки. Процесс реализован как в поверхностных слоях, так и в объеме образцов различными методами мегапластической деформации (сдвигом под давлением, фрикционным воздействием и обработкой в шаровой мельнице).

Содержание диссертации соответствует пункту 3 «Изучение экспериментального состояния конденсированных веществ (сильное сжатие, ударные воздействия, изменение гравитационных полей, низкие температуры), фазовых переходов в них и их фазовые диаграммы состояния» паспорта специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Практическая значимость работы

Данные о механизме и кинетике структурно-фазовых превращений при механическом сплавлении в условиях холодной мегапластической деформации позволяют моделировать новые технологические процессы азотирования и поведение материалов в условиях экстремальных деформационных нагрузок. Найденные в работе закономерности могут быть использованы для создания конструкционных азотистых сталей с ОЦК и ГЦК решетками. По сравнению с традиционными металлургическими методами производства азотированных сталей метод механического легирования позволяет получать в сплавах сверхравновесную концентрацию азота.

Основные результаты, представленные в диссертационной работе, выполнялись в рамках проектов РФФИ (№ 12-03-00040-а), Президиума РАН (№ 12-П-2-1043) и УрО РАН (№ 12-У-2-1020).

Положения, выносимые на защиту:

1. В азотированной ионно-плазменным методом поверхности Fe, Fe-Cr и Fe-Cr-Ni сплавов с ОЦК и ГЦК кристаллическими решетками в процессе сдвига под давлением происходит растворение первичных нитридов γ' -Fe₄N и CrN и образование наноструктурированных, пересыщенных азотом твердых растворов, и вторичных дисперсных нитридных фаз CrN.

2. При трении и сдвиге под давлением в наковальнях Бриджмена в высокоазотистой стали Fe-22Mn-18Cr-0.8N происходит растворение продуктов ячеистого распада (Cr₂N) и увеличение количества азота в позициях внедрения аустенитной матрицы. Предварительное старение и увеличение степени ячеистого распада снижает средний по объему образца уровень содержания

азота в положении внедрения ГЦК твердого раствора как после трения, так и после сдвига под давлением.

3. Примесь алюминия и ванадия в матрице железа ускоряет деформационно-индуцированное растворение нитридов хрома при помоле в шаровой мельнице без формирования азотистого аустенита и с образованием вторичных нитридов AlN и VN. В результате деформационно-индуцированных циклических фазовых превращений «растворение – выделение» нитридов и последующего нагрева происходит преимущественный выход из матрицы алюминия и ванадия в нитриды с сохранением менее активного хрома в позициях замещения ОЦК твердого раствора железа.

4. С ростом содержания никеля в исходной ОЦК матрице сплава Fe-xNi ($x = 6...20$ ат. %) в процессе помола с нитридами хрома количество аустенита увеличивается, при этом снижается концентрация азота в аустените. Нагрев механически синтезированных образцов до температур, соответствующих аустенитной области диаграммы состояния Fe-Ni сплавов, приводит к $\alpha \rightarrow \gamma$ - переходу с сохранением наноструктурированного твердого раствора Fe-Ni-Cr-N и выделившимися вторичными нитридами CrN, стабилизирующими структуру.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных в работе результатов подтверждена их воспроизводимостью на различных материалах (на чистых металлах и различных сплавах с ОЦК и ГЦК решетками) при использовании взаимодополняющих методов исследования: мессбауэровской спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и трансмиссионной электронной микроскопии.

Личный вклад автора

Автором самостоятельно выполнены работы по механосинтезу азотсодержащих образцов, а также их анализу методами мессбауэровской спектроскопии, трансмиссионной электронной микроскопии и рентгенографии. Автор лично проводил эксперименты по механосинтезу в шаровой мельнице и термообработкам образцов после сдвига под давлением в наковальнях Бриджмена и помола в шаровой мельнице. Фрикционное воздействие осуществлялось Коршуновым Л.Г. в ИФМ УрО РАН. Диссертант выполнял мессбауэровские измерения и моделировал мессбауэровские спектры совместно с Литвиновым А.В., Козловым К.А. и Заматовским А.Е. Ионно-плазменное азотирование выполнял Борисов С.В. в ИХТТ УрО РАН. Соискатель принимал участие (совместно с Вильдановой Н.Ф., Катаевой Н.В.) в проведении структурных исследований методами просвечивающей электронной микроскопии в Центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН. На всех этапах исследовательской работы автор участвовал в постановке задач, проведении экспериментов и обсуждении полученных

результатов. Совместно с научным руководителем были подготовлены научные статьи.

Апробация работы

Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на следующих конференциях: XXI Уральская школа металлургов-термистов «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов», 2012; Научная сессия ИФМ УрО РАН по итогам 2011 г., 2012; IV Международная конференция «Функциональные материалы и высокочистые вещества» (ФНМ 2012), 2012; XII Международная конференция «Мессбауэровская спектроскопия и её применения», 2012; XIII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-13), 2012; XIII Уральская школа-семинар металлургов-молодых учёных, 2012; IX Международный Уральский Семинар «Радиационная физика металлов и сплавов», 2011; 4-я Всероссийская конференция по наноматериалам-НАНО-2011, 2011; 7-th Seeheim Workshop on Mossbauer Spectroscopy, 2011; VII International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying (INCOME), 2011; XII Международный семинар «Дислокационная структура и механические свойства металлов и сплавов» (DCMCMC-2011), 2011; XII Всероссийская молодёжная школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-12), 2011; 10-th Young Researchers Conference «Material Science and Engineering», 2011.

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 5 статей в журналах, включенных в Перечень ВАК и 18 тезисов докладов в материалах всероссийских и международных конференций.

Список статей:

1. Деформационно-индуцированные циклические фазовые переходы «растворение-выделение» нитридов в поверхностных слоях сплавов Fe-Cr-(Ni)-N / В.А.Шабашов, С.В.Борисов, А.В.Литвинов, В.В.Сагарадзе, А.Е.Заматовский, К.А.Ляшков, Н.Ф.Вильданова. // ФММ. – 2012. – Т.113, N 5. – С.517-531.
2. Влияние алюминия на процесс твердофазного механического легирования железа азотом в шаровой мельнице / В.А.Шабашов, К.А.Козлов, К.А.Ляшков, А.В.Литвинов, Г.А.Дорофеев, С.Г.Титова, В.В.Федоренко // ФММ. – 2012. – Т.113, N 10. – С.1045-1054.
3. Solid-Phase Mechanical Alloying of BCC Iron Alloys by Nitrogen in Ball Mills / V.A.Shabashov, K.A.Kozlov, K.A.Lyashkov, A.V.Litvinov, G.A.Dorofeev, S.G.Titova // Defect and Diffusion Forum. – 2013. – V.330. – P.25-37.
4. Распределение азота в высокоазотистой хромомарганцевой аустенитной стали при

фрикционном воздействии и сдвиге под давлением / В.А.Шабашов, Л.Г.Коршунов, В.В.Сагарадзе, Н.В.Катаева, А.Е.Заматовский, А.В.Литвинов, К.А.Ляшков // ФММ. – 2013. – Т.114, N 8. – С.741-752.

5. Mechanomaking of nanostructure in nitrated Fe-Cr alloys by cyclic "dissolution-precipitation" deformation-induced transformations / V.A.Shabashov, S.V.Borisov, A.V.Litvinov, A.E.Zamatovsky, K.A.Lyashkov, V.V.Sagaradze, N.F.Vildanova // High Pressure Research. – 2013. – V.33, N 4. – P.795-812.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и списка литературы, включающего 194 наименования. Объем диссертации – 124 страницы, 28 формул, 15 таблиц и 50 рисунков.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Традиционные технологии азотирования стали

Азотирование — процесс химико-термической обработки, заключающийся в диффузионном насыщении поверхностного слоя стали азотом. Азотирование впервые было предложено русским ученым проф. Н. П. Чижевским (1913 г.).

Азотирование проводится при нагреве деталей в атмосфере аммиака (NH_3) при температуре $500\text{-}700^\circ\text{C}$. Целью азотирования является получение поверхности деталей высокой твердости и износостойкости или устойчивости против коррозии (антикоррозионное азотирование).

Для азотирования детали нагревают в специальной герметически закрытой печи, через которую пропускают аммиак (NH_3). При нагревании аммиак разлагается по реакции:



Образующийся атомарный азот (N) поглощается поверхностью стали и проникает в глубь детали. Если главным требованием, предъявляемым к азотированному слою, является высокая твердость и износостойкость, то применяют сталь, содержащую алюминий. Наиболее распространенной маркой стали является сталь 38ХМЮА. Эта сталь, кроме железа и углерода (0,35-0,42%), содержит хром (1,35-1,65%), молибден (0,15-0,25%), алюминий (0,7-1,1%). При азотировании такой стали азот в поверхностном слое образует химические соединения, называемые нитридами (нитриды: железа Fe_2N , хрома CrN , молибдена MoN , алюминия AlN). Нитриды придают поверхностному слою стали очень высокую твердость (до 1200 HV).

Азотирование длится очень долго — до 90 часов, что является его основным недостатком. Глубина азотированного слоя получается обычно 0,3-0,6 мм. На поверхности образуется белый нетравящийся слой нитридов, а глубже — сорбитообразная структура. Твердость и глубина азотированного слоя зависят от температуры. Чем выше температура азотирования, тем глубже слой, но меньше твердость.

Если азотированию должна подвергаться не вся поверхность детали, а только некоторые ее части, то места, не подлежащие азотированию, предохраняются от проникновения в них азота покрытием тонким (0,01-0,015 мм) слоем олова.

Общий технологический процесс азотирования состоит из следующих операций: предварительная токарная обработка; улучшение (закалка и высокотемпературный отпуск); чистовая обработка; азотирование; окончательное шлифование.

Азотирование проводят по одноступенчатому режиму при температуре $500\text{-}520^\circ\text{C}$ с выдержкой до 90 ч или по двухступенчатому режиму — при $500\text{-}520^\circ\text{C}$ (15-20 ч) и при 550—

570° С (20-25 ч).

Антикоррозионному (декоративному) азотированию подвергают любые стали, в том числе и простые углеродистые, при температуре 600-700° С, с выдержкой 0,5-1 ч.

Основные методы введения азота в сплавы на основе железа, которые нашли применение в промышленных условиях, можно разделить на две группы (схема 1) [1].

Схема 1



1.2. Механическое сплавление

В последние годы широкое применение находит метод механосплавления или механосинтеза (МС). С его помощью получают металлические твёрдые растворы и химические соединения в процессе механической активации смеси порошков различных фаз в планетарных шаровых мельницах (ПШМ). Помимо размол в мельницах, в работах по МС с применением мегапластической деформации используется сдвиг под давлением (СД) в наковальнях Бриджмена, деформация прокаткой, а так же трение поверхности с целью модификации структуры и изменению фазового состава исходной матрицы.

Процессы, протекающие при МС, относятся к неравновесным фазовым превращениям и могут иметь место уже при температурах вблизи комнатной. При таких температурах в сплавах на основе Fe атомное перераспределение по механизму нормальной диффузии отсутствует. Однако в результате интенсивной холодной пластической деформации (ИХПД) формируются точечные дефекты, и становится возможным деформационно-индуцированный массоперенос —

транспорт атомов на расстояния, значительно превышающие межатомные.

Для массопереноса элементов, участвующих в сплавообразовании при механическом легировании, необходимо создать особые условия. Одним из основных параметров, определяющих подвижность атомов в металлах и сплавах в обычных условиях, является температура. Повышение температуры кристаллических твёрдых тел сопровождается увеличением диффузионной подвижности атомов. Однако, в ряде случаев, проведение процессов при повышенной температуре сопровождается ухудшением физико-механических свойств сплавов вследствие роста зерна и охрупчивания материала. Кроме температурной обработки, существуют и другие способы повышения скорости диффузионных процессов, за счет увеличения количества точечных дефектов, основанные на увеличении дефектности кристалла, например, в результате облучения [15, 16], фазового (мартенситного) превращения [17-19] и пластической деформации [20-23]. В последнем случае диффузионная подвижность атомов может возрастать на несколько порядков [24].

Сильное деформационное воздействие на вещество, особенно при низких температурах, сопровождается передачей ему большой энергии и формированием особых, локально неоднородных состояний, обусловленных насыщением дефектами и высокими напряжениями на малых субмикроскопических и наномасштабных элементах структуры. При этом происходят процессы двух типов: бездиффузионные, связанные с коллективными сдвигом атомов, и процессы аномальной низкотемпературной диффузии, определяемые неупорядоченным перемещением атомов на расстояния, существенно превосходящие межатомные [21-23, 25-27].

Особенности механохимических процессов

В [28] авторы представляют достаточно широкий обзор по механическому синтезу в металлических системах, рассматривают особенности механохимических процессов, а также недостатки механохимического метода и пути их преодоления.

Вне зависимости от аппаратного оформления процесса результаты всякой механической обработки можно представить в самом общем виде как некоторое сочетание трехосного нагружения и сдвиговой деформации на контактах между частицами твердого вещества. Отличие между обработкой в различных аппаратах, в основном, сводится к отличию в скорости этих процессов и количестве подводимой к твердому телу энергии. Необходимо отметить, что воздействие на вещество в ходе механической обработки носит импульсный характер, то есть химические процессы происходят в твердом веществе не в течение всего времени его пребывания в измельчительном аппарате, а только в момент удара и еще некоторое время, в период релаксации поля напряжений, происходящей по различным каналам в зависимости от условий [29].

Каналы релаксации могут быть самыми разными: энергия может расходоваться на образование новой поверхности, увеличение концентрации дислокаций, переходить в тепло и, наконец, может приводить к возбуждению химических реакций. Время релаксации также может быть разным. В одних случаях это секунды, а в других — годы.

О локальном повышении температуры при соударениях в ходе механоактивации сообщается во многих работах. Дубнов А.В. [30], исследуя природу локальных микроочагов разложения в конденсированных веществах при механическом воздействии, также считает, что локальные разогревы могут иметь место. Они могут происходить в результате аннигиляции дислокаций, имеющих антипараллельные векторы Бюргерса в областях интенсивного сдвига. Котрелл А.Х. [31], изучая образование дислокаций при пластическом течении материала, считает, что при аннигиляции дислокаций могут иметь место разогревы до 1000 К, при этом локальные области разогрева ограничены радиусом порядка одного межатомного расстояния.

Оценки локальных температур при соударениях проводились многими авторами. Уракаев Ф.Х. и Аввакумов Е.Г. [32] рассчитали толщину расплавленной зоны, которая может образоваться в результате разогрева контактной области. Они нашли, что при размерах трущихся частиц порядка 10^{-4} см толщина расплавленного слоя может достигать $5 \cdot 10^{-7}$ см, а температуры локального разогрева с учетом возможности плавления обрабатываемых частиц ограничиваются точками плавления.

В работе [33] сделано предположение, что термический синтез в планетарной мельнице может реализоваться за счет кратковременного локального разогрева фрикционных контактов между частицами BaCO_3 и WO_3 . По расчетам [34], коэффициенты диффузии ионов в расплаве ($\text{BaCO}_3 + \text{WO}_3 = \text{BaWO}_4 + \text{CO}_2$) должны составлять примерно 10^{-6} $\text{см}^2/\text{с}$.

Уракаев Ф.Х. [35] на основании уравнений Данника А.Н. [36] рассчитал температуры в контакте неорганических частиц, трущихся в барабанах при работе планетарно-центробежных мельниц. При этом время взаимодействия частиц с размерами $R \approx 1,63 \cdot 10^{-4}$ см составило $\tau = 5,3 \cdot 10^{-9}$ с. Для NaCl с теплопроводностью при 460 К, составляющей $\lambda = 4 \cdot 10^5$ эрг/с·см·К, максимальная локальная температура на поверхности трения частиц в конце их взаимодействия получилась равной 1030 К, а время существования этой температуры — порядка 10^{-9} с.

В более поздних работах Уракаева Ф.Х. и Болдырева В.В. расчеты показали, что «физико-химический» эффект механохимических реакторов обусловлен реализацией кратковременных импульсов давления $\delta \approx 10^9 \div 10^{10}$ Па и подъемом температуры. Наиболее высокие значения температурных импульсов ($\Delta T = 10^3$ К) обусловлены явлением «сухого» трения. Характерные пространственно-временные параметры ударно-фрикционного взаимодействия при размерах обрабатываемых частиц 10^{-6} м следующие: область локализации составляет 10^{-8} м, время

реализации — $10^{-8} \div 10^{-9}$ с [37-41].

Эккерт с соавторами [42] также рассчитал локальное повышение температуры, возникающее в местах контакта. Расчеты проводились для экспериментов с использованием планетарной шаровой мельницы Fritch «Pulverisette-5», работающей в режимах, которые обеспечивают скорости движения шаров 2,5; 3,6 и 4,7 м/с. В результате получены следующие значения прироста температуры: $\Delta T = 80$ °С для скорости 2,5 м/с, $\Delta T = 167$ °С для скорости 3,6 м/с, $\Delta T = 287$ °С для скорости 4,7 м/с. По мнению авторов, к температуре, развивающейся в результате столкновения шаров, необходимо прибавить среднюю температуру барабана, которая для указанных скоростей соответственно составляла 50, 80 и 120 °С. Поэтому абсолютные температуры в местах контакта могут достигнуть 130, 247 и 407 °С. Наиболее полный обзор по рассматриваемой проблеме сделан в работе [43].

Компьютерное моделирование движения шаров в мельнице, которое позволяет определить потерю энергии при соударении с учетом конкретных условий каждого соударения, по-видимому, можно считать наиболее корректным способом вычислений [44, 45]. Расчет температуры в планетарном механоактиваторе в зависимости от размера шаров, их массы, степени заполнения ими барабана и других параметров механообработки проведен Чердынцевым В.В., Шелеховым Е.В., Калошкиным С.Д. и др. [45-48].

Экспериментальное изучение локальных разогревов, возникающих в контактах между частицами твердых веществ при их механической обработке, было предметом исследований Бодена Ф.П. с соавторами [49-51]. В их работах установлено, что площадь очагов разогрева составляет в среднем $10^{-2} \div 10^{-4}$ см², продолжительность их существования находится в пределах $10^{-5} \div 10^{-3}$ с, а температурный скачок может достигать температуры плавления низкоплавкого компонента. Для тугоплавких веществ в поверхностном слое может быть достигнуто мгновенное возрастание температуры до 1300 К. По инфракрасному спектру света, излучаемого при трении, удалось установить, что при трении стекла по стали температура поднимается до 1200 К [51].

Экспериментальных работ по непосредственным измерениям температуры шаров и барабанов значительно меньше, чем расчетных. Изменение температуры в барабане вибромельниц измеряют с помощью термопары, которая крепится к стенке барабана, и за температурой можно следить в течение всего процесса обработки. При этом полагают, что температуры барабана, шаров и обрабатываемого материала равны или различаются незначительно. Кимура с соавторами [52], измерявший температуру стенки барабана в зависимости от скорости вращения мешалки атритора, нашел, что температура порошков достигает 573 К.

Герасимов К.Б. и Гусев А.А. исследовали режимы работы и температурные

характеристики шаровой планетарной мельницы АГО-2М с водяным охлаждением [53].

Температура шаров, измеренная в [53, 54], зависела от режима работы мельницы, диаметра шаров, массы их загрузки, газовой среды, вида и количества обрабатываемого материала, а также времени работы мельницы. Зависимость температуры шаров от их диаметра и времени работы мельницы представлена на рис. 1.

Экспериментальное определение средней температуры, устанавливающейся в мельничном барабане, проводили по температурам плавления реперных веществ [55]. Вещество с известной температурой плавления помещалось в специальный контейнер, который загружался в мельницу вместе с шарами и обрабатываемым веществом. В процессе механообработки он принимал среднюю температуру в барабане, о которой затем судили по тому, произошло ли плавление реперного вещества (табл. 1).

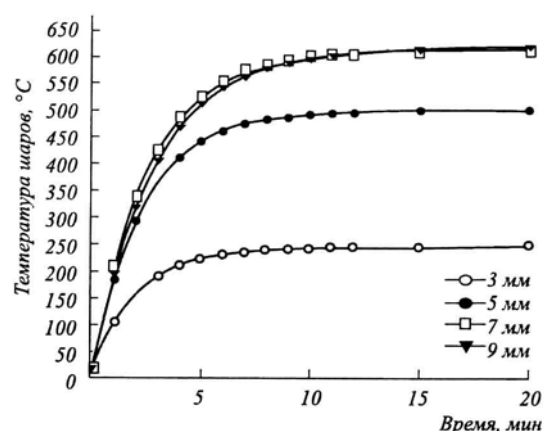


Рисунок 1. Зависимость температуры шаров от времени в барабане без порошка [54]

Таблица 1

Вещества, использованные в качестве реперных, и их температуры плавления [55]

Вещество	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$
Нафталин	80,8
Сплав Вуда	115
Сплав $\text{Cd}_{32,3}\text{Sn}_{67,7}$	177
Олово	232
Свинец	327
Цинк	419

Как экспериментально, так и методом расчета найдены величины энергонапряженности и температуры в барабане для всех используемых в настоящее время режимов работы мельницы АГО-2. Экспериментальные и расчетные значения хорошо согласуются между собой. Увеличение скорости вращения водила мельницы вызывает, естественно, рост как температуры, так и энергонапряженности процесса. Энергонапряженность процесса авторы [55] рассчитывали по формуле:

$$W = \frac{SC_p \Delta T}{2}, \quad (2)$$

где ΔT — разница температур входящей и выходящей охлаждающей воды; S — поток воды, кг/с; C_p — теплоемкость воды, кДж/кг·К; множитель 1/2 обусловлен наличием двух барабанов.

Измерение разницы температур входящей и выходящей охлаждающей воды проводилось

по методу, предложенному в работе [56]. Параметры механического сплавления авторы работы [45] рассчитывали с помощью компьютерного моделирования движения и взаимодействия шаров в планетарной шаровой мельнице по методике, предложенной в работе [47]. Зависимости энергонапряженности и температуры от таких параметров работы мельницы, как степень заполнения барабана шарами, диаметр шаров, коэффициент трения строились, следуя за авторами работ [47, 48]. Для расчетов были использованы значения: температура охлаждающей воды принималась равной 6 °С, коэффициент трения $f = 0,9$, коэффициент упругости лобового удара $\eta = 0,25$. Полученные результаты представлены на рис. 2 и и табл. 2.

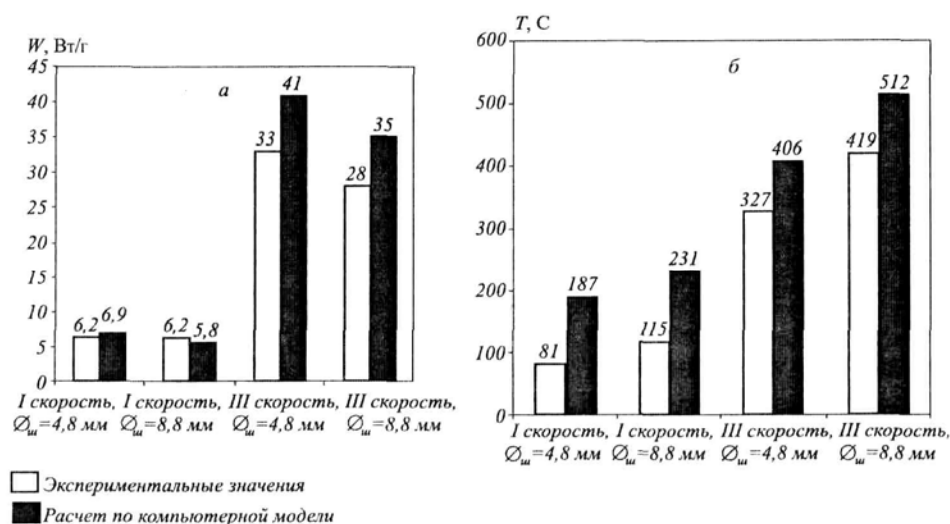


Рисунок 2. Экспериментальные и расчетные значения энергонапряженности (а) и температуры (б), устанавливающейся в барабанах планетарной мельницы [55]

Ермаков А.Е. с соавторами [57], рассматривая вопрос о влиянии температуры на процессы синтеза в механохимических активаторах, считают возможным появление на поверхности частиц сильно нагретых локальных областей (горячих точек), которые быстро остывают. Время жизни горячих точек размером $10 \div 100 \text{ \AA}$, нагретых почти до температуры плавления составляет $10^{-3} \div 10^{-6}$ с. Авторы [57] оценили также скорость охлаждения этих участков, которая составляет $10^{-6} \div 10^{-9} \text{ }^\circ\text{C/с}$.

Таблица 2

Рассчитанные энергонапряженность и температура в барабане [55]

Условия обработки	W , Вт/г	T , °С
I скорость, $\varnothing_{ш} = 4,8$ мм	6,2	25
II скорость, $\varnothing_{ш} = 4,8$ мм	6,9	81
III скорость, $\varnothing_{ш} = 4,8$ мм	33	327
III скорость, $\varnothing_{ш} = 8,8$ мм	28	419
Вибрационная мельница, $\varnothing_{ш} = 4,8$ мм	12	82

О появлении горячих точек сообщается и в более поздних публикациях. Например,

в работе [58] синтез интерметаллида SnTe проводили при комнатной температуре методом повторяющегося холодного прессования гранул олова и порошка теллура.

Показано, что на контакте трущихся частиц развиваются и высокие давления, которые могут составлять $(15 \div 18) \cdot 10^8$ Па.

Расчет сил, действующих на контакте трущихся частиц [59], показал, что силы $(10 \div 12) \cdot 10^{-5}$ Н приходятся на участки с площадью $5 \cdot 10^{-14}$ м² и дают давление $20 \cdot 10^8$ Па, что согласуется с данными [60].

Энергетический подход к описанию механохимических процессов предполагает, что одним из основных параметров механохимического процесса является количество (доза) энергии, полученной веществом при механической обработке.

Основными параметрами, характеризующими условия механохимической обработки порошков при этом подходе, являются средняя доза D и средняя энергонапряженность мельницы J , определяющая скорость переноса энергии [61]. Величину средней энергонапряженности мельницы можно определить экспериментально несколькими способами. Первый способ состоит в вычислении энергонапряженности на основании потребляемой энергии электродвигателя: $J = \eta \cdot W$, где η — коэффициент эффективности, характеризующий часть энергии, переданной порошку. Он позволяет определить лишь порядок величины энергонапряженности. Для более точной оценки используют калориметрический способ [62]. Он основан на том факте, что почти вся энергия (90 — 95 %), переданная веществу во время механической обработки, рассеивается в конце концов в тепло и только малая ее часть аккумулируется в структурных дефектах. В этом случае энергонапряженность вычисляют по скорости разогрева: $J = c_0 M_v (dT / dt)$, где c_0 — теплоемкость рабочей камеры, M_v — общая масса рабочего сосуда, шаров и порошка, так как масса порошка намного меньше массы шаров и цилиндра, то ею можно пренебречь. Однако и этот метод имеет свои трудности. Для точного вычисления скорости разогрева, а значит и энергонапряженности мельницы, требуется полная изоляция рабочей камеры мельницы, что зачастую просто невозможно, поэтому оценочные измерения J делаются в предположении, что потери тепла незначительны.

Для двух наиболее употребляемых типов мельниц (вибрационной и планетарной) можно оценить величину локальной дозы и энергонапряженности. Попытка расчета локальной дозы и средней энергонапряженности вибрационной мельницы выполнена в предположении абсолютно неупругого удара [62].

Недостатки метода механического сплавления

Несмотря на значительные достоинства механохимического подхода к синтезу интерметаллических соединений и твердых растворов, этот метод имеет серьезные недостатки,

которые существенно ограничивают его практическую применимость. Основным недостатком метода является высокий уровень загрязнения продуктов материалом мелющих тел, а также продуктами взаимодействия компонентов реакционной смеси с атмосферой, в которой проводится синтез. Как показано в [12, 43], уровень загрязнения кислородом в системе Al + 6 ат. % Ti составляет 44,8 ат. %, загрязнение азотом в системе Al + 50 ат. % Ti достигает 26 ат. %, железом в системе W + 5 ат. % Ni — до 60 ат. %. Специально проведенные исследования влияния кислорода на процесс измельчения железа [63] показали, что кислород выступает практически как реакционный компонент, способствуя измельчению материала как на макро-, так и на микроуровне. Он адсорбируется, в основном, на границах зерен, избыточное присутствие его в кристаллической решетке способствует образованию дислокационных стенок в структуре железа. Авторы этой работы показали, что при одном и том же времени в зависимости от условий механоактивации содержание кислорода в конечном продукте колеблется от 1,2 масс. (4,07 ат.) % до 4,2 масс. (13,32 ат.) %. О значительном содержании кислорода и азота при механической активации железа в различных средах сообщалось в работе [64]. Содержание кислорода в конечном продукте при механической активации в среде аргона достигало 1,98 масс. %, в среде азота — 2,43 масс. %, а содержание азота в последнем случае — 1,82 масс. %.

Влияние кислорода на процесс образования твердого раствора в системе Cu – Nb рассматривается авторами работ [65, 66]. Из рис. 3 видно, что содержание кислорода, независимо от состава исходной смеси, растет линейно с временем механической обработки и достигает 2 масс. %. Характерно, что концентрация кислорода довольно велика и при активации в среде аргона, причем на

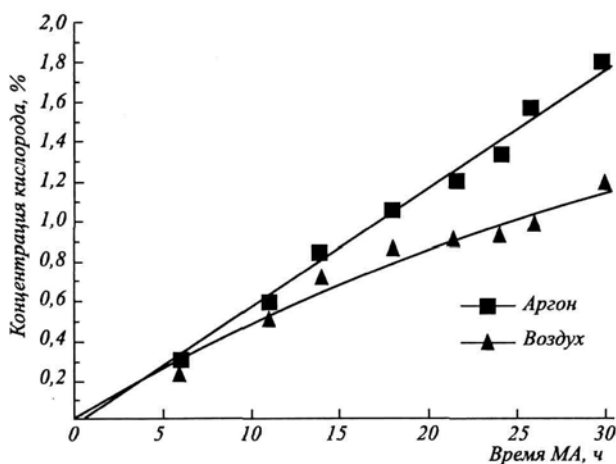


Рисунок 4. Концентрация кислорода в порошке от времени помола в различных средах [66]

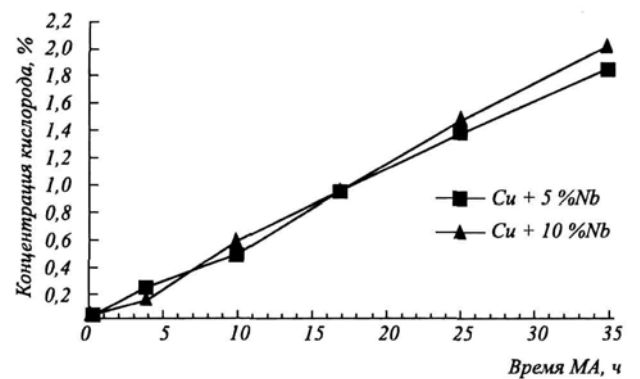


Рисунок 3. Концентрация кислорода в порошках Cu + 5 % Nb и Cu + 10 % Nb [65]

начальном этапе практически нет различия, в какой среде идет активация, различие становится заметным только при весьма длительном времени обработки (рис. 4).

Кроме атмосферы, существенный вклад в загрязнение продуктов вносится от материала мелющих тел и сосудов, в которых

проводится синтез. Тип используемых для этих целей материалов становится очень актуальным. Авторы работы [67] провели сравнение износа измельчающих тел, изготовленных из различных материалов (карбид вольфрама, нержавеющая сталь и сталь ШХ15), и показали, что наиболее износостойкой является сталь ШХ15 (рис. 5). Влияние среды и условий механической

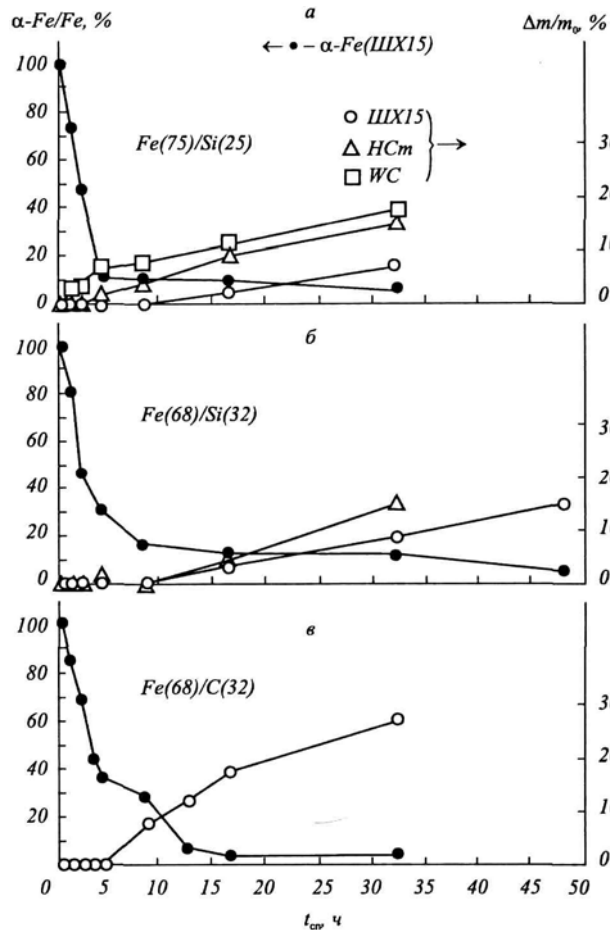


Рисунок 5. Зависимость относительного увеличения массы и относительного содержания α -Fe в измельчаемой смеси от времени обработки [67]

активации на уровень загрязнения продуктов рассмотрено в работе [12]. Авторами предложено несколько путей минимизации этого уровня:

- 1) использование материалов высокой чистоты;
- 2) использование в качестве атмосферы для проведения синтеза газов высокой чистоты;
- 3) использование шаров и сосудов для проведения синтеза из тех же элементов, что и компоненты синтеза;
- 4) сокращение времени механической активации.

Наиболее простой способ снижения уровня загрязнения — это сокращение времени пребывания веществ в условиях механической активации. Один из наиболее эффективных путей решения проблемы — проведение тех реакций, которые в условиях механической активации идут с очень

большими скоростями.

Наиболее эффективным продуктом механохимического синтеза являются нанокomпозиты, которые могут служить прекурсорами для последующих гетерогенных химических реакций, например, термического синтеза.

1.3. Исследование структурно-фазовых превращений при деформационном растворении частиц вторых фаз в сплавах

Наряду с мельницами для цели механосплавления используются другие методы создания мегапластической деформации. В многочисленных работах с использованием мельниц, сдвига

под давлением, трения, прокатки и др. исследовано деформационно-индуцированное растворение вторых фаз (интерметаллидов [68-71], карбидов, боридов, нитридов, оксидов и др. [72-89]) в матрицах металлов [71, 73, 90-95].

Явление деформационно-индуцированного растворения дисперсных фаз в сталях и сплавах известно сравнительно давно – первые работы по растворению интерметаллидных фаз в сплавах [68] и цементита в сталях [96, 97] относятся к 50-70 годам прошлого столетия. В [69] впервые при помощи электронной микроскопии была показана возможность растворения метастабильной Θ' фазы при холодной деформации в матричном твердом растворе состаренного сплава Al-Cu. В дальнейшем были обнаружены подобные эффекты деформационного растворения интерметаллидов в более тугоплавких материалах. Работы [68, 71, 98] посвящены мессбауэровским, магнитометрическим и электронно-микроскопическим исследованиям деформационного растворения интерметаллидов Ni_3Ti . Холодной деформации прокаткой подвергались образцы, содержащие мелкие частицы фазы Ni_3Ti размером ~ 5 нм в когерентной матрице с ГЦК решеткой или более крупные пластины η -фазы Ni_3Ti толщиной около 50 нм с ГПУ решеткой. На рис. 6 представлены зависимости среднего поля на ядре атомов железа H (а) и концентрации никеля в аустенитной матрице X_{Ni} (б) от степени деформации в обычных ψ (а) и истинных (логарифмических) координатах ε (б).

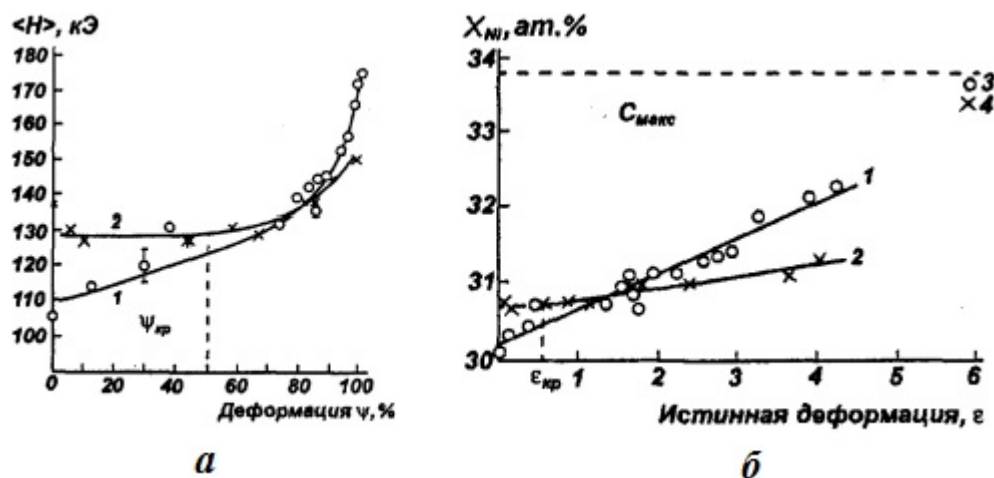


Рисунок 6. Изменение среднего магнитного поля (а) и концентрации никеля (б) в аустенитной матрице стали Н35Т3 от степени холодной деформации прокаткой при 293 К. 1 – образец, содержащий мелкие (5 нм) частицы γ' -фазы Ni_3Ti в когерентной матрице; 2 – образец, содержащий крупные пластины η -фазы Ni_3Ti толщиной 50 нм с ГПУ решеткой. [99]

Видно, что имеется определенная критическая деформация $\psi_{кр}$ после которой наступает интенсивное деформационное растворение этих частиц. Интенсивность растворения при прокатке мелких плотно расположенных частиц более высокая, чем достаточно редких и крупных кристаллов η -фазы, но в обоих случаях достигается

практически полное растворение.

В работе [70] в процессе холодной деформации наблюдалось перерезание группой дислокаций крупного включения Ni_3Ti размером ~ 100 нм. Частицы γ' -фазы предварительно были получены в результате старения при 1023 К (540 часов) в сплаве, содержащем (в ат. %) 75 Ni, 18.8 Cr, 6.2 Al. Несмотря на малую степень общей деформации (2%) в полосах скольжения локализовалась деформация до 30%. Из рис. 7 видно, что дислокации не только

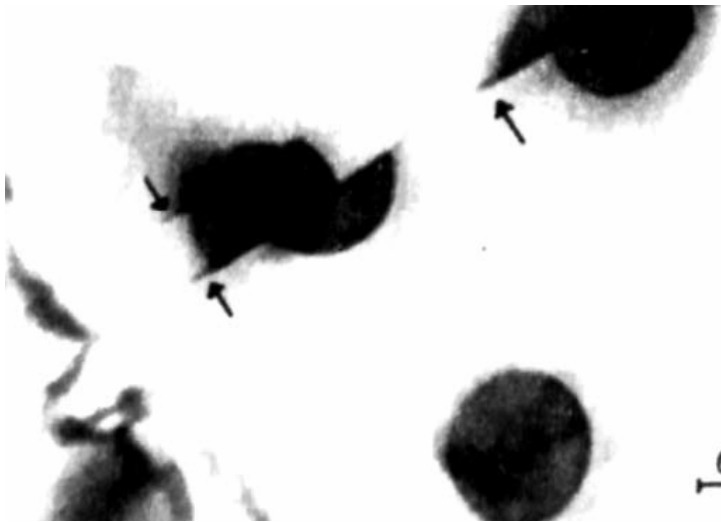


Рисунок 7. Перерезание частиц Ni_3Ti при холодной деформации состаренного сплава Ni-19Cr-6Al [70]

механически перерезают γ' -частицу Ni_3Ti , но и выносят (по предположению автора [70]) атомы никеля и титана за пределы частицы. Электронно-микроскопически это проявляется в виде появления темного контраста — «хвостов», отходящих от перерезанных частиц на расстояние $r \sim 30$ нм.

В работе [100] было сделано предположение о том, что когерентные частицы с большим или с меньшим параметром решетки, чем у матрицы, будут вести себя по-разному в процессе холодной деформации. Первые частицы могут растворяться, а вторые будут, напротив, увеличиваться в размерах при холодной деформации вследствие разного направления дрейфа атомов в процессе взаимодействия с краевыми дислокациями. Для проверки этого предположения в работе [71] были выплавлены стареющие стали Н35Т3, Н35Ю5, Н35Ц3, в которых при старении выделяются, соответственно, фазы Ni_3Ti , Ni_3Al , Ni_3Zr . Полученные экспериментальные результаты не подтвердили существующие теоретические представления [100] о механизме диффузионного перерезания частиц, позволяющем в зависимости от знака несоответствия параметров решеток γ' и γ фаз прогнозировать их растворение или выделение при деформации.

Аналогичная ситуация наблюдается с примесями внедрения. В последние годы выполнено большое количество работ [72-89], где наблюдались процессы растворения многих устойчивых соединений: карбидов, боридов, оксидов. В зависимости от начального содержания вторых фаз наблюдалось полное либо частичное их растворение. Большинство перечисленных работ посвящено экспериментальным наблюдениям, а обсуждаемые механизмы не имеют строгого теоретического обоснования.

На основании работ [75, 82, 101, 102] можно постулировать существенную роль границ

зерен в процессах деформационно-индуцированного растворения дисперсных фаз в наноструктурных материалах. Гаврилюк В.Г. [73] утверждает, что атомы углерода локализуются в основном в ядрах дислокаций в теле или на границах зерен. Экспериментально зафиксировано, что атомы внедрения могут находиться в твердом растворе в феррите [75, 76, 84], причем его концентрация может достигать нескольких атомных процентов, что невозможно в равновесных условиях.

Анализ закономерностей деформационно-индуцированного растворения интерметаллидных фаз показал, что кинетика растворения и формирования фаз зависит от дисперсности структуры, температуры деформации, термодинамической активности и сил связи атомов в частицах и матрицах металлов. Элементы внедрения С, N, О обладают повышенной диффузионной подвижностью в металлических матрицах и формируют ковалентную и ионную связь с атомами в частицах и матрицах, что является существенным фактором механизма твердофазных реакций и поэтому представляет особый интерес для изучения деформационно-индуцированных фазовых превращений с образованием пересыщенных твердых растворов и вторичных чрезвычайно дисперсных карбидных, нитридных и оксидных фаз.

В [103] представлены результаты наноструктурирования сплавов железа с развитием процессов деформационно-индуцированного растворения фаз внедрения и оксидов железа, а также формирования в металлических матрицах чрезвычайно дисперсных вторичных упрочняющих фаз.

Процессы механоактивированного растворения частиц вторых фаз в металлических матрицах исследовали как в металлургически выплавленных образцах, содержащих вторые фазы в виде выделений, так и в порошковых механических смесях (табл. 3).

Основными методами исследования процессов МС являлись мессбауэровская спектроскопия, трансмиссионная электронная микроскопия (ТЭМ) и рентгеноструктурный анализ (РСА), позволяющие, с одной стороны, проанализировать структурные и фазовые превращения на уровне ближайшего атомного порядка, а с другой - получить информацию о фазовом составе, морфологии и размерах кристаллитов до и после воздействия. Для анализа локальных неоднородностей на атомном масштабном уровне, обусловленных насыщением структуры дефектами, применяли мессбауэровский программный пакет MStools [104], позволяющий восстановить функции плотности распределения мессбауэровских параметров, и таким образом исследовать локальную структуру в пределах 1-2 координационных сфер в окружении мессбауэровского зонда – резонансного ядра ^{57}Fe .

Формула, состав и исходная композиция металлических матриц и вторых фаз перед ИХПД

Вторые фазы	Формула (и состав, масс. %) матрицы	Исходная композиция, масс. %
Графитизация С Термическая сажа С Термическая сажа С Карбид Fe ₃ C Карбид VC Карбид Fe ₃ C	FeNi ₃₁ FeNi ₃₆ FeNi ₉₉ FeNi ₉₉ 0.5FeNi ₃₂ V ₂ У13 (промышленная сталь)	0,5 С + 99,5 FeNi ₃₁ 5 С + 95 FeNi ₃₆ 5 С + 95 FeNi ₉₉ 20 Fe ₃ C + 80 FeNi ₉₉ 2VC + 98 FeNi ₃₁ 28 Fe ₃ C + 82 Fe
Азотирование Fe ₄ N TiN CrN	Fe (99,98) Fe (99,98) X19H8 (промышленная сталь)	65* Fe ₄ N + 35 Fe 5 TiN + 95 Fe 30* CrN + 70 FeNi
α-Fe ₂ O ₃ химически чистый порошок	Ni (99,99) Ti (99,99) Zr (99,99) FeY ₁ Ti ₁ FeNi ₃₅ Ti ₃ FeNi ₃₅ Zr ₃	40 Fe ₂ O ₃ + 60 Ni 40 Fe ₂ O ₃ + 60 Ti 40 Fe ₂ O ₃ + 60 Zr 40 Fe ₂ O ₃ + 60 FeY ₁ Ti ₁ 40 Fe ₂ O ₃ + 60 FeNi ₃₅ Ti ₃ 40 Fe ₂ O ₃ + 60 FeNi ₃₅ Ti ₃
Поверхностное окисление, Fe _{3-y} O ₄	X12B2Y1T (промышленная сталь)	0,5 Fe _{3-y} O ₄ + 99, 12B2Y1T1

*Из мессбауэровских данных по количеству Fe

Деформационное растворение углеродсодержащих частиц в сплавах железа

В работах [90, 92, 105-108] исследованы возможности динамического растворения углеродсодержащих частиц с разной энергией межатомной связи (термической сажи, дисперсного графита, цементита и специальных карбидов VC) в ГЦК сплавах Fe-Ni и железе с ОЦК решеткой.

Холодная деформация сдвигом под давлением ГЦК Fe-Ni сплавов, содержащих графит и карбидные фазы, и деформация механических порошковых смесей бинарных сплавов FeNi₃₆ и FeNi₉₉ с углеродсодержащими компонентами (сажа, карбиды Fe₃C и VC) приводит к распаду карбидов и растворению углеродсодержащих частиц в ГЦК матрице с образованием твердых растворов внедрения Fe-Ni(Me)-C. На рис. 8 представлены мессбауэровские данные по растворению графита в матрице сплава 0,5FeNi₃₁ и порошка карбида Fe₃C в сплаве FeNi₉₉ [105-107]. Растворение сажи в матрице Fe-Ni сплава фиксируется в мессбауэровском спектре (см. соответствующее распределение магнитных полей $\rho(H)$ на рис. 8, а) по увеличению парциального вклада больших магнитных полей от атомов углерода в октаэдрических междуузлиях твердого раствора. Факт динамического растворения карбидов в матрице FeNi₉₉ обнаруживается по резкому уменьшению интенсивности подспектра и $\rho(H)$ от карбида Fe₃C, а

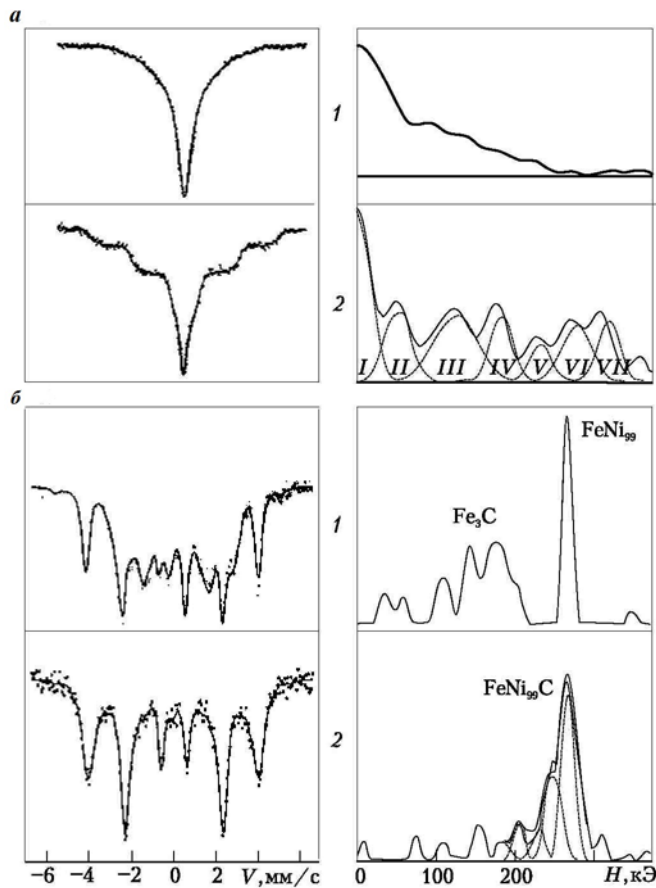


Рисунок 8. Мессбауэровские спектры и функции плотности $\rho(H)$ графитизированного сплава $0,5\text{FeNi}_{31}$ (а) и механической смеси экстрагированного графита Fe_3C с бинарным сплавом FeNi_{99} (б): 1 – исходное состояние; 2 – деформация СД ($\varepsilon = 7$ под давлением 9 (а2) и 6 ГПа (б2) соответственно)

достигать 7 ат. %.

Сравнение результатов синтеза ГЦК Fe-Ni-C твердых растворов показывает, что увеличение содержания никеля (с 35 до 99 ат. %) вызывает снижение в несколько раз (с 7 до 1,5 ат. %) концентрации углерода в позициях внедрения ГЦК матрицы. Таким образом, формирование твердого раствора зависит от состава матрицы и объясняется, по всей видимости, повышенной термодинамической активностью углерода вблизи атомов никеля, что связано, в частности, с уменьшением параметра решетки никеля и объема октаэдрических междоузлий, в которых находятся атомы углерода.

Началу растворения частиц предшествует инкубационный период деформации (рис. 9, кривая $\langle C \rangle$), необходимый для измельчения углеродсодержащих частиц, формирования

также по появлению спектра, отвечающего углеродистому твердому раствору в матрице сплава FeNi_{99} (см. спектр и распределение $\rho(H)$ на рис. 8, б). При анализе деформационно-индуцированного растворения сажи в сплаве FeNi_{36} получена близкая к прямолинейной зависимость увеличения содержания углерода $\langle C \rangle$ в матрице от степени истинной деформации смеси, что отражает дислокационный механизм процесса растворения [97] (рис. 9). Распределение углерода в полученных ГЦК твердых растворах при степени деформирования до $\varepsilon = 7,9$ неоднородно, что проявляется в меньших значениях среднего состава по отношению к максимальному C_{max} . При степенях деформации до $\varepsilon = 8,3$ однородность по углероду в матрице повышается, и содержание углерода в аустените синтезированных Fe-Ni-C сплавов может

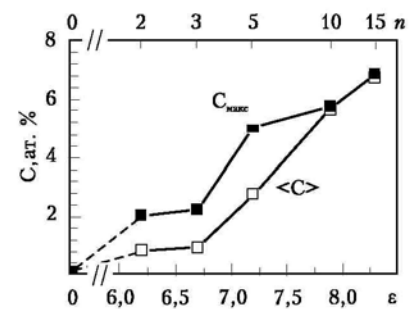


Рисунок 9. Изменение содержания углерода в матрице сплава FeNi_{36} при растворении сажи в условиях деформации СД

монокристаллического сплава из смеси порошков и началом захвата углерода краевыми дислокациями. Тип частиц, т. е. их структура и энергия связи атомов в частицах влияют на величину инкубационного периода деформирования, который увеличивается в направлении: сажа \rightarrow Fe_3C \rightarrow VC.

Влияние дисперсности углеродсодержащих частиц на кинетику их растворения установлено в экспериментах по деформации сдвигом ($\varepsilon \sim 7$ под давлением 12 ГПа) высокоуглеродистой перлитной стали У13 [92]. На рис. 10, а приведена микроструктура и мессбауэровский спектр исходного тонкопластинчатого перлита с толщиной пластин 20-30 нм, а

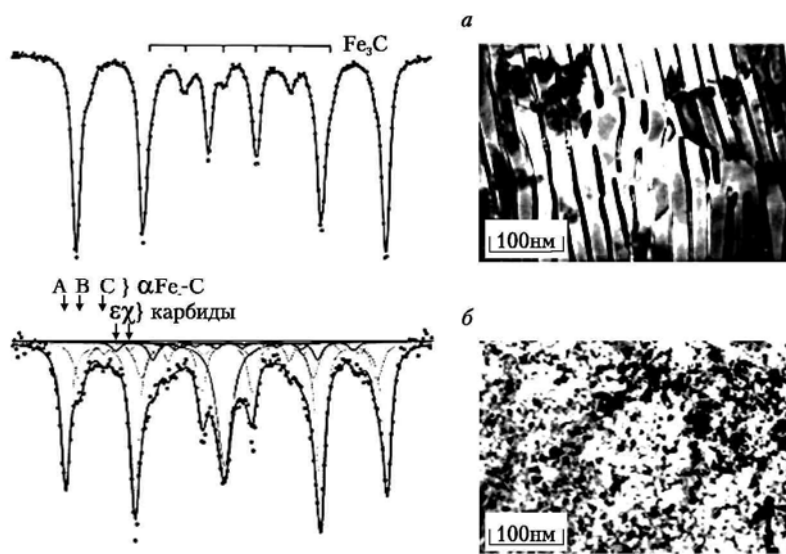


Рисунок 10. Мессбауэровские спектры и микроструктура стали У13 с различной исходной морфологией до (а) и после (б) воздействия СД ($\varepsilon = 7$, P

на рис. 10, б - результат МС сдвигом ($\varepsilon = 7$) под давлением 12 ГПа. По мессбауэровским данным, происходит деформационно-индуцированное растворение цементита Fe_3C с формированием структуры, состоящей из пересыщенных углеродом α - и γ -твердых растворов и метастабильных карбидов ε и χ . Характеристики условий такого растворения представлены в табл. 4.

Таблица 4

Фазовый состав и содержание углерода в стали У13, обработанной на зернистый цементит и тонкопластинчатый перлит, в исходном состоянии и после воздействия СД при 12 ГПа

Фазовый состав, ат. %*	Исходное состояние	После СД $\varepsilon = 5$	После СД $\varepsilon = 7,5$
α -Fe-C	75/73	75/75	78/77
Концентрация углерода в α -Fe-C	0/0	0,7/1,6	1,7/2,0
Карбид θ	25/27	20/14	10/4
γ -Fe-C	0	0/1	2/5
Карбиды $\varepsilon + \gamma$	0	5/10	10/14

* Из мессбауэровских данных по количеству Fe

Последовательность фазовых переходов в стали У13 можно представить в виде: α -Fe + FeC \rightarrow α -Fe-C \leftrightarrow $\varepsilon + \chi + \gamma$ -Fe-C. Значительный объем возникающих в структуре твердых растворов и вторичных карбидов (рис. 10, б и табл. 4) свидетельствует об отсутствии углерода,

который мог локализоваться в трещинах и несплошностях структуры деформации или образовать аморфную структуру Fe-C. Для перлита с зернистой морфологией цементита наблюдается заметное снижение кинетики растворения, что объясняется увеличением подготовительного периода деформации и дополнительных затрат энергии для измельчения крупных пластин Fe₃C.

Измерение микротвердости образцов стали У13, подвергнутых СД, выявило их чрезвычайно интенсивное упрочнение [92]. При увеличении дисперсности структуры исходного перлита (от цементита с зернистой морфологией до тонкопластинчатого) повышается эффективность формирования пересыщенного α -твердого раствора и вторичных метастабильных карбидов. В результате достигается наибольшее упрочнение - до $(11-12) \cdot 10^3$ МПа. Таким образом, в соответствии с данными ЯГР основными механизмами деформационного упрочнения перлитной стали У13 является примесный и дисперсионный.

Деформационное растворение кислородсодержащих частиц в сплавах железа

Активное развитие получили исследования по созданию дисперсно-упрочненных оксидами сталей и сплавов. Система металл-кислород представляет особый интерес для наноструктурирования сплавов и сталей, поскольку формирует оксиды с сильной ионной связью и обладает значительным химическим стимулом для фазовых превращений при МС. Проблемой создания сталей, дисперсно-упрочненных оксидами, является деформационное растворение относительно крупных оксидов типа Y₂O₃ и TiO₂ в стальной матрице при помоле и последующее выделение в виде дисперсных упрочняющих оксидов размером 2-4 нм в процессе отжига. В работах [95, 109, 110] был предложен альтернативный способ создания дисперсно-упрочненных оксидами сталей - использовали предварительное деформационное (СД и ШМ) растворение малоустойчивых оксидов железа (или CuO) в металлах и специально легированных сплавах Y, Ti и Zr с последующим формированием вторичных чрезвычайно дисперсных упрочняющих оксидов Y₂O₃, TiO₂ и ZrO₂. В мессбауэровских спектрах развитие процесса растворения оксидов железа при температурах, близких к комнатной, наблюдается по степени уменьшения интенсивности секстета исходного гематита и увеличения интенсивности секстета восстановленного из него α -железа.

Исследования процессов МС оксидов железа в сплавах с ГЦК и ОЦК решетками показало, что кинетика динамического растворения оксидов и финальная структура зависят от способности металлов матриц к окислению - незначительной для сплава с Ni (рис. 11) и очень большой - для сплавов с Ti и Zr (рис. 12). Это видно из сравнения спектров МС для матриц Ti и Zr, с одной стороны, и случаем матрицы Ni, с другой [110]. Формирование вторичных дисперсных оксидов (см. микроструктуры на рис. 12) идет по пути окислительно-

восстановительных реакций:

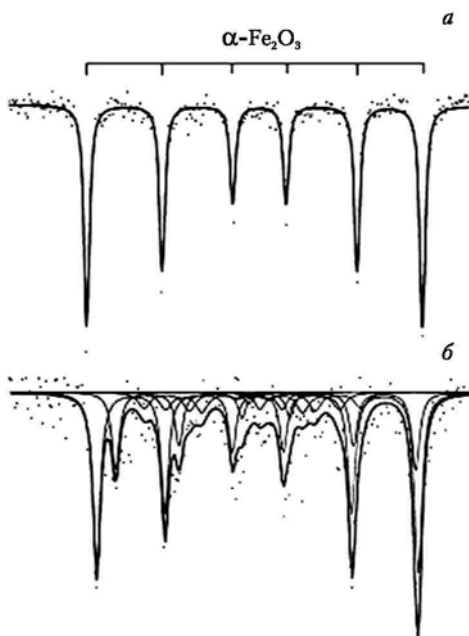
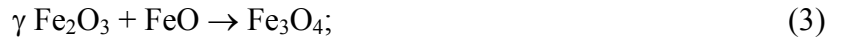


Рисунок 11. Мессбауэровские спектры смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Ni}$:
a – в исходном состоянии
б – после воздействия СД ($\epsilon = 7$, $P = 6$ ГПа) + отжиг 970 К, 30 мин

реакций становится образование чрезвычайно дисперсных вторичных оксидов легирующих элементов [95, 111]. На рис. 13 приведены рентгеновские дифрактограммы и микроструктура МС смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe-Y-Ti}$. По приведенным данным в результате СД и последующего отжига в специально легированной стали формируются вторичные дисперсные частицы оксидов TiO_2 и Y_2TiO_5 .

В целом фазовые переходы с участием гематита и магнетита в металлах Me (Fe , Ni , Cr , Ti , Zr , Al) при ИХПД в наковальнях Бриджмена и шаровых мельницах носят характер динамического растворения оксидов в металлических матрицах и могут быть представлены схемой: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{Me} \rightarrow \text{Fe}_{3-y}\text{O}_4 + \text{Fe}_{1-x}\text{O} + \text{Fe-O} + \text{Me-Fe} + \text{Me-Fe-O} + \alpha\text{-Fe-Me}$, где символом Me обозначена матрица металлов. Формирующиеся твердые растворы в процессе деформационного воздействия и последующих отжигов могут распадаться с образованием интерметаллидов Me_xFe_y и оксидов Me_xO_y . В специально легированных сталях с ОЦК и ГЦК решеткой результатом

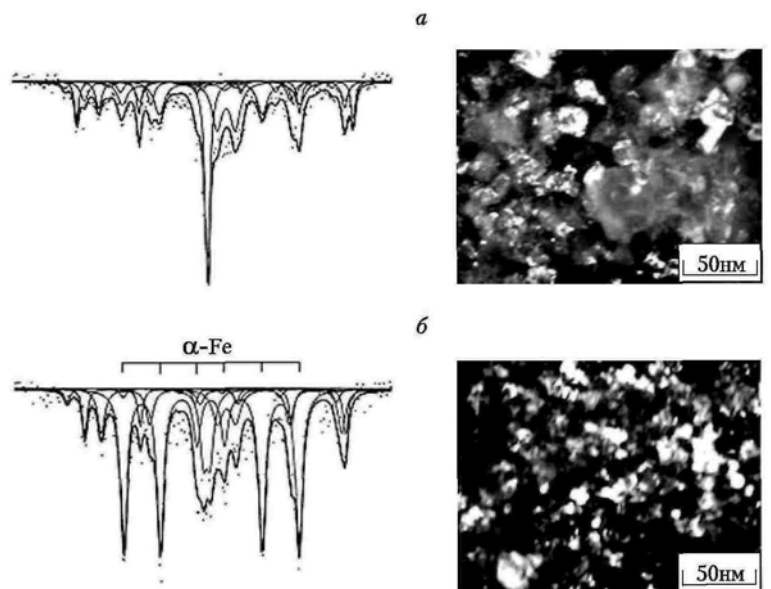


Рисунок 12. Мессбауэровские спектры и микроструктура (темнопольные изображения в рефlekсах матрицы и оксидов) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{Ti}$ (*a*) и $\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4 + \text{Zr}$ (*б*):
a – СД ($\epsilon = 7$, $P = 6$ ГПа) + отжиг 970 К, 30 мин,

Аналогичная структура с формированием дисперсных оксидов TiO_2 и ZrO_2 получена при

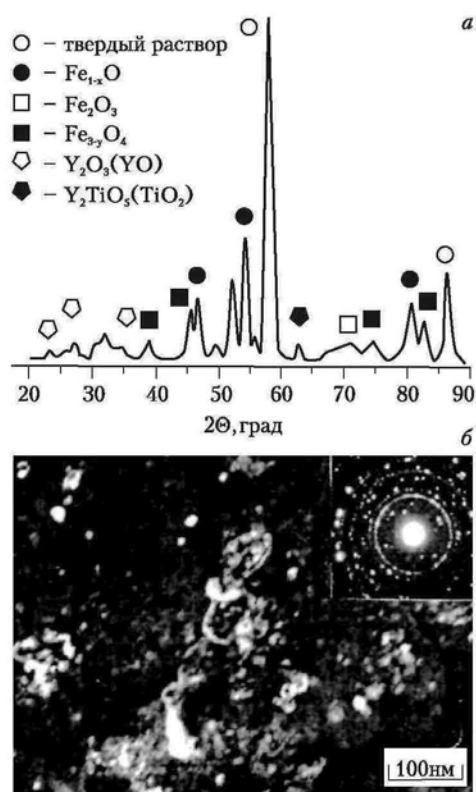


Рисунок 13. Рентгеновская дифрактограмма (а) и микроструктура (б) МС сплава $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe-Y-Ti}$, полученного СД при $\varepsilon = 7$, $P = 6$ ГПа и отжиге 970 К, 30 мин. Микроструктура – темнопольное изображение в составном рефлексе от оксида Y_2TiO_5 и матрицы Fe нанокристаллической структуры.

Для получения массивных образцов в больших объемах может быть использовано предварительное поверхностное окисление мелкодисперсного порошка стали с целью образования оксидной пленки и ее последующего растворения при механоактивации в мельницах. Наноструктурирование в мельницах предварительно окисленной с поверхности реакторной стали X12B2Y1T1 сопровождается растворением оксидной пленки и образованием ультрамелкодисперсных вторичных оксидов TiO_2 и Y_2O_3 со средним размером 10-20 нм, распределенных достаточно равномерно в матрице МС сплава. Дисперсно-упрочненные оксидами сплавы дают высокие значения микротвердости (~6000 МПа).

МС порошковых смесей гематита с матрицами специально легированных ГЦК сплавов $\text{FeNi}_{135}\text{Me}$ (Ti, Zr). Особенностью этих экспериментов является то, что в процессе ИХПД (как в наковальнях Бриджмена, так и в шаровых мельницах) происходит одновременное растворение оксидов железа и интерметаллидных фаз Ni_3Me (Ti, Zr) в ГЦК матрице. Результатом механолегирования матрицы титаном, цирконием и кислородом становятся окислительно-восстановительные реакции с образованием нанокристаллических вторичных оксидов TiO_2 и ZrO_2 . Сравнение воздействия в шаровых мельницах и наковальнях Бриджмена показало, что результат помола в мельницах аналогичен деформации в наковальнях с последующим отжигом. В шаровых мельницах процессы МС смесей оксидов железа с металлическими матрицами проходят значительно активнее, чем в наковальнях, что объясняется локальным подъемом температуры, большей реакционной поверхностью и эффективным перемешиванием смеси при помоле. Образование многочисленных вторичных оксидов и появление большой площади межфазных границ тормозит рост зерен при отжиге и создает условия для формирования термически устойчивой

Деформационное растворение азотсодержащих частиц в сплавах железа

Попытка деформационного растворения с использованием СД порошковых смесей частиц нитридов Fe_4N и TiN с α -железом не привела к заметному их растворению и появлению примеси Ti или N в матрице α -Fe. В связи с этим в [93] были использованы данные по активизации растворения тонкопластинчатого перлита, которые послужили основанием для постановки экспериментов по растворению тонких слоев нитридов Fe_4N и TiN , сформированных на поверхности ОЦК железа при ионном азотировании. Характерный размер нитридов, формирующихся при азотировании в поверхностном слое железа, относится к субмикроструктурному диапазону 0,1-1 мкм (рис. 14, а). Мессбауэровский и ТЭМ анализы

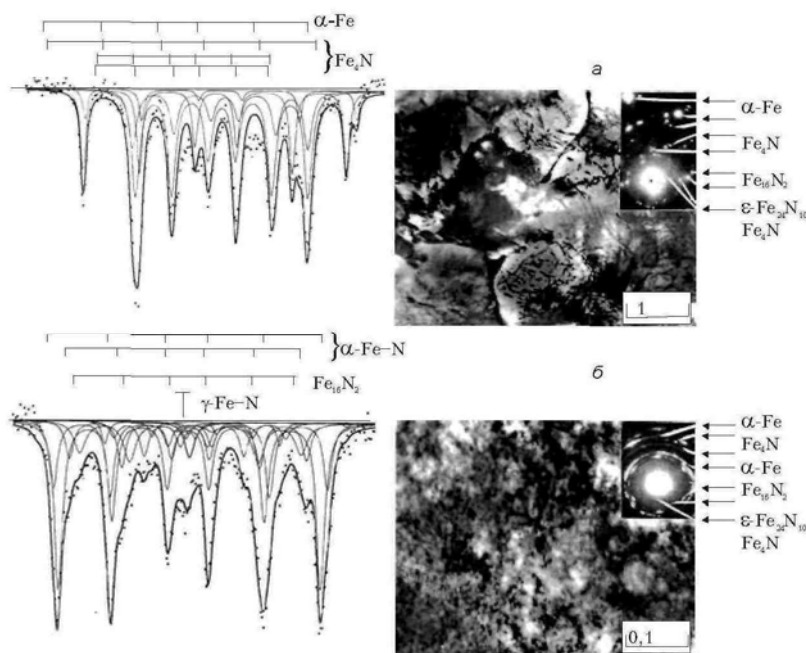


Рисунок 14. Мессбауэровские спектры и микроструктура нитрида Fe_4N в азотированном α -Fe до (а) и после (б) воздействия СД ($\epsilon = 7$, $P = 6$ ГПа)

результатов механосинтеза нитридов с железом сдвигом в наковальнях Бриджмена приведены на рис. 14, б. Результат растворения нитридов можно представить схемой: $\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_4\text{N}$ (TiN) $\rightarrow \alpha\text{-Fe}(-\text{Ti})\text{-N} + \gamma\text{-Fe-N} + \text{Fe}_{16}\text{N}_2 + \text{Fe}_4\text{N}$ (TiN). Формирование пересыщенных азотом твердых растворов железа проявляется в спектре секстетов $\alpha\text{-Fe-N}$, отвечающим атомам железа, в первую и вторую координационные сферы которого попадают атомы азота. Кинетика растворения TiN существенно уступает растворению

Fe_4N , что объясняется, прежде всего, повышенной энергией связи атомов в исходных нитридах TiN . Сформированная после СД ($\epsilon = 7$; $P = 6$ ГПа) и последующего невысокого отжига (440 К, 4 ч) структура, так же как в случае растворения перлита, имеет нанокристаллическое строение α -кристаллов и содержит чрезвычайно дисперсные вторичные нитриды (рис. 14, б).

Важно также отметить, что образующаяся при СД структура азотированного α -железа, так же как и перлитной стали У13, имеет отличия от α -мартенсита. Это связано с дисперсностью α -кристаллов, уровнем дефектности α -фазы, положением атомов азота и углерода в решетке α -фазы (преимущественно на дислокациях вблизи границ кристаллитов), наличием нитридов Fe_{16}N_2 , Fe_4N , TiN и карбидов ϵ , χ , а также с образованием азотистой и углеродистой γ -фаз.

Таким образом, растворение нитридов в матрице α -Fe происходит в случае их

предварительного измельчения или высокой дисперсности исходных частиц. Возможность деформационного растворения прочных нитридов и зависимость кинетики этого процесса от их дисперсности представляют особый интерес. В настоящее время отсутствует единое представление о механизме такого процесса. В работе [71], посвященной растворению интерметаллидов, показана связь кинетики растворения с наличием когерентности решеток частиц и матриц и сделан вывод о перерезании частиц дислокациями.

Суммируя результаты известных работ по исследованию механизмов растворения фаз, можно выделить самостоятельную модель этого процесса – при холодной пластической деформации углеродистых сталей дислокации могут перерезать пластины цементита, создавая вокруг себя атмосферы из атомов углерода. Энергетический стимул процесса растворения состоит в том, что энтальпия связи атомов углерода с дислокациями в феррите выше, чем энтальпия связи углерода с железом в цементите.

Уменьшение размера и наличие когерентной связи решеток, с одной стороны, облегчает процесс перерезания частиц дислокациями, с другой - увеличивает вероятность встречи дислокации с частицами. В работе [112] развито представление о влиянии неравновесных границ и дефектов на устойчивость наноразмерных фаз в условиях механоактивации.

1.4. Механохимическое азотирование в азотсодержащей газовой среде

В [113] описано экспериментальное получение механически легированных азотсодержащих сталей.

Азотсодержащие порошки получали методом механического легирования порошков технического распыленного железа с легирующими элементами в среде газообразного азота (давление азота 1 атм) в высокоэнергетической планетарной мельнице в течение 6 ч при соотношении масс шаров и порошка 30:1. В качестве основы сталей использовали порошки железа марки ПЖР 3.200.28, хрома ПХ1С и никеля ПНК-ОТ4. Состав стали выбран из размерного условия образования твердых растворов азота в металлах: $r/r_{Me} \leq 0,59$; $r_N/r_{Fe} = 0,56$, $r_N/r_{Cr} = 0,57$, $r_N/r_V = 0,53$, где r - радиус атома элемента. Механическому легированию в азотсодержащих средах подвергали следующие системы: 100% Fe; 100% Cr; Fe - 21% Cr; Fe - 18% Cr - 7% Ni - 0,8% Mn - 0,5% C.

Образцы для исследований механически легированных сталей получали методом холодного прессования и последующего спекания. Прессование осуществлялось на гидравлическом прессе в стальных пресс-формах с двухсторонним приложением давления 400-500 МПа. Спекание образцов проводилось при температурах 900...1170 °С в течение 1-5 ч с быстрым охлаждением в печи спекания в атмосфере диссоциированного аммиака (75%

водорода + 25% азота).

Оптимальное время дробления, определенное при исследовании структуры и гранулометрического состава порошков, выбрано равным 6 ч. После дробления параметр решетки смеси железа с 21% хрома увеличился на 0,015 Å по сравнению с параметром чистого железа до $a = 2,882 \text{ \AA}$, что соответствовало справочному значению периода решетки для твердого раствора $\alpha\text{-Fe} - 21\% \text{ Cr}$ и значительно не изменился даже после отжига ($a = 2,871 \text{ \AA}$). В пользу образования растворов свидетельствует повышенное значение микротвердости частиц - 533 HV_{0,05}. Таким образом, механическое легирование в течение 6 ч исследуемых составов порошков произошло на макро-, мезо- и микроуровнях. На макроуровне достигнуты узкий диапазон распределения частиц по размерам и идентичность по фактору формы, близкой к кругу. На мезоуровне получена высокая степень гомогенизации легированных порошковых смесей (коэффициент вариации концентрации хрома около 20%). На микроуровне параметры решетки соответствуют табличным значениям зависимости периода решетки твердого раствора $\alpha\text{-Fe}$ от молярных долей легирующего элемента, что свидетельствует об образовании твердых растворов.

Плотность дислокаций, рассчитанная по уширению пиков дифрактограмм, за время дробления возрастает в 2-3 раза. Полученные закономерности дробления справедливы и для системы Fe- 18% Cr-7% Ni-0,8% Mn - 0,5% C-N. В отличие от метастабильных нитридов железа, нитриды хрома стабильны, кроме того, максимальная растворимость азота в $\alpha\text{-Cr}$ на порядок больше, чем в $\alpha\text{-Fe}$. По-видимому, эти обстоятельства и обуславливают то, что порошки, содержащие хром, способны аккумулировать большее количество азота при механоактивации (табл. 5).

Таблица 5

Содержание азота в смесях и сталях на основе ПЖР 3.200.28, масс. %

Состав	После дробления	После спекания при $t = 1170 \text{ }^\circ\text{C}$	Время спекания, ч
Fe-Cr-N (без МЛ)	0,00	0,00	2
Fe-Cr-N (МЛ в азоте)	0,64	2,01	1
Fe-Cr-N (МЛ в азоте)	0,64	1,24	3
Fe-Cr-N (МЛ на воздухе)	0,04	0,42	3
Fe-Ni-Cr-Mn-C-N (МЛ в азоте)	0,43	2,13	1
Fe-Ni-Cr-Mn-C-N (МЛ на воздухе)	0,06	0,82	3

В частности, установлено, что порошок хрома способен концентрировать в 10 раз больше азота, чем порошок железа - 3,0 и 0,31 масс. % соответственно. Фазовый состав МЛ порошков системы Fe - 21% Cr представлял собой феррит (в данном случае твердый раствор хрома и азота в $\alpha\text{-Fe}$).

Фазовый состав МЛ порошков состава Fe - 18% Cr - 7% Ni - 0,8% Mn - 0,5% - уже после

твердофазного легирования при дроблении содержит наряду с ферритом 40% аустенита. Оптимизация режимов спекания систем Fe-Ni-Cr-Mn-C-N была произведена на основе исследований сформировавшейся микроструктуры - аустенитная структура может быть получена спеканием при температуре не ниже 1170 °С, с выдержкой не менее 3 ч. После спекания в диссоциированном аммиаке в течение 1 ч при 1170 °С содержание азота в хромистой стали увеличилось до 2,01%, а в хромоникелевой - до 2,13%. Такой же эффект наблюдался для образцов из механически легированных смесей, не содержащих изначально в составе азота, - при тех же условиях содержание азота в них увеличивается от 0,04 до 0,42%. Однако смеси порошков, не подвергнутых предварительно механоактивации, при спекании не насыщаются азотом.

На первом этапе спекания происходит образование достаточно большого количества гексагональных нитридов хрома, а затем постепенное их растворение (уменьшение интенсивности пика) с переходом азота в твердый раствор (увеличение интенсивности пика γ -раствора). Зависимость количества γ -фазы от длительности спекания (рис. 15) свидетельствует о том, что в сталях, легированных γ -стабилизаторами, растворение азота происходит более активно: в хромоникелевой смеси $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращение полностью протекает уже при 2,5 ч выдержки, а в хромистой - максимальное количество аустенита достигается лишь при 4-часовой выдержке, дальнейшее увеличение длительности спекания (до 5 ч) не изменило соотношения α - и γ -фаз.

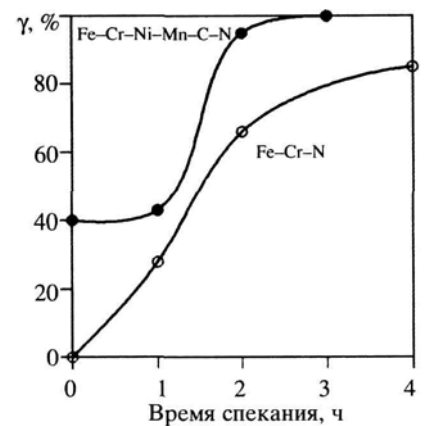


Рисунок 15. Зависимость количества γ -фазы от длительности спекания

Таким образом, длительность аустенитизации при спекании для безникелевых сталей в 3-4 раза выше, чем для сталей, содержащих никель и углерод. С увеличением времени спекания структура становится более дисперсной (рис. 16) и гомогенной. У спеченных в течение 1 ч образцов образуется структура аустенита с микротвердостью 246 и 295 HV_{0,05} сталей ПК X21A1,1 (система Fe-Cr-N) и ПК 50X18H7GA0,8 (система Fe-Ni-Cr-Mn-C-N) соответственно и включениями нитрида хрома и аустенитно-мартенситных комплексов с микротвердостью HV 450. С увеличением длительности спекания и, соответственно, ростом количества γ -фазы, микротвердость образцов снижается до HV 170.

Определены прочностные свойства механически легированных сталей ПК X21A1,1 (система Fe-Cr-N) и ПК 50X18H7GA0,8 (система Fe-Ni-Cr-Mn-C-N) (табл. 6).

Свойства сталей в сравнении с литым и порошковым аналогами

Материал	σ_b , МПа	Балл коррозионной стойкости (атмосфер./3%-й NaCl)	Относительный износ при трении по стали 45
08X18H9T*	450	2/5	1
ПК 08X18H9T**	400	2/5	0,8
ПК X21A1,1	1050	6/5	0,1
ПК 50X18H7GA0,8	980	2/5	0,2

* литая сталь, ** порошковая сталь (даны для сравнения).

Ударная вязкость спеченной стали ПК 50X21H7GA0,8 - 75 кДж/м². Прочность при растяжении спеченной стали ПК 50X18H7GA0,8 - 980 МПа, стали ПК X21A1,1 - 1050 МПа. Износостойкость на специфический износ разработанных механически легированных азотных

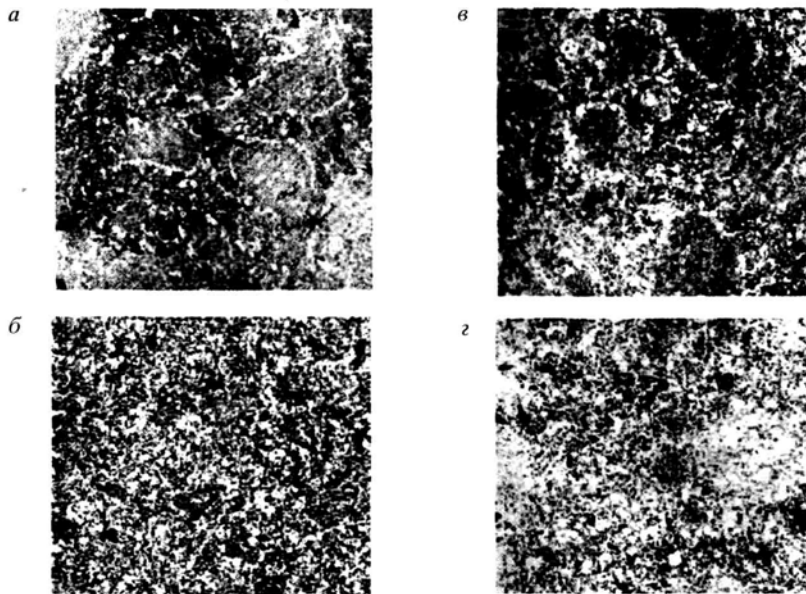


Рисунок 16. Микроструктуры МЛ азотсодержащих сталей: *а* – ПК X21A1,1, 1170 °С, 2 ч, $\times 500$; *б* – ПК X21A1,1, 1170 °С, 3 ч, $\times 500$; *в* – ПК 50X18H7GA0,8, 1170 °С, 2 ч, $\times 500$; *г* – ПК 50X18H7GA0,8, 1170 °С, 3 ч, $\times 500$;

сталей значительно превышает износостойкость литой X18H9T; износостойкость порошковых сталей, содержащих никель, уступает порошковым безникелевым ввиду более высокой твердости основы стали и, очевидно, наличия большего количества нитридов (табл. 6). Коэффициент трения стали ПК 50X18H7GA0,8 при трении всухую по стали 45 равен 0,07.

Постановка задачи исследования

На основании изложенного выше, можно сделать вывод, что с использованием различных методов мегапластической деформации при температурах, практически отсутствующей объемной диффузионной подвижности атомов, можно растворять частицы фаз и синтезировать из порошков металлов сплавы, соединения, наноструктуру, аморфные сплавы, обладающие особым комплексом физико-механических свойств. Описанный выше, метод механохимического азотирования из газовой среды имеет недостатки. Требуется газовое

оборудование для создания проточной атмосферы в сосуде мельницы, что проблематично для планетарной шаровой мельницы. Кроме того, в процессе азотирования, содержания азота в порошке изменяется со временем обработки. Работы [95, 111] по деформационному растворению малоустойчивых оксидов железа с последующим формированием вторичных упрочняющих оксидов (ДУО-сталей) позволяет сформулировать задачу по выяснению возможности индуцированного мегапластической деформацией твердофазного механического легирования азотом сталей и сплавов с использованием малоустойчивых нитридов.

Целью настоящей работы явилось систематическое исследование индуцированных холодной мегапластической деформацией структурно-фазовых превращений при растворении и выделении нитридов в матрицах металлов и сплавов с ОЦК и ГЦК кристаллическими решетками и создание наноструктурированных твердых растворов и композитов, упрочненных вторичными нитридными фазами.

Глава 2. Материалы и методы исследования

В соответствии с тематикой работы, для экспериментов были выбраны сплавы на основе железа различных составов. В частности, эксперименты по поверхностному азотированию с последующей интенсивной холодной пластической деформацией были выполнены на прокатанных фольгах из сплавов Fe-4Cr, Fe-19Cr, Fe-22Cr. Так же в данной работе использовали модельные α -железо (армко) и сплав Fe-18Cr-8Ni. В работе по деформационно-индуцированному растворению нитридов хрома в высокоазотистой стали в условиях сухого трения скольжения на воздухе использована сталь Fe-22Mn-18Cr-0.8N (масс.%, 0.05 C, 22.1 Mn, 17.9 Cr, 0.83 N, ост. Fe). Для работ по механосинтезу с применением планетарной шаровой мельницы, в качестве материалов матриц использовались порошки Fe и сплавов Fe-3Al, Fe-6V и Fe-xNi (x, ат. % = 6, 8, 12 и 20) с ОЦК кристаллической решёткой. В качестве азотсодержащей добавки в этих экспериментах применялся порошок CrN.

Более подробно обоснование выбора материалов матриц и легирующих элементов описано в последующих главах, посвященных конкретным работам. Там же приведены таблицы с детальным описанием состава использованных материалов и типов кристаллических решеток.

Метод помола в планетарной шаровой мельнице

Механосинтез в настоящей работе осуществляли в планетарной шаровой мельнице Pulverisette-7 (рис. 17) в инертной среде аргона. Гарнитура шаровой мельницы (размольный

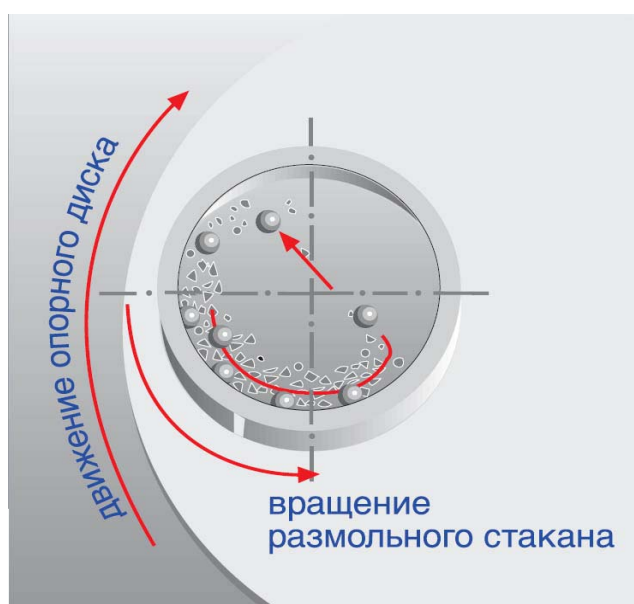


Рисунок 17. Схема эксперимента по механосинтезу в ПШМ

стакан и шары) была изготовлена из высокопрочной стали ШХ15. Скорость вращения вала двигателя составляла 3800 об/мин. Для наиболее эффективного измельчения использовалось 15 шаров диаметром 10 мм. Соотношение массы шаров и порошкового образца составляло 6:1. Время обработки в ПШМ варьировалось от 30 мин до 8 ч, в зависимости от поставленной задачи. После измельчения в мельнице часть образцов отжигали в вакууме при различных температурных режимах и временах выдержки.

Для оценки величины деформационного воздействия в ПШМ и его сопоставления с результатами воздействия методом СД во вращающихся наковальнях Бриджмэна, использовали полученные ранее результаты деформационного растворения интерметаллидов Ni_3Ti в сплаве Fe-Ni-Ti. Изменение концентрации никеля в твердом растворе приводит к значительному изменению магнитного поля на ядрах Fe, и, таким образом, становится возможным анализировать количество растворившейся фазы Ni_3Ti в зависимости от степени деформации ε . Данные по деформации сплавов Fe-Ni-Ti получены в работе [71] где с использованием различных способов деформирования (прокатки, СД) построены зависимости концентрации никеля в твердом растворе железо-никель от степени истинной деформации ε и изучен механизм деформационного растворения интерметаллидов. Полученные соотношения напрямую связывают кинетику неравновесного растворения интерметаллидов с ε при различных способах ИХПД. Для оценки величины деформации в ПШМ были проведены мессбаэровские исследования предварительно состаренного при 900 К (5 ч) сплава $\text{FeNi}_{15}\text{Ti}_4$ в зависимости от времени обработки (рис. 18. *a-z*). Анализ и расчет параметров мессбаэровских

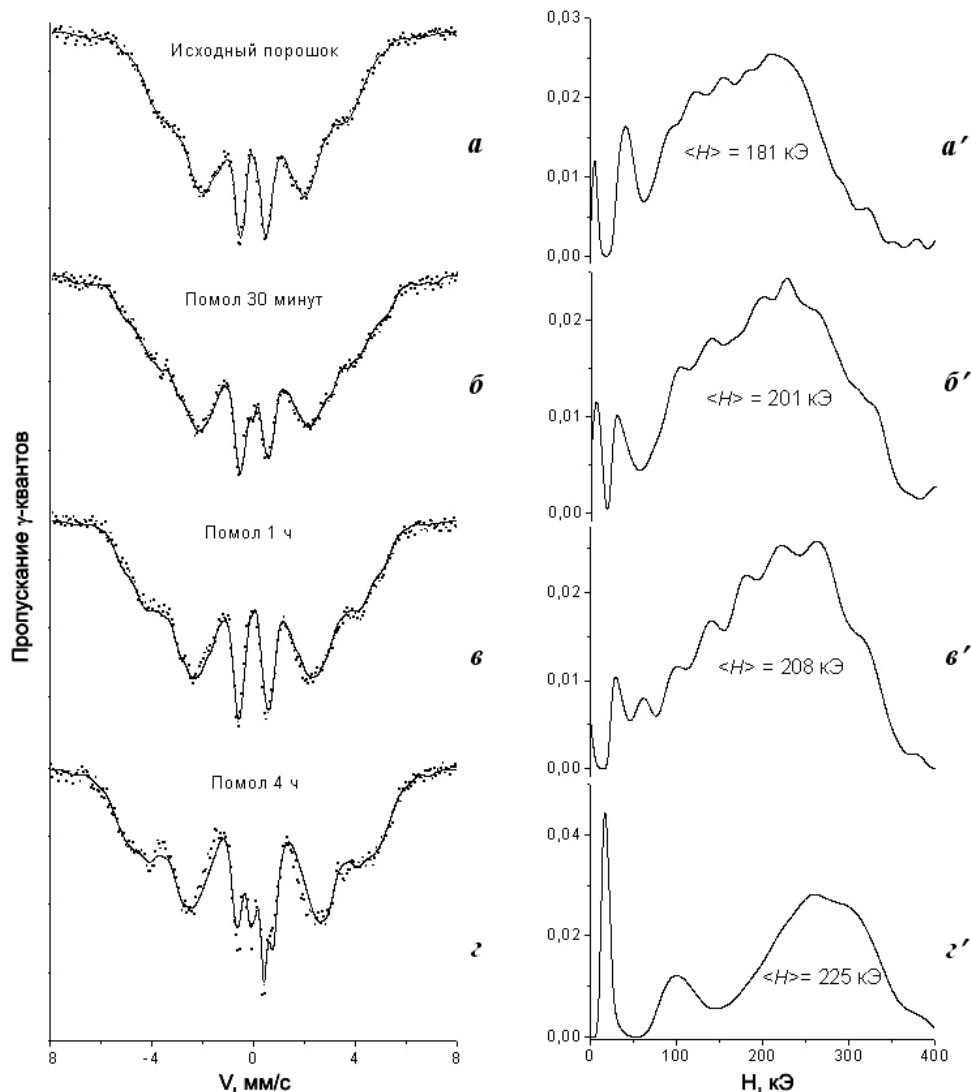


Рисунок 18. Мессбаэровские спектры сплава $\text{FeNi}_{15}\text{Ti}_4$ (*a-z*) и соответствующие распределения $P(H)$ (*a'-z'*) в зависимости от времени помола в ПШМ.

спектров (рис. 18 *a-z'*) позволил построить зависимость среднего эффективного магнитного поля на ядрах железа от времени обработки в ПШМ (рис. 19 *a*), которая впоследствии сопоставлялась с аналогичной, полученной при холодной деформации СД и представленной в координатах « $\langle H \rangle - n$ » (рис. 19 *б*).

Таким образом, полученные данные позволяют поставить в соответствие времени помола (t) в ПШМ некую эффективную величину степени деформации $\varepsilon_{\text{эфф}}$ (рис. 20). Из полученной зависимости видно, что степень истинной деформации $\varepsilon \sim 6$ достигается при обработке в ПШМ в течение 4 часов и при дальнейшем увеличении времени помола растет незначительно.

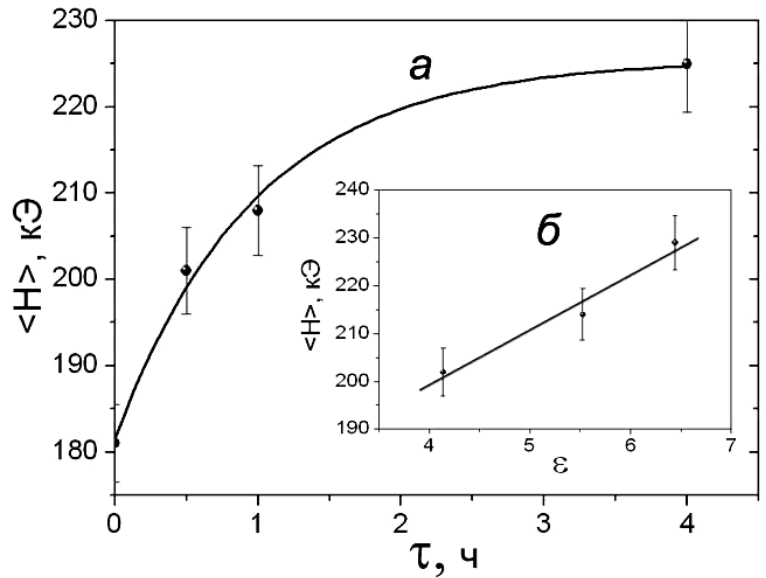


Рисунок 19. Зависимость среднего поля на ядрах железа $\langle H \rangle$ сплава $\text{FeNi}_{35}\text{Ti}_4$ от времени обработки в ПШМ (*a*) и степени деформации ε при СД (*б*).

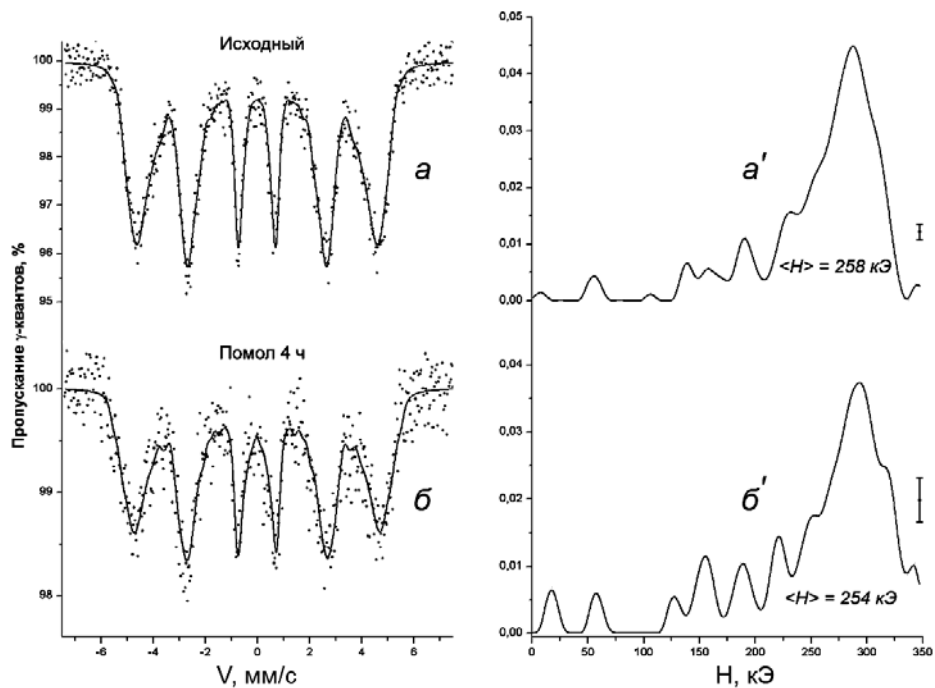


Рисунок 20. Мессбауэровские спектры сплава FeNi_{38} (*a-b*) и соответствующие распределения $P(H)$ (*a'-б'*): *a-a'* – исходная смесь; *б-б'* – смесь после обработки в ПШМ (4 ч).

В данном случае оценка механоактивационного воздействия в ПШМ по ε является условной, поскольку предполагает, что в тех и других экспериментах (прокатка, СД и ПШМ) процессы фазовых превращений реализуются, преимущественно, за счет неравновесного растворения интерметаллидов и без существенного вклада конкурирующего процесса формирования вторичных интерметаллидных фаз. Для сплава Fe-Ni-Ti в температурном интервале воздействия 300-400 К (который реализуется при СД и ПШМ) такое приближение с учетом экспериментов [71] справедливо. Любой иной материал, в котором кинетика и механизм фазового превращения существенно зависят от способа и условий деформирования (температуры, примеси, активной поверхности частиц и др.), требует специального исследования. В частности, в системах с химически активным кислородом условия деформирования в ПШМ могут быть существенными для механоактивируемых процессов, кинетика и механизм которых сильно зависят от локального разогрева и активной поверхности компонентов смеси. Таким образом, сопоставление результатов механоактивируемого растворения оксидов и интерметаллидов с использованием различных способов деформирования представляет интерес для исследования процессов фазовых превращений с протеканием окислительно-восстановительных реакций.

Одной из проблем, возникающих при длительных временах помола в шаровых мельницах, является массоперенос материала гарнитуры в обрабатываемую смесь. Для оценки величины этого эффекта были проведены дополнительные исследования: при помощи мессбауэровской спектроскопии оценивалось эффективное поле на ядрах железа в сплаве $\text{Fe}_{62}\text{Ni}_{38}$ как в исходном закаленном состоянии, так и подвергнутом деформированию в шаровой мельнице, рис. 20. Время обработки в этом случае составляло 4 часа, что соответствовало выбранному режиму механоактивации. Выбор бинарного сплава $\text{Fe}_{62}\text{Ni}_{38}$ обусловлен чувствительностью магнитных характеристик ($\langle H \rangle$, T_c) ГЦК сплавов инварного диапазона к изменению соотношения элементов никеля и железа. Деформация сплава в шаровой мельнице не изменяет среднего поля на ядрах железа (в пределах погрешности измерений ± 5 кЭ), рис. 20 *a'-б'*, что свидетельствует об отсутствии существенного процесса массопереноса вещества при помоле. Это объясняется относительно небольшими временами обработки в шаровой мельнице в нашем случае, а также использованием износостойкой стали ШХ15 в качестве материала гарнитуры.

Изготовленные образцы исследовали мессбауэровским, электронно-микроскопическим и рентгеноструктурным методами.

Метод сдвига под давлением в наковальнях Бриджмена

В ряде экспериментов, для достижения высоких степеней пластической деформации исследуемых образцов, использовалась методика сдвига под высоким давлением. Сдвиг под давлением проводили в лаборатории физики высоких давлений на специальной установке, которая состоит из двухколонного гидравлического пресса (нагружение до 10^3 кН), испытательной крутильной машины КМ-50-1, станции высокого давления УНГР-2500 и двух наковален Бриджмена [114]. Давление, прикладываемое к наковальням: 6-12 ГПа при комнатной температуре. При сдвиге (рис. 21), верхняя наковальня остаётся неподвижной, а нижняя вращается.

Скорость вращения наковальни $\omega \sim 1$ об/мин и угол поворота $\varphi = n \cdot 2\pi$ ($n = 1 \dots 20$, n – число оборотов). Наковальни были изготовлены из карбида вольфрама (ВК6). Диаметр наковален (поверхности контакта наковальни и образца), используемых в работе – 5 и 10 мм. При первых оборотах избыточный материал выдавливался за пределы контактной площадки наковален и в исследовании не использовался. При дальнейшей деформации кручением толщина образца стабилизировалась вследствие эффекта «запирания» области высокого давления. В методе СД не происходит обмена вещества образца с материалом наковален. После сдвига образец имел форму двояковыпуклой линзы с диаметром равным диаметру наковален и толщиной в центральной части 80-120 мкм. Впоследствии, при необходимости, его утоняли с обеих сторон до необходимой толщины (вплоть до 20 мкм). Оценку степени истинной деформации проводили по формуле $\varepsilon = \ln(\varphi \cdot r/d)$, где φ – угол поворота; r – радиус (расстояние от центра до середины исследуемого периферийного участка) и d – толщина образца после деформации. Данная методика позволяет достигать значений истинной деформации $\varepsilon = 8$ и более. В ряде случаев синтезированные СД образцы отжигали в вакууме при различных температурах. Выбор условий отжига определялся способностью соответствующих металлических матриц образовывать вторичные нитриды.

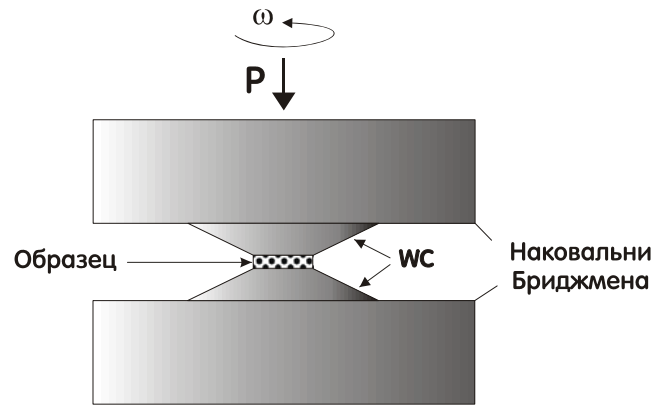


Рисунок 21. Схема эксперимента по СД в наковальнях Бриджмена

пределы контактной площадки наковален и в исследовании не использовался. При дальнейшей деформации кручением толщина образца стабилизировалась вследствие эффекта «запирания» области высокого давления. В методе СД не происходит обмена вещества образца с материалом наковален. После сдвига образец имел форму двояковыпуклой линзы с диаметром равным диаметру наковален и толщиной в центральной части 80-120 мкм. Впоследствии, при необходимости, его утоняли с обеих сторон до необходимой толщины (вплоть до 20 мкм). Оценку степени истинной деформации проводили по формуле $\varepsilon = \ln(\varphi \cdot r/d)$, где φ – угол поворота; r – радиус (расстояние от центра до середины исследуемого периферийного участка) и d – толщина образца после деформации. Данная методика позволяет достигать значений истинной деформации $\varepsilon = 8$ и более. В ряде случаев синтезированные СД образцы отжигали в вакууме при различных температурах. Выбор условий отжига определялся способностью соответствующих металлических матриц образовывать вторичные нитриды.

Фрикционное воздействие

Согласно результатам многочисленных исследований, выполненных в России и за рубежом, трибологические свойства металлов и сплавов определяются не только исходными структурой, физическими и механическими свойствами рассматриваемых материалов, но и в значительной мере структурным состоянием и комплексом свойств, формирующихся на

поверхности материалов в процессе их контактного взаимодействия [115-125]. Высокие контактные напряжения, фрикционный нагрев, активная окружающая среда вызывают развитие в поверхностном слое трущихся материалов сложных структурных и фазовых превращений, которые оказывают большое влияние на прочность, коэффициент трения и износостойкость металлических поверхностей. Главным (первичным) фактором, обуславливающим развитие процессов упруго-пластической деформации и разрушения (изнашивания) поверхностного слоя контактирующих материалов при трении скольжения, являются высокие локальные напряжения, возникающие в зоне фрикционного контакта. Наличие неровностей на поверхности реальных тел является причиной того, что их касание происходит на отдельных элементарных площадках — пятнах фактического контакта [50]. Микрообъемы металла, примыкающие к пятнам касания, претерпевают интенсивную упруго-пластическую деформацию. В процессе относительного перемещения (скольжения) трущихся тел пятна касания выходят из контакта вследствие локальной пластической деформации металла и меняют свое расположение, перемещаясь по поверхности трения. При этом происходит последовательное вовлечение всей геометрической поверхности контакта и примыкающих к ней микрообъемов материала в деформационное взаимодействие. Каждая отдельная движущаяся твердая микронеровность формирует в поверхностном слое сопряженного тела две зоны: 1 — сжимающих напряжений; 2 — растягивающих напряжений (рис. 22) [116, 122, 126].

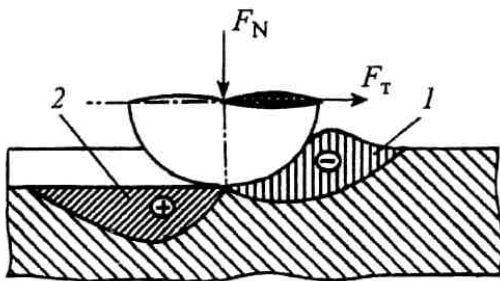


Рисунок 22. Схема взаимодействия скользящей твердой полусферической неровности с идеально гладкой поверхностью контртела: 1 — зона сжимающих напряжений; 2 — зона растягивающих напряжений; F_N — нормальная нагрузка; F_T — сила трения

Материал зоны 1 подвергается интенсивной пластической деформации, происходящей в условиях совместного воздействия высоких сдвиговых и сжимающих контактных напряжений. Качественно подобные условия нагружения реализуются при деформировании материалов сдвигом под давлением в наковальнях Бриджмена. Схему деформирования металлов в наковальнях Бриджмена можно, следовательно, рассматривать в качестве макроскопической модели деформации металла в первой зоне фрикционного контакта.

Процессы разрушения на поверхности трения материалов инициируются растягивающими контактными напряжениями, возникающими в зоне 2. В ходе перемещения микронеровности микрообъемы металла контртела, претерпевшие интенсивную упруго-пластическую деформацию в зоне 2 (рис. 22), испытывают в зоне 2 воздействие внешних растягивающих напряжений и сформированных в зоне 1 внутренних остаточных растягивающих напряжений. Это воздействие вызывает образование на поверхности трения

повреждений — микротрещин, развитие которых приводит к формированию частиц износа [122, 123]. Для понимания специфики структурных и фазовых превращений, происходящих в металлических материалах при трении скольжения, а также для оценки роли указанных превращений в формировании трибологических свойств металлов и сплавов необходимо знание величины напряжений, возникающих в зоне фрикционного контакта. Сведения, касающиеся экспериментальной оценки напряжений, возникающих в металлах и сплавах при трении скольжения, а также особенностей их влияния на структурное состояние и, соответственно, на трибологические свойства металлических поверхностей, весьма ограничены. Известно [128-130], что мартенситные $\gamma \rightarrow \varepsilon$ -, $\varepsilon \rightarrow \alpha$ -, $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения, происходящие в высокомарганцевых сталях и сплавах железа при термической обработке и деформации, характеризуются различными по знаку и величине объемными эффектами. Вследствие этого напряженное состояние, возникающее в рассматриваемых материалах при механическом воздействии, оказывает разное влияние на интенсивность развития указанных мартенситных превращений [127, 128]. Анализируя характер протекания деформационных мартенситных превращений при трении, можно, таким образом, судить о специфике напряженного состояния зоны фрикционного металлического контакта.

Мессбауэровская спектроскопия

Метод ядерного гамма-резонанса успешно применяют для исследования фазовых, магнитных, структурных превращений. Мессбауэровский метод позволяет проводить качественный и количественный анализ исследуемого объекта – магнитный, фазовый и концентрационный. Его основным преимуществом является локальность, т.е. возможность отслеживать перераспределения атомов на уровне ближайших атомных соседей, и, одновременно, интегральность – в спектре отображается полная картина состояний по всему объёму образца [131, 132].

В настоящей работе измерение мессбауэровских спектров проводили в геометрии на пропускание гамма-квантов с энергией 14,4 кэВ от источника $^{57}\text{Co}(\text{Cr})$ в режиме постоянных ускорений на спектрометре МС1101Э. Съёмка спектров проводилась при комнатной температуре.

Мессбауэровский спектр представляет собой зависимость интенсивности излучения, прошедшего через образец-поглотитель, от относительной скорости источника (v , мм/с). Основными параметрами ЯГР спектров являются: вероятность эффекта Мессбауэра (f'); ширина линии поглощения (Γ); изомерный (химический) сдвиг (I_s); квадрупольное расщепление (Q_s) и эффективное магнитное поле ($H_{\text{эфф}}$). В приближении тонкого поглотителя, площадь S под кривой резонансного спектра пропорциональна f' и k , где k – число атомов резонансного изотопа

(^{57}Fe) в поглотителе. Пропорциональность S числу k позволяет проводить фазовый анализ исследуемых образцов.

В последнее время эффект Мессбауэра нашёл широкое применение в исследованиях локально неоднородных систем – фаз переменного состава, аморфных, дефектных и других подобных состояний металлов и сплавов [104, 133-136]. В частности, подобного рода неоднородные системы возникают при низкотемпературных механических воздействиях на металлы и сплавы, осуществляемые в экспериментах по прокатке, измельчению и механическому сплавлению (легированию) в шаровых мельницах или при сдвиге под высоким давлением.

Так как характеристики окружения и физические свойства атома в данной позиции определяют сверхтонкие взаимодействия (СТВ) ядра данного атома ($I_S, Q_S, H_{\text{эфф}}$), то с помощью СТВ можно исследовать локальную неоднородность атомных свойств. Спектры локально неоднородных образцов, представляющие собой суперпозицию многих парциальных спектров, несут в себе информацию о фазовом составе и об особенностях кристаллической, электронной и магнитной структуре фаз. Сложная структура спектров приводит к необходимости использования специальных методов анализа и обработки спектров с использованием современных математических и программных средств. Последовательное применение различных методов анализа важно, когда изначально мало априорной информации об исследуемом образце, а также в ситуации, когда мессбауэровский спектр обладает многокомпонентной структурой и плохим разрешением. В этом случае сначала решается задача повышения качества исходного спектра с использованием программы DISTRI. Результатом решения задачи является преобразованный спектр с более высоким разрешением, который может быть использован для создания конкретной модели. На следующем этапе обработки проводится модельная расшифровка с помощью программы SPECTR, либо реставрация функции распределения параметров спектра с помощью программы DISTRI.

Для решения задачи повышения разрешения в рамках комплекса MStools в данной работе использован метод регуляризации. Согласно линейной модели регистрации, экспериментальный мессбауэровский спектр ξ может быть представлен в виде [104]:

$$\xi = Kf + v, \quad (6)$$

K – линейный оператор, описывающий реальный процесс регистрации с помощью мессбауэровского спектрометра, f – спектр поглощения образца, v – шум в спектре ξ . Ядром линейного оператора K является его аппаратная функция $Z_K(v)$ (где v – доплеровская скорость), а результатом воздействия этого оператора на спектр f – свертка аппаратной функции $Z_K(v)$ с функцией $f(v)$:

$$Kf = \int Z_K(v-u)f(u)du. \quad (7)$$

В качестве аппаратной функции спектрометра $Z_K(v)$ мессбауэровского спектрометра K в соответствии с квантовой теорией излучения обычно принимается функция Лоренца.

Задача поиска спектра f является некорректно поставленной [137], поскольку отсутствует устойчивость решения задачи к малым изменениям в ξ . Решения уравнения (6) можно рассматривать как линейное преобразование вектора экспериментальных данных ξ в вектор ξ' с помощью линейного оператора R :

$$\xi' \equiv R\xi = RKf + Rv. \quad (8)$$

При этом, результат преобразования ξ' можно интерпретировать как спектр, полученный с помощью «спектрометра» RK , с сопутствующим шумом Rv .

Таким образом, задача повышения разрешения в мессбауэровском спектре сводится к поиску такого линейного оператора R в преобразовании (8), при котором преобразованный спектр ξ' был бы хорошим приближением к спектру f при приемлемом уровне шума Rv .

В соответствии с методом регуляризации задача повышения разрешения в мессбауэровском спектре может решаться путем минимизации функционала:

$$\chi^2 = \|\xi - K\xi'\|^2 + \alpha_R \|T_n \xi'\|^2. \quad (9)$$

Здесь α_R – параметр регуляризации, T_n – дифференциальный оператор n -ого порядка (обычно $n = 0$ или $n = 2$). Решение задачи минимизации (9) в операторной форме может быть записано в виде:

$$R = (KK^0 + \alpha_R T_n T_n^0)^{-1} K^0, \quad (10)$$

где K^0 и T^0 – операторы, сопряженные с операторами K и T , соответственно.

Задача модельной расшивки экспериментального спектра (SPECTR в комплексе MSTools) связана с поиском значений мессбауэровских параметров, которые однозначно определяют огибающую спектра, которая может быть представлена в виде суперпозиции отдельных компонент:

$$N(v) = N_\infty(v) - \sum_{k=1}^p A_k \cdot Z(v; v_k; \Gamma_k). \quad (11)$$

Здесь $N(v)$ – интенсивность счета гамма-квантов при доплеровской скорости v движения источника относительно исследуемого образца; $N_\infty(v)$ – интенсивность счета гамма-квантов в отсутствие резонанса, так называемая, базовая линия; p – число резонансных линий в спектре; $Z(v; v_k; \Gamma_k)$ – функция, описывающая форму резонансной линии; A_k , v_k и Γ_k – амплитуда, положение и ширина k -ой линии в спектре.

Нахождение оптимальных значений параметров спектра, соответствующих выбранной

модели, решается с помощью минимизации составного функционала χ^2 :

$$\chi^2(\{b_1\}) = \chi_N^2(\{b_1\}) + \chi_W^2(\{b_1\}). \quad (12)$$

$$\text{Здесь } \chi_N^2(\{b_1\}) \equiv \sum_{i=1}^n \left[\frac{N(v_i, \{b_1\}) - N_i}{\Delta N_i} \right]^2, \quad \chi_W^2(\{b_1\}) \equiv \sum_{t=1}^r \left[\frac{W_t(\{b_1\}) - 0}{\Delta W_t} \right]^2, \quad (13)$$

где ΔN_i – стандартное отклонение для интенсивности счета гамма-квантов N_i в экспериментальном спектре, ΔW_t и $W_t(\{b_1\})$ характеризуют «жесткость» связей, r – полное число связей.

В случае, когда не удается описать мессбауэровский спектр достаточно малым дискретным набором парциальных спектров, возникает задача восстановления (реставрации) функции распределения параметров спектра (программа DISTRI в комплексе MStools). При решении задачи реставрации в качестве функционала, подлежащего минимизации был взят функционал $\chi^2(a, p)$, содержащий кроме вклада $\chi_{sp}^2(a, p)$, определяемого несоответствием огибающей экспериментальному спектру, еще два вклада:

$$\chi^2(a, p) = \chi_{sp}^2(a, p) + \chi_u^2(p) + \chi_w^2(p). \quad (14)$$

С помощью вклада $\chi_u^2(p)$ в процессе реставрации накладываются условия на гладкость одной из производных функции распределения. Степень гладкости задается с помощью параметров регуляризации $\{u^s\}$ и «жесткостей» регуляризации $\{\sigma_k^s\}$. Вклад $\chi_w^2(p)$ предназначен для использования априорной информации и учитывается с помощью параметров регуляризации $\{w^s\}$ и величин «жесткости» $\{\sigma_k^s\}$.

Таким образом, между различными методами анализа и обработки мессбауэровских спектров возможно тесное взаимодействие, когда решение вопроса о применении того или иного метода, его эффективность в существенной мере зависит от результата применения других методов. Такое взаимодействие осуществляется через использование информации, получаемой одним методом, в качестве априорной информации для другого. Большое значение для достоверности расчетов имеет использование априорной информации, полученной другими методами, в частности, методами рентгеноструктурного анализа и трансмиссионной электронной микроскопии.

Рентгеноструктурный анализ

При рентгеноструктурных исследованиях проводили фазовый анализ и определение параметров решётки исследуемых сплавов. Измерения выполняли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4-07 с использованием $\text{Cu K}\alpha$ излучения. Поверхность образца полировали на алмазной пасте и электрохимическим способом снимали наклёпанный слой. Для

исследования фазового состава проводили съёмку дифрактограмм с шагом $0,05^\circ$ в интервале (10...100) градусов в углах 2θ с экспозицией 10 секунд. Для определения характеристик тонкой структуры выполняли съёмку с аналогичным шагом в необходимых интервалах с экспозицией 40 секунд. Точность измерения положения дифракционных пиков составляла около 1 угловой минуты, а относительная погрешность измерения ширины линии - 10%.

Угловое положение, полуширину рефлексов и межплоскостные расстояния кристаллической решетки рассчитывали с помощью специально разработанной программы по стандартным методикам, изложенным в [135]. Параметр кристаллической решетки твердого раствора на основе γ -Fe определяли методом экстраполяции с использованием функции Нельсона - Райли:

$$\phi(\vartheta) = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \vartheta}{\sin^2 \vartheta} + \frac{\cos^2 \vartheta}{\vartheta} \right) \quad (15)$$

по пяти рефлексам: (111), (200), (220), (311) и (331).

Просвечивающая электронная микроскопия

Данный метод использован в работе для анализа структурных и кристаллографических характеристик образцов. Образцы для электронно-микроскопических исследований были приготовлены из плоских пластин круглой или квадратной формы толщиной 0,2-0,4 мм. После двустороннего утонения на мелкозернистой шлифовальной бумаге и притирах с использованием алмазной пасты, пластины толщиной 0.10÷0.13 мм окончательно утонялись электрополировкой в стандартном электролите (400 мл H_3PO_4 + 85 г CrO_3).

Фазовый анализ и исследования структуры проводили методом трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) на микроскопе JEM-200СХ при ускоряющем напряжении до 160 кВ в режимах светлопольного, темнопольного изображений и микродифракции. При расшифровке полученных снимков и электронограмм использовались методы и данные, предлагаемые в работах [136, 137].

Глава 3. Структурно-фазовые превращения, индуцированные интенсивной холодной пластической деформацией (ИХПД) на азотированной ионно-плазменным (ИП) методом поверхности сплавов с ОЦК и ГЦК кристаллическими решетками

Перспективными в настоящее время считаются разработки новых коррозионно-стойких азотсодержащих нержавеющей сталей системы Fe-Cr-N и Fe-Cr-Ni-N [141]. В последние годы в связи с прогрессом технологии и методов создания интенсивной пластической деформации и высоких давлений (гидроэкструзия, равноканально-угловое прессование, сварка взрывом, шаровые мельницы, фрикционное воздействие и др.) большое развитие получили исследования и разработка новых способов производства сталей, сплавов и композиционных материалов с привлечением процессов механосплавления и механосинтеза. Механическая активация для приготовления пересыщенных твёрдых растворов и композитов с малой взаимной растворимостью применяется, например, в разработке наноструктурированных композитов - упрочненных оксидами сплавов [142-148].

В работах [93, 149] на примере азотированной ионно-плазменным (ИП) методом поверхности железа был использован метод механического приготовления наноструктурированного состояния, аналогичный примененному при изготовлении ODS-сплавов. Цикл структурно-фазовых превращений включал в себя деформационно-индуцированное растворение нитридов γ' Fe₄N, сформированных ИП методом на поверхности железа, образование пересыщенных азотом твердых растворов и выделение вторичных нанокристаллических нитридов железа.

В случае легирования сплавов кислородом при растворении оксидов железа было установлено существенное влияние химического фактора – химической активности элементов легирования матрицы [147, 150]. Азот также обладает высокой химической активностью при взаимодействии с металлами. В частности, было показано [151], что легирование хромом резко увеличивает растворимость азота в расплаве железа. В связи с этим, представляет большой практический интерес выяснение влияния хрома на формирование структуры пересыщенных твёрдых растворов и вторичных дисперсных нитридов в сплавах железа в условиях механически активируемого синтеза. Кроме химического фактора, для динамического растворения частиц различной природы – фаз внедрения [92] и интерметаллидов [98, 152] установлено принципиальное значение дисперсности компонент исследуемых смесей для кинетики и механизма процессов механосплавления. Поэтому, для получения дисперсных компонент легирования, например, в случае легирования сплавов кислородом, использовали малоустойчивые тонкие слои оксидов железа на поверхности предварительно окисленных порошков сплавов [148]. Применение метода ионно-плазменного азотирования также позволяет

сформировать поверхности металлической матрицы субмикроразмерные частицы нитридов, что облегчает их дальнейшее растворение при деформации [93, 149].

Данная глава посвящена изучению процессов формирования пересыщенных азотом твердых растворов и наноструктурирования азотированной ИП методом поверхности железа и сплавов Fe-Cr с использованием механоактивации методом сдвига под давлением. Сам метод сдвига под давлением (СД) в наковальнях Бриджмэна имеет много общего с фрикционным воздействием [153], что важно для практики обработки азотированных поверхностей. В связи с тем, что в данной работе использовался метод азотирования поверхности сплавов, задачей также являлось исследование влияния хрома на процессы фазообразования в условиях ИП азотирования.

В качестве материала матрицы были использованы сплавы железа, легированные хромом (см. табл. 7). Кроме того, использовали модельное α -железо (армко). Первичные дисперсные нитриды железа и хрома получали методом ИП азотирования поверхности сплава Fe-Cr.

Образцами служили прокатанные ($\psi = 95\%$) фольги толщиной около 10 мкм, в поверхность которых методом ионного азотирования вводили азот. При ионном азотировании положительные ионы азота под воздействием электростатического поля ускоряются в направлении образцов, являющихся катодом [154]. В данном случае для азотирования сплавов был использован плазменный источник с накалившимся катодом. Азотирование проводилось в азотно-водородной смеси в диапазоне давлений 0.4...1.3 Па. Парциальное давление водорода $8 \cdot 10^{-2}$ Па. Сила тока разряда составляла 40-50 А при напряжении на образце 600 В. Температура образца – 597 °С, время азотирования – 0.5 и 1 ч. Толщина фольг после азотирования с обеих сторон увеличивалась в пределах десятых долей микрона.

Таблица 7

Химический и фазовый состав исходных образцов

Марка	Хим. состав матрицы, масс. %	Тип решетки	Фазовый состав*
Fe-армко	99,92 Fe	ОЦК	100 α Fe
Fe-4Cr	4.0 Cr; ост. Fe	ОЦК	100 α (Fe-4Cr)
Fe-19Cr	19.0 Cr; ост. Fe	ОЦК	100 α (Fe-19Cr)
Fe-22Cr	22.0 Cr, ост. Fe	ОЦК	100 α (Fe-22Cr)
Fe-18Cr-8Ni	18,8 Cr; 7,8 Ni; Si 0,6; Mn 0,6; Co 0,2; Cu 0,2; ост. Fe	ГЦК + ОЦК	95 γ (Fe-18Cr-8Ni) + 5% δ (Fe-18Cr-8Ni)

* - количество фазы дано в объемных процентах по Fe.

Деформация СД осуществлялась на слоистых образцах в виде "сэндвича" из предварительно

азотированных фольг. Исходный образец включал 12–20 азотированных фольг. Составной образец деформировался при 27 °С сдвигом под давлением 8 ГПа в наковальнях Бриджмэна из спечённого карбида WC со скоростью $\omega \sim 1$ об/мин. и углом поворота $2\pi \times n$ ($n = 10$, n - число оборотов) по методике, описанной в работах [93, 155]. Схема образца типа «сэндвич» и эксперимента СД приведена на рис. 23. После воздействия образец представлял собой сплошной диск с металлическим блеском диаметром 5-6 мм и толщиной около 60 мкм.

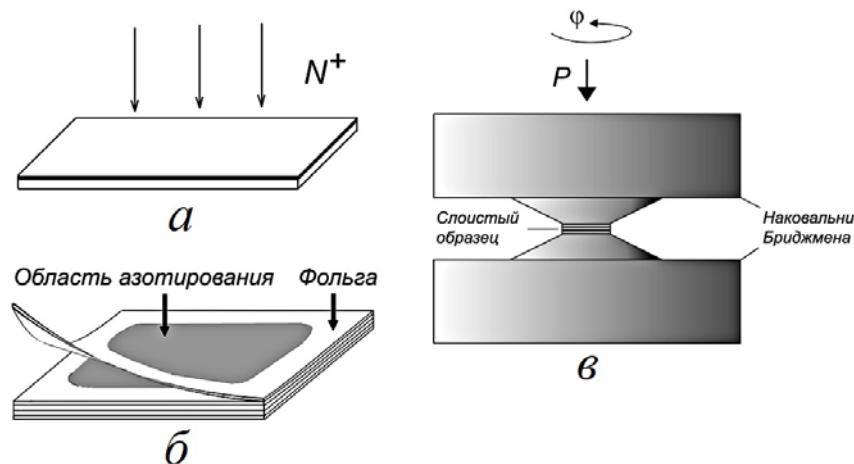


Рисунок 23. Экспериментальная процедура азотирования и механического синтеза образцов: *a* – схема азотирования; *б* – образец типа «сэндвич»; *в* – схема сдвига под давлением в наковальнях Бриджмэна.

Впоследствии его утоняли с обеих сторон до 20 мкм. После 0,5 поворота наковален азотированные фольги, составляющие образец, сваривались, и образец становился монолитным. Синтезированные СД образцы отжигались в вакууме при температуре 167 и 287 °С.

Для моделирования спектров и оценки содержания хрома и азота в твердом растворе матрицы исследуемых сталей были использованы приближения. Примесь хрома существенно больше, чем никель влияет на эффективное поле ОЦК-железа [156]. Это позволяет моделировать спектр ОЦК фазы стали в квазибинарном приближении α Fe-Cr. В то же время, элементы замещения никель и хром пренебрежимо мало влияют на изомерный сдвиг и квадрупольное расщепление на ядре ^{57}Fe в ГЦК фазе по сравнению с элементом внедрения азотом [157, 158]. Данный факт дает возможность анализировать содержание азота в γ твердом растворе стали в квазибинарном приближении γ Fe-N.

Мёссбауэровская спектроскопия дает интегральную по всему объему информацию обо всех неэквивалентных положениях атомов железа в структуре образца, что позволяет проводить количественный фазовый анализ (в объемных процентах железа) в железосодержащих областях слоистых композитов.

Эксперименты по наноструктурированию и созданию дисперсно-упрочненных нитридами образцов железа и сплава Fe-Cr включали в себя предварительное азотирование, последующее деформационное растворение нитридов и отжиг механически синтезированных образцов. Ниже приведены результаты и обсуждение экспериментов по влиянию хрома на процессы ИП азотирования и механизм циклических деформационно-индуцированных фазовых превращений

«растворение-выделение» нитридов в железе и сплавах Fe-Cr-(Ni)-N.

3.1. Формирование субмикроразмерных нитридов на поверхности азотированного железа и сплава Fe-Cr III методом

Азотирование α Fe.

На рис. 24, *a-v* приведены мёссбауэровские спектры α -железа, снятые на разных стадиях

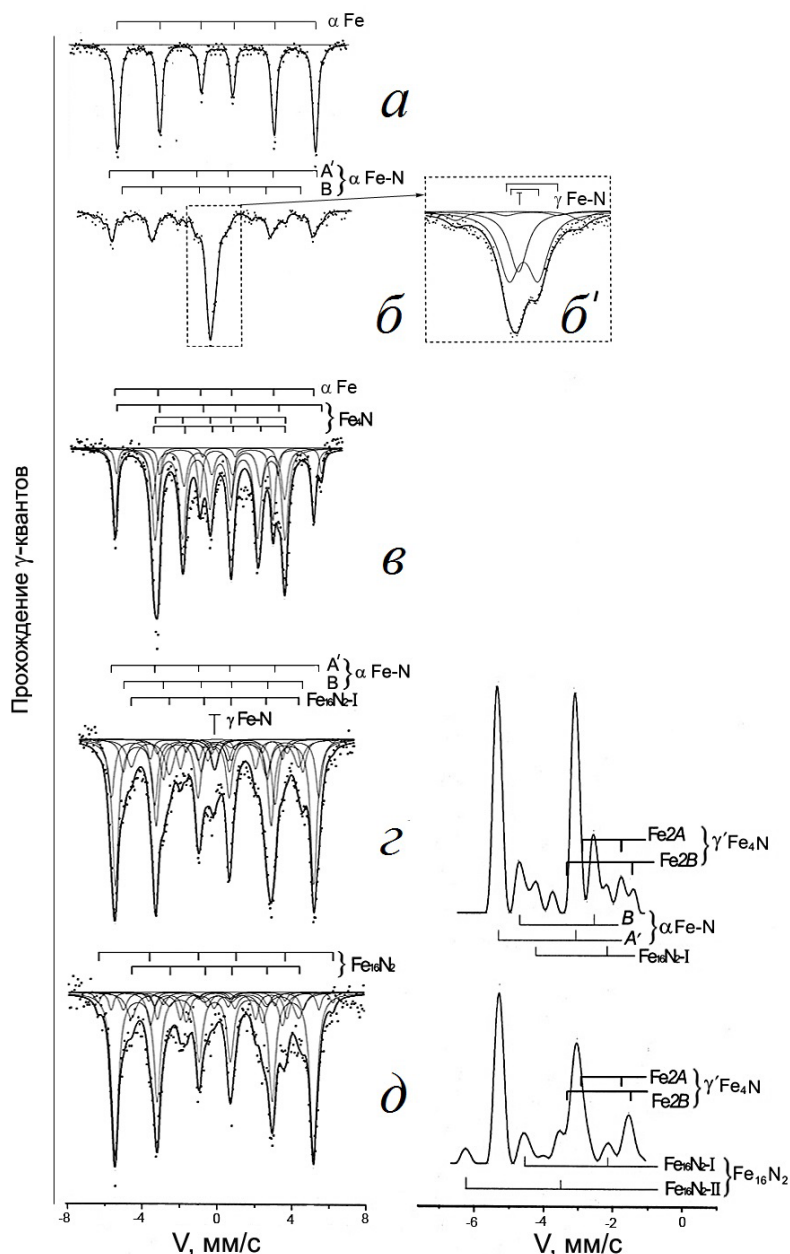


Рисунок 24. Мёссбауэровские спектры (*a – д*) и функции распределения $\rho(V)$ (*з – д*) железа при азотировании и механосплавлении (*б'* - центр спектра *б*). Обработка (последовательно): *a* – исходное железо; *б* – азотирование 15 минут; *в* – азотирование 30 минут; *з* – сдвиг под давлением ($\epsilon = 7$, $P = 6$ ГПа); *д* – отжиг при 167 °С, 4 часа.

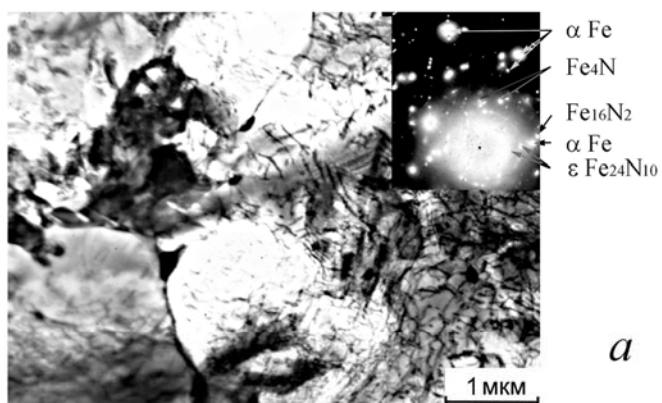
азотирования. Видно, что на первом этапе (спектр *б*) формируется преимущественно твёрдый раствор азота в аустените γ Fe-N (более 50%). Спектр твердого раствора γ Fe-N представлен в виде суперпозиции монолинии Fe(0N) и двух дублетов Fe(1N) и Fe(2N), отвечающих неэквивалентным положениям атомов железа относительно азота [158], см. вынесенный центр, рис. 24 *б'*. Содержание азота x до 8...9 ат.% в твердом растворе для репульсивного распределения определено по интегральной интенсивности дублета:

$$S_{\text{Fe}(1\text{N})} = 6p(1-p), \quad (16)$$

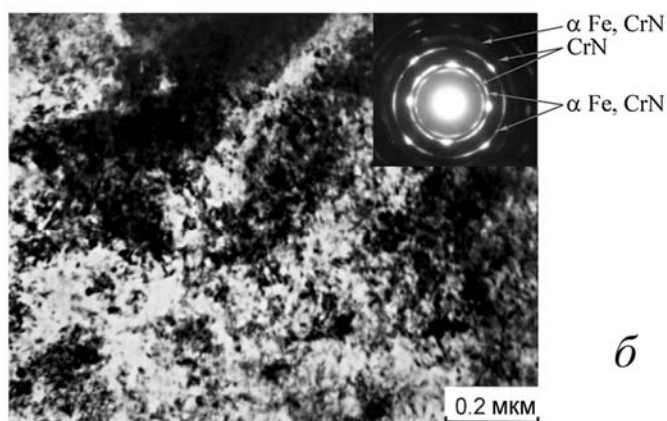
где $p = x/(1-x)$ – доля октаэдрических междоузлий, заполненных азотом.

В спектре, наряду с твердым раствором γ Fe-N, присутствуют в существенно меньшем количестве компоненты твердого раствора α

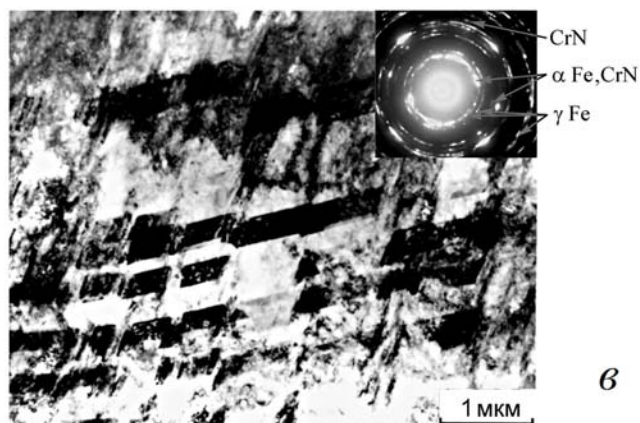
Fe-N (компоненты А' и В, [159]) и нитрида γ' -Fe₄N, см. рис. 24, б.



a



б

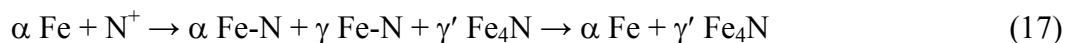


в

Рисунок 25. Микроструктура и электронная дифракция результатов азотирования α -железа (*a*), сплава Fe-22Cr (*б*) и стали Fe-18Cr-8Ni (*в*).

присутствуют рефлексы Fe₁₆N₂ и ϵ Fe₂₄N₁₀.

Результаты азотирования по данным мёссбауэровской спектроскопии и ТЭМ α -Fe можно представить схемой [93]:



По мере увеличения времени азотирования фазовый состав меняется в сторону увеличения количества нитрида γ' Fe₄N (до 70%), сосуществующего с α Fe, см. в, рис. 24. Спектр нитрида γ' Fe₄N представлен в виде суперпозиции неэквивалентных положений железа относительно азота: Fe1, Fe2A и Fe2B [159]. По-видимому, смесь фаз γ' Fe₄N и α Fe, формируется вследствие распада пересыщенного твердого раствора γ (Fe-N) в процессе увеличения времени азотирования.

Мёссбауэровский анализ фазового состава подтверждается данными электронной микроскопии, см. а, рис. 25.

В структуре азотированного железа формируется мелкое зерно со значительным разбросом по размерам (от 300 нм до 2-3 мкм) и нитридные фазы, которые также характеризуются разбросом по размерам (≥ 60 нм) и плотности распределения в структуре. Нитриды располагаются как по границам зерен, так и в объеме, преимущественно на дислокациях. Полученные электронограммы азотированного железа отражают в основном формирование нитрида Fe₄N, хотя в малой степени

ИП азотирование Fe-Cr сплавов с ОЦК кристаллической решеткой.

Для легированного хромом сплава Fe-4Cr результаты азотирования приведены на рис. 26, а-в. На начальном этапе азотирования в центре спектра формируется смещенная в сторону положительных скоростей ($I_S \sim + 0.45$ мм/с) уширенная линия – предположительно, структура

твердого раствора γ Fe-Cr-N

или промежуточного

нитрида $(\text{FeCr})_x\text{N}$. Видно,

что, по сравнению с

железом происходит

ускорение процесса

азотирования и увеличение

количества азота,

связанного с железом в

нитрид $\gamma' \text{Fe}_4\text{N}$, рис. 26, г-д.

Известно [151], что

легирование железа хромом

увеличивает растворимость

азота в расплаве. Наличие

хрома в условиях ИП

азотирования при 597 °С,

по-видимому, увеличивает

концентрацию азота в

матрице и формирование

нитридов.

Результаты

азотирования сплава Fe-

19Cr приведены на рис. 26,

г-д. В спектре появляется

центральная компонента с

большой интенсивностью

(до 50 %) в виде дублета.

Параметры дублета: $I_S = +$

0.45 мм/с, $\Delta E_Q = 0.3$ мм/с

близки параметрам дублета,

полученного при азотировании

сплава Fe-4Cr. Кроме дублета,

в

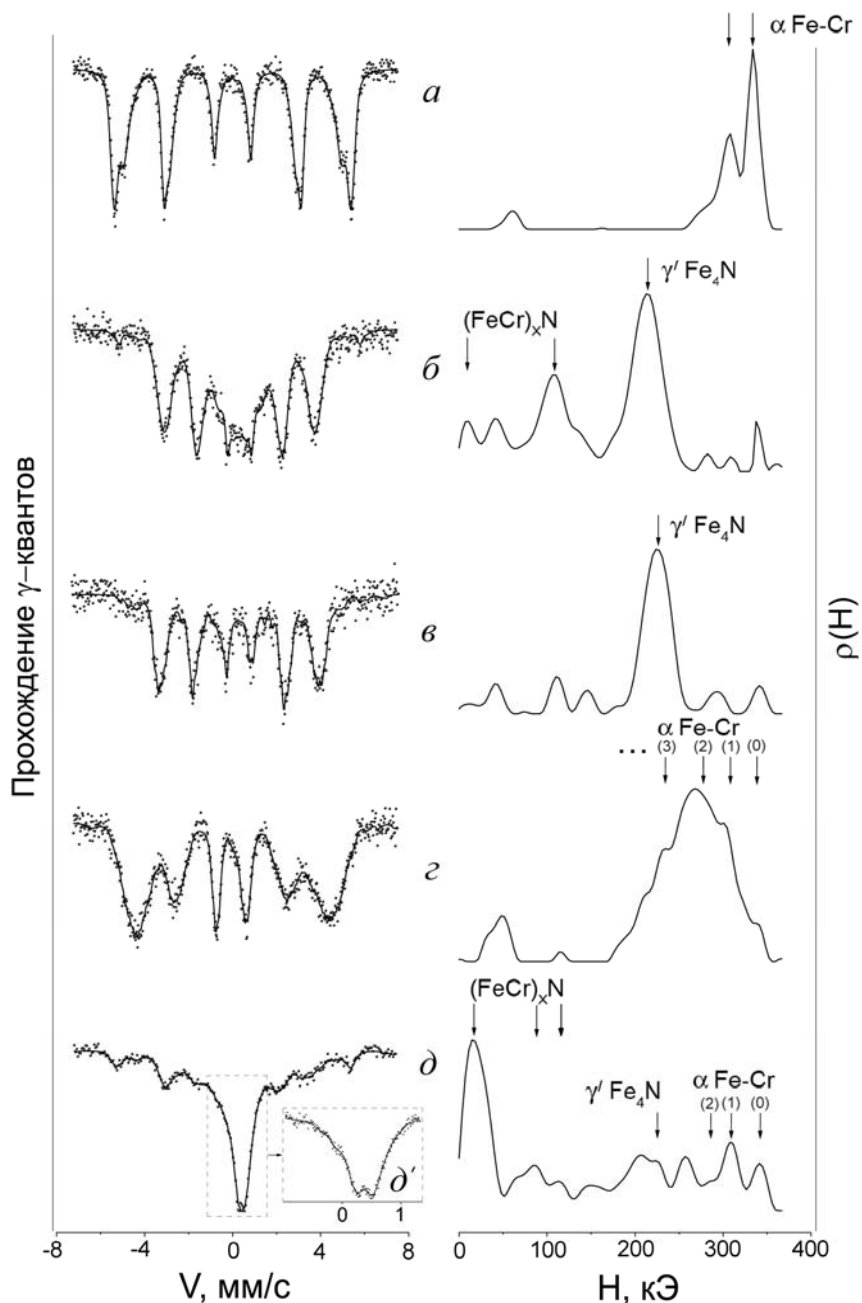


Рисунок 26. Мёссбауэровские спектры и функции распределения $\rho(H)$ результатов азотирования сплавов Fe-4Cr (а – в) и Fe-19Cr (г – д), (δ' - центр спектра д). Обработка: а – исходный сплав Fe-4Cr; б – азотирование Fe-4Cr 15 минут; в – азотирование Fe-4Cr 30 минут; г – исходный сплав Fe-19Cr; д - азотирование Fe-19Cr 30 минут.

в спектре наблюдаются секстеты $\gamma' \text{Fe}_4\text{N}$ и остаточного α твёрдого раствора. Содержание хрома в

остаточном α Fe-Cr твердом растворе – не более 10 ат.%. Оценка содержания хрома проводилась в предположении хаотического распределения атомов примеси по соотношению парциальных вкладов в $\rho(H)$ от позиций железа без хрома в ближайших окружениях (0) и хромом – соответственно, одним (1), двумя (2) и т.д. атомами хрома, см. в-з, рис. 26. Снижение содержания хрома в остаточном α Fe-Cr твердом растворе объясняется его выходом из матрицы с образованием нитридов CrN. ТЭМ азотированных сплавов Fe-4Cr и Fe-19Cr обнаруживают фазы α твёрдого раствора, аустенита и нитридов γ' Fe₄N и CrN. Таким образом, возникающему в спектре азотированного сплава Fe-19Cr дублету, можно привести в соответствие аустенит или сложные нитриды, содержащие Fe и Cr. Большой положительный изомерный сдвиг дублета является следствием увеличенного содержания азота в гипотетической промежуточной структуре нитридов [159].

Схема результатов азотирования сплава Fe-4Cr и Fe-19Cr выглядит следующим образом:



Увеличение содержания хрома (сплав Fe-22Cr) ускоряет образование нитридов CrN. На рис. 27

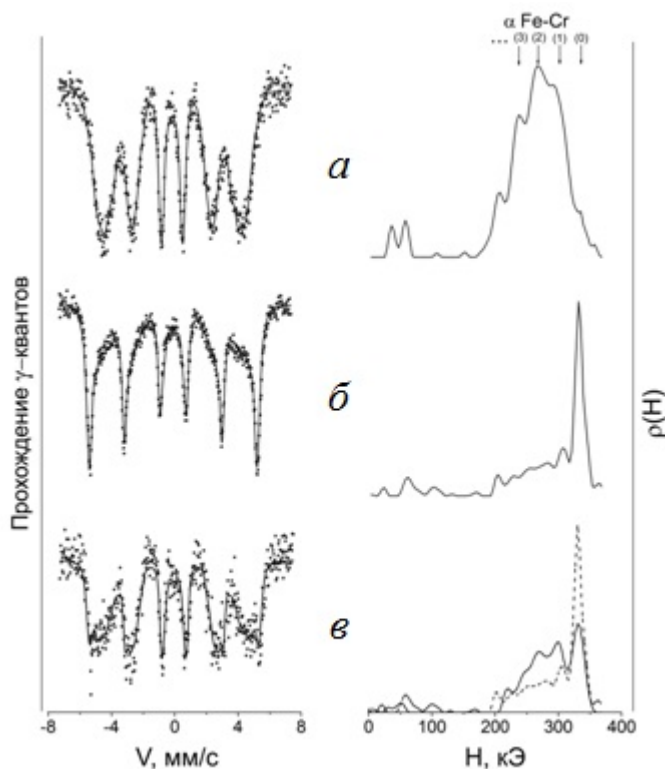
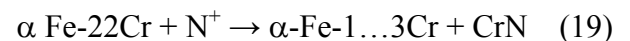


Рисунок 27. Мёссбауэровские спектры и функции распределения $\rho(H)$ сплава Fe-22Cr при азотировании и механосплавлении (пунктир соответствует распределению для случая б). Обработка (последовательно): а – исходный сплав Fe-22Cr; б – азотирование 30 минут; в – сдвиг под давлением ($\epsilon = 4.2$, $P = 8$ ГПа).

это видно по уменьшению парциального вклада сателлитных секстетов от примеси Cr в остаточной α -фазе, см. соответствующие интенсивности в $\rho(H)$ от позиций (0), (1) и т.д. Fe в твердом растворе, см. в, рис. 27. После азотирования в матрице сплава остаётся не более 1-3% Cr. Полностью отсутствуют линии аустенита и нитридов Fe. По данным ТЭМ, в структуре образца присутствует большое количество нитридов CrN, см. рис. 25, б.

Азотирование сплава Fe-22Cr можно представить схемой:



Таким образом, повышение количества хрома до 22 % в условиях азотирования меняет кинетику (увеличивает скорость образования нитридов хрома) и результирующий

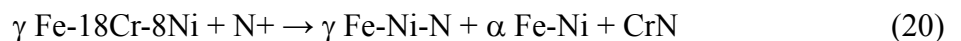
фазовый состав. Процесс носит нерегулярный характер: легирование хромом до 4 % ускоряет формирование нитрида γ' Fe₄N, а до 22 % - приводит к преимущественному образованию нитрида CrN.

Анализ спектров α Fe и сплавов α Fe-Cr после ИП азотирования не обнаруживает заметного количества азота в твёрдом растворе ОЦК матрицы, что объясняется малой равновесной растворимостью азота в α фазе. В процессе ИП азотирования преимущественным является формирование ГЦК твёрдого раствора азота и, вероятно, сложных Fe_xCr нитридов с последующим их распадом на α Fe и стабильные нитриды Fe₄N, CrN и Cr₂N.

ИП азотирование аустенита Fe-18Cr-8Ni.

Как было показано выше, азот в состоянии твёрдого раствора сохраняется в аустените при ИП азотировании. С целью анализа процессов азотирования аустенита и влияния легирования хромом были проведены исследования на нержавеющей стали Fe-18Cr-8Ni (см. табл. 7).

Процесс выхода хрома из матрицы аустенита и образования твёрдого раствора γ Fe-N хорошо прослеживается по сужению центральной линии и появлению дублета, отвечающего координациям железа, окруженного азотом, в октаэдрических междоузлиях ГЦК решетке, см. спектры *а-в*, рис. 28. Съёмка с более высоким разрешением (*в'*, рис. 28) показывает, что центральный синглет после азотирования образца представляет собой спектр твёрдого раствора внедрения азота в аустените γ Fe-N. Содержание азота C_N в твёрдом растворе γ Fe-N, определенное по интегральной интенсивности дублета $S_{Fe(1N)}$, составило 7...8 ат. %. Изменение фазового состава нержавеющей стали по данным ТЭМ (*в*, рис. 25), мёссбауэровским спектрам (рис. 28) и РСА (рис. 29) можно представить схемой:



Содержание хрома в образующейся в процессе азотирования α -фазе не превышает 1...2 %, см. спектр и $\rho(H)$, - *в* на рис. 28. Основная часть хрома находится в моонитриде CrN, который обнаруживается при ТЭМ и РСА исследованиях.

Очевидно, что как в сплаве Fe-22Cr, так и в Fe-18Cr-8Ni изменения в спектрах объясняются диффузией азота в матрицу сплава и образованием нитрида хрома. Результатом обеднения хромом γ фазы стали Fe-18Cr-8Ni является дестабилизация аустенита и мартенситный фазовый переход $\gamma \rightarrow \alpha$ при охлаждении стали до комнатной температуры, см. секстет α Fe-Ni на рис. 28, *б-в*.

Таким образом, в результате азотирования ИП методом образцы железа и сплавов Fe-Cr представляют собой матрицу сплавов с выделившимися в процессе азотирования дисперсными (сотни нм) частицами нитридов – преимущественно γ' Fe₄N и CrN. Морфологически по данным

ТЭМ нитриды железа и хрома представляют собой не слои с четкими границами, а субмикроразмерные частицы, распределенные в матрице сплава, см. рис. 25.

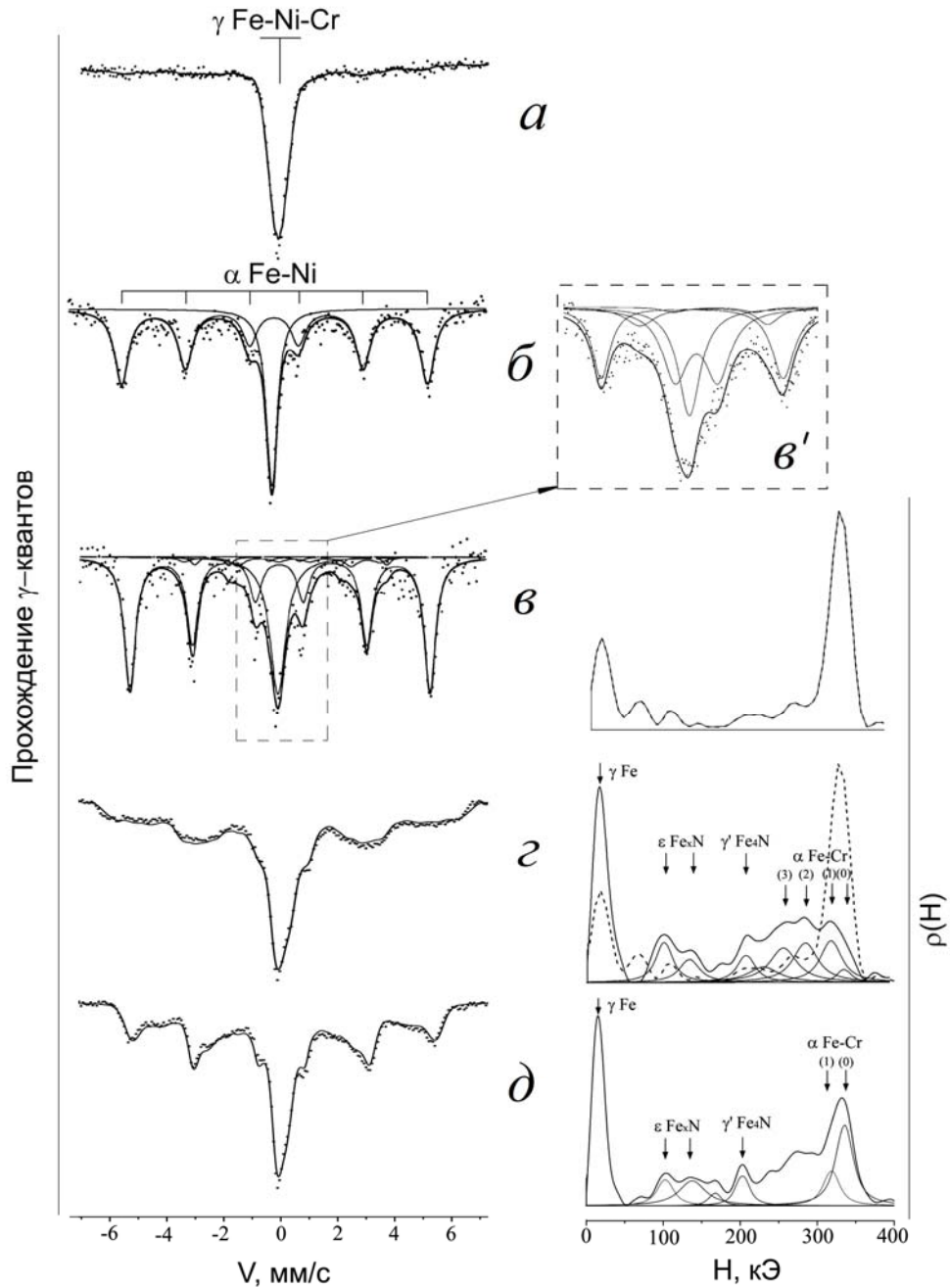


Рисунок 28. Мёссбауэровские спектры (*a – d*) и функции распределения $\rho(H)$ (*e – d*) стали Fe-18Cr-8Ni при азотировании и механосплавлении (*e'* - центр спектра *e*). Обработка (последовательно): *a* – исходная сталь; *b* – азотирование 15 минут; *e* – азотирование 30 минут; *e'* – сдвиг под давлением ($\varepsilon = 7$, $P = 8$ ГПа); *d* – отжиг при 287 °C, 48 часов.

Анализ результатов ИП азотирования сплавов Fe-Cr показывает, что фазы γ Fe-N и CrN образуются при температурах на 100...150°C ниже, чем при использовании металлургических методов азотирования [151]. Снижение температуры образования этих фаз объясняется насыщением структуры радиационными вакансиями при облучении ионами азота. Ускоренное

насыщение азотом на всю глубину фольги связано, с одной стороны, с формированием аустенита, и, с другой, - с малой толщиной образца [160].

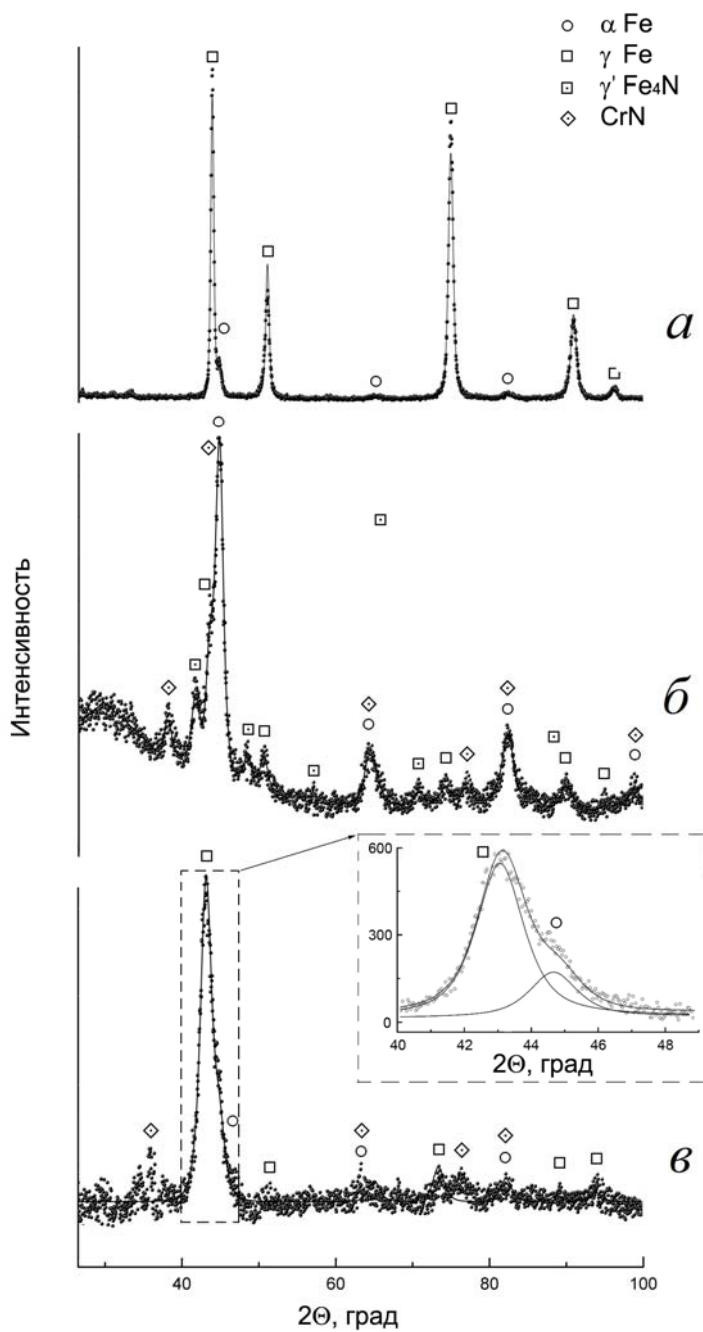


Рисунок 29. Рентгеновские дифрактограммы стали Fe-18Cr-8Ni: *a* – исходное состояние; *б* – после азотирования при 597 °С, 1 час; *в* – сдвиг под давлением ($\epsilon = 7$, $P = 8$ ГПа) с последующим отжигом при 287 °С, 48 часов.

3.2. Механическое приготовление пересыщенных твердых растворов азота в железе и сплавах Fe-Cr

Азотированные ионно-плазменным методом образцы представляют собой удобную для механосплавления смесь матрицы с выделившимися в ней дисперсными субмикроструктурными частицами нитридов.

Деформационное растворение нитридов $\gamma' Fe_4N$ в ОЦК железе.

После деформации сдвигом под давлением ($P = 6$ ГПа, $n = 10$) интенсивность компоненты исходного спектра нитрида Fe_4N в интегральном спектре образца уменьшается в несколько раз, рис. 24, ε и табл. 8.

При этом в спектре появляются компоненты, аналогичные компонентам спектра азотистого мартенсита $\alpha Fe-N$ [159]: αFe , A , A' и B . αFe – чистое железо; три других секстета отвечают, соответственно, атомам железа, в 3-4, 2 и 1 координационных сферах которых имеются внедренные атомы азота. Наряду с твердым раствором азота в ОЦК железе возникает значительное количество структуры $Fe_{16}N_2$ [159], см. координации $Fe_{16}N_2(I)$ и $Fe_{16}N_2(II)$ в спектрах ε и δ на рис. 24. Таким образом, по данным мёссбауэровской спектроскопии основным результатом МС многослойных образцов, состоящих из чередующихся фольг железа с нанесенным нитридом Fe_4N , является значительное уменьшение количества Fe_4N и появление структуры, описываемой спектром азотистого мартенсита. На локальном атомном уровне азотистому мартенситу соответствует твердый раствор внедрения азота в железе – $\alpha Fe-N$.

Таблица 8

Фазовый* и концентрационный состав образцов, полученных в результате азотирования и последующего механического синтеза Fe и сплава Fe-Cr

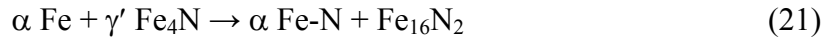
Марка	После азотирования	После деформации СД
Fe армко	70 $\gamma'(Fe_4N)$ + 30 αFe	60 $\alpha(Fe-1N)$ + 30 $\gamma'Fe_4N$ + 10 ($Fe_{16}N_2$)
Fe-22Cr	82 $\alpha(Fe-2Cr)$ + 18 CrN	90 $\alpha(Fe-10Cr-...N^{**})$ + 5 $\gamma'(Fe_4N)$ + ост. CrN
Fe-18Cr-8Ni	80 $\alpha(Fe-Ni)$ + 10 $\gamma(Fe-Cr-Ni-...N^{**})$ + 10 CrN	50 $\gamma(Fe-8Ni-...Cr^{**}-10N)$ + 30 $\alpha(Fe-10Cr-...N^{**})$ + нитриды железа и хрома

* - количество фазы дано в объемных процентах по Fe.

** - ...Cr, ...N – содержание (масс.%) не установлено.

По парциальному вкладу компоненты В в спектре твердого раствора α Fe-N содержание азота достигает 3...4 ат.% (до 1 масс.%). Отличием рассматриваемой структуры от азотистого мартенсита является наличие в его составе метастабильных нитридов Fe_{16}N_2 .

Результаты воздействия СД на азотированный образец железа описываются схемой:



Воздействие СД на азотированный образец сплава Fe-4Cr описывается аналогично, то есть присутствие хрома не оказывает существенного влияния на конечный результат механосплавления. Растворение нитридов CrN и переход азота и хрома в матрицу твердого раствора показан ниже для случая сплавов Fe-22Cr и Fe-18Cr-8Ni.

Деформационное растворение нитрида CrN в сплавах с ОЦК и ГЦК кристаллическими решетками.

Данные по обратному деформационному растворению нитрида CrN в сплаве Fe-22Cr представлены спектром ϵ , рис. 27. Видно, что СД ($\epsilon \sim 4,2$ при 8 ГПа) приводит к неполному возврату спектра к исходному. Появление хрома в ОЦК матрице сплава проявляется в значительном усилении парциального вклада компонент от примеси хрома в ближайших координационных сферах железа Fe(Cr), функция $\rho(H)$ – см. в, рис. 27. В предположении того, что сформированные сателлитные секстеты отвечают только примеси Cr, полученный результат соответствует концентрации хрома в матрице $\sim 9 - 10\%$. Таким образом, примерно половина хрома из нитрида CrN при сдвиге возвращается в матрицу в положения примеси замещения. Из мёссбауэровских спектров трудно определить поведение азота: попадает он в междоузлия матрицы или находится на дефектах структуры, таких, как дислокации или границы зерен. Если азот находится в ОЦК матрице, то в мёссбауэровском спектре он формирует дополнительные секстеты в области полей 300 и 345 кЭ [157, 159]. Анализ функции распределения в этой области полей допускает наличие примеси азота в ОЦК матрице. В распределении появляется также компонента вблизи 200 кЭ, которая может соответствовать вторичным нитридам $\gamma' \text{ Fe}_4\text{N}$. Возможное формирование вторичных нитридов железа и трудность обнаружения азота в α матрице отчасти объясняются действием альтернативного распада пересыщенного азотом α твердого раствора уже при деформации.

Количественно переход азота в металлическую матрицу из нитрида CrN при деформации надежнее анализировать в парамагнитном аустените Fe-18Cr-8Ni по увеличению вклада «азотных» дублетов Fe(1N) и Fe(2N). На рис. 30 показана расшифровка спектра аустенита азотированной стали Fe-18Cr-8Ni после СД ($\epsilon = 7$ при 8 ГПа). Общий рост количества γ фазы в стали Fe-18Cr-8Ni при СД объясняется индуцированным высоким давлением обратным

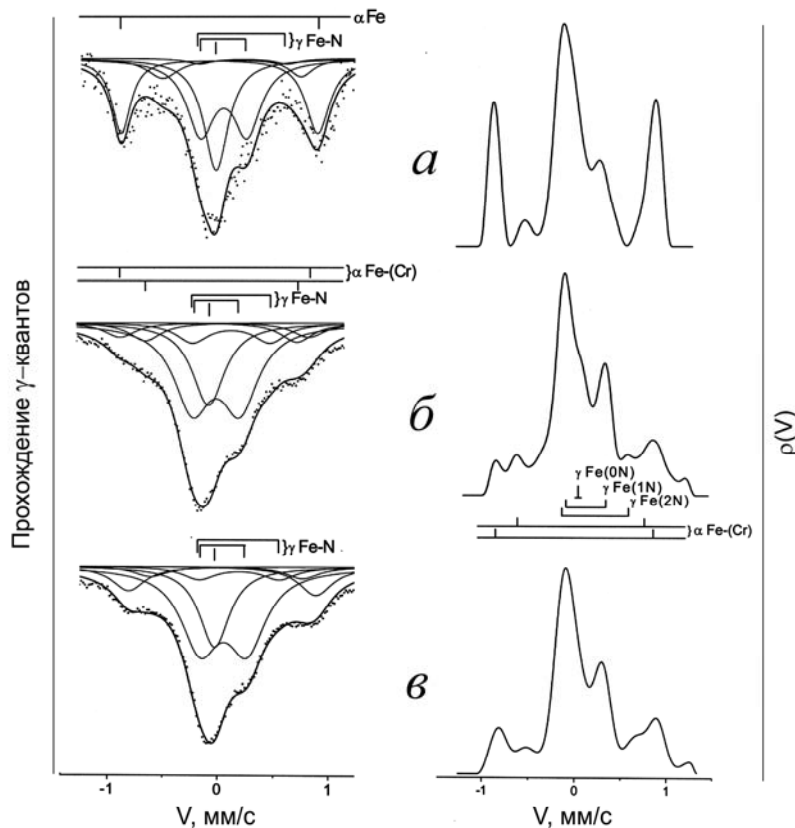


Рисунок 30. Центральные части мёссбауэровских спектров и функций распределения $\rho(V)$ аустенита стали Fe-18Cr-8Ni при азотировании и механосплавлении. Обработка (последовательно): *а* – азотирование 30 минут; *б* – сдвиг под давлением ($\varepsilon = 7$, $P = 8$ ГПа); *в* – отжиг при 287 °С, 48 часов.

Согласно зависимости периода решетки γ Fe-N от содержания азота [161], это может означать рост содержания азота в позициях внедрения до 3 масс.%, что близко к значениям, полученным мёссбауэровской спектроскопией.

В спектре γ фазы азотированной стали Fe-18Cr-8Ni после деформации происходит увеличение количества гантельных конфигураций (компоненты Fe(2N)), которые могут образовываться вследствие упорядочения азота и являются структурной составляющей фазы Fe₄N, см. рис. 30. Кроме того, в распределении $\rho(H)$, стали Fe-18Cr-8Ni (*з-д*, рис. 28), так же, как и Fe-22Cr (*в*, рис. 27), появляются интенсивности от нитридов железа, которых не было до деформации. Образующиеся нитриды являются вторичными и являются результатом распада пересыщенных азотом α и γ твердых растворов.

Таким образом, деформационно-индуцированные фазовые превращения в матрицах, содержащих CrN при СД описываются схемами (табл. 8):



мартенситным фазовым переходом $\alpha \rightarrow \gamma$ в сторону более плотной γ фазы, см. спектры *з* и *д*, рис. 28. Полиморфный фазовый переход $\alpha \rightarrow \gamma$ происходит в условиях деформационного растворения нитрида CrN. В этом случае азот, растворенный в смеси α и γ фаз, наследуется аустенитом и стабилизируют его. По данным мёссбауэровской спектроскопии, рис. 30, в соответствии с формулой (16), концентрация азота в ГЦК твердом растворе возрастает до 10 ат.% (~2.5 масс.%). По данным РСА (см. вставку на рис. 29, *в*) период решетки механически азотированной γ фазы даже после отжига при 560 К увеличен до 0.3664 нм по сравнению с исходным

Фазовый анализ результатов МС азотированного сплава Fe-19Cr усложняется присутствием в спектрах промежуточной структуры – сложных гипотетических нитридов $(\text{FeCr})_x\text{N}$. Тем не менее, эти результаты подтверждают данные, полученные на сплавах Fe-22Cr и Fe-18Cr-8Ni по переходу хрома и азота в ОЦК и ГЦК твердые растворы.

Перенос азота из нитридов в матрицу, очевидно, происходит посредством образования атмосфер на дислокациях и перемещение их с дислокациями, как и в углеродистых сталях. Процесс образования вторичных нитридов является следствием распада пересыщенных твердых растворов и ускоряется благодаря генерации большого количества деформационных вакансий уже при сдвиге под давлением при комнатной температуре. Высокая подвижность азота даже при отрицательных температурах способствует этому процессу [162]. Подобные деформационно-индуцированные фазовые переходы с образованием вторичных метастабильных карбидов (ϵ и χ) наблюдались при растворении тонкопластинчатого перлита в высокоуглеродистой стали У13 [92].

Таким образом, в условиях ИХПД азотированных железа и сплавов Fe-Cr наблюдаются циклические «выделение-растворение частиц» фазовые переходы, в результате которых формируются пересыщенные азотом твердые растворы и вторичные нитриды. Вторичные фазы в условиях продолжения деформации могут участвовать в повторных процессах «растворение-выделение» частиц и дальнейшей диспергизации структуры.

Высокое содержание азота в образующейся γ -фазе (более 10 ат.%) определяется большим запасом моонитрида CrN, полученного в процессе предварительного азотирования. Заметим также, что возможности ускоренного растворения нитридов способствует дисперсность нитридов железа и хрома, полученных в матрице уже при ИП азотировании.

3.3. Формирование наноструктуры при термообработке деформированных СД азотированных фольг железа и сплавов Fe-Cr

Последующий отжиг при 167 °С синтезированных образцов азотированного железа приводит к уменьшению количества азота в твердом растворе α -Fe – снижению количества компоненты B [159], см. δ , рис. 24. При этом растет количество нитридов Fe_4N и Fe_{16}N_2 . В матрице формируется однородная наноструктура, см. a , рис. 31. Электронограммы представляют собой кольцевые линии, состоящие из рефлексов, относящиеся к фазам α Fe, Fe_4N и Fe_{16}N_2 ; при этом кольцевые линии нитридных фаз имеют большую интенсивность, что указывает на их значительное присутствие в образцах. На некоторых электронограммах обнаруживаются рефлексы от аустенита. Процессы образования вторичных нитридов аналогичны фазовым переходам при нагреве азотистого мартенсита и подтверждают

решеточную диффузию азота и формирование пересыщенных азотом ОЦК твердых растворов.

Отжиг при 287 °С механически синтезированных азотированных Fe-22Cr и Fe-18Cr-8Ni приводит к уменьшению количества хрома в α -матрице, см. рост парциального вклада позиций железа без хрома в ближайших соседствах (0) за счет уменьшения позиций с хромом (1), (2) и т.д. (d, рис. 28). Можно сделать вывод, что сформированный после СД твердый раствор α Fe-Cr-N термически нестабилен и при нагреве происходит выход хрома из α матрицы с образованием вторичных нитридов CrN.

Формирующаяся во время отжига механосинтезированных азотированных сплавов с хромом структура (рис. 31, б-в) является нанокристаллической – зерна матрицы со средним размером ~ 50 нм и большим количеством распределенных в ней чрезвычайно дисперсных нитридов (~ 5 нм). Малый размер нитридов хрома подтверждает предположение о том, что эти нитриды являются вторичными, сформированными при распаде пересыщенных механически синтезированных (МС) твердых растворов. Образующиеся при нагреве вторичные нитриды железа и хрома ограничивают рост фрагментированных при деформации зерен матрицы, стабилизируя созданную механосинтезом наноструктуру.

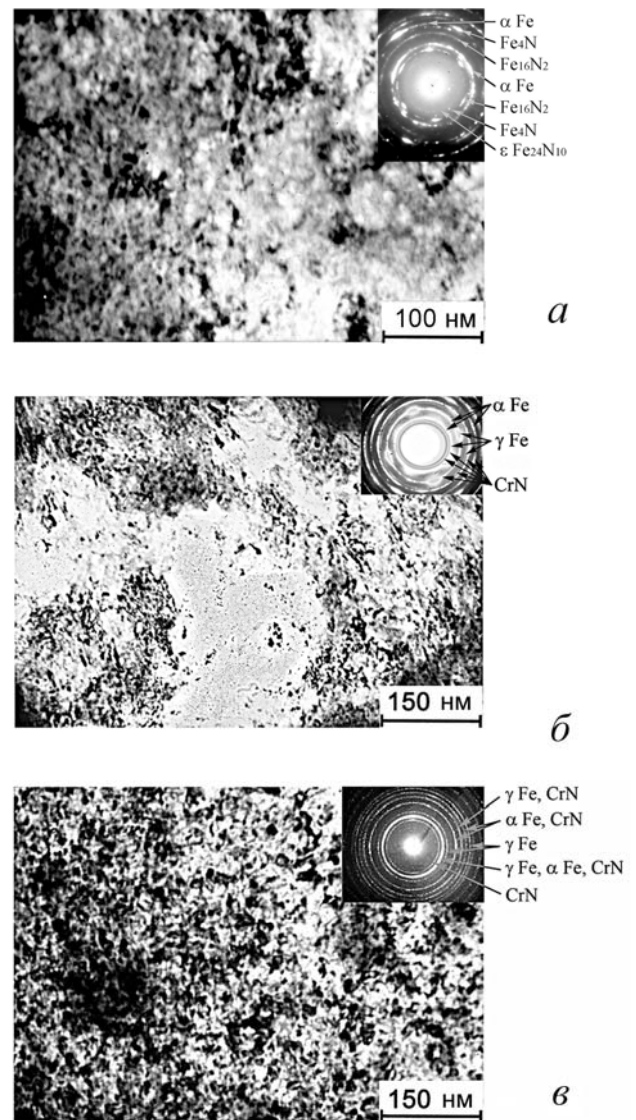


Рисунок 31. Микроструктура и электронная дифракция результатов механосплавления азотированных α -железа (а), стали Fe-18Cr-8Ni (б - в). Обработка: а – СД железа ($\epsilon = 7$, $P = 6$ ГПа) и отжиг при 167 °С, 4 часа; б - СД стали Fe-18Cr-8Ni ($\epsilon = 7$, $P = 8$ ГПа); в - СД стали Fe-18Cr-8Ni ($\epsilon = 7$, $P = 6$ ГПа) и отжиг при 287 °С, 48 часов.

3.4. Заключение

Исследованы структурно-фазовые превращения (формирование пересыщенных азотом твердых растворов, выделение и растворение нитридов, наноструктурирование) в поверхностных слоях железа и сплавов железо-хром с ОЦК и ГЦК решетками при ионно-плазменном азотировании и последующей интенсивной холодной пластической деформации

сдвигом под давлением в наковальнях Бриджмена. Процесс наноструктурирования является следствием деформационно-индуцированных циклических превращений – «растворение-выделение» нитридов в металлической матрице и может быть представлен схемой: «исходная смесь нитридов в матрице сплавов» → «пересыщенный азотом твердый раствор» → «наноструктура с вторичными нитридами и твердым раствором азота».

Ионно-плазменное азотирование Fe, Fe-Cr и Fe-Cr-Ni сплавов формирует дисперсные нитриды γ' Fe₄N и CrN в металлических матрицах. Введение хрома в железную матрицу меняет кинетику азотирования и результирующий фазовый состав: легирование хромом до 4 % увеличивает формирование нитрида γ' Fe₄N, а до 22 % - приводит к преимущественному образованию CrN.

Значительное количество нитридов CrN и Fe₄N, запасенных в структуре при ИП азотировании позволяет получать при механическом синтезе высокие концентрации азота в ОЦК и ГЦК фазах (в частности, 10 и более ат.% в γ -фазе). Таким образом, появляется возможность создания механически легированного азотом сплава железа, которая заключается в деформационном растворении первичных нитридов в металлической матрице при ИХПД.

Результаты наноструктурирования за счет деформационно-индуцированных фазовых превращений «растворение – выделение» нитридов представляют практический интерес, так как упрочняемая с использованием плазменного метода поверхность стальных изделий работает в условиях интенсивных деформаций – трения, ударного, импульсного и других воздействий.

Результаты данной главы отражены в статьях «Деформационно-индуцированные циклические фазовые переходы «растворение-выделение» нитридов в поверхностных слоях сплавов Fe-Cr-(Ni)-N / В.А.Шабашов, С.В.Борисов, А.В.Литвинов, В.В.Сагарадзе, А.Е.Заматовский, К.А.Ляшков, Н.Ф.Вильданова. // ФММ. – 2012. – Т.113, N 5. – С.517-531.», «Mechanomaking of nanostructure in nitrided Fe-Cr alloys by cyclic "dissolution-precipitation" deformation-induced transformations / V.A.Shabashov, S.V.Borisov, A.V.Litvinov, A.E.Zamatovsky, K.A.Lyashkov, V.V.Sagaradze, N.F.Vildanova // High Pressure Research. – 2013. – V.33, N 4. – P.795-812.»

Глава 4. Структурно-фазовые превращения в азотированной аустенитной высокомарганцевой стали Fe-22Mn-18Cr-0.8N при сухом трении скольжения и сдвиге под давлением в наковальнях Бриджмена

Азотсодержащие нержавеющие аустенитные стали с 0,3-0,8 масс.% азота обладают благоприятным комплексом механических, коррозионных и трибологических свойств, что позволяет рассматривать данные стали в качестве перспективного конструкционного материала для новой техники [151, 163]. Трибологические свойства металлических материалов во многом определяются структурными превращениями, происходящими в зоне фрикционного контакта материалов.

В работах [164-166] исследовалась структура поверхностного слоя и влияние прерывистого распада на износостойкость хромомарганцевых азотсодержащих нержавеющих аустенитных сталей. Было показано, что диффузионный распад γ -фазы по прерывистому механизму (ячеистый распад), приводящий к формированию перлитоподобных колоний из чередующихся дисперсных пластин нитрида хрома (Cr_2N) и обедненной азотом и хромом аустенитной матрицы, заметно снижает износостойкость высокоазотистой хромомарганцевой аустенитной стали при адгезионном и абразивном изнашивании [166]. В то же время, методом электронной микроскопии было установлено, что степень измельчения кристаллитов, формирующихся в поверхностном слое нанокристаллической структуры трения, заметно выше в закаленной стали, по сравнению с предварительно состаренной сталью. Повышенная степень измельчения структуры объясняется более высоким содержанием азота в аустените закаленной стали [123]. Это обстоятельство, как и объем формирующейся в процессе прерывистого распада нитридной фазы, является важным фактором, влияющим на механические характеристики сплава [166].

В работе [166] было сделано предположение о возможном частичном деформационном распаде нитридов хрома при фрикционном воздействии. Исследование структурных превращений и, в частности, деформационно-индуцированного растворения частиц интерметаллидов, карбидов, нитридов, оксидов является актуальным направлением современного металловедения, задачей которого является создание материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами. Интенсивная пластическая деформация обуславливает образование в приповерхностном слое металлов и сплавов нанокристаллических структур, способствует генерации большого количества точечных дефектов и инициирует развитие низкотемпературных диффузионных процессов растворения таких высокопрочных фаз, как интерметаллиды и карбиды [167]. С использованием мёссбауэровской спектроскопии, была показана возможность деформационного растворения сдвигом под давлением в наковальнях

Бриджмэна нитридов хрома (CrN и Cr_2N) в поверхностных слоях железа и в аустенитной стали $\text{FeCr}_{18}\text{Ni}_8$ [168, 169].

Целью настоящей работы являлось выяснение возможности деформационно-индуцированного растворения нитридов хрома в аустенитной высокоазотистой стали Fe-22Mn-18Cr-0.8N в условиях сухого трения скольжения на воздухе при отсутствии заметного фрикционного нагрева. Кроме фрикционного воздействия, применяли деформирование исследуемой стали сдвигом под давлением в наковальнях Бриджмэна. В данном случае холодная деформация осуществляется в объеме образца и возможен контроль величины истинной деформации [155].

В качестве материала исследования использована сталь Fe-22Mn-18Cr-0.8N (масс.%, 0.05 C, 22.1 Mn, 17.9 Cr, 0.83 N, ост. Fe). Сталь выплавляли с применением технологии литья с противодавлением азота. После гомогенизации при 1150°C сталь подвергали горячей ковке. Далее образцы закаливали от 1150°C в воду; часть закаленных образцов старили при 800°C в течение 2 и 30 ч, что обеспечивало реализацию, соответственно, 40 и 92 % распада. Объемную долю продуктов распада определяли методом стереометрического микроанализа [170]. Из прутков $10 \times 10 \text{ мм}^2$ изготавливали образцы для структурных исследований. Для проведения мёссбауэровского исследования заготовки фольг толщиной около 0.3 мм отрезали электроискровым способом от рабочего торца образцов. Заготовки подвергали двустороннему или одностороннему (для деформированных трением образцов) утонению посредством механического шлифования и электрополировки до 25 мкм. Испытания в условиях адгезионного изнашивания осуществляли по схеме «палец-пластина» [170]. Пластины были изготовлены из стали 45 и термообработаны на твердость 50 HRC. Воздействие сдвигом под высоким давлением проводили во вращающихся наковальнях Бриджмэна [92, 155] под давлением 8 ГПа. Образцы стали толщиной 0.3 мм после воздействия сдвигом под давлением представляли собой диски диаметром 8...10 мм и толщиной около 80 мкм. Для мёссбауэровских исследований образцы утоняли с обеих сторон до толщины 25 мкм.

4.1. Процесс растворения нитридов хрома при сухом трении скольжения и сдвиге под давлением в наковальнях Бриджмэна

На рис. 32 представлены электронные микрофотографии структуры стали Fe-22Mn-18Cr-0.8N, закаленной от 1150°C (а) и затем подвергнутой старению при 800°C в течение 30 ч (б). Видно, что в закаленном состоянии структура стали представляет собой аустенит, содержащий дефекты упаковки, наличие которых указывает на низкую ($< 30 \text{ мДж/м}^2$) энергию дефектов упаковки аустенита.

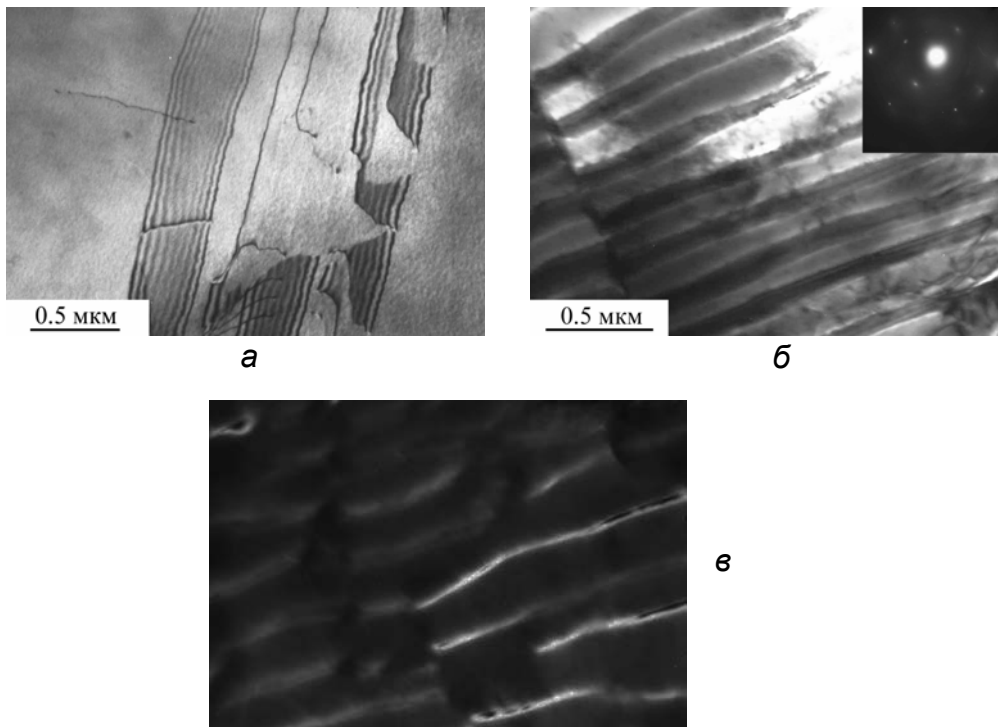


Рисунок 32 Электронные микрофотографии структуры стали Fe-22Mn-18Cr-0.8N: *а* – закалка от 1150°C; *б, в* – закалка + старение 800°C, 30 ч. *а, б* – светлопольные изображения, *в* – темнопольное изображение в рефлексе Cr₂N.

В аустените также присутствуют плоские скопления дислокаций, типа мультиполей, свидетельствующие о склонности дислокаций к планарному скольжению.

Старение при 800°C в течение 30 ч приводит к практически полному (~ 90 об.%) распаду аустенита по прерывистому механизму, характеризующемуся формированием перлитоподобной структуры (рис. 32, *б, в*) [166]. Выделившиеся пластины нитрида хрома Cr₂N толщиной около 30 нм окружены аустенитом, обедненным хромом и азотом. Рассматриваемый аустенит отделен от исходного аустенита четкой границей (рис. 32, *б, в* [166]).

Интенсивная пластическая деформация в условиях трения скольжения приводит к формированию нанокристаллической структуры аустенита в поверхностном слое толщиной до 5 мкм (рис. 33).

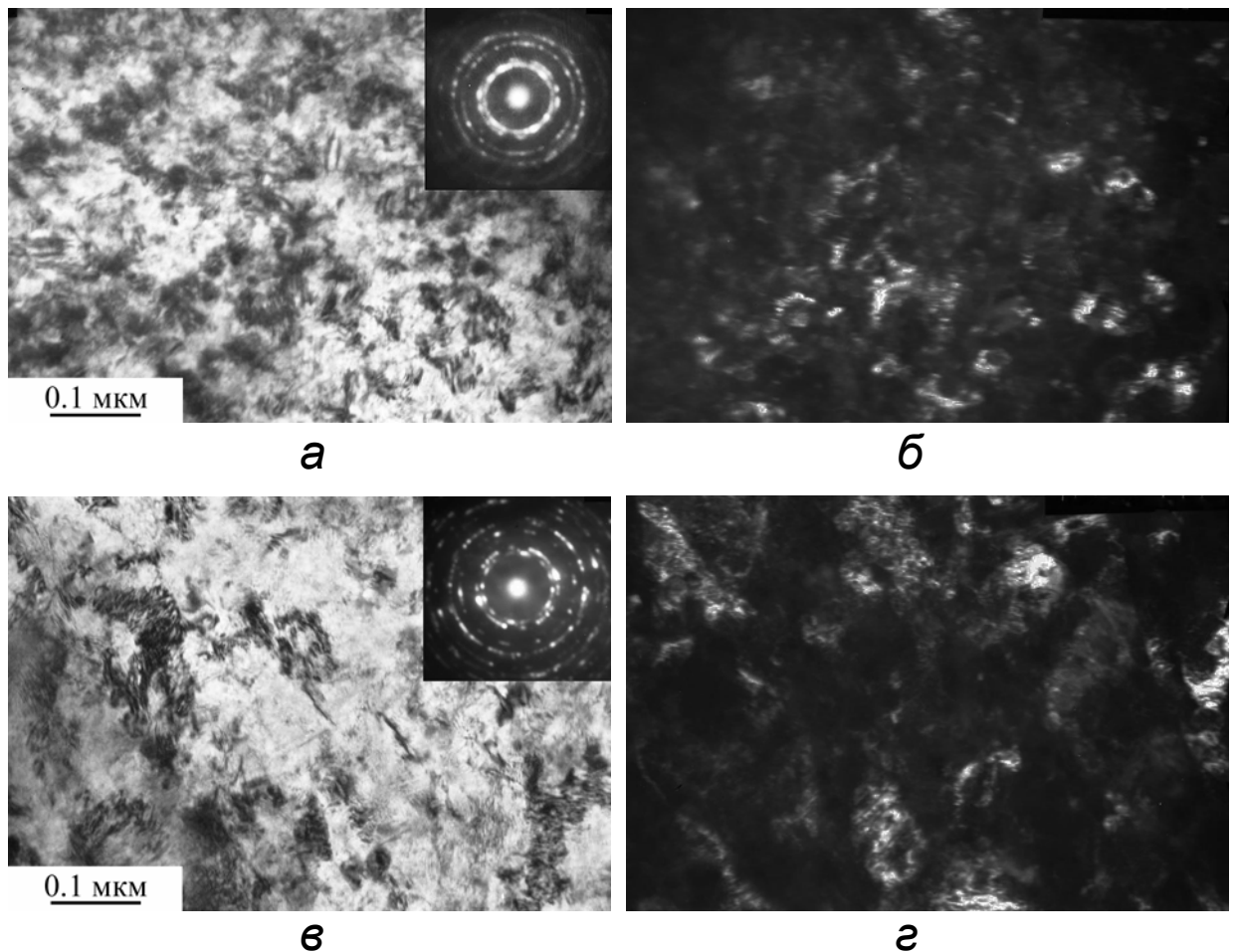


Рисунок 33. Электронные микрофотографии структуры тонкого (1-5 мкм) поверхностного слоя стали Fe-22Mn-18Cr-0.8N, подвергнутой воздействию трения: *а, б* – закалка от 1150°C + трение, *в, г* – закалка + старение при 800°C, 30 ч + трение (*а* – светлопольное изображение; *б* – темнопольное изображение в участке кольца (111) γ ; *в* – светлопольное изображение; *г* – темнопольное изображение в участке кольца (220) γ).

Видно, что в подвергнутой трению закаленной стали размер γ -нанокристаллов в поверхностном слое примерно в 2 раза меньше, чем у подвергнутой трению состаренной стали (рис. 33, *б, г*). Данный факт указывает на то, что при трении в поверхностном слое состаренной стали реализуется меньшее измельчение зерна, по сравнению с закаленной сталью. На микроэлектронограммах рассматриваемой стали отсутствуют рефлексы от нитрида Cr_2N , выделившегося при старении (см. рис. 33, *в*). В общем случае это можно объяснить сильным диспергированием нитридной фазы и растворением данной фазы в процессе интенсивного деформирования поверхности стали в условиях трения.

Деформация сдвигом под давлением (СД) закаленной стали приводит к формированию нанокристаллической структуры аустенита с размером различно ориентированных зерен и фрагментов 15-30 нм, чему соответствует кольцевая электронограмма (рис. 34, *а-б*).

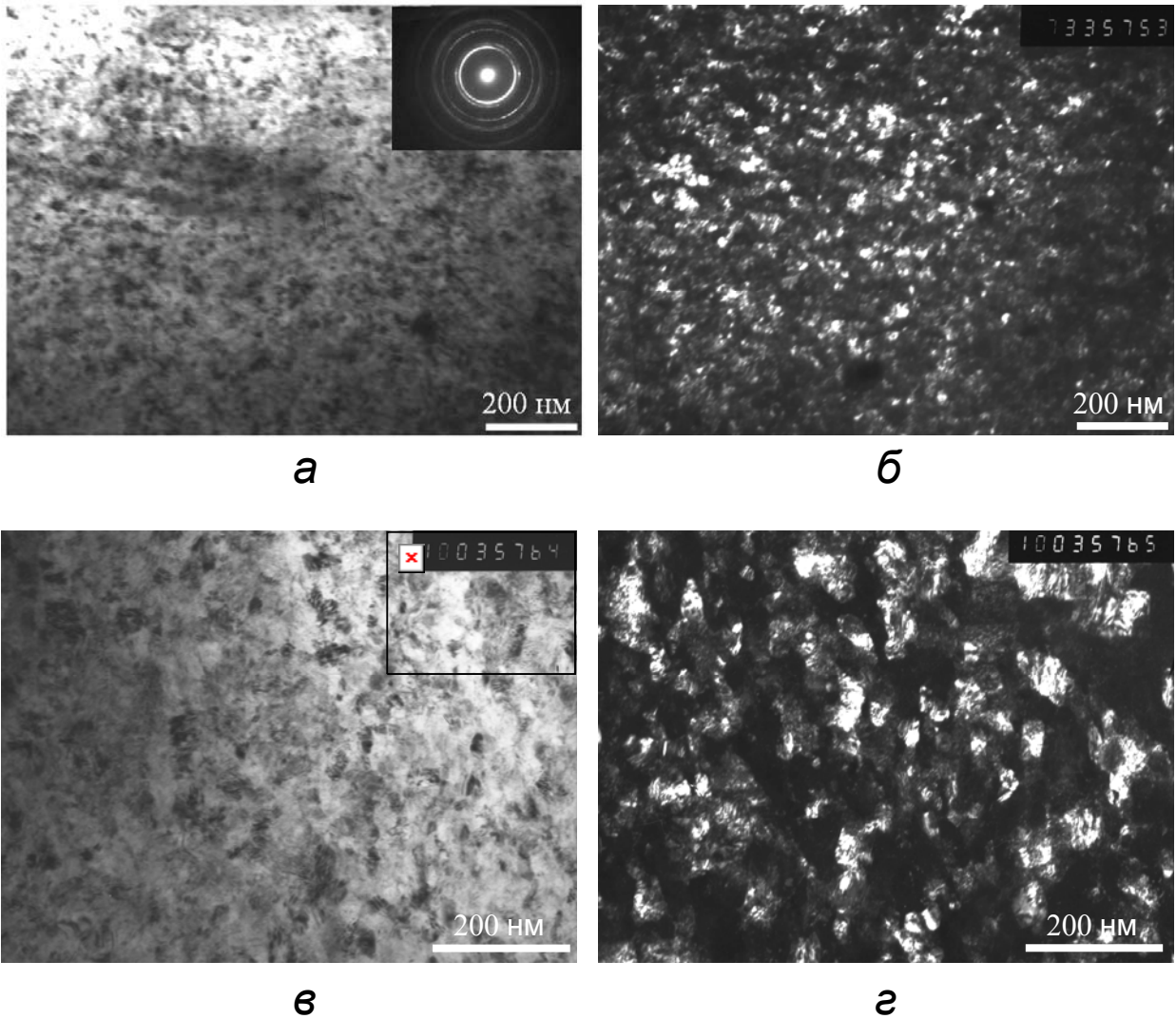


Рисунок 34. Электронные микрофотографии Fe-22Mn-18Cr-0.8N. Обработка: *а, б* – закалка от 1150°C + сдвиг под давлением; *в, г* – закалка от 1150°C + старение 800°C, 2 ч + сдвиг под давлением (*а* – светлопольное изображение; *б* – темнопольное изображение в участке кольца (111) γ ; *в* – светлопольное изображение; *г* – темнопольное изображение в участке кольца (220) γ).

Деформация СД состаренной стали (800°C, 30 ч) в меньшей степени диспергирует зеренную структуру и размер нанокристаллитов составляет 20-100 нм (рис. 34, *в-г*). На электронограмме наблюдаются кольца от аустенита и от дисперсных не растворившихся нитридов хрома. Внутри наиболее крупных фрагментов можно заметить остатки не растворившихся тонких нитридных пластин (рис. 34, *г*). Факт меньшей диспергизации состаренной стали, по сравнению с закаленной, при воздействии СД в совокупности с аналогичным результатом при трении скольжения свидетельствует, вероятно, о меньшей фрагментации колоний ячеистого распада.

4.2. Мессбауэровский анализ кинетки ячеистого распадав стали Fe-22Mn-18Cr-0.8N

Мессбауэровский спектр нержавеющей стали, парамагнитной при комнатной температуре, может быть представлен линией лоренцевой формы с шириной на половине высоты ($\Gamma_{1/2}$), равной 0.4...0.5 мм/с. Это более, чем в 5 раз превышает естественную ширину линии. Причиной уширения является неэквивалентность окружения атомов железа примесными атомами (например, Cr, Ni, Mn). В соответствии с [171, 172] основная причина уширения связана с распределением величины градиента электрического поля. При ширине линии в 0.4 мм/с вклад в распределение градиента электрического поля составляет 0.14 мм/с, а вклад от распределения изомерного сдвига – 0.08 мм/с [171].

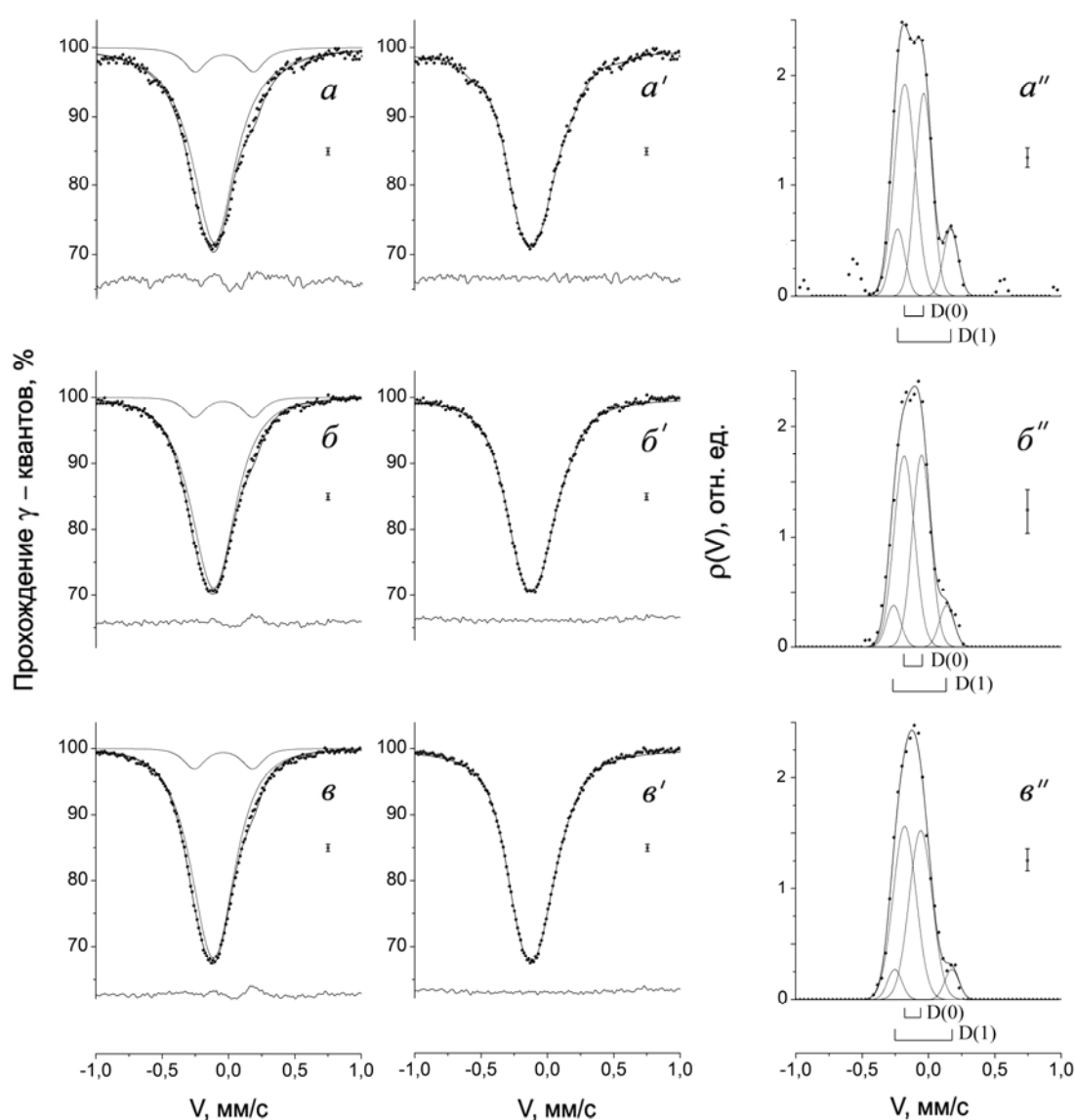


Рисунок 35. Мессбауэровские спектры и функции $\rho(V)$ стали Fe-22Mn-18Cr-0.8N: *a-a''* - закалка в воду от 1150°C; *б-б''* - старение 800°C, 2 ч; *в-в''* - старение 800°C, 30 ч.

Спектр исследуемой стали Fe-22Mn-18Cr-0.8N в закаленном состоянии имеет вид

асимметричного синглета с шириной ~ 0.43 мм/с, см. рис. 35, *a*. Описание спектра при стандартной аппроксимации лоренцевыми формами в модели азотистого аустенита [158, 173] в виде суперпозиции одиночной линии и дублета не является эффективным для количественного анализа. Это видно по линии разности экспериментального массива и описывающей модели (см. линию под спектром, рис. 35, *a*). Для улучшения разрешения мёссбауэровских спектров была использована процедура восстановления функции плотности распределения вероятности резонансного поглощения по шкале доплеровских скоростей $\rho(V)$. Восстановленный по $\rho(V)$ спектр заметно лучше описывает эксперимент, см. рис. 35, *a'*). Результат расчета функции $\rho(V)$ закаленной стали приведен на рис. 35, *a''*). Хорошо видно, что функция $\rho(V)$ выявляет асимметричную структуру спектра. При аппроксимации гауссовыми формами функцию $\rho(V)$ стали можно представить в виде суперпозиции компонент $D(0) + D(1)$ с параметрами, указанными в табл. 9. Выбор для аппроксимации гауссовых линий является условным и основывается на форме разрешенного правого пика дублета, а также на априорной информации о спектре нержавеющей стали [171, 172] и азотистого аустенита [158, 173]. Дублет $D(0)$ по величине квадрупольного расщепления и ширине гауссовых форм близок к значениям распределения градиента электрического поля и изомерного сдвига нержавеющей стали [171]. Дублет $D(1)$ имеет сверхтонкие параметры (изомерный сдвиг I_S и квадрупольное расщепление Q_S), аналогичные дублету от внедрения азота в октаэдрических междоузлиях ГЦК железа [158], см. рис. 35, *a''* и табл. 9.

Таблица 9

Параметры функций $\rho(V)$ спектра стали Fe-22Mn-18Cr-0.8N после закалки и старения в модели аппроксимации гауссовыми формами

Обработка	$D(0)$				$D(1)$			
	I_S , мм/с	Q_S , мм/с	Γ	$S_{D(0)}$, %	I_S , мм/с	Q_S , мм/с	Γ	$S_{D(1)}$, %
Закалка	-0.106	0.14	0.15	80	-0.031	0.40	0.12	20
Старение 2 ч	-0.116	0.13	0.16	87	-0.035	0.40	0.12	13
Старение 30 ч	-0.117	0.12	0.20	90	-0.038	0.42	0.12	10

Представленное моделирование сверхтонкой структуры спектра подтверждается изменениями функции $\rho(V)$ при закалке и последующих отжигах, см. рис. 35, *b-b''* и *v-v''*. Как видно на рисунке, выход азота из междоузлий ГЦК фазы в нитриды хрома сопровождается уменьшением ширины интегральной линии $\rho(V)$, прежде всего, за счет уменьшения интенсивности дублета $S_{D(1)}$. Старение в течение 2 ч и, далее, 30 ч приводит к снижению

интенсивности дублета с 20 до 13 и 10 %, соответственно.

Снижение интенсивности азотного дублета при старении согласуется с результатами дифракционных методов анализа. На рис. 32 представлены электронные микрофотографии закаленной от 1150°C (32, а), а затем состаренной при 800°C в течение 30 ч стали Fe-22Mn-18Cr-0.8N (32, б). Старение при 800°C приводит к практически полному (~ 90 об.%) распаду по прерывистому механизму, характеризующемуся формированием перлитоподобной структуры из чередующихся пластин нитрида хрома и обедненного азотом аустенита (рис. 32, б, в). Результаты рентгеноструктурного анализа (РСА) свидетельствуют об уменьшении периода решетки аустенита a от 0.3630 до 0.3614 нм в процессе 90% ячеистого распада при продолжительном старении (800°C, 30 ч). Таким образом, проведенное моделирование функции $\rho(V)$ находится в согласии с данными дифракционных методов и известными моделями азотированного ГЦК железа [158, 173], что дает возможность контролировать количество азота в состоянии твердого раствора внедрения.

Таблица 10

Площадь экспериментального и экстраполированного на нулевую толщину поглотителя дублетов $D(1) / D_0(1)$ и содержание азота C_N , ат.% в исходном закаленном и состаренных образцах, а также после их деформации трением и сдвигом под давлением (СД)

Обработка	Закалка $S_{D(1)} / S_{0D(1)}$ C_N , ат.%	Старение 2 ч $S_{D(1)} / S_{0D(1)}$ C_N , ат.%	Старение 30 ч $S_{D(1)} / S_{0D(1)}$ C_N , ат.%
Исходное состояние	20 / 12 2.0	13 / 8 1.3	< 10 / 6 < 1.0
Трение	23 / 14 2.4	15 / 9 1.5	14 / 8 1.3
СД	26 / 17 3.0	15 / 9 1.5	16 / 10 1.7

Мёссбауэровские данные о результатах фрикционного воздействия на образцы закаленного и состаренных в течение 2 и 30 ч при 800°C сплавов приведены на рис. 36, 37 и 38, соответственно. Результаты воздействия трения и сдвига под давлением в наковальнях Бриджмена на закаленный образец приведены на рис. 36, б и в.

Хорошо видно, что деформирование трением и сдвигом под давлением сопровождается увеличением асимметрии и полуширины общей формы распределения $\rho(V)$. Изменения в $\rho(V)$ при деформации в предложенной выше модели спектра обусловлены увеличением площади дублета $S_{D(1)}$ по отношению к общей площади под распределением $\rho(V)$. Наибольшего значения

площадь под дублетной составляющей достигается при трении и сдвиге под давлением закаленного сплава, см. рис. 36, *в'* и табл. 10.

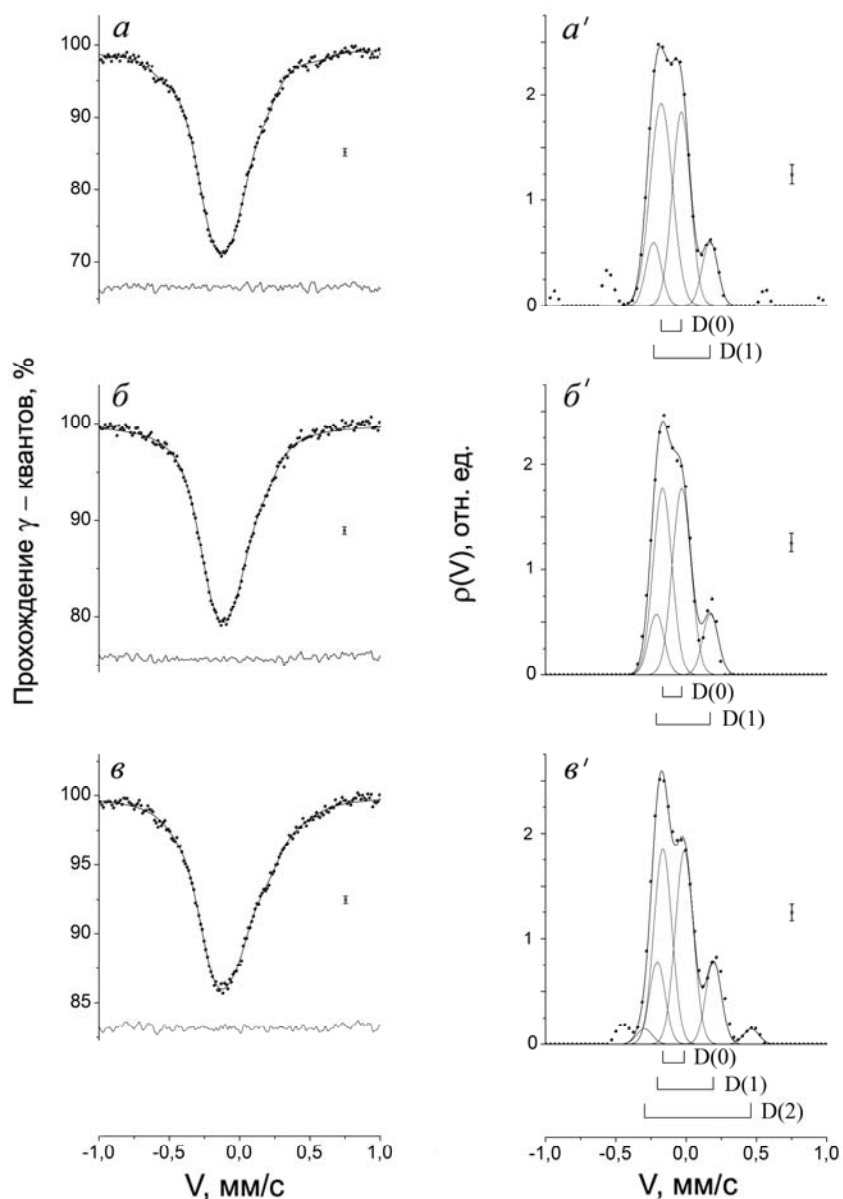


Рисунок 36. Мёссбауэровские спектры и функции $\rho(V)$ стали Fe-22Mn-18Cr-0.8N: *a-a'* - закалка в воду от 1150°C; *б-б'* - трение закаленного образца; *в-в'* - СД (5 об. при 8 ГПа) закаленного образца.

Важно также отметить, что после воздействия СД на закаленный образец формируется дополнительный дублет $D(2)$, см. рис. 36, *в'*. Сверхтонкие параметры дублета $D(2)$ соответствуют параметрам дублета, отвечающего железу, в окружении которого формируется гантельная конфигурация из атомов азота [158]. При сопоставлении результатов фрикционного воздействия и СД видно, что во всех случаях СД приводит к более значительному вкладу интегральной интенсивности под дублетом, см. рис. 36-38 и табл. 10.

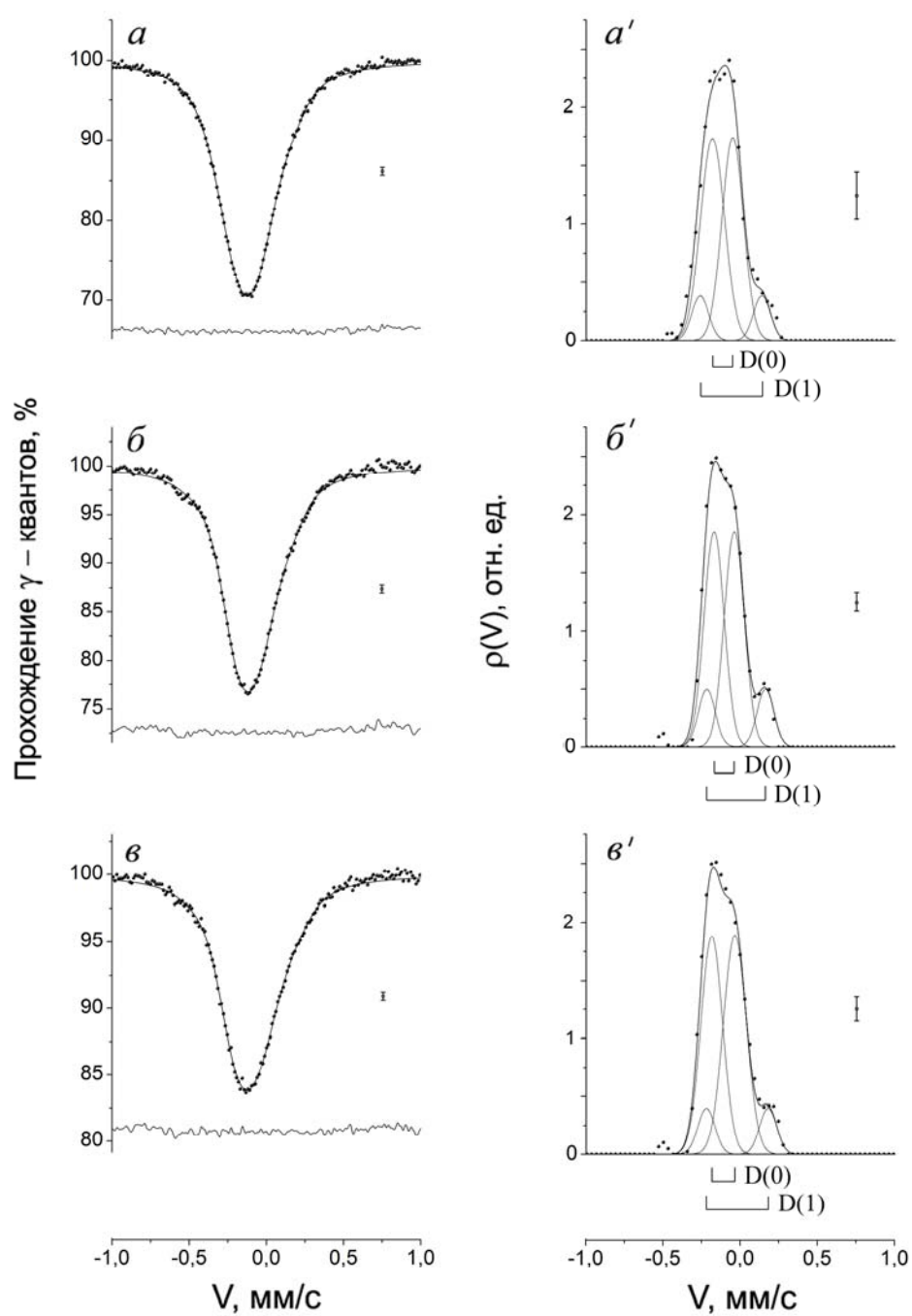


Рисунок 37. Мёсбауэровские спектры и функции $\rho(V)$ стали Fe-22Mn-18Cr-0.8N: $a-a'$ - закалка в воду от 1150°C + старение 800°C, 2 ч; $б-б'$ - трение состаренного образца; $в-в'$ - СД (5 об. при 8 ГПа) состаренного образца.

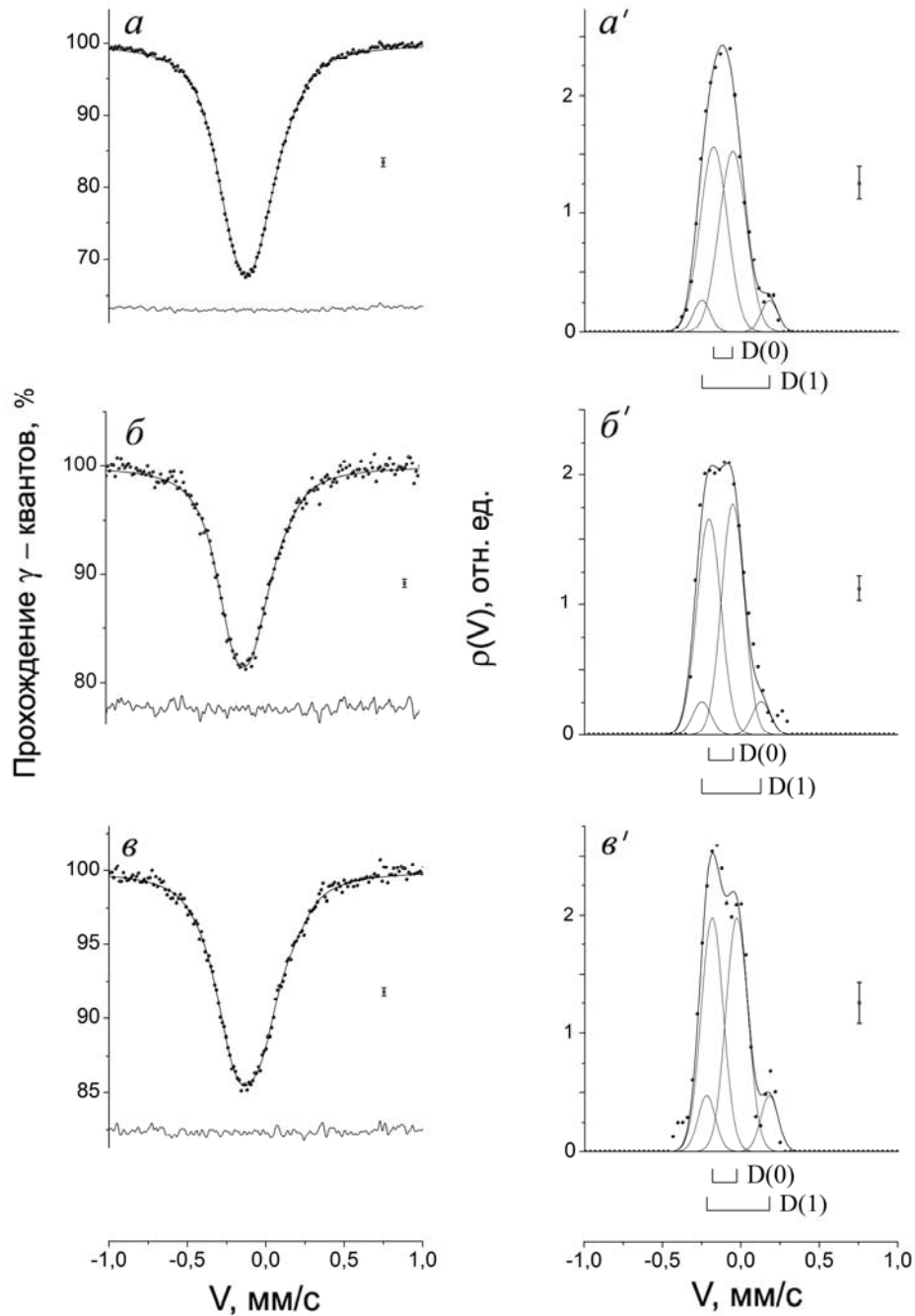


Рисунок 38. Мёссбауэровские спектры и функции $\rho(V)$ стали Fe-22Mn-18Cr-0.8N: a - a' - закалка в воду от 1150°C + старение 800°C, 30 ч; $б$ - $б'$ - трение состаренного образца; $в$ - $в'$ - СД (5 об. при 8 ГПа) состаренного образца.

4.3. Влияние степени ячеистого распада на кинетику растворения нитридов, формирование пересыщенного твердого раствора, наноструктурирование и свойства стали

Оценка содержания азота x в предположении репульсивного распределения (взаимного отталкивания атомов азота) в твердом растворе закаленного аустенита γ -FeN $_x$ по вкладу конфигураций от атомов железа с одним атомом азота в ближайших октаэдрических

междоузлиях $S_{D(1)}$ проведена в соответствии с формулой (16) [158].

Учет эффекта самопоглощения [158, 173] и экстраполяция площади $S_{D(1)}$ на нулевую толщину поглотителя $S(0)_{D(1)}$ дают значение x порядка 0.02 (2 ат.%) азота. Таким образом, содержание азота в ОМ матрицы закаленного образца отличается от заданного в формуле стали. В атомных процентах при полном растворении азота эта доля должна составлять 3.26. Максимальная интенсивность «азотного» дублета получена после деформирования СД закаленного сплава, см. рис. 36, *в-в'*, что означает наибольшую степень растворения азота в аустените. Площадь дублета в спектре закаленного образца после СД составляет 26% по сравнению с 20% до деформации. Экстраполяция на нулевую толщину поглотителя дает значение площади дублета $S(0)_{D(1)} \sim 17\%$, что, в соответствии с формулой (16) означает содержание азота x в деформированном СД закаленном образце около 3 ат.%. Данное содержание азота находится в хорошем согласии с общим содержанием азота (3.26 ат.%) в стали, аттестованной при выплавке. Далее в тексте и в табл. 10 приводятся результаты расчета площади дублетной составляющей в распределении $\rho(V)$, а также экстраполированной на нулевую толщину поглотителя, т.е. $S_{D(1)} / S(0)_{D(1)}$. Повышение содержания азота после деформации закаленной стали $\text{FeMn}_{22}\text{Cr}_{18}\text{N}_{0.8}$ может быть следствием растворения мелких нитридных частиц или кластеров типа Cr-N, образовавшихся на начальных стадиях распада в процессе закалки. Подобная ситуация имеет место, в частности, при деформационном растворении образовавшихся при закалке частиц Ni_3Ti в сплаве НЗ6Т3 (Fe-36Ni-3Ti) [167].

Увеличение количества азота в твердом растворе в закаленном образце наблюдается и после фрикционного воздействия (площадь «азотного» дублета растет от 20 / 12 до 23 / 14 %). По данным ТЭМ, нанокристаллическая структура после фрикционного воздействия формируется на глубине до 5 мкм от поверхности трения. При мёссбауэровском анализе на просвет образца толщиной 25 мкм в спектре отражается интегральная информация по градиентной структуре, т.е. модифицированной, примыкающей к поверхности, и мало измененной, находящейся в объеме образца. Более высокое значение интенсивности «азотного» дублета (26 / 17 %) после СД объясняется объемной деформацией образца, в отличие от деформации поверхности трением. Можно предположить, что после фрикционного воздействия в поверхностном слое (~ 5 мкм) степень растворения выше усредненной по всей толщине образца в 25 мкм, полученной по данным мёссбауэровского анализа.

Оценка содержания азота в подвергнутом воздействию трения поверхностном слое по мёссбауэровским данным показывает существенно большую глубину модифицированного слоя, чем это следует из данных ТЭМ (≤ 5 мкм). Например, для случая трения закаленного образца площадь азотного дублета возрастает от 20 / 12 до 23 / 14 %. Чтобы получить такое изменение площади дублета при сохранении содержания азота в оставшихся 4/5 частях толщины образца,

следовало бы ожидать содержание азота в слое 5 мкм более 1.5 масс.% (~ 6 ат.%). Такой вариант маловероятен. Следовательно, необходимо предположить изменение (рост) содержания азота вследствие деформационного растворения нитридов хрома на глубину 10 мкм и более по отношению к уровню поверхности трения. Подобный вывод можно сделать и на основании количественных оценок результатов трения состаренных образцов. Наблюдаемые изменения площади «азотного» дублета на 2...4 % слишком велики, если ограничиваться растворением азота в слое ≤ 5 мкм.

После трения и СД предварительно состаренных образцов интенсивность «азотного» дублета также растет, однако до меньших значений. В табл. 10 приведены данные по содержанию азота в образцах стали, согласно которым старение старение значительно снижает средний по объему образца достижимый уровень содержания азота в положениях внедрения ГЦК твердого раствора, как после трения, так и после СД.

Как отмечалось ранее, по данным ТЭМ, в закаленном образце, по сравнению с состаренными образцами, после трения и СД наблюдается более высокая степень диспергизации структуры. В совокупности с мёссбауэровскими данными о максимальном насыщении азотом закаленного образца это означает достижение более высокой степени наноструктурирования в образцах с повышенным содержанием азота. В состаренных сплавах в условиях СД не удастся полностью растворить нитриды хрома Cr_2N и перевести их в твердый раствор. Это следует из сопоставления результатов СД состаренных образцов с данными $\rho(V)$ для исходного закаленного образца и результатов СД закаленного образца. Площадь под дублетом после СД для состаренных образцов не превышает 16 / 10 %, тогда как площадь дублета для закаленного образца составляет в исходном состоянии 20 / 12, а после трения и СД – 23 / 14 и 26 / 17 %, соответственно. Полученные мёссбауэровские данные по неполному растворению нитрида хрома подтверждают выводы работы [166] о возможной роли продуктов распада, содержащих хрупкие нитриды, в сопротивлении стали изнашиванию.

Причиной более высокой степени измельчения зеренной структуры у подвергнутого СД и трению закаленных образцов, по-видимому, является пониженное содержание в них нитридов хрома.

Известно [121], что интенсивная холодная деформация вызывает дробление зеренной структуры до нанокристаллического состояния. Образовавшиеся нанозерна в процессе деформации претерпевают развороты друг относительно друга, в основном сохраняя внутриверную структуру, в том числе нитридные пластины (см. рис. 34, з). При этом наиболее активное растворение нитридов в аустенитной матрице, по всей видимости, происходит по границам фрагментов, где содержится наибольшее количество дисклинаций, дислокаций и генерируется больше точечных дефектов. Диффузия элементов внедрения (углерода и азота) из

карбидов и нитридов в матрицу может происходить и при низких температурах [103, 167] в дислокационных атмосферах. Диффузия элементов замещения (Cr, Fe) в поле напряжения движущихся дислокаций возможна только при переходе их в междоузельные положения с уменьшением энергии миграции до 0,2-0,3 эВ [167], что, вероятно, имеет место в процессе холодной деформации.

Факт растворения нитрида хрома при использовании СД и в шаровых мельницах наблюдался выше в экспериментах по механолегированию азотом Fe-Cr сплавов. Показано [121], что дисперсные нитриды хрома, полученные ионно-плазменным методом в поверхностном слое, растворяются при СД в ОЦК матрице железа и в аустените нержавеющей стали X18H8 (Fe-18Cr-8Ni). Процесс растворения нитридов существенно замедляется в условиях механического синтеза СД порошковых смесей с более крупными частицами нитридов хрома. Зависимость кинетики растворения от размера частиц растворяемой фазы была показана на примере интерметаллидов в ГЦК матрице сплавов Fe-Ni-Me (Me = Ti, Al, Zr) [167] и карбида Fe₃C в стали У13 (FeC_{1,3}) [92]. Таким образом, снижение степени деформационного растворения нитридов хрома в состаренной стали при трении и СД можно объяснить ростом инкубационного периода деформации, необходимого для предварительного измельчения колоний ячеистого распада. Очевидно, что значительный объем продуктов ячеистого распада повышает порог деформации, необходимы и для растворения частиц нитридов.

4.4. Заключение

В закаленной и состаренной при 800°C стали Fe-22Mn-18Cr-0.8N со структурой ячеистого распада при трении и СД происходит растворение нитридов хрома и увеличение количества азота в позициях внедрения аустенитной матрицы.

Наибольшее количество растворенного азота (в соответствии с репульсивным распределением) наблюдается в результате воздействия трением и сдвига под давлением в закаленной стали с успевшими выделиться мелкими нитридами. Глубина поверхностного слоя с повышенным содержанием азота в позициях внедрения в образцах, подвергнутых СД, превышает толщину наноструктурированного трением слоя в 2 и более раз.

Ячеистый распад снижает интенсивность растворения пластин Cr₂N при интенсивной холодной деформации, что объясняется необходимостью дополнительных затрат энергии на измельчение нитридов, присутствующих в колониях ячеистого распада.

Таким образом, мёссбауэровские данные подтверждают важную роль процессов растворения нитридов хрома в сопротивлении изнашиванию высокоазотистой хромомарганцевой стали.

Результаты этой главы нашли отражение в статье «Распределение азота в высокоазотистой хромомарганцевой аустенитной стали при фрикционном воздействии и сдвиге под давлением / В.А.Шабашов, Л.Г.Коршунов, В.В.Сагардзе, Н.В.Катаева, А.Е.Заматовский, А.В.Литвинов, К.А.Ляшков // ФММ. – 2013. – Т.114, N 8. – С.741-752.»

Глава 5. Твёрдофазный механический синтез в шаровых мельницах азотированных ОЦК сплавов железа. Влияние легирования матрицы сильными нитридообразующими элементами (Cr, Al, V) на структурно-фазовые превращения при ИХПД

При разработке технологии азотирования сталей большое значение придаётся влиянию на растворимость азота легирующих добавок в матрице сталей [141, 163, 175-178]. В работах по азотированию расплавов [141] установлено значительное увеличение растворимости азота в железе при добавлении в него Cr, V, Nb и др. Однако, добавление в железо алюминия не сказывается, а добавление углерода и кислорода снижает растворимость азота в расплаве [141]. Влияние примеси на процесс твёрдофазного легирования также представляет большой практический интерес для создания дисперсно-упрочнённых сталей. В частности, в работах [110-130, 133-136, 138-145] по твёрдофазному механическому легированию на примере растворения оксидов железа было установлено существенное влияние добавления Cr, Ti, Zr и др. в матрицу сталей на неравновесную растворимость кислорода и образование вторичных упрочняющих оксидов. В работе [110] показано, что это влияние обусловлено термодинамическим фактором – степенью химического сродства кислорода к легирующим добавкам. Азот также обладает высокой химической активностью при взаимодействии с металлами. Причем, устойчивость связи азота с переходными металлами возрастает в порядке: Ni, Fe, Cr, V, Ti [179]. С непереходным алюминием азот формирует особо устойчивые жаростойкие нитриды AlN.

Задачей настоящей главы было изучение механизмов и кинетики твёрдофазного механического легирования азотом сплавов на основе железа и влияния на этот процесс легирующих добавок: алюминия и ванадия – элементов, имеющих повышенное химическое сродство с азотом.

В качестве металлической матрицы для твёрдофазного механического легирования использовали порошок армко-железа и специально легированных сплавов Fe-3Al и Fe-6V с ОЦК кристаллической решёткой, см. табл. 11. Выбор элементов специального легирования исходной матрицы обусловлен повышенным по сравнению с железом и хромом химическим сродством алюминия и ванадия с азотом.

В качестве второй компоненты механического синтеза использовался азотсодержащий порошок нитрида хрома. Нитриды хрома (обозначим далее CrN) получали методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза под давлением азота в 13 МПа. По данным рентгеноструктурного анализа (РСА), нитриды хрома представляли собой смесь нитридов CrN (80 ат. %) и Cr₂N (20 ат. %). Порошковые смеси металлических матриц (Fe и сплавов Fe-3Al, Fe-6V) с нитридами хрома для механической активации готовили в пропорции:

80 масс. % металлической матрицы и 20 масс. % нитридов хрома. Для матрицы Fe-6V использовалась пропорция: 60 масс. % матрицы и 40 масс. % нитрида хрома. Исследовалось три смеси: Fe с нитридами хрома (обозначим Fe + CrN) и сплавы Fe-3Al, Fe-6V с нитридами хрома (Fe-3Al + CrN, Fe-6V + CrN).

Таблица 11

Химический и фазовый состав компонент смесей – матриц и нитрида хрома

Компонента смеси	Содержание элементов, мас.%	Тип кристаллической решетки
Fe	99.8 Fe	ОЦК
Fe-3Al	3.1 Al, 0.1 Si, 0.1 Co, ост. Fe	ОЦК
Fe-6V	5.9 V, ост. Fe	ОЦК
CrN	15.8 N, ост. Cr	CrN, кубическая Cr ₂ N, ГПУ

Материалы получали путем механосинтеза (МС) исходных порошковых смесей сплавов [147] в планетарной шаровой мельнице (ПШМ) Pulverisette-7. Для этого подготовленная в нужной пропорции смесь исходных порошков (размер ~ 200 мкм) подвергали обработке в ПШМ в течение 10 ч при скорости вращения вала двигателя 3800 об/мин. Помол проводили в инертной среде аргона; для наиболее эффективного протекания процесса использовалось 15 шаров диаметром 10 мм. Гарнитура шаровой мельницы (размольный стакан и шары) была изготовлена из высокопрочной стали ШХ15. Соотношение масс шаров и исходного материала составляло 12:1. После помола, образцы отжигали в вакууме при температуре 500°C 8 часов и дополнительно при 650°C 8 часов.

Результат механической активации порошковых смесей исследовали методом мёссбауэровской спектроскопии на ⁵⁷Fe в режиме постоянных ускорений на спектрометре MS-II (Wessel, Германия) с источником ⁵⁷Co(Cr) и методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония) в Cu K_α-излучении.

Мёссбауэровский анализ поведения элементов примеси замещения (Cr, Al, V), участвующих в процессе механического легирования, исследовали с использованием алгоритма, принятого для разбавленных сплавов железа [156], в приближении аддитивного независимого вклада от атомов примеси в сверхтонкое внутреннее магнитное поле на ядрах ⁵⁷Fe. В соответствии с этим приближением, при содержании примеси в пределах 15 ат. %, изменение внутреннего эффективного поля на ядрах железа от примеси в пределах двух ближайших координационных сфер (КС) описывается соотношением:

$$H(m.n) = H(0.0) + m\Delta H_1 + n\Delta H_2, \quad (24)$$

где $H(m.n)$ - величина магнитного поля на ядрах ⁵⁷Fe, имеющих m атомов примеси (Cr, V или

Al) в первой и n во второй ближайших КС, ΔH_1 – изменение поля от одного атома примеси в первой КС, ΔH_2 – во второй КС атома ^{57}Fe .

Попадание азота в позиции внедрения кристаллической решётки α -железа в мёссбауэровском спектре в соответствии с [93, 156] определяется по появлению субспектров $N(B)$, $N(A')$ и $N(A)$, которые отвечают соответственно позициям азота в первой (B), второй (A') и более удалённых (A) октаэдрических междуузлиях (ОМ) по отношению к атомам железа.

Вероятности обнаружения атомов примеси в атомных конфигурациях замещения ($m.n$) или внедрения (B и A') определяли по интегральной интенсивности под соответствующими пиками плотности и обозначали $W(m.n)$, $W(B)$ и $W(A')$, соответственно.

Для улучшения разрешения спектров и последующего моделирования при расчете спектров использовали пакет программ MStools [159], позволяющий получать функции плотности распределения параметров сверхтонкой структуры (СТС) резонансного поглощения – по шкале внутреннего эффективного магнитного поля $\rho(H)$ и доплеровских скоростей $\rho(V)$. Расчёт включал применение процедуры регуляризации. $\rho(H)$ и $\rho(V)$ аппроксимировали линейной комбинацией линий модифицированной гауссовой формы, откуда определяли $W(m.n)$. Основным критерием корректности расчёта функции $\rho(H)$ была повторяемость результатов при изменении параметров регуляризации и интервала, на котором восстанавливались функции $\rho(H)$ и $\rho(V)$. Кроме того, критерием достоверности результатов расчетов являлось полное соответствие данных расчета $\rho(H)$ для бинарных сплавов Fe-3Al и Fe-6V справочным данным [156, 182].

Для количественного анализа атомного перераспределения по данным $\rho(H)$ и $\rho(V)$ использовали наиболее интенсивные пики, отвечающие окружениям с одним атомом примеси и без атомов примеси около мёссбауэровского зонда ^{57}Fe . Для исследуемых концентраций примеси парциальные вклады этих пиков составляют 10 или более % от общей интенсивности под линиями $\rho(H)$ и $\rho(V)$, см. табл. 12-14.

Кроме анализа положения атомов в матрице по положению и величине пиков плотности $W(m.n)$, для количественного анализа состава матрицы использовали зависимость среднего эффективного магнитного поля $\langle H \rangle$ от концентрации примеси в твёрдом растворе железа [180]. $\langle H \rangle$ оценивали как средневзвешенное, с использованием функции плотности $\rho(H)$:

$$\langle H \rangle = \int H \rho(H) dH / \int \rho(H) dH. \quad (25)$$

5.1. Фазовые переходы при механическом синтезе α -железа с нитридами CrN

На рис. 39 представлены спектры и функции $\rho(H)$ на интервале полей (240..370 кЭ) для

различных обработок смеси Fe + CrN. Спектр исходной смеси представлен секстетом α -железа, рис. 39, *а*. В соответствующей функции $\rho(H)$ α -железу отвечает узкий пик с полем 330 кЭ. Результат механического сплавления (помол в мельнице в течение 10 ч) представлен спектром и функцией $\rho(H)$ на рис. 39, *б*. В результате помола происходит уширение линий секстета α фазы и появление интенсивности в области полей, меньших 330 кЭ. Кроме линий α фазы в центральной части спектра появляется до 10% линии парамагнитного аустенита, см. спектр на рис. 39, *б* и рис. 40.

Анализ $\rho(H)$ секстета МС образца показывает возникновение пиков плотности с полями, отвечающими появлению в позициях замещения ОЦК твердого раствора железа одного атома примеси хрома – атомные конфигурации Cr(1.0) и Cr(0.1) с полями 302 кЭ и 312 кЭ, а также двух и трёх атомов хрома около железа с полями меньше 290 кЭ, см. рис. 39, *б* и табл. 12.

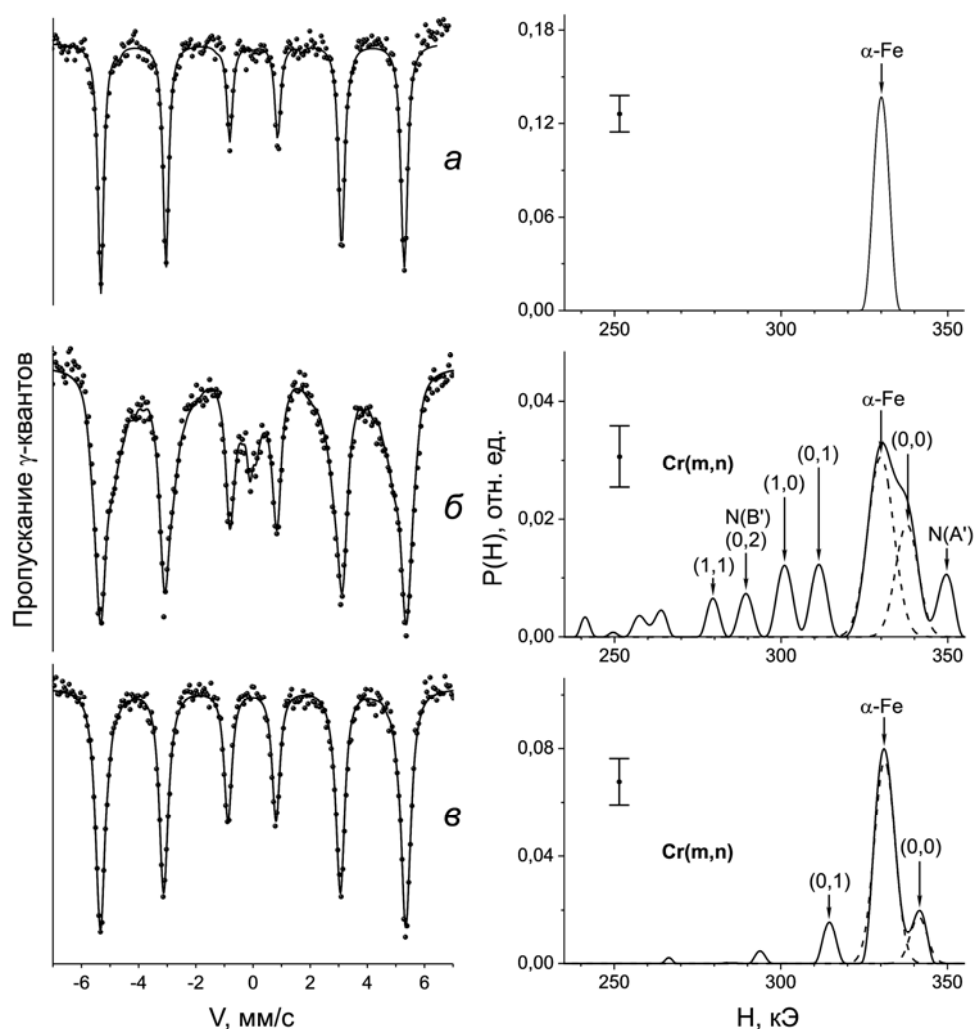


Рис. 39. Мёссбауэровские спектры и восстановленные на интервале от 240 до 370 кЭ функции $\rho(H)$ смеси Fe+CrN: *а* – исходная смесь; *б* – МС в мельнице, 10 ч; *в* – отжиг при 500°C, 8 ч МС образца.

Основной пик α железа смещается в область больших полей, что соответствует появлению

конфигураций Cr(0.0) в твёрдом растворе замещения сплава α Fe-Cr. При аппроксимации гауссовыми формами в основном пике $\rho(H)$ можно условно выделить составляющие исходного α железа с полем 330 кЭ и позиции Cr(0.0) с полем 338 кЭ, см. рис. 39, б. Наличие компоненты с полем 330 кЭ означает, что часть исходной матрицы (до 50%) сохранила свой состав, т.е. сплавление прошло не полностью. Приблизительную количественную оценку содержания хрома в железе после синтеза можно дать с использованием зависимости $\langle H \rangle$ от содержания хрома в сплавах Fe-Cr [180]. Снижение поля $\langle H \rangle$ от 330 кЭ до 311 кЭ означает появление в железе в среднем до 3-4 ат. % Cr, см. табл. 12.

Таблица 12

Расчет функции распределения $\rho(H)$ и постоянная решетки матрицы твердого раствора a

МС сплава Fe+CrN

Сплав	$H(0.0)$, кЭ $W(0.0)$, о.е.	$H(1.0)$, кЭ $W(1.0)$, о.е.	$H(0.1)$, кЭ $W(0.1)$, о.е.	$H(1.1)$, кЭ $W(1.1)$, о.е.	$\langle H \rangle$, кЭ	$H(B)$, кЭ $W(B)$, о.е.	$H(A')$, кЭ $W(A')$, о.е.	a , Å
Fe	330 1.0	- -	- -	- -	330	-	-	2.860
МС Fe+CrN	330 340* 0.34 0.18**	303 0.073	313 0.073	280*** 0.05	311 0.90	280*** 0.05	349 0.06	2.875
МС + 500 ⁰ C (8 ч)	330 340 0.67 0.11	303 0	313 0.10	281 0	330.2	280 0	349 0	2.870
Fe-1.7Cr	334 0.79	305 0.11	312 0.08	282 0.01	326	-	-	2.862

* Основной пик (0.0) разделен на составляющие с $H(0.0) = 330$ и 340 кЭ.

** Парциальные вклады от пиков плотности $\rho(H)$ даны с учетом центрального синглета от парамагнитной γ -фазы.

*** $W(1.1)$ от хрома и $W(B)$ от азота с полем 280 кЭ не разделены.

При анализе соотношения наиболее интенсивных и надёжно выделяемых конфигураций Cr(0.0), Cr(1.0) и Cr(0.1) и использовании приближения хаотического распределения примеси содержание хрома соответствует составу до 2-3 ат. %.

Кроме пиков от хрома, после синтеза в распределении $\rho(H)$ появляются пики $N(B)$ (280 кЭ) и $N(A')$ (349 кЭ), которые соответствуют позициям атомов азота в октаэдрических междуузлиях первой и второй КС относительно атомов железа. По интенсивности пиков $N(B)$ и $N(A')$ твёрдого раствора α Fe-N содержание азота в матрице близко или несколько меньше количества хрома, перешедшего в твёрдый раствор. О появлении азота в матрице железа свидетельствует также формирование в центральной части спектра синглета (5-10%) азотистого аустенита, см. рис. 39, а. При большем разрешении синглет описывается в виде суперпозиции монолинии $N(M)$ и дублета – $N(D_1)$ [158], отвечающего позициям железа в ближайших ОМ которых находится один атом азота, см. рис. 40.

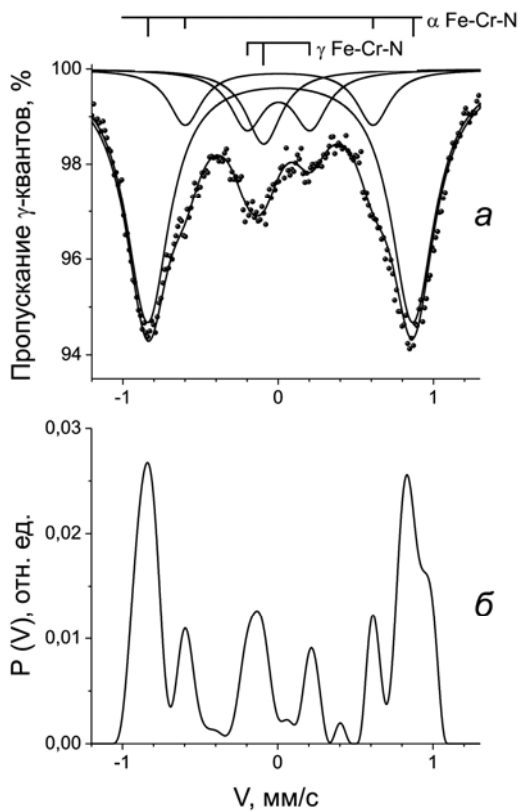


Рисунок 40. Мёссбауэровский спектр и функция $\rho(V)$ центральной части спектра МС образца системы Fe+CrN.

соответствии с [182] в тройном разбавленном сплаве Fe-Cr-Al вклады в поле $H(m,n)$ от одного атома хрома и алюминия в первых двух КС железа не зависят друг от друга и отвечают полям в соответствующих бинарных сплавах Fe-Al и Fe-Cr. Величины полей $H(0.0)$, $H(1.0)$ и $H(0.1)$ в сплавах от примесей хрома и алюминия существенно различаются, причём наибольшим различием по сверхтонким полям обладают атомные конфигурации (0.1) и (0.0), см. табл. 13.

При концентрации примеси замещения (Al и Cr) в пределах 10 ат. % наибольшей вероятностью, и, соответственно, интенсивностью в $\rho(H)$ обладают пики от атомных конфигураций (0.0), (1.0) и (0.1). Указанные обстоятельства важны для надежного определения положения атомов алюминия и хрома по отношению к железу в образующихся при механическом легировании сплавах.

На рис. 41 приведены спектры системы Fe-3Al + CrN и функции $\rho(H)$, восстановленные на всём интервале полей от 0 до 370 кЭ, а на рис. 42 – результаты расчёта $\rho(H)$ на интервале от 240 до 370 кЭ.

Результаты изотермического отжига при 500°C, 8 ч механически синтезированного образца приведены на рис. 39, в. Хорошо видно, что спектр и распределение $\rho(H)$ отожжённого образца преимущественно возвращаются к исходному α железу. Исчезает также центральная линия азотистого аустенита. Тем не менее, в распределении сохраняются линии от примеси: Cr(0.0) и Cr(0.1), см. рис. 39, в. Поле основного пика приближается к полю чистого железа (330 кЭ). Для сравнения в табл. 12 приведены данные расчёта $\rho(H)$ закаленного сплава Fe-1.7Cr [181].

5.2. Влияние алюминия на процесс твердофазного механического легирования железа азотом в смеси Fe-3Al + CrN

Возможность использования формулы (17) для расчёта сверхтонких внутренних эффективных полей в системе Fe-3Al + CrN подтверждается в работе [182]. В

Расчет функции распределения $\rho(H)$ и постоянная решетки матрицы твердого раствора a

МС сплава Fe-3Al+CrN

Сплав	$H(0.0)$, кЭ $W(0.0)$, о.е.	$H(1.0)$, кЭ $W(1.0)$, о.е.	$H(0.1)$, кЭ $W(0.1)$, о.е.	$H(1.1)$, кЭ $W(1.1)$, о.е.	$\langle H \rangle$, кЭ	$H(B)$, кЭ $W(B)$, о.е.	$H(A')$, кЭ $W(A')$, о.е.	a , Å
Fe-3Al	331 0.48	308 0.21	321 0.11	298 0.09	311	-	-	2.878
МС Fe-3Al+CrN	337 0.25	295-321* 0.37		270-290 0.18**	296	280** 0.18	345-350 < 0.05	2.876
МС + 500°C (8 ч)	332 0.60	304 0.12	312 0.12	270-290 0.11**	311	280** 0.11	345-350 0	2.868
Fe-4Cr	337 0.56	305 0.19	312 0.14	282 0.05	313	-	-	2.863

* Парциальные вклады $W(1.0)$ и $W(0.1)$ от Cr и Al в области полей 295...321 кЭ не разделены.

** $W(2)$ от двух атомов примеси замещения (Cr, Al) и $W(B)$ от азота не разделены.

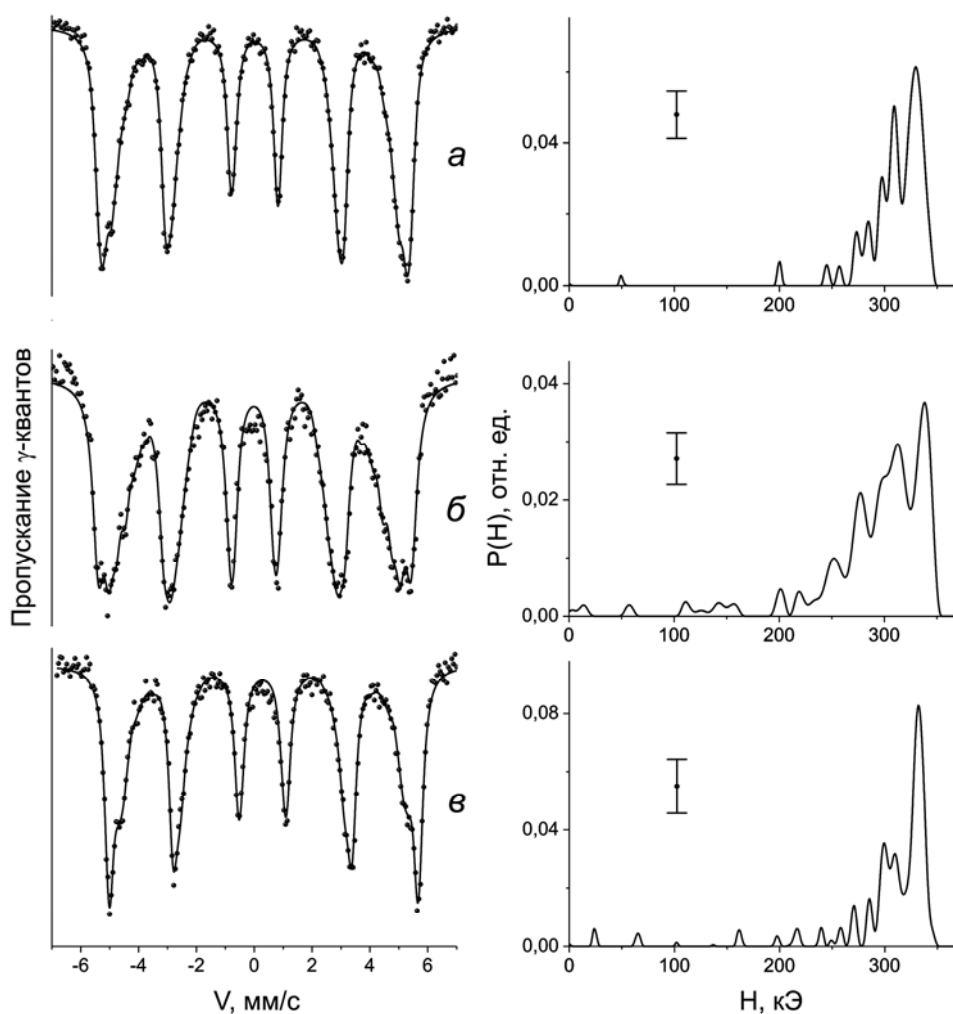


Рисунок 41. Мёссбауэровские спектры и восстановленные на интервале от 0 до 370 кЭ функции $\rho(H)$ смеси Fe-3Al+CrN: *a* – исходная смесь; *б* – МС в мельнице, 10 ч; *в* – отжиг при 500°C, 8 ч МС образца.

Вид функции $\rho(H)$, в том числе значения $H(m.n)$ и $W(m.n)$ исходной матрицы соответствует

известным данным для разбавленных сплавов алюминия в ОЦК железе [156, 182] (см. рис. 41, а, 42, а и табл. 13). $\langle H \rangle$ исходной матрицы составляет ~ 311 кЭ. В результате механического синтеза в мельнице происходит существенное изменение вида спектра и функции $\rho(H)$, см. рис. 41, б. Наблюдается уширение основных пиков распределения и появление значительной дополнительной интенсивности в области полей ≤ 280 кЭ. $\langle H \rangle$ падает от 331 до 296 кЭ. Если отнести изменение поля в сплаве за счёт появления хрома при сохранении алюминия, то, в соответствии с [180], после МС общее содержание примеси замещения в матрице (Al + Cr) достигает 10 ат. %. В распределении $\rho(H)$ поле основного пика (0,0) возрастает от 331 до 337 кЭ, что также означает появление хрома в матрице. Точно разделить компоненты с полем $H(m,n)$ от атомов хрома и алюминия в уширенных пиках распределения $\rho(H)$ механически синтезированного сплава Fe-3Al + CrN не представляется возможным.

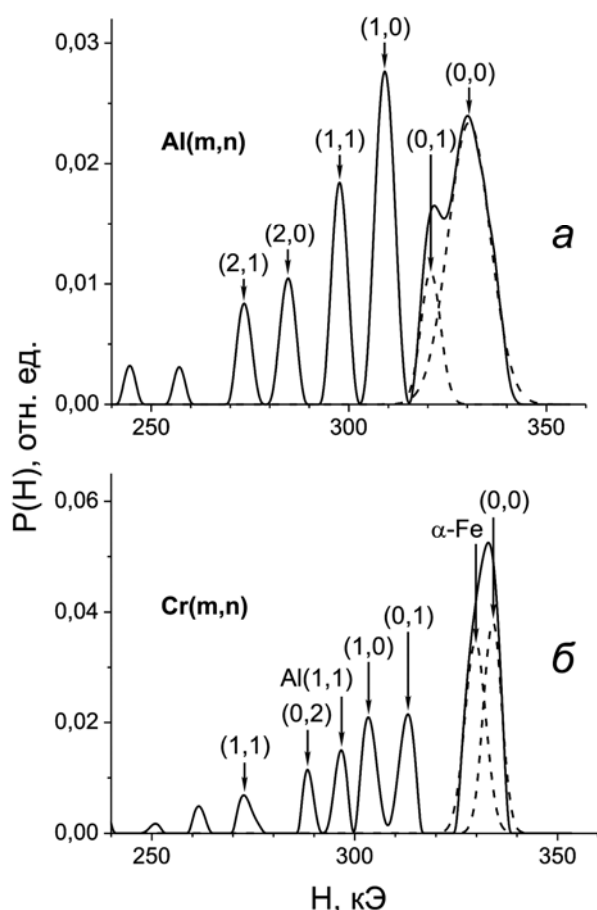


Рисунок 42. Мёссбауэровские спектры и восстановленные на интервале от 240 до 370 кЭ функции $\rho(H)$ смеси Fe-3Al+CrN: а – исходная смесь; б – отжиг при 500°C, 8 ч МС образца.

отожжённого сплава полностью отсутствуют пики, отвечающие железу с одним атомом алюминия, т.е. конфигурации Al(1,0) и Al(0,1). Отсутствуют также линии $N(B)$ и $N(A')$ от атомов азота в положении твёрдого раствора внедрения. Если предположить, что в матрице МС сплава

Появление азота в позициях внедрения в матрице МС сплава Fe-3Al + CrN по появлению пика $N(A')$ с полем в интервале от 345 до 350 кЭ не обнаруживается. Пик $N(B)$ с полем 280 кЭ выделить не удастся, так как он совпадает с полями от конфигураций (1,1) от примеси замещения. В спектре отсутствует также центральная линия азотистого аустенита.

Результаты отжига МС смеси Fe-3Al + CrN приведены на рис. 41, в и 42, б. Основная особенность спектра и $\rho(H)$ матрицы МС сплава после отжига заключается в резком увеличении поля $\langle H \rangle$ от 296 до 311 кЭ, сужении распределения $\rho(H)$ и смещении пиков плотности в область полей, характерных для примеси хрома в окружении железа. Основной пик в распределении от конфигурации (0,0) можно условно разделить на составляющие с 330 кЭ и 335 кЭ, см. рис. 42, б. Поле 335 кЭ соответствует позициям хрома (0,0), а поле 330 кЭ – чистому железу. В распределении $\rho(H)$

Fe-3Al + CrN после отжига сохраняется только хром, то в соответствии с зависимостью $\langle H \rangle$ содержание хрома составляет $\sim 3-4$ ат. %. В табл. 13 приведены данные расчета параметров функции $\rho(H)$ закаленного бинарного сплава Fe-4Cr.

5.3. Влияние ванадия на процесс твердофазного механического легирования железа азотом в смеси Fe-6V + CrN

В исследуемой матрице величины $H(m,n)$ от примеси ванадия и хрома максимально отличаются для позиций примеси (1.0): для хрома $H(1.0) \sim 302$ кЭ, а для ванадия $H(1.0) \sim 309$ кЭ (см. табл. 12 и 14) [156]. Поля $H(0.1)$ для примеси хрома и ванадия совпадают (~ 312 кЭ). В связи с этим факт появления хрома в матрице из первичных нитридов CrN можно оценивать по изменению поля $H(1.0)$ и $\langle H \rangle$. Анализ процесса механосплавления по пику в области полей от позиций с одним атомом примеси ванадия показывает появление асимметрии в направлении меньших полей, см. рис. 43, б.

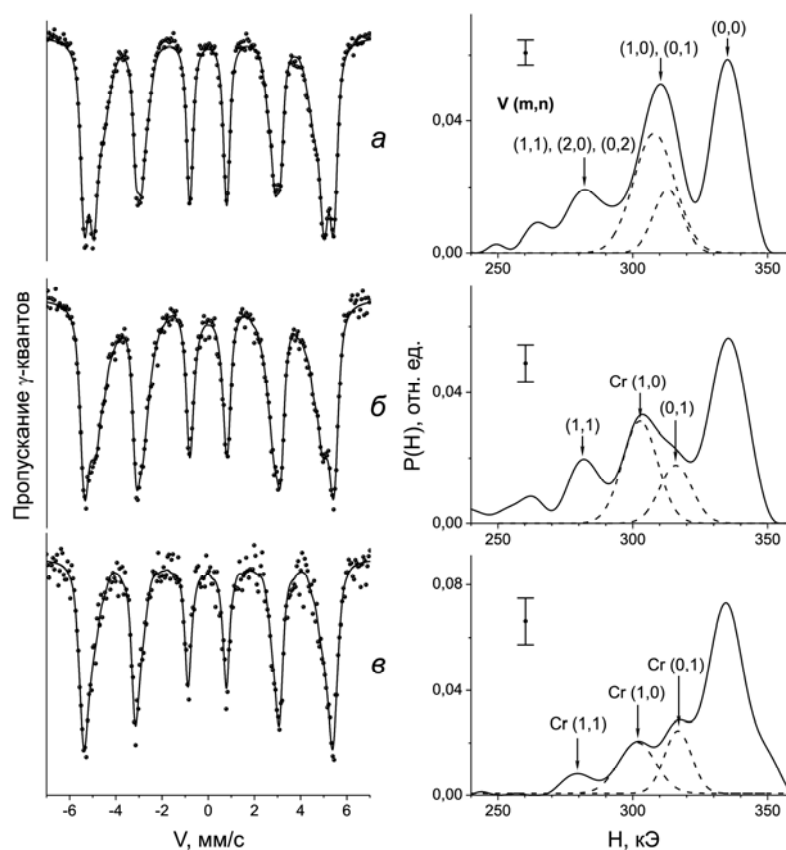


Рисунок 43. Мёссбауэровские спектры и восстановленные на интервале от 240 до 370 кЭ функции $\rho(H)$ смеси Fe-6V+CrN: *a* – исходная смесь; *б* – МС в мельнице, 10 ч; *в* – отжиг при 500°C, 8 ч МС образца.

По результатам синтеза проведено выделение компоненты с полем 301 кЭ, отвечающему атому хрома в позиции (1.0).

Общая интенсивность распределения в области полей от позиций с одним атомом примеси ванадия и хрома после процесса сплавления снижается. Одновременно появляется дополнительная интенсивность в полях 208-250 кЭ от трёх и четырёх атомов примеси хрома в матрице. Несмотря на появление хрома в матрице, средневзвешенное поле $\langle H \rangle$ всего спектра образца практически не меняется и составляет 302-305 кЭ, см. табл. 14.

Таблица 14

Расчет функции распределения $\rho(H)$ и постоянная решетки матрицы твердого раствора a
МС сплава Fe-6V+CrN

Сплав	$H(0.0)$, кЭ $W(0.0)$, о.е.	$H(1.0)$, кЭ $W(1.0)$, о.е.	$H(0.1)$, кЭ $W(0.1)$, о.е.	$H(1.1)$, кЭ $W(1.1)$, о.е.	$\langle H \rangle$, кЭ	$H(B)$, кЭ $W(B)$, о.е.	$H(A')$, кЭ $W(A')$, о.е.	a , Å
Fe-6V	334 0.40	309 0.21	313 0.10	287 0.06	305	-	-	2.863
МС Fe-6V+CrN	335 0.42	301 0.20	310 0.18	283 0.11	302	280 0	345 0	2.881
МС + 500 ⁰ С (8 ч)	334 0.69	301 0.12	312 0.13	282 0.04	312	280 0	345 0	2.870
Fe-1.7Cr	334 0.79	302 0.11	312 0.08	282 0.01	326	-	-	2.862

Пики плотности $\rho(H)$ от компонент внедрения азота $N(A')$ и $N(B)$ отсутствуют. Отсутствует также синглет азотистого аустенита. Таким образом, на основании вида функции $\rho(H)$ МС образца можно сделать вывод о том, что обработка в мельнице в условиях растворения нитридов хрома в исходной матрице Fe-6V существенно не изменяет общее количество примесей замещения (V, Cr) в сплаве.

Последующий отжиг МС образца приводит к значительному уменьшения вклада от примеси замещения, см. рис. 43, в. По оценке $\langle H \rangle$ в твёрдом растворе в позициях замещения сохраняется не более 1-2 масс. % примеси. Отсутствует также примесь внедрения азота. По положению пика, отвечающего позиции (1.0) с полем 301 кЭ можно сделать заключение, что в состоянии твёрдого раствора сохраняется хром. Второй пик с полем 280 кЭ соответствует примеси хрома в позиции (1.1).

На рис. 44 приведены рентгеновские дифрактограммы результатов МС и последующего отжига образцов при 500⁰С и 650⁰С. После отжига МС образцов Fe-3Al + CrN при 500⁰С не обнаруживаются иных нитридов, кроме CrN, рис. 44, з. В результате же дополнительного отжига при 650⁰С на дифрактограммах появляются рефлексы нитридов AlN, см. рис. 44, д. По данным РСА смеси Fe-6V + CrN (рис. 45) сложно разделить нитриды CrN и VN вследствие идентичности их кристаллических решёток. Кроме дифрактограмм на рис. 44 и 45, в табл. 12-14 указаны данные по изменению параметра решётки смесей при МС и последующем отжиге.

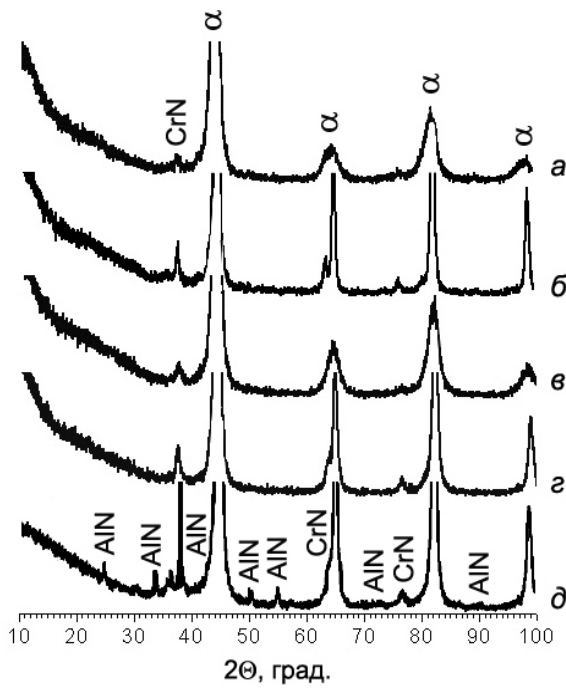


Рисунок 44. Рентгеновские дифрактограммы смесей Fe+CrN (а, б), Fe-3Al+CrN (в, г, д). а, в, – механосинтез в мельнице, 10 ч; б, г – отжиг МС образцов при 500°C, 8 ч; д –

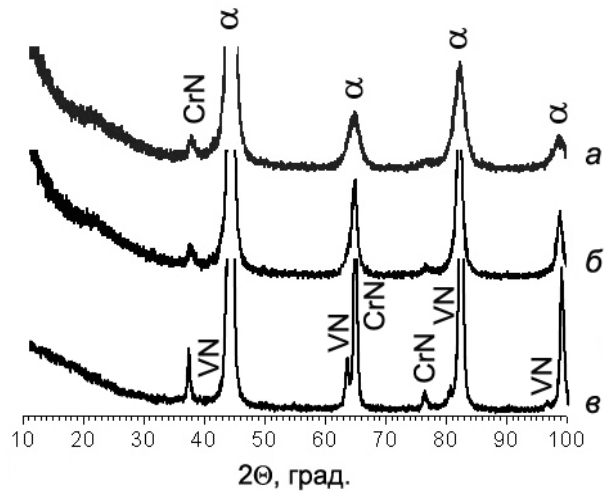


Рисунок 45. Рентгеновские дифрактограммы смеси Fe-6V+CrN (а, б, в). а, – механосинтез в мельнице, 10 ч; б – отжиг МС образцов при 500°C, 8 ч; в – дополнительный отжиг МС образцов при 650°C, 8 ч.

5.4. Деформационно-индуцированные переходы «растворение-выделение» нитридных фаз при механическом синтезе в смесях «сплав Fe + CrN»

В соответствии с данными мёссбауэровской спектроскопии, результатом механической активации смеси порошков железа и сплавов Fe-3Al, Fe-6V с нитридами хрома CrN стало растворение последних в металлической матрице и формирование твёрдых растворов замещения хрома. Этому факту не противоречат данные PCA по росту периода ОЦК решётки после механического синтеза и снижением его после отжигов, см. табл. 12-14. В МС сплаве Fe + CrN наблюдается также формирование твёрдого раствора внедрения азота. Растворение нитрида хрома и появление азота в матрице железа в МС системе Fe + CrN проявляется также и по появлению азотистого аустенита.

Специальное легирование железа алюминием в количестве 3 масс. % заметно ускоряет процесс растворения нитридов и увеличивает содержание хрома в матрице. Это относится как к результатам механической активации, так и последующего изотермического отжига при 500°C в течение 8 ч. Так, в смеси Fe + CrN после механического синтеза в состоянии твёрдого раствора находилось до 2-3 ат. % хрома и столько же азота, а после при 500°C отжига сохранялось не более 1 ат. % хрома. В смеси Fe-3Al + CrN после синтеза в матрице присутствовало суммарно

до 10 ат. % примеси замещения и сохранялось до 3-4 ат. % после отжига. Однако, несмотря на ускорение растворения нитридов хрома, по данным мёссбауэровской спектроскопии, содержание азота после механосинтеза в состоянии твёрдого раствора внедрения не возрастает или даже снижается по сравнению с МС смеси Fe + CrN. Мёссбауэровские данные подтверждаются анализом изменения постоянной решетки матрицы, см. табл. 13. В результате МС смеси Fe-3Al + CrN, в отличие от Fe + CrN, не происходит роста постоянной решетки сплава. Кроме того, в МС сплаве с алюминием не обнаруживается и азотистый аустенит, что также свидетельствует о снижении содержания азота в МС сплаве с алюминием.

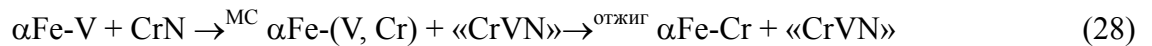
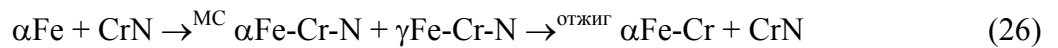
Процесс МС в смеси Fe-6V + CrN имеет отличие от МС смеси Fe-3Al + CrN. При том, что нитриды хрома растворяются, и атомы хрома попадают в матрицу, по величине $\langle H \rangle$ и виду функции $\rho(H)$ можно заключить, что суммарное количество примеси замещения в образце практически не возрастает. Не обнаруживается в матрице и азот в положениях внедрения. Это означает, что уже во время механосплавления происходит выход химически активных ванадия и азота из матрицы. Активность распада подтверждается результатами отжига. После отжига при 500°C, 8 ч МС смеси из матрицы выходят как ванадий, так и хром с сохранением общего содержания примеси не более 1-2 ат. %.

Результаты изотермических отжигов МС смесей представляют специальный интерес. Азот после отжига во всех случаях отсутствует в положении внедрения твёрдого раствора, что объясняется связыванием его во вторичные нитриды хрома, алюминия и ванадия. По данным мёссбауэровского анализа после отжига МС смеси Fe-3Al + CrN в положении замещения в пределах первых двух КС относительно железа обнаруживаются только атомы примеси хрома и отсутствуют наиболее вероятные конфигурации Al(1.0) и Al(0.1) с одним атомом алюминия, см. рис. 41, в. Таким образом, по виду функции $\rho(H)$ в результате отжига в матрице происходит замещение примеси алюминия хромом в ближайшем окружении железа. Можно предположить, что уже в условиях механического синтеза в мельницах при относительно невысоких температурах большую роль в фазообразовании играют примеси алюминия или ванадия и их повышенное по сравнению с железом и хромом химическое сродство с азотом. В соответствии с данными [179] энтальпия (кДж/моль) образования нитридов при комнатной температуре и атмосферном давлении составляет для железа 10.9 (Fe₄N), хрома 129.8 (Cr₂N) и 125.6 (CrN), ванадия 217.7 (VN), алюминия 318.6 (AlN).

По-видимому, специальное легирование алюминием и ванадием способствует связыванию растворённого азота и его ускоренному выходу из матрицы во вторичные нитриды уже в процессе помола.

Влияние активных добавок в процессе механосплавления может проявляться и за счет возможного формирования «сложных» нитридов при растворении легирующей добавки ванадия

в первичных нитридах CrN. Этот процесс представляется весьма вероятным с учётом результатов наиболее активного выхода ванадия из матрицы во время помола и последующего отжига. Выход ванадия из матрицы обусловлен, с одной стороны сильной химической связью с азотом, а с другой – неограниченной растворимостью ванадия в нитридах хрома ($VN \leftrightarrow CrN$) [156]. Столь активный выход алюминия в процессе помола затруднен, несмотря на повышенное химическое сродство с азотом. Причиной этого может быть то, что непереходный алюминий не замещает ванадий в первичном нитриде CrN. Таким образом, наблюдаемое различие в процессах механосплавления матриц Fe-3Al и Fe-6V можно предположительно связать с различием растворимости непереходного алюминия и переходного ванадия в первичных нитридах хрома. Упрощённая схема фазовых превращений при MC и последующих отжигах имеет вид:



В приведённых схемах не показаны избыточные непрореагировавшие исходные нитриды хрома. В кавычках показаны гипотетические вторичные нитриды.

По данным PCA в структуре после отжига наблюдается понижение постоянной решётки матрицы, см. табл. 12-14. Это, очевидно, объясняется выходом элементов легирования из MC твёрдых растворов и формированием вторичных нитридов. Однако, как до, так и после отжига при 500°C, на дифрактограммах не обнаруживается рефлексов от нитридов алюминия или нитридов ванадия, см. рис. 44. Отсутствие рефлексов нитридов алюминия и ванадия с учётом данных спектроскопии по выходу элементов легирования из ОЦК металлической матрицы может свидетельствовать о формировании чрезвычайно дисперсных вторичных фаз, в том числе «AlN» и «VN». Объяснением полученных результатов отжига при 500°C 8 часов с учётом мёссбауэровского спектра, несущего информацию о ближайшем атомном окружении резонансного зонда ^{57}Fe , может быть также формирование кластерного ближнего атомного порядка с расслоением твёрдого раствора – структуры, предвещающей формирование дисперсных нитридов алюминия и ванадия в матрице Fe-Cr. Дополнительный отжиг образцов Fe-3Al + CrN при 650°C 8 часов приводит к появлению на дифрактограммах рефлексов нитридов AlN, см. рис. 44, д. Этот результат свидетельствует о дополнительном распаде сформированного твёрдого раствора и подтверждает общую схему (20) фазовых превращений при механосинтезе. В смеси Fe-6V + CrN после дополнительного отжига увеличивается количество нитридов CrN и VN, см. рис. 45, в.

Интересно отметить, что интенсивность пиков плотности $W(m,n)$ в распределении $\rho(H)$ синтезированных сплавов существенно отличается от результатов теоретического расчета

распределения примеси замещения и данных для закаленных сплавов, см. табл. 12-14. Наблюдаемое отличие связано с неоднородностью состава матрицы, что, по-видимому, обусловлено неоднородностью пластической деформации и сопутствующими процессами распада образующихся пересыщенных азотом твердых растворов.

Сильное влияние на результаты МС химической активности элементов легирования матрицы мы наблюдали ранее, например, в экспериментах по механической активации специально легированных сталей с оксидами железа. В работах [110, 145, 147] было показано, что специальное легирование активными оксидообразующими Ti, Zr, Cr и др. в результате окислительно-восстановительных реакций ускоряет процесс механического растворения малоустойчивых оксидов железа в металлической матрице с образованием чрезвычайно дисперсных вторичных оксидов TiO_2 , Zr_2O_3 , Cr_2O_3 и др.

Влияние алюминия на процесс механического легирования азотом отличается от слабого и отсутствующего влияния алюминия на растворимость азота в расплаве железа [141]. По-видимому, при механически активируемых твёрдофазных реакциях в условиях интенсивной диспергизации и деформации заметно возрастает химическая активность атомов примеси по формированию вторичных нитридов. В тоже время, большое влияние при МС приобретает растворимость элемента специального легирования в первичном нитриде CrN, на процесс твердофазного МС, как это было показано на смеси Fe-6V + CrN. В смеси Fe-6V + CrN при неограниченной растворимости ванадия в CrN это ускоряет процесс выхода ванадия из матрицы уже в процессе сплавления. В смеси Fe-3Al + CrN при отсутствии растворимости непереходного алюминия в нитридах CrN процесс активного выхода алюминия из матрицы происходит преимущественно в процессе отжига с образованием вторичных нитридов AlN.

5.5. Заключение

Таким образом, методом мёссбауэровской спектроскопии и рентгено-структурного анализа исследованы возможности твёрдофазного механического легирования матрицы железа азотом в смеси с первичными нитридами хрома в шаровых мельницах и влияние на этот процесс специального легирования матрицы нитридообразующими алюминием и ванадием.

Установлено, что в результате деформационно-индуцированных циклических фазовых превращениях «растворение – выделение» нитридов формируются пересыщенные азотом твёрдые растворы внедрения в ОЦК железе.

Дополнительное легирование алюминием и ванадием матрицы железа снижает содержание азота в положении твёрдого раствора внедрения в МС смесях вследствие его связывания во вторичные чрезвычайно дисперсные нитридные фазы AlN и VN.

Показано, что примесь непереходного алюминия в матрице в количестве 3 масс. % ускоряет деформационно-индуцированное растворение нитрида хрома.

Специальное легирование матрицы ванадием в количестве 6 масс. % в результате растворения первичных нитридов уже во время помола приводит к выходу ванадия из матрицы, предположительно во вторичные нитриды «CrVN».

Последующий отжиг смесей способствует преимущественному выходу алюминия и ванадия в нитриды AlN и VN с сохранением некоторого количества менее активного хрома в позициях замещения ОЦК твёрдого раствора железа.

Результаты этой главы нашли отражение в статьях «Влияние алюминия на процесс твердофазного механического легирования железа азотом в шаровой мельнице / В.А.Шабашов, К.А.Козлов, К.А.Ляшков, А.В.Литвинов, Г.А.Дорофеев, С.Г.Титова, В.В.Федоренко // ФММ. – 2012. – Т.113, N 10. – С.1045-1054.», «Solid-Phase Mechanical Alloying of BCC Iron Alloys by Nitrogen in Ball Mills / V.A.Shabashov, K.A.Kozlov, K.A.Lyashkov, A.V.Litvinov, G.A.Dorofeev, S.G.Titova // Defect and Diffusion Forum. – 2013. – V.330. – P.25-37.»

Глава 6. Твердофазный механический синтез азотированного Fe-Ni аустенита и неравновесная фазовая диаграмма Fe-Ni-Cr-N аустенитных сплавов

При разработке технологии азотирования сталей большое значение придаётся влиянию на растворимость азота легирующих добавок в матрице сталей [141, 163, 175]. Выше, в исследованиях по твердофазному азотированию ОЦК сплавов [183] установлен значительный рост концентрации азота в механолегированном сплаве железа при добавлении в него Cr, Al и V. Однако, добавление в железо алюминия и ванадия усиливает процесс образования вторичных и снижает содержание азота в положении внедрения в твердом растворе. Показано [174, 183], что это влияние обусловлено термодинамическим фактором – степенью химического сродства азота с легирующими добавками. Причем, устойчивость связи азота с металлами возрастает в порядке: Ni, Fe, Cr, V, Al [179]. Влияние примеси на процесс твердофазного легирования представляет особый практический интерес также для создания дисперсно-упрочнённых нитридами сталей аустенитного класса. В частности, в главе 3 на примере растворения нитридов хрома был синтезирован Fe-Ni-Cr-N аустенит с содержанием азота более 10 ат.% (более 2 масс.%) [183].

Таким образом, механический синтез позволяет получить сильно пересыщенные азотом, сверхравновесные [141] твердые растворы. Однако фазовый состав метастабильной структуры может существенно отличаться вследствие малого размера зерна и насыщения дефектами.

Задачей настоящей главы было исследование возможности твердофазного механического синтеза малолегированного никелем азотистого аустенита с использованием в качестве матрицы железа и сплавов Fe-xNi (x, ат.% = 6...20), а азотсодержащей добавки – нитридов хрома. Кроме того, целью исследования было получение данных о метастабильной диаграмме механически синтезированных в шаровой мельнице Fe-Ni-Cr-N сплавов.

Для формирования состава Fe-Ni-Cr-N с использованием механического синтеза в качестве металлической матрицы использовали порошок армко-железа и легированных никелем сплавов Fe-xNi (x, ат.% = 6, 8, 12 и 20) с ОЦК кристаллической решёткой. В качестве второй компоненты механического синтеза использовали азотсодержащий порошок нитрида хрома. Нитриды хрома (обозначим далее CrN) получали методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза под давлением азота $P = 13$ МПа. По данным рентгеноструктурного анализа, нитриды хрома представляли собой смесь нитридов CrN (80 ат.%) и Cr₂N (20 ат. %). Порошковые смеси железа и железоникелевых сплавов с нитридами хрома для механической активации готовили в пропорции: 80 масс.% металлической матрицы и 20 масс.% нитридов хрома.

В работе использовали способ легирования путем механосинтеза (МС) исходных

порошковых смесей сплавов в планетарной шаровой мельнице Pulverisette-7 [174-184]. Для этого подготовленная в нужной пропорции смесь исходных порошков (размер ~ 200 мкм) подвергали обработке в ПШМ в течение 10...50 ч при скорости вращения вала двигателя 3800 об/мин. Помол проводили в инертной среде аргона. Гарнитура шаровой мельницы (размольный стакан и шары) была изготовлена из высокопрочной стали ШХ15. Соотношение массы шаров и исходной порошковой смеси составляло 12:1. Часть порошковых образцов компактировали сдвигом под давлением. Воздействие сдвигом под высоким давлением проводили во вращающихся наковальнях Бриджмэна [110, 185] под давлением 8 ГПа. Степень истинной деформации [186] составляла в среднем 3...5, что соответствует 1.5...3 оборотов наковален. Механически синтезированные порошковые и компактированные сдвигом под давлением образцы подвергали изотермическому отжигу в вакууме при различных температурах и временах выдержки.

Мёссбауэровский анализ поведения элементов замещения (Cr и Ni), участвующих в процессе механического легирования ОЦК матрицы, и их влияние на внутреннее эффективное поле H в матрице исследовали в квазибинарном приближении системы Fe-Cr. Приближение основано на заметно большем влиянием хрома, по сравнению с никелем, на внутренне эффективное поле H [156, 187]. Попадание азота в формирующийся при синтезе твердый раствор аустенита оценивали в приближении репульсивного распределения (взаимного отталкивания) азота в положениях внедрения ГЦК фазы [158, 178].

6.1. Фазовые переходы при механическом синтезе ОЦК сплавов Fe-xNi (x=0..20 ат. %) с нитридами хрома

На рис. 46 представлены мессбауэровские спектры a - d и соответствующие функции $\rho(H)$ a' - d' смесей Fe-xNi (x = 0...20 ат. %) + CrN после механического синтеза помолем в шаровой мельнице. Для сравнения на рис. 46, a'' - d'' приведены функции $\rho(H)$ результатов помола исходной матрицы железа и сплавов Fe-xNi (без CrN). Очевидно, что механический синтез смесей Fe-xNi + CrN приводит к уширению линий секстета α -фазы. Узкое распределение $\rho(H)$ исходных матриц Fe-xNi сплавов около $H = 330$ кЭ обусловлено малым вкладом никеля в поле на ядре железа: [156, 187]. Рост интенсивности в полях меньших 310 кЭ смеси объясняется появлением атомов хрома в позициях замещения ОЦК матрицы и большим отрицательным вкладом хрома (-31 в первой и -24 кЭ во второй координационных сферах железа [187]). Средневзвешенное поле $\langle H \rangle = \sum H_i * \rho(H_i)$ секстета ферромагнитной матрицы сплавов понижается в железе и железоникелевых сплавах и составляет ~ -20 кЭ, см. рис. 46.

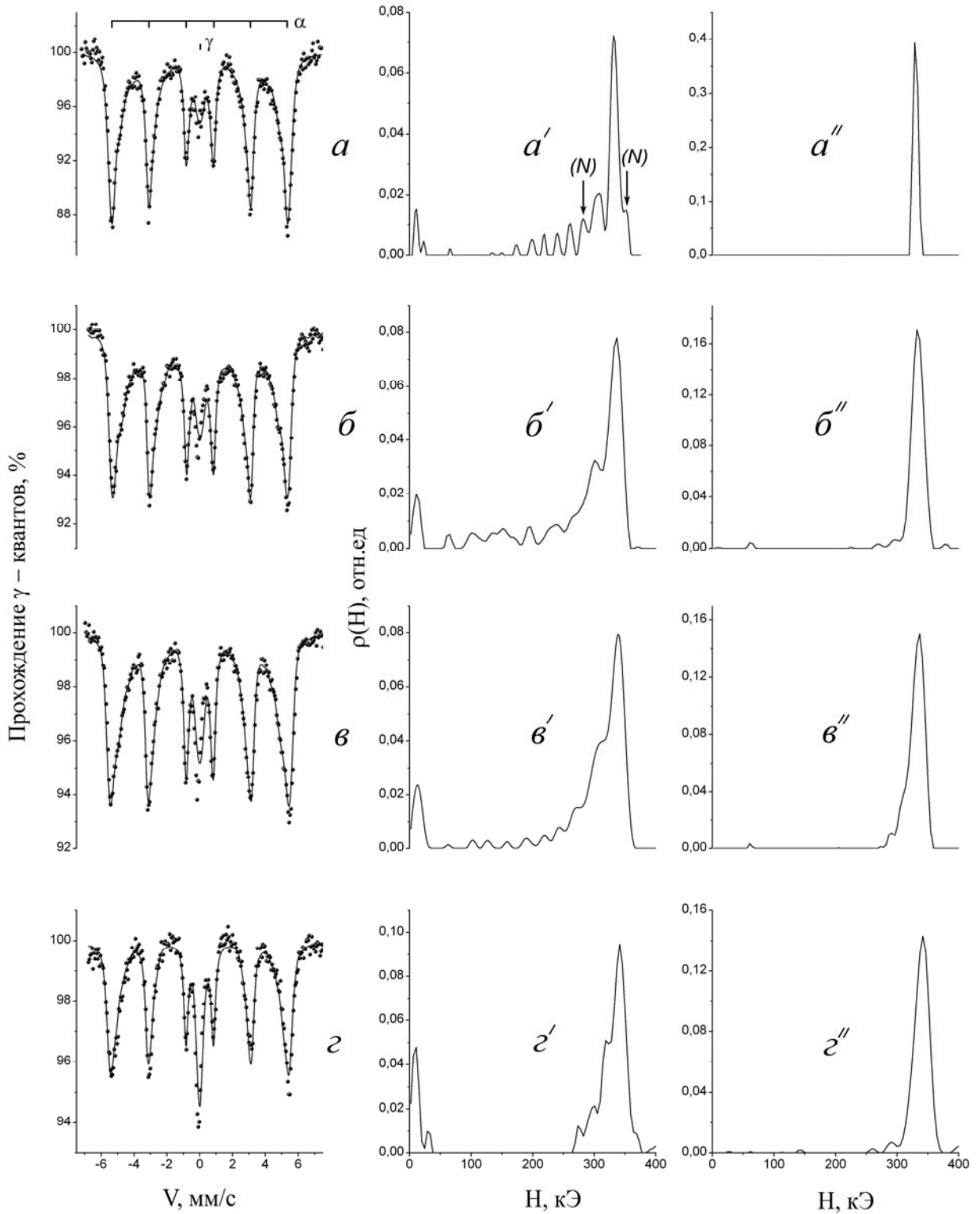


Рисунок 46. Мёссбауэровские спектры (*a-г*) и функции $\rho(H)$ (*a'-г'*) МС сплавов Fe-xNi + CrN, а также функции $\rho(H)$ МС сплавов Fe-xNi без CrN (*a''-г''*). Состав матриц: *a-a''* - Fe, *б-б''* - Fe-6Ni, *в-в''* - Fe-12Ni, *г-г''* - Fe-20Ni. Стрелками показаны положения пиков плотности магнитного поля от атомов азота в ОЦК матрице МС сплава.

В соответствии с зависимостью $\langle H \rangle$ от содержания хрома в ОЦК железе [180] это означает появление в матрице в среднем не менее 4 ат.% хрома в качестве примеси замещения. Азот в кристаллической решетке α -Fe определяется по появлению в $\rho(H)$ пиков плотности H в полях

280, 350 и 332 кЭ, которые отвечают позициям внедрения азота в первой, второй и более удаленных координационных сферах по отношению к атомам железа [159, 174]. Компонента от азота в матрица α -железа с полем 350 кЭ хорошо выделяется в спектрах и $\rho(H)$ МС сплавов Fe+CrN, но ее выделение затруднительно в МС сплавах Fe-xNi+CrN вследствие близости вкладов от атомов никеля, см. рис. 46, $a'-d'$. Таким образом, оценить содержание азота в α -фазе по пикам плотности в $\rho(H)$ представляется затруднительным.

Другой важный результат помола смесей – появление в спектре центрального уширенного синглета, количество которого возрастает от 5 для МС смеси с железом до 20 % для смеси со сплавом Fe-20Ni, см. рис. 46, $a-z$ и табл. 15, обработка *A*. Форма линии центрального синглета и его сверхтонкие параметры отвечают спектру парамагнитного азотистого аустенита. При бóльшем разрешении синглет описывается суперпозицией монолинии *M* (изомерный сдвиг $I_S = -0,04$ мм/с) и дублетов D_1 (изомерный сдвиг $I_S = 0,03$ мм/с, квадрупольное расщепление $Q_S = 0,40$ мм/с) и D_2 ($I_S = 0,20$ мм/с, $Q_S = 0,76$ мм/с), соответствующих позициям железа, в ближайших октаэдрических междуузлиях которых отсутствуют или находится 1 и 2 (в гантельных конфигурациях) атома азота, соответственно [158, 178], см. рис. 47.

Таблица 15

Количество γ -фазы (об.%) и содержание элементов механического легирования N и Cr (ат.%) в МС образцах Fe-xNi + CrN после обработки: *A* – 10 ч помола в шаровой мельнице; *B* – последующий отжиг при 700°C (1 ч) с последующим охлаждением до комнатной температуры. Для сравнения приведен фазовый состав матриц Fe-xNi (без CrN) после аналогичных обработок

Сплав Fe-xNi + CrN		Fe + CrN	Fe-6Ni + CrN	Fe-8Ni + CrN	Fe-12Ni + CrN	Fe-20Ni + CrN
Количество γ -фазы	<i>A / B</i>	5 / 0	7 / 30	8 / 30...40	10/...100	30 / 100
Содержание азота в γ -фазе	<i>A / B</i>	7...8 / -	3 / < 0.5	3 / < 0.5	2 / < 1	2 / < 1
Содержание хрома в α -фазе	<i>A / B</i>	4...5 / 1...2	3 / < 0.5	3 / < 0.5	3 / -	3 / -
Сплав Fe-xNi (без CrN)		Fe	Fe-6Ni	Fe-8Ni	Fe-12Ni	Fe-20Ni
Количество γ -фазы	<i>A / B</i>	0 / 0	0 / 0	0 / < 3	0 / 15	0 / 40

При сравнении относительной площади дублета D_1 по отношению к площади монолинии *M* в спектре азотистого аустенита видно понижение его доли с ростом содержания никеля в

матрицах Fe-xNi, см. рис. 47. Оценка среднего содержания азота в аустените по S_{D1} , в

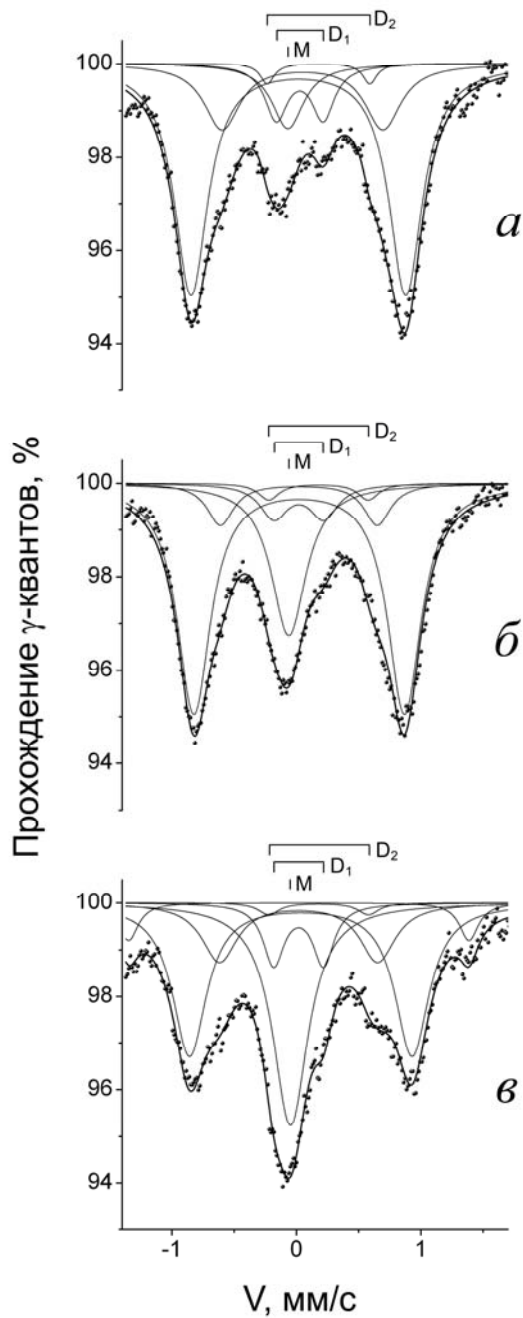


Рисунок 47. Мёссбауэровские спектры МС образцов сплавов Fe-xNi + CrN. Состав матриц: а - Fe, б - Fe-12Ni, в - Fe-20Ni.

соответствии с репульсивным распределением показывает формирование в случае смеси с железом твердого раствора внедрения азота с содержанием до 7-8 ат.% и заметное снижение до 2 ат.% в случае смеси с Fe-20Ni, табл. 15, обработка А.

Отметим, что дополнительное время помола смесей от 10 до 50 ч практически не влияет на вид результирующего спектра, а именно, соотношение интегральных интенсивностей под спектрами α - и γ -фаз и их сверхтонких параметров. Это означает, что увеличение времени помола от 10 до 50 ч существенно не изменяет фазовый и концентрационный состав матрицы сплавов.

6.2. Фазовые переходы при термообработке МС смеси Fe-xNi + CrN ($x = 0..20$ ат. %)

После механического синтеза в шаровой мельнице часть порошковых смесей компактировали с использованием сдвига под давлением в наковальнях Бриджмена, а затем отжигали. Термообработку осуществляли нагревом МС смесей до температур 700-750°C, т.е. несколько выше границы равновесия α - и γ -фаз соответствующих Fe-xNi-матриц [188] с последующим охлаждением до комнатной температуры.

Нагрев МС образца на основе матрицы железа Fe+CrN в указанном интервале и выше (до 850°C) с различной выдержкой от 30 сек до 5 ч и последующим охлаждением на воздухе до комнатной температуры приводит к полному распаду аустенита, см. рис. 48, а. При этом в спектре и $\rho(H)$ отожженного МС образца Fe+CrN, уменьшается вклад от примеси хрома в положении замещения α -матрицы. По изменению $\langle H \rangle$ до 320 кЭ можно сделать вывод, что после отжига содержание Cr в матрице понижается от 4 до

1...2 ат.% хрома.

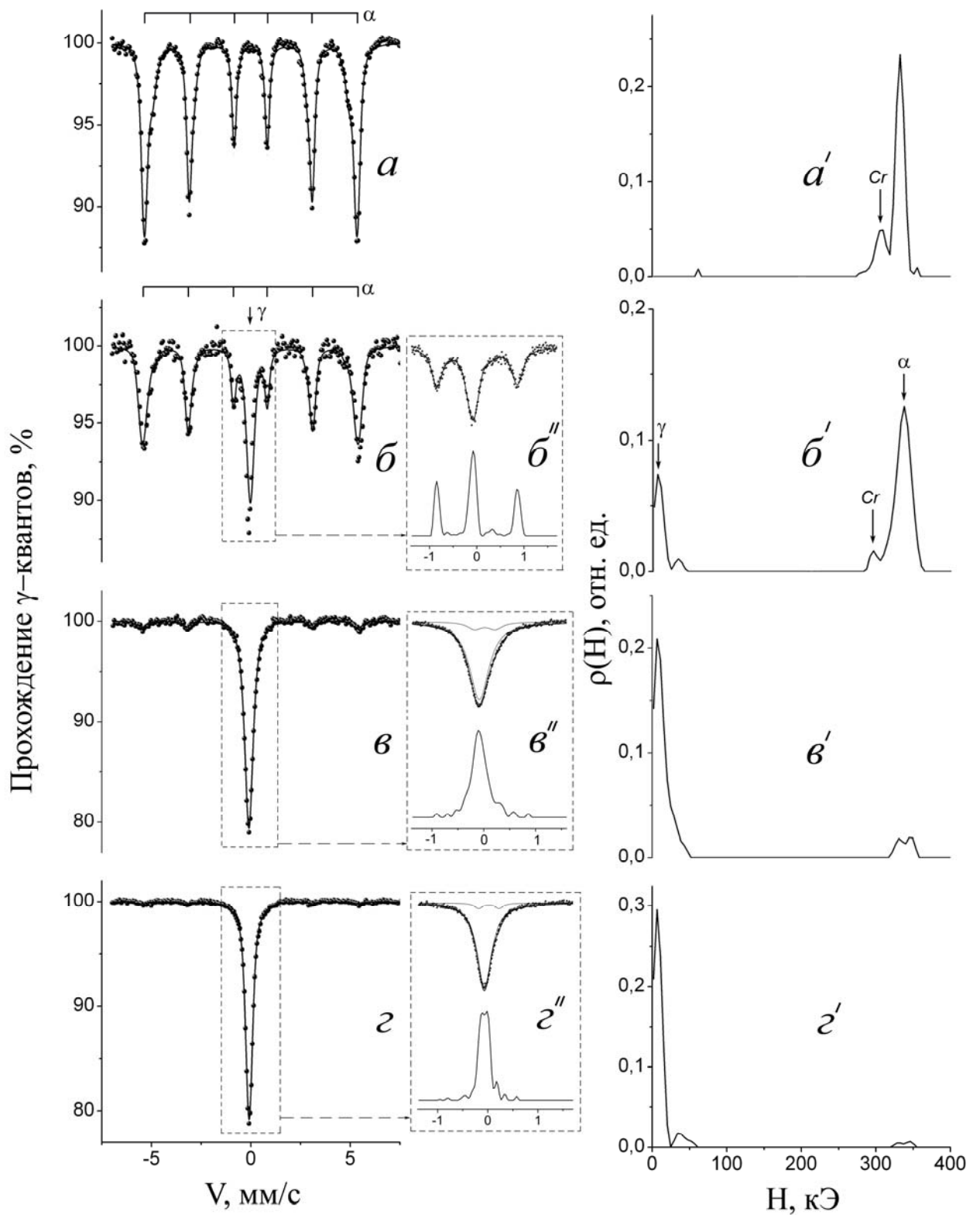


Рисунок 48. Мёссбауэровские спектры (a - $г$) и функции $\rho(H)$ (a' - $г'$) МС сплавов Fe-xNi + CrN после отжига при 700°C, 3 ч. Состав матриц: a - a' - Fe, б - $\text{б}'$ - Fe-6Ni, в - $\text{в}'$ - Fe-12Ni, $г$ - $г'$ - Fe-20Ni. На вставках $\text{б}''$ - $г''$ приведены мёссбауэровские спектры МС образцов, снятые при более высоком разрешении.

Нагрев МС образцов Fe-xNi ($x = 12$ и 20 ат. %) + CrN до 700°C с выдержкой 1-3 ч полностью переводит образец в аустенитное состояние, которое сохраняется при комнатной температуре, а в случае нагрева смеси Fe-xNi ($x = 6$ и 8 ат. %) + CrN в структуре сохраняется до 30...40 % аустенита, см. рис. 48 и табл. 15, обработка *Б*.

Анализ синглетных спектров аустенита до и после отжига свидетельствует о значительном снижении относительной площади дублета S_{D1} . С учетом эффекта самопоглощения [158, 173, 189] в отожженных образцах содержание азота не превышает десятых долей ат.%, см. рис. 48, b'' , z'' .

Для установления роли азота и хрома в образовании и стабилизации МС аустенита были проведены эксперименты по помолу и последующему отжигу порошков сплавов Fe-xNi ($x = 6...20$ ат. %) без легирующей добавки CrN, см. рис. 4. Видно, что помол в аналогичных условиях не приводит к появлению аустенита в матрицах, рис. 46, a'' , z'' , а последующий аналогичный нагрев на 700°C с охлаждением до комнатной температуры не формирует аустенит в матрице Fe-xNi ($x = 6, 8$ ат. %), а в матрице Fe-xNi ($x = 12, 20$ ат. %) сохраняется 15 и 40 % аустенита, соответственно, рис. 49, $a-z$.

Таким образом, по данным мёссбауэровской спектроскопии, нагрев МС образцов Fe-xNi ($x = 6...20$ ат. %) сопровождается фазовым превращением механически легированного азотом и хромом сплава в аустенитное состояние и стабилизацией его фазового состава при комнатной температуре. При этом среднее содержание азота в аустените не превышает десятых долей ат.%. Хром также покидает γ -матрицу, что видно по сужению центрального синглета аустенита после отжига.

Увеличение времени изотермического отжига МС сплавов до 5 ч при 700°C не приводит к заметному изменению концентрационного и фазового состава образцов.

Интересно отметить, что отжиг МС образцов Fe-xNi ($x = 6, 8$ ат. %) + CrN выше 700°C , а именно, при 750°C (1 ч) не изменяет вида спектров исходных МС образцов. В соответствии с диаграммой состояния системы Cr-N при 750°C отсутствует термодинамический стимул формирования моонитрида CrN [190]. Это означает, что при таком отжиге не происходит заметного выхода азота и хрома из сформированных при механическом синтезе твердых растворов, а при последующем охлаждении до комнатной температуры не изменяется фазовый состав МС образцов.

На рис. 50 *а, б* представлена нанокристаллическая структура МС сплава Fe-20Ni + 20 % CrN (ПШМ 10 ч, компактирование $P = 8$ ГПа, $n = 3$) с разориентированными зёрнами. Микродифракция – кольцевая (рис. 50, *б*). На темнопольном изображении (рис. 50, *а*), снятом в комплексном рефлексе $(111)_{\text{CrN}} + (011)_{\alpha} + (002)_{\text{CrN}}$, засвечены дисперсные частицы, которые равномерно расположены по объёму образца. Размер частиц составляет 2...30 нм. Частицы

размером 10 нм и более – это, по-видимому, первичные частицы порошка. Частицы размером до 2 нм – это вторичные частицы нитрида хрома, выделившиеся при распаде пересыщенного твердого раствора по азоту [93, 149, 191].

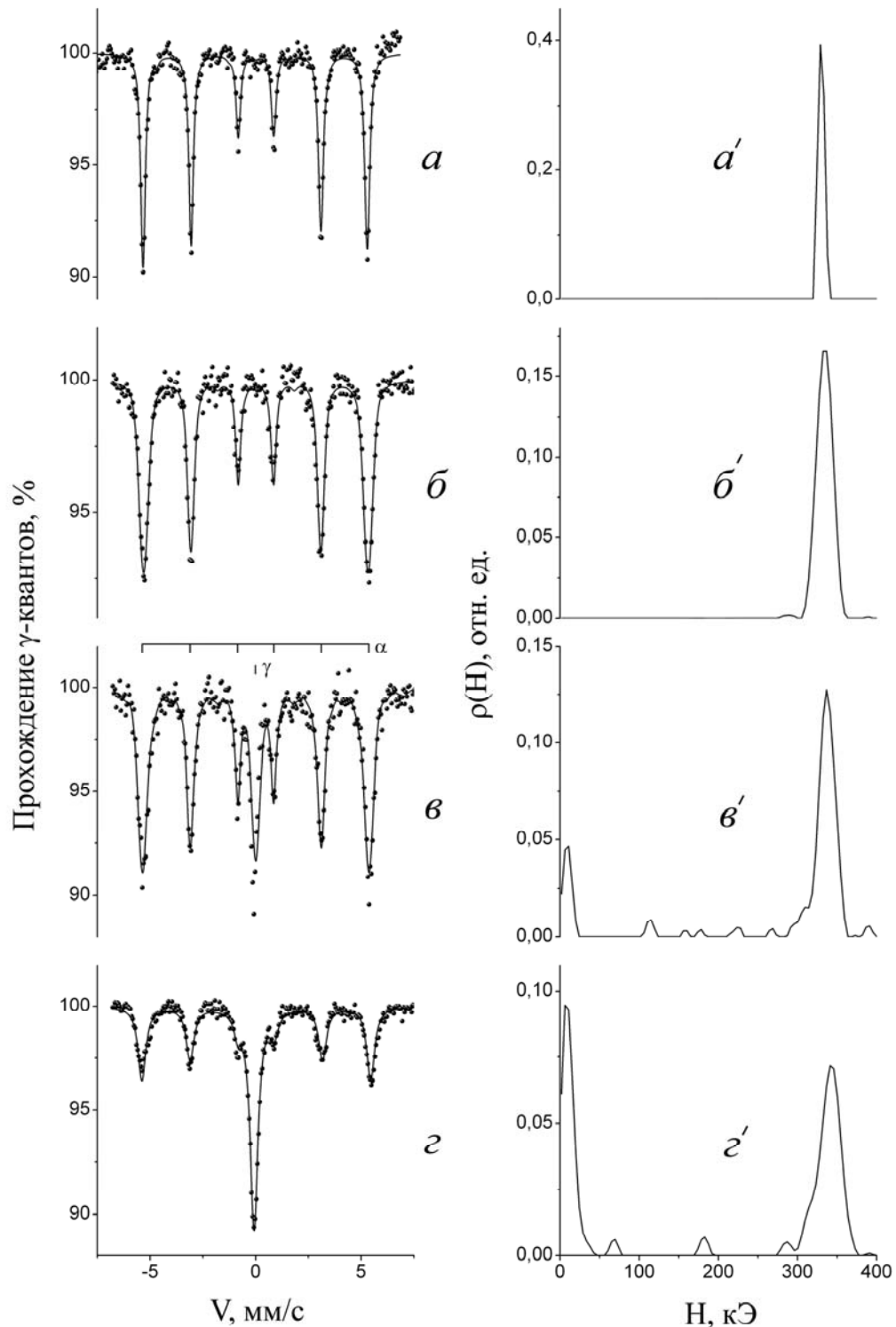


Рисунок 49. Мёссбауэровские спектры (*a-d*) и функции $\rho(H)$ (*a'-d'*) сплавов Fe-xNi (без CrN) после отжига помолотых образцов. Состав матриц: *a-a'* - Fe, *б-б'* - Fe-6Ni, *в-в'* – Fe-12Ni, *г-г'* – Fe-20Ni.

На рис. 50, *в-д* представлена структура МС сплава Fe-20Ni + 20 % CrN после отжига при

650°C в течение 10 ч.

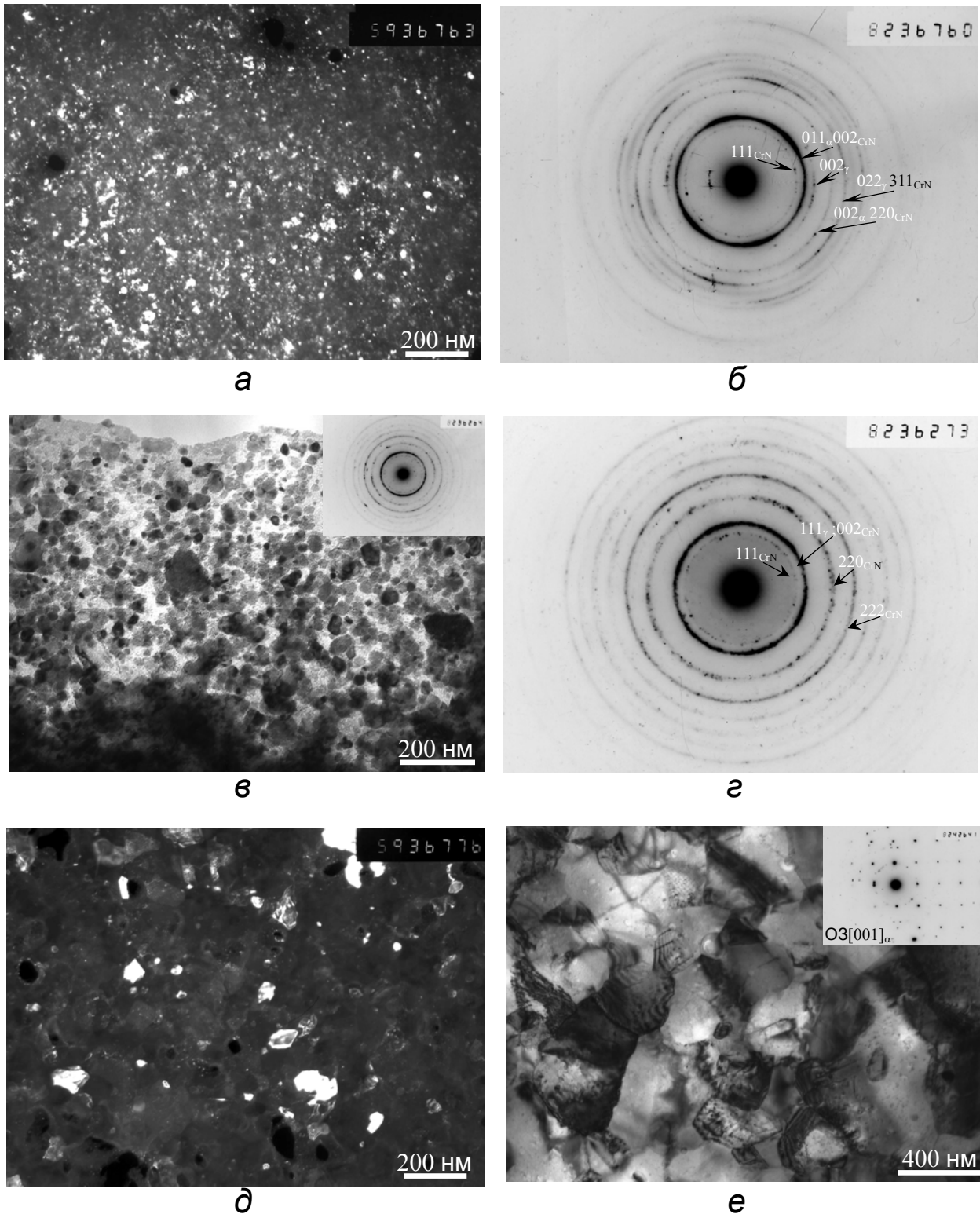


Рис. 50. Электронно-микроскопическое изображение сплавов Fe-20Ni + 20%CrN (*a-d*) и Fe-8Ni (*e*). *a* – темнопольное изображение МС сплава в рефлексе $(111)_{CrN} + (011)_{\alpha} + (002)_{CrN}$; *b* – микродифракция и схема ее расшифровки; *в* – светлопольное изображение МС сплава после отжига 650°C, 5 ч; *г* – микродифракция и схема ее расшифровки; *д* – темнопольное изображение МС сплава в рефлексе $(002)_{CrN} + (111)_{\gamma}$; *e* – светлопольное изображение МС сплава после отжига 700°C, 1 ч.

Видно, что сформировалась субмикроструктурная структура с размером зерен от 10 нм до

100 нм (рис. 50, в).

На рис. 50, г представлена кольцевая электронограмма, которая характерна для разориентированных зерен аустенитного сплава (Fe-20Ni + 20 % CrN). На электронограмме кроме матричных рефлексов есть отдельные рефлексы от фазы CrN. На рис. 50, д представлено темнопольное изображение в комплексном рефлексе $(111)_{\gamma} + (002)_{\text{CrN}}$. Наряду с крупными частицами или отдельными зёрнами размером до 30...50 нм засвечены дисперсные частицы нитрида хрома размером до 2...7 нм. Дополнительный отжиг при 650°C в течение 2 ч приводит к снятию внутренних напряжений, которые возникли при компактировании. Произошло некоторое увеличение размеров зерен. Но, общий вид структуры сохранился – микрокристаллический.

На рис. рис. 50, е показана структура полученного последовательным дроблением, компактированием и отжигом при 700°C, 1 ч модельного сплава Fe-6Ni без CrN. Видно, что размер зерен α -матрицы составляет 1...2 мкм, т.е. в процессе отжига предварительно помолотых и компактированных модельных Fe-Ni сплавов (без CrN) происходит активная рекристаллизация и увеличение зерна матрицы до микронных размеров.

6.3. Стабилизация наноструктурированной матрицы и формирование наноструктуры дисперсно-упрочненного нитридами хрома Fe-Ni аустенита с малым содержанием никеля

Сравнение результатов механосинтеза в шаровых мельницах смесей до температурных отжигов показывает рост количества аустенита в образцах с увеличением содержания никеля в исходной матрице. При этом снижается средняя концентрация азота во вновь образованном аустените от 7...8 ат.% для железа до 1...2 ат.% для сплава Fe-20Ni см. табл. 15, обработка А. Содержание азота в аустените смеси Fe + CrN приближается к содержанию в эвтектоидной точке (8.75 ат. % азота при 590°C) на диаграмме равновесия системы Fe-N [192]. Можно предположить, что в условиях помола смеси происходит механическое легирование железа азотом, и в условиях достижения локальных температур вблизи эвтектоидной точки формируется азотистый аустенит. Этот аустенит претерпевает быструю закалку на температуру, близкую к комнатной. Сформированная механически синтезированная смесь находится в наноструктурном состоянии, что способствует стабилизации аустенита [193]. В МС образцах на основе матриц Fe-xNi ($x = 6...20$ ат. %) проявляется дополнительная стабилизирующая роль никеля. Это позволяет увеличить количество аустенита в образцах при меньшем содержании в нем азота. Таким образом, на основании экспериментов по МС можно сделать вывод, что в процессе механического растворения нитридов CrN в матрице сплавов никель усиливает свою аустенитообразующую роль.

Для анализа формирования аустенита при отжиге МС смесей Fe-xNi + CrN важно, что аналогичные обработки матриц Fe, Fe-6Ni и Fe-8Ni (без CrN) не приводят к формированию аустенита. Таким образом, принципиальное значение для формирования аустенита при помоле и последующем отжиге имеет растворение в матрице сплавов нитрида CrN с образованием твердых растворов Fe-Ni-Cr-N.

Специально следует остановиться на механизме фазовых превращений, происходящих в процессе механосинтеза и последующих отжигах. Как это было показано выше, для увеличения количества аустенита после отжига важно не превысить температурный интервал в котором происходит активное старение МС сплавов с образованием вторичных моонитридов CrN. В полученном нагревом в интервал до 700-730°C аустените МС сплавов Fe-xNi + CrN концентрация азота и хрома, находящихся в состоянии твердого раствора заметно ниже, чем в исходных МС смесях, см. табл. 15, обработка *Б*. Это означает, что при нагреве происходит активный выход хрома и азота из матрицы и формирование вторичных нитридов хрома в аустените и α -фазе. Очевидно, что температура выдержки при нагреве существенно влияют на фазовый состав (прежде всего, объем аустенита) и содержание N и Cr в состоянии твердого раствора механически синтезированных Fe-Ni-Cr-N сплавов. Как это следует из результатов термообработки МС сплавов, в смесях с малым содержанием никеля для сохранения аустенита после нагрева необходимо формирование вторичных нитридов. Наибольшее количество аустенита образуется при нагреве до 700 – 730°C. При такой термообработке достигается два фактора, ускоряющих $\alpha \rightarrow \gamma$ переход и стабилизацию аустенитной структуры. Первый – это температура, превышающая границу α/γ диаграммы Fe-Ni. Второй – температура, при которой существует термодинамический стимул для старения, обеспечивающего выделение дисперсных нитридов, которые стабилизируют субмикроструктуру.

Очевидно, что сформированная после отжига структура аустенита Fe-Ni-Cr-N является метастабильной. Стабилизирующую роль, кроме азота, играет малый (нано-) размер зерна, который образуется при помоле и сохраняется при последующих термообработках. Из данных ТЭМ следует, что в условиях помола и последующего отжига в МС сплавах сохраняется нанокристаллическая структура, см. рис. 50. Этого не происходит при обработке по той же схеме матриц сплавов Fe-xNi (без CrN), в структуре которых после помола и отжига наблюдается более крупный средний размер зерна матрицы. Сохранение при высокотемпературном отжиге нанокристаллического размера зерен аустенита в МС сплавах отчасти можно объяснить сопутствующим фазовому переходу $\alpha \rightarrow \gamma$ распадом аустенитного твердого раствора с образованием на границах зерен вторичных нитридов CrN, тормозящих процесс рекристаллизационного роста зерен. В МС сплавах Fe-Ni-N охлаждение из аустенитной области приводит к фазовому переходу $\gamma \rightarrow \alpha$ по мартенситному механизму. Наноразмер

аустенитного зерна в этом случае играет стабилизирующую роль по отношению к $\gamma \rightarrow \alpha$ мартенситному фазовому переходу при охлаждении [193].

Интересно отметить, что увеличение времени помола в 5 раз (с 10 до 50 ч) смесей Fe-xNi + CrN практически не влияет на фазовый состав и содержание хрома и азота в образующихся α - и γ -фазах. По-видимому, уже при помоле в исследуемой системе происходит выравнивание скоростей неравновесного растворения нитридов CrN и равновесного распада образовавшихся метастабильных твердых растворов, т.е. насыщение процесса механического легирования. Уровень равновесия этого динамического деформационно-индуцированного процесса зависит как от условий воздействия, в частности, локальных температур и энергонапряженности мельницы, так и, очевидно, выбранной пропорции компонентов смеси и химической активности элементов, входящих в состав матрицы и легирующей добавки. Локальные температуры в условиях МС в шаровых мельницах способствуют полиморфному $\alpha \rightarrow \gamma$ -фазовому переходу и ускорению процессов распада твердых растворов. Сосуществование конкурирующих процессов растворения и образования фаз был ранее показан, например, в экспериментах по влиянию скорости и температуры деформации на кинетику процессов растворения интерметаллидов [167, 194]. Наличие конкурирующего образования вторичных нитридов однозначно показано в главе 5 данной диссертации в эксперименте по механосинтезу матрицы Fe-Al с нитридами хрома. В процессе механического растворения нитридов хрома в матрице Fe-Al сплава принципиальную роль играет сильная химическая связь азота с алюминием, что приводит к формированию нитридов алюминия, а часть атомов хрома переходит в позиции замещения матрицы железа. Таким образом, из экспериментов по МС и отжигу смесей Fe-xNi + CrN можно сделать вывод, что при среднем содержании хрома 3-4 ат.% в МС образцах, хром не является достаточным стимулом для сохранения матрицы в аустенитном состоянии. По-видимому, активный распад твердых растворов и старение является диффузионным процессом, влияющим на движение межфазных границ и, таким образом, контролирующим полиморфный $\alpha \leftrightarrow \gamma$ переход при нагреве и последующем охлаждении МС сплава.

Таким образом, результаты по фазовому и концентрационному составу МС сплавов демонстрируют смещение неравновесной фазовой диаграммы α/γ в область температур вблизи комнатной вследствие механического легирования матриц Fe-xNi азотом и формирования вторичных нитридов хрома, стабилизирующих нанокристаллическую структуру аустенита.

6.4. Заключение

Методами мёссбауэровской спектроскопии и ТЭМ-анализа исследованы процессы механического синтеза в шаровой мельнице железа и Fe-Ni сплавов с нитридами хрома.

Установлено, что с ростом содержания никеля в исходной ОЦК матрице в процессе помола с нитридами хрома количество аустенита увеличивается от 5 для железа до 30 % для сплава Fe-20Ni и снижается концентрация азота в аустените, необходимого для его стабилизации.

Последующие изотермические отжиги при 700-730°C в течение 1-5 ч МС образцов приводят к полиморфным диффузионно-контролируемым фазовым переходам с образованием 100% метастабильного аустенита в матрицах Fe-Ni сплавов с 12 и 20 ат.% никеля и сохранением до 1 ат.% азота в положении внедрения. Сформированный азотистый аустенит сохраняется при комнатной температуре и имеет нанокристаллическую структуру твердого раствора с выделением чрезвычайно дисперсных вторичных нитридов хрома.

Можно заключить, что механический синтез железа и железоникелевых сплавов с нитридами хрома снижает температурную границу неравновесной фазовой диаграммы α / γ вследствие легирования азотом, а также малого (субмикро- и нано-) размера зерна матрицы, стабилизированного вторичными чрезвычайно дисперсными нитридами CrN.

Результаты этой главы нашли отражение в статье *Mechanomaking of nanostructure in nitrided Fe-Cr alloys by cyclic "dissolution-precipitation" deformation-induced transformations* / V.A.Shabashov, S.V.Borisov, A.V.Litvinov, A.E.Zamatovsky, K.A.Lyashkov, V.V.Sagaradze, N.F.Vildanova // *High Pressure Research*. – 2013. – V.33, N 4. – P.795-812.

Выводы

1. Исследованы процессы формирования структуры при ионно-плазменном азотировании и холодной мегапластической деформации поверхности Fe-Cr и Fe-Cr-Ni сплавов с ОЦК и ГЦК кристаллическими решетками. Установлено растворение первичных нитридов γ' -Fe₄N и CrN и образование наноструктурированных, пересыщенных азотом твердых растворов (более 10 ат. % в ГЦК матрице), и вторичных дисперсных нитридных фаз CrN в азотированной ИП методом поверхности Fe, Fe-Cr и Fe-Cr-Ni сплавов с ОЦК и ГЦК кристаллическими решетками. Процесс фазовых превращений представлен схемой в виде цикла: «исходная смесь нитридов в матрице сплавов» → «пересыщенный азотом твердый раствор» → «твердый раствор азота с вторичными нитридами».

2. Методами мессбауэровской спектроскопии показано, что при трении и сдвиге под давлением в наковальнях Бриджмена в высокоазотистой стали Fe-22Mn-18Cr-0.8N происходит растворение продуктов ячеистого распада (Cr₂N) и увеличение количества азота в позициях внедрения аустенитной матрицы. Предварительное старение и увеличение степени ячеистого распада снижает средний по объему образца уровень содержания азота в положении внедрения ГЦК твердого раствора, как после трения, так и после сдвига под давлением. Подтверждена связь деформационного растворения нитридов с сопротивлением изнашиванию высокоазотистой хромомарганцевой стали.

3. Установлено влияние легирующих добавок Al (~ 3 масс. %) и V (~ 6 масс. %) в матрице железа на финальный фазовый и концентрационный состав матрицы в результате помола в шаровой мельнице. Показано, что примесь алюминия и ванадия в матрице железа ускоряет деформационно-индуцированное растворение нитридов хрома при помолу в шаровой мельнице без формирования азотистого аустенита и с образованием вторичных нитридов AlN и VN. В результате деформационно-индуцированных циклических фазовых превращений «растворение – выделение» нитридов и последующего нагрева происходит преимущественный выход из матрицы алюминия и ванадия в нитриды с сохранением менее активного хрома в позициях замещения ОЦК твердого раствора железа.

4. Осуществлен твердофазный механический синтеза в шаровой мельнице железа и Fe-xNi (x = 6...20 ат. %) сплавов с нитридами хрома для получения высокоазотистых малоникелевых наноструктурированных Fe-Ni-Cr-N аустенитных сплавов. Показано, что с ростом содержания никеля в исходной ОЦК матрице в процессе помола с нитридами хрома количество аустенита увеличивается от 5 для железа до 30 % для сплава Fe-20Ni и снижается концентрация азота в аустените. Последующий нагрев механически синтезированных образцов до температур, соответствующих аустенитной области диаграммы состояния Fe-Ni сплавов приводит к

диффузионно-контролируемому фазовому $\alpha \rightarrow \gamma$ -переходу с сохранением наноструктурированного твердого раствора Fe-Ni-Cr-N и выделившимися стабилизирующими структуру вторичными нитридами CrN.

Автор выражает благодарность научному руководителю диссертационной работы д.ф.-м.н. Валерию Александровичу Шабашову за постановку задачи, внимание к работе и поддержку, за плодотворное обсуждение результатов и помощь на всех этапах работы и написания диссертации.

Автор искренне признателен за помощь в работе сотрудникам лаборатории механических свойств ИФМ УрО РАН – В.В. Сагардзе, К.А. Козлову, А.В. Литвинову, А.Е. Заматовскому, Н.Ф. Вильдановой, Н.В. Катаевой, В.А. Завалишину, С.В. Афанасьеву, а так же – Л.Г. Коршунову, В.В. Федоренко, С.В. Борисову, Г.А. Дорофееву, С.Г. Титовой.

Список литературы

1. Банных, О.А. Азот как легирующий элемент в сплавах на основе железа / О.А.Банных, В.М.Блинов, М.В.Костина // Фазовые и структурные превращения в сталях: Труды школы-семинара (25-30 ноября 2002 г., Магнитогорск). – 2003. – N 3. – С.157-192.
2. High Nitrogen Martensitic Steels for Critical Components in Aviation / I.Hucklenbroich, G.Stein, H.Chin, W.Trojahn, E.Streit // HNS '98. Book of abstracts. – 1998. – P.16.
3. Rehnhard, C. New industrial applications of HNS / C.Rehnhard // HNS '98. Book of abstracts. – 1998. – P.18.
4. Stein, G. Current and future Application of High Nitrogen Steels / G.Stein, I.Hucklenbroich, H.Feichtinger // Mat. Sci. Forum. – 1999. – V.318-320. – P.151-160.
5. High Nitrogen Martensitic Steels for Critical Components in Aviation / I.Hucklenbroich G.Stein, H.Chin, W.Trojahn, E.Streit // Mat. Sci. Forum. – 1999. – V.318-320. – P.161-166.
6. Rehnhard, C. New industrial applications of HNS / C.Rennhard // Mat. Sci. Forum. – 1999. – V.318-320. – P.175-180.
7. Sundvall, J. Applications of Nitrogen Alloyed Stainless Steels / J.Sundvall, J.Olsson, B.Holmberg // Mater. Sci. Forum. – 1999. – V.318-320. – P.181-188.
8. Liljas, M. Development of commercial nitrogen-rich stainless steels / M.Liljas, J.O.Nilsson // Mater. Sci. Forum. – 1999. – V.318–320. – P.189–200.
9. Bernauer, J. Development of High Nitrogen Steels at Böhler Edelstahl GmbH Kapfenberg / J.Bernauer, G.Lichtenegger, G.Hochortler, H.Lenger // Mater. Sci. Forum. – 1999. – V.318–320. – P.227-232.
10. Roschitz, I.N. Use of high-nitrogen non-magnetic steel for production of steel-aluminum conductor / I.N.Roschitz, V.A.Kolesov // HNS '98. Book of abstracts. – 1988. P.19.
11. Опыт разработки и производства нержавеющей сталей с азотом повышенной прочности на хромомарганцевой основе / Г.Н.Грикуров, Ф.Н.Тавадзе, Т.И.Гогвадзе, И.П.Гагнидзе // Труды I Всесоюзной конференции «Высокоазотистые стали». – 1990. – С.185-194.
12. Suryanarayana, C. The Science and technology of mechanical alloying / C.Suryanarayana, E.Ivanov, V.Boldyrev // Mater. Sci. Eng. – 2001. – V.A304-306. – P.151-158.
13. Григорьева, Т.Ф. Механическое сплавление в двухкомпонентных металлических системах с участием легкоплавкого металла: дисс. д-ра. хим. наук: 02.00.21 / Григорьева Татьяна Федоровна. – Новосибирск, 2005. – 345 с.

14. Елсуков, Е.П. Деформационно-индуцированное растворение боридов Fe_2B в нанокристаллическом α -железе / Е.П.Елсуков, И.В.Повстугар, Г.А.Дорофеев // ФММ. – 2006. – Т.101, N 2. – С.193-199.
15. Дамаск, А. Точечные дефекты в металлах / А.Дамаск, Дж.М.Динс. – М.: Мир, 1966. – 292 с.
16. Шалаев, А.М. Радиационно-стимулированная диффузия в металлах / А.М.Шалаев. – М.: Атомиздат, 1972. – 148 с.
17. Лариков, Л.Н. Механизм влияния фазовых превращений на диффузию. Диффузия в металлах и сплавах / Л.Н.Лариков, В.М.Кальченко. – Тула: Тул. политехн. ин-т., 1968. – С.333-340.
18. Герцрикен, С.Д. Влияние фазовых превращений в титане на параметры диффузии кобальта / С.Д.Герцрикен, В.М.Фальченко // Вопросы физики металлов и металловедения. – 1962. – N 16. – С.153-158.
19. Бокштейн, Б.С. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. / Б.С.Бокштейн, С.З.Бокштейн, А.А.Жуховицкий. – М.: Металлургия, 1974. – 280 с.
20. Baluffi, R.W. Point defect models on strain-enhanced diffusion on metals / R.W.Baluffi, A.J.Ruoff // J. Appl. Phys. – 1963. – V.34, N 6. – P.1634-1653.
21. Ruoff, A.J. Strain-Enhanced Diffusion in Metals. II. Dislocation and Grain-Boundary Short-Circuiting Models / A.J.Ruoff, R.W.Baluffi // J. Appl. Phys. – 1963. – V.34. – P.1848-1853.
22. Ломер, В.М. Вакансии и точечные дефекты / В.М.Ломер. – М.: Metallurgizdat, 1961. – 122 с.
23. Ромашкин, Ю.П. К теории диффузии в пластически деформируемых металлах / Ю.П.Ромашкин // ФТТ. – 1960. – Т.11, N 12. – С.1059-1064.
24. Неверов, В.В. Особенности диффузионных процессов в пластически деформируемой смеси цинка и меди / В.В.Неверов, В.Н.Буров, А.И.Коротков // ФММ. – 1978. – Т.48, N 5. – С.978.
25. Benjamin, J.S. Mechanical alloying / J.S.Benjamin // Sci. Am. – 1976. – V.234, N 5. – P.40-48.
26. Benjamin, J.S. Fundamentals of mechanical alloying / J.S.Benjamin // Mat. Sci. Forum. – 1992. – V.88-90. – P.1-18.
27. Shingu, P.H. Mechanical alloying / P.H.Shingu // Mat. Sci. Forum. – 1992. – V.88-90. – P.816.
28. Григорьева, Т.Ф. Механохимический синтез в металлических системах / Т.Ф.Григорьева, А.П.Барина, Н.З.Ляхов. – Новосибирск: Параллель, 2008. – 311 с.

29. Болдырев, В.В. Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ / В.В.Болдырев. – Новосибирск: Наука. Сибирское отд-ние, 1983. – 65 с.
30. Дубнов, А.В. К вопросу о природе локальных микроочагов разложения в конденсированных взрывчатых веществах при механических воздействиях / А.В.Дубнов, В.А.Сухих, И.И.Томашевич // Физ. горения и взрыва. – 1972. – Т.7, N 1. – С.147-149.
31. Коттрел, А.Х. Дислокации и пластическое течение / Коттрел А.Х. – М.: ИЛ, 1958. – 606 с.
32. Уракаев, Ф.Х. О механизме механохимических реакций в диспергирующих аппаратах / Ф.Х.Уракаев, Е.Г.Аввакумов // Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук. – 1978. – Т.7, N 3. – С.18-23.
33. Копылов, А.В. Механохимическое взаимодействие карбоната бария с окислами элементов IV, V и VI групп периодической системы элементов / А.В.Копылов, Е.Г.Аввакумов, Ф.Х.Уракаев // Изв. СО АН СССР, сер. хим. – 1979. – Т.4. – С.8-14.
34. Уракаев, Ф.Х. Термодинамическая трактовка механохимических реакций на фрикционном контакте обрабатываемых частиц в шаровых мельницах / Ф.Х.Уракаев // Трение и износ. – 1980. – Т.1, N 6. – С.1078-1088.
35. Уракаев, Ф.Х. Изучение механизма инициирования химических реакций при механических воздействиях на кристаллические ионные неорганические соединения: дисс. канд. хим. н.: 02.00.21 / Уракаев Фарит Хисамутдинович. – Новосибирск, 1978.
36. Данник, А.Н. Избранные труды. Т.1. / А.Н.Данник. – Киев: Изд-во АН УССР, 1952. – 13 с.
37. Уракаев, Ф.Х. Кинетика газовой выделении при раскалывании и измельчении монокристаллов кальцита / Ф.Х.Уракаев, В.В.Болдырев // Журн. физ. химии. – 2000. – Т.74, N 8. – С.1478-1482.
38. Уракаев, Ф.Х. Расчет физико-химических параметров реакторов для механохимических процессов / Ф.Х.Уракаев, В.В.Болдырев // Неорг. матер. – 1999. – Т.35, N 2. – С.248-256.
39. Уракаев, Ф.Х. Кинетика механохимических процессов в диспергирующих аппаратах / Ф.Х.Уракаев, В.В.Болдырев // Неорг. матер. – 1999. – Т.35, N 4. – С.495-503.
40. Уракаев, Ф.Х. Механизм образования аморфного состояния веществ при механической обработке (на примере NaCl) / Ф.Х.Уракаев, В.В.Болдырев // Неорг. матер. – 1999. – Т.35, N 3. – С.377-381.
41. Уракаев, Ф.Х. Корреляция выхода летучих продуктов с параметрами распространения хрупкой трещины в кристаллах / Ф.Х.Уракаев, В.В.Болдырев // Журн. физ. химии. – 2000. – Т.74, N 8. – С.1483-1488.
42. Glass forming range in mechanically alloyed nickel-zirconium and influence the milling intensity / J.Eckert, L.Schultz, E.Hellstern, K.Urban // J. Appl. Phys. – 1988. – V.64. – P.3324-3328.

43. Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling / C.Suryanarayana // *Prog. Mater. Sci.* – 2001. – V.46, N 1-2. – P.1-184.
44. Dallimore, M.P. Distinct Element Modelling of Mechanical Alloying in Planetary Ball Mills / M.P.Dallimore, P.G.McCormick // *Mater. Sci. Forum.* – 1997. – V.235-238. – P.5-14.
45. Расчет энергонапряженности и температуры в планетарном механоактиваторе / В.В.Чердынцев, Л.Ю.Пустое, С.Д.Калошкин, И.А.Томилин, Е.В.Шелехов // *Материаловедение.* – 2000. – N 2. – С.18-23.
46. Расчет энергонапряженности и температуры в планетарном механоактиваторе. Продолжение / В.В.Чердынцев, Л.Ю.Пустое, С.Д.Калошкин, И.А.Томилин, Е.В.Шелехов // *Материаловедение.* – 2000. – N 3. – С.23-26.
47. Calculation of energy intensity and temperature of mechanoactivation process in planetary ball mill by computer simulation / E.V.Shelekhov, V.V.Tcherdyntsev, L.Yu.Pustov, S.D.Kaloshkin, I.A.Tomilin // *Investigations and Applications of Severe Plastic Deformation NATO Science Series.* – 2000. – V.80. – P.139-145.
48. Computer simulation of mechanoactivation process in planetary ball mill: Determination of the energy parameters of milling / E.V.Shelekhov, V.V.Tcherdyntsev, L.Yu.Pustov, S.D.Kaloshkin, I.A.Tomilin // *Mater. Sci. Forum.* – 2000. – V.343-346. – P. 603-608.
49. Bowden, F.P. The surface temperature of sliding solids / F.P.Bowden, F.R.S.Thomas // *Proc. Roy. Soc.* – 1954. – V.A223. – P.29-40.
50. Боуден, Ф.П. Трение и смазка твердых тел / Ф.П.Боуден, Л.Тейбор. – М.: Машгиз, 1960. – 202 с.
51. Bowden, F.P. Deformation heating and melting of solids in high speed friction / F.P.Bowden, P.A.Persson // *Proc. Roy. Soc.* – 1961. – V.A260. – P.433-451.
52. Kimura, H. Development of an extremely high energy ball mill for solid state amorphization transformations / H.Kimura, M.Kimura, F.Takada // *J. Less-Common Metals.* – 1988. – V.140. – P.113-118.
53. Измерение фоновой температуры при механическом сплавлении в планетарных центробежных мельницах / К.Б.Герасимов, А.А.Гусев, В.В.Колпаков, Е.Ю.Иванов // *Сиб. хим. журн.* – 1990. – N 3. – С.140-145.
54. Kwon, Y.-S. Ball temperatures during mechanical alloying in planetary mills. / Y.-S.Kwon, K.B.Gerasimov, S.-K.Yoon // *J. Alloys Compounds.* – 2002. – V.346. – P.276-281.
55. Влияние энергетических параметров механической активации на скорость фазообразования в системах с отрицательной (Fe—Mn) и положительной (Cu—Cr) теплотами смешения при механическом сплавлении / В.И.Чердынцев, С.Д.Калошкин, И.А.Томилин, Е.В.Шелехов, Ю.В.Балдохин // *ФММ.* – 2003. – Т.95, N 4. – С.39-47.

56. Bhattacharya, A.K. Temperature rise during mechanical alloying / A.K.Bhattacharya, E.Artz // *Scripta Met. Mater.* – 1992. – V.27. – P.749-754.
57. Ермаков, А.Е. Магнитные свойства аморфных сплавов системы Y-Co, полученных механохимическим измельчением / А.Е.Ермаков, Е.Е.Юрчиков, В.А.Баринов // *ФММ.* – 1981. – Т.52, N 6. – С.1185-1193.
58. De la Torre, S.D. Synthesis of SnTe by repeated cold-pressing / S.D.De la Torre, K.N.Tshihara, P.H.Shingu // *Mater. Sci. Eng.* – 1999. – V.A266, N 1-2. – P.37-43.
59. Уракаев, Ф.Х. Теоретическая оценка импульсов давления и температуры на контакте трущихся частиц в диспергирующих аппаратах / Ф.Х.Уракаев // *Изв. СО РАН. Сер. хим. наук.* – 1978. – N 7(3). – С.5-10.
60. Dachille, F. High-pressure phase transformations in laboratory mechanical mixers and mortars / F.Dachille, R.Roy // *Nature.* – 1960. – V.186. – P.39-71.
61. Бутягин, П.Ю. Лабораторная микромельница для механохимических исследований / П.Ю.Бутягин, А.Р.Кузнецов, И.К.Павлычев // *Приборы и техн. эксперим.* – 1986. – N 6. – С.201-204.
62. Павлычев, И.К. Энергетические выходы механохимических процессов: автореф. дисс. к.ф.-м.н.: 01.04.17 / И.К.Павлычев. – М., 1987. – 22 с.
63. Чердынцев, В.В. Взаимодействие порошка железа с кислородом при механической активации / В.В.Чердынцев, С.Д.Калошкин, И.А.Томилин // *Физ. металлов и металловедение.* – 1998. – Т.86, N 6. – С.84-89.
64. Rawers, J.C. Study of mechanically alloyed nanocrystalline iron powder / J.C.Rawers // *J. Mater. Synth. Proc.* – 1995. – V.3, N 1. – P.69-77.
65. Supersaturated solid solution of niobium in copper by mechanical alloying / E.Botcharova, M.Helmaier, J.Freudenberger, G.Drew, D.Kudashov, U.Martin // *J. Alloys Compounds.* – 2003. – V.351. – P.119-125.
66. Botcharova, E. Cu—Nb alloys prepared by mechanical alloying and subsequent heat treatment / E.Botcharova, J.Freudenberger, L.Schultz // *Ibid.* – 2004. – V.365. – P.157-163.
67. Влияние износа измельчающих тел на результаты механического сплавления смесей порошков Fe и Si / Г.Н.Коньгин, Н.Стевулова, Г.А.Дорофеев, Е.П.Елсуков // *Химия в интересах устойчивого развития.* – 2002. – Т.10, N 1-2. – С.119-126.
68. Понижение температуры Кюри стареющих сплавов в процессе пластической деформации / Н.Д.Земцова, В.В.Сагарадзе, Л.Н.Ромашов, Е.И.Старченко, В.А.Шабашов // *ФММ.* – 1979. – Т.47, N 5. – С.937-942.
69. Ракин, В.Т. Влияние пластической деформации на устойчивость частиц распада в сплаве алюминий-медь / В.Т.Ракин, Н.Н.Буйное // *ФММ.* – 1961. – Т.11, N 1. – С.59-73.

70. Gleiter, H. Die formänderung von ausscheidungen durch diffusion im spannungsfeld von versetzungen / H.Gleiter // *Acta Met.* – 1968. – V.16, N 3. – P.455-464.
71. Сагарадзе, В.В. Низкотемпературное деформационное растворение интерметаллидных фаз Ni_3Al (Ti, Si, Zr) в Fe-Ni сплавах с ГЦК решёткой / В.В.Сагарадзе, В.А.Шабашов, Т.М.Лапина // *ФММ.* – 1994. – Т.78, N 6. – С.49-61.
72. Гриднев, В.Н. Распад цементита при пластической деформации стали / В.Н.Гриднев, В.Г.Гаврилюк // *Металлофизика.* – 1982. – Т.4, N 3. – С.84-87.
73. Гаврилюк, В.Г. Распределение углерода в стали / В.Г.Гаврилюк. – Киев: Наукова думка, 1987. – 208 с.
74. Фазовые превращения в стали У13 при сильной холодной деформации / В.А.Шабашов, Л.Г.Коршунов, А.Г.Мукосеев, В.В.Сагарадзе, А.В.Макаров, В.П.Пилюгин, С.И.Новиков, Н.Ф.Вильданова // *Проблемы нанокристаллических материалов.* Екатеринбург: УрО РАН, 2002. – С.111-133.
75. Деформационно-индуцированное растворение цементита в нанокompозитах α -Fe + 60 ат.% Fe_3C / Г.А.Дорофеев, Е.П.Елсуков, А.В.Загайнов, А.Л.Ульянов, Н.Б.Арсентьева // *ФММ.* – 2004. – Т.98, N 4. – С.60-65.
76. Дорофеев, Г.А. Деформационно-индуцированные структурно-фазовые превращения в нанокompозитах железо-цементит / Г.А.Дорофеев, Е.П.Елсуков, А.Л.Ульянов // *Изв. РАН, сер. физ.* – 2005. – Т.69, N 10. – С.1465-1469.
77. Елсуков, Е.П. Деформационно-индуцированное растворение борида Fe_2B в нанокристаллическом α -Fe / Е.П.Елсуков, И.В.Повстугар, Г.А.Дорофеев // *ФММ.* – 2006. – Т.101, N 2. – С.193-199.
78. Vildanova, N.F. Deformation-induced phase transformation in high-carbon steel / N.F.Vildanova // *Mater. Sci. Engineer.* – 2003. – V.346. – P.196-207.
79. Languillaume, J. Cementite dissolution in heavily drawn pearlitic steel wires / J.Languillaume, G.Kapetski, B.Baudelet // *Acta mater.* – 1997. – V.45, N 3. – P.1201-1212.
80. Nam, W.J. Effect of interlamellar spacing on cementite dissolution during wire drawing of pearlitic steel wires / W.J.Nam, Ch.M.Bae, S.J.Oh // *Scripta mater.* – 2000. – V.42. – P.457-463.
81. Cementite decomposition in heavily drawn pearlite steel wires / K.Hono, M.Ohnuma, M.Murayama, S.Nishida, A.Yoshie, T.Takahashi // *Scripta mater.* – 2001. – V.44. – P.977-983.
82. The mechanism of formation of nanostructure and dissolution of cementite in pearlitic steel during high pressure torsion / Yu.Ivanisenko, W.Lojkowski, R.Z.Valiev, H.-J.Fecht // *Acta Materialia.* – 2003. – V.51. – P.5555-5570.

83. Nanostructure formation on the surface of railway tracks / W.Lojkowski, M.Djahanbakhsh, G.Burkle, S.Gierlotka, W.Zielinski, H.-J.Fecht // *Materials Science and Engineering*. – 2001. – 303. – P.197-208.
84. Atom Probe and Transmission Electron Microscopy Investigations of Heavily Drawn Pearlitic Steel Wire / M.H.Hong, W.T.Reynolds, T.Tarui, K.Hono // *Metallurgical and Materials Transactions*. – 1999. – V.30. – P.717-727.
85. Languillaume, J. Evolution of the tensile strength in heavily cold drawn and annealed pearlitic steel wires / J.Languillaume, G.Kapetski, B.Baudelet // *Materials Letters*. – 1997. – V.33, Iss.3-4 – P.241-245.
86. Гапонцев, В.Л. Диффузионные фазовые превращения в нанокристаллических сплавах при интенсивной пластической деформации / В.Л.Гапонцев, В.В.Кондратьев // *Доклады Академии наук*. – 2002. – Т.385, N 5. – С.608-611.
87. Теория диффузионных фазовых превращений в нанокристаллических сплавах при интенсивной пластической деформации. III. Сплавы с ограниченной растворимостью / В.Л.Гапонцев, И.К.Разумов, Ю.Н.Горностырев, А.Е.Ермаков, В.В.Кондратьев // *ФММ*. – 2005. – Т.99, N 4. – С.26-37.
88. Кесарев, А.Г. Аномальная диффузия и расслоение твердых растворов при действии источников вакансий на стационарной стадии процесса / А.Г.Кесарев, Кондратьев, В.Л.Гапонцев // *ФММ*. – 2004. – Т. 98, N 6. – С.18-24.
89. Формирование твёрдого раствора бора в Fe-Ni инваре при интенсивной холодной пластической деформации / В.А.Шабашов, А.В.Литвинов, Н.В.Катаева, К.А.Ляшков, С.И.Новиков, С.Г.Титова // *ФММ*. – 2011. – Т.112, N 3. – С.262-272.
90. Влияние холодной пластической деформации на поведение карбидной фазы в состаренной аустенитной стали 50Н31Ф2 / В.А.Шабашов, В.В.Сагарадзе, С.В.Морозов, Г.А.Волков, Т.М.Лапина // *ФММ*. – 1991. – N 12. – С.119-129.
91. McGrath, J.T. Interaction of dislocations and precipitations in quench-aged iron-carbon alloys subjected to cyclic stressing / J.T.McGrath, W.J.Bratina // *Acta Met.* – 1967. – V.15, N 2. – P.329-339.
92. Deformation-induced phase transformation in high-carbon steel / V.A.Shabashov, L.G.Korshunov, A.G.Mukoseev, V.V.Sagaradze, A.V.Makarov, V.P.Pilyugin, S.I.Novikov, N.F.Vildanova // *Mater. Sci. Eng.* – 2003. – V.A346/1-2. – P.196-207.
93. Deformation-induced transformations in nitride layers formed in BCC iron / V.A.Shabashov, S.V.Borisov, A.E.Zamatovsky, N.F.Vildanova, A.G.Mukoseev, A.V.Litvinov, O.P.Shepatkovsky // *Mater. Sci. Eng.* – 2007. – V.A452-453. – P.575-583.

94. Поведение окислов под действием высокого давления с одновременным приложением напряжения сдвига / Л.Ф.Верещагин, Е.В.Зубова, К.П.Буркина, Г.А.Апарников // Доклад АН СССР. – 1971. – N 196. – С.817-818.
95. Новый метод механосинтеза ODS-сталей с использованием оксида железа / В.В.Сагарадзе, А.В.Литвинов, В.А.Шабашов, Н.Ф.Вильданова, А.Г.Мукосеев, К.А.Козлов // ФММ. – 2006. – Т.101, N 6. – С.618-629.
96. Wilson, D.V. Effect of plastic deformation on carbide precipitation in steel / D.V.Wilson // Acta mater. – 1957. – V.5, N 6. – P.293-302.
97. Белоус, М.В. Изменения в карбидной фазе стали под влиянием холодной пластической деформации / М.В.Белоус, В.Т.Черепин // ФММ. – 1961. – Т.12, N 5. – С. 685-692.
98. Растворение сферических и пластинчатых интерметаллидов в Fe-Ni-Ti аустенитных сплавах при холодной пластической деформации / В.В.Сагарадзе, С.В.Морозов, В.А.Шабашов, Л.Н.Ромашёв, Р.И.Кузнецов // ФММ. – 1988. – Т.66, N 2. – С.328-338.
99. Сагарадзе, В.В. Деформационно-индуцированные фазовые превращения и их влияние на структуру и свойства сплавов / В.В.Сагарадзе // Новые перспективные материалы и новые технологии. – Екатеринбург: УрО РАН, 2001. – С.158-195.
100. Любов, Б.Я. Влияние дрейфа на диффузионный рост центра новой фазы в поле упругих напряжений краевой дислокации / Б.Я.Любов, В.А.Шмаков // Изв. АН СССР, сер. Металлы. – 1970. – N 1. – С.123-129.
101. Васильев, Л.С. К анализу механизмов, ограничивающих дисперсность порошков, полученных методом механического измельчения / Л.С.Васильев, С.Ф.Ломаева // ФММ. – 2002. – Т.93, N 2. – С.66-74.
102. Vasil'ev, L.S. On the analysis of mechanism of supersaturation of metal powders with interstitial impurities during mechanoactivation / L.S.Vasil'ev, S.F.Lomayeva // J. Mater. Sci. – 2004. – V.3. – P.5411-5415.
103. Шабашов, В.А. Неравновесные диффузионные фазовые превращения и наноструктурирование при интенсивной холодной деформации / В.А.Шабашов // Вопросы материаловедения. – 2008. – N 3(55). – С.169–179.
104. Русаков, В. С. Мессбауэровская спектроскопия локально-неоднородных систем / В.С.Русаков. – Алма-Ата, 2000. – 431 с.
105. Dissolution of carbon in Ni-1at.%Fe upon strong cold deformation / A.G.Mukoseev, V.A.Shabashov, V.V. Sagaradze, I.V.Sagaradze // Mater. Sci. Eng. – 2001. – V.A316. – P.174-181.
106. Формирование ГЦК твердых растворов внедрения Fe-Ni-C при холодной деформации под давлением / В.А.Шабашов, В.В.Сагарадзе, А.Г.Мукосеев, В.А.Баринов, В.П.Пилюгин, Н.Л.Печеркина // Известия РАН. Сер. физическая. – 1999. – Т.63, N 7. – С.1440-1445.

107. Растворение углеродсодержащих частиц сажи, цементита и карбидов VC в ГЦК-сплавах Fe-Ni при сильной холодной деформации / В.В.Сагарадзе, В.А.Шабашов, А.Г.Мукосеев, Н.Л.Печеркина, И.В.Сагарадзе // ФММ. – 2001. – Т.91 – С.88-96.
108. Фазовые переходы в системах металл-карбид и металл-оксид при интенсивной пластической деформации / В.А.Шабашов, А.Г.Мукосеев, В.В.Сагарадзе, А.В.Литвинов // Известия РАН. Сер. физическая. – 2003. – Т.67, N 7. – С.1041-1047.
109. Size-induced structural phase transitions and hyperfine properties of microcrystalline Fe₂O₃ / P.Ayyub, M.Multani, M.Barma, V.R.Palkar, R.Vijayaraghavan // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1988. – V.21. – P.2229-2245.
110. Mechanical synthesis in the iron oxide – metal system / V.A.Shabashov, V.V.Sagaradze, A.V.Litvinov, A.G.Mukoseev, N.F.Vildanova // Mat. Sci. Eng. – 2005. – A392. – P.62-72.
111. Механосинтез ODS-сплавов с ГЦК решеткой на основе системы Fe-Ni / В.А.Шабашов, А.В.Литвинов, В.В.Сагарадзе, К.А.Козлов, Н.Ф.Вильданова // ФММ. – 2008. – Т.105, N 2. – С.169-179.
112. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов / Под ред. Ю.Р.Колобова и Р.З.Валиева. – Новосибирск: Наука, 2001. – 232 с.
113. Порошковые механически легированные азотистые стали с нанофазами / В.Н.Анциферов, В.В.Попов, П.В.Трусов, С.А.Оглезнева, И.Ю.Зубко, И.И.Горбачев. – Екатеринбург: УрО РАН, 2010. – 187с.
114. Комплекс аппаратуры для исследования пластической деформации твёрдых тел под давлением / Р.И.Кузнецов, В.И.Быков, В.П.Чернышёв, В.П.Пилюгин // ПТЭ. – 1988. – N 1. – С.246-247.
115. Грозин, Б.Д. Износ металлов / Б.Д.Грозин. – Киев: Гостехиздат УССР, 1951. – 252 с.
116. Крагельский, И.В. Трение и износ / И.В.Крагельский– М.: Машиностроение, 1968. – 480 с.
117. Любарский, И.М. Металлофизика трения / И.М.Любарский, Л.С.Палатник. – М.: Металлургия, 1976. – 176 с.
118. Поверхностная прочность материалов при трении / Б.И.Костецкий, И.Г.Носовский, А.К.Караулов, Л.И.Бершадский, Н.Б.Костецкая, В.А.Ляшко, М.Ф.Сагач. – Киев: Техника, 1976. – 296 с.
119. Рыбакова, Л.М. Структура и износостойкость металла / Л.М.Рыбакова, Л.И.Куксенова. – М.: Машиностроение, 1982. – 212 с.
120. Hornbogen, E. Microstructure and Wear / E.Hornbogen // Metallurgical aspects of wear. Bad Pyrmont. – 1979. – P. 23-49.

121. Hirth, I.P. The application of dislocation concepts in friction and wear / I.P.Hirth, D.A.Rigney // *Dislocations in Solids*. – 1983. – V.6, Chapter 25. – P.3-54.
122. Бакли, Д. Поверхностные явления при адгезии и фрикционном взаимодействии / Бакли Д. – М.: Машиностроение, 1986. – 359 с.
123. Коршунов, Л.Г. Структурные превращения при трении и износостойкость аустенитных сталей /Л.Г.Коршунов // *ФММ*. – 1992. – N 8. – С.3-21.
124. Коршунов, Л.Г. Структурные аспекты износостойкости сталей мартенситного класса /Л.Г.Коршунов, А.В.Макаров, Н.Л.Черненко // *ФММ*. – 1994. – Т.78, N 4. – С.128-146.
125. Korshunov, L.G. Ultrafine Structures formed upon Friction and Their Effect on the Tribological Properties of Steels / L.G.Korshunov, A.V.Makarov, N.L.Chernenko // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2000. – V.90, Suppl.1. – P.S48-S58.
126. Крагельский, И.В. Основы расчетов на трение и износ / И.В.Крагельский, М.Н.Добычин, В.С.Комбалов – М.: Машиностроение, 1977. – 526 с.
127. Структурные превращения высокомарганцовистых аустенитных сталей при деформировании сдвигом под давлением / В.А.Теплов, Л.Г.Коршунов, В.А.Шабашов, Р.И.Кузнецов, В.П.Пилюгин, Д.И.Тупица // *ФММ*. – 1988. – Т.66, N 3. – С.563-671.
128. Ершова, Т. П. Диаграмма фазовых превращений системы Fe-Mn при высоких всесторонних давлениях / Т.П.Ершова, Е.Г.Понятовский // *Изв. АН СССР. Металлы*. – 1967. – N 4. – С.156-167.
129. Богачев, И.Н. Структура и свойства железомарганцевых сплавов / И.Н.Богачев, В.Ф.Еголаев – М.: Металлургия, 1973. – 295 с.
130. Лысак, Л. И. Физические основы термической обработки стали / Л.И.Лысак, Б.И.Николин. – Киев: Техніка, 1975. – 304 с.
131. Эффект Мессбауэра / Под ред. Ю.М.Кагана. – М.: ИЛ. – 1962. – 444 с.
132. Шпинель, В.С. Резонанс γ -лучей в кристаллах / В.С.Шпинель. – М.: Наука. – 1969. – 407 с.
133. Квашнина, Л.Б. Мёссбауэровские спектры в кристаллах, содержащих дефекты / Л.Б.Квашнина, М.А.Кривоглаз // *ФММ*. – 1967. – Т.23, N 1. – С.3-14.
134. Depranner, P. Applications of the mössbauer effect in chemistry and solids-state physics / P.Depranner, H.Frauenfelder // *I.A.E.A., Vienna*. – 1966. – P.58-75.
135. Protor, C. Optimum conditions for mössbauer transmission experiment / C.Protor, C.Nistor // *Rev.Res.Phys*. – 1967. – V.12, N 7. – P.653-660.
136. Rusakov, V.S. Mössbauer Program Complex MS Tools. / V.S.Rusakov, N.I.Chistyakova // *Proc. Latin American Conf. App. Mössbauer Effect (LACAME'94)*. Buenos Aires. – 1992. – N 7-3.

137. Тихонов, А.Н. О регуляризации некорректно поставленных задач / А.Н.Тихонов // Докл. АН СССР. – 1963. – Т.153, N 1. – С.49-53.
138. Горелик, С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С.С.Горелик, Ю.А.Скаков, Л.Н.Расторгуев: Учебное пособие для вузов, 4-е изд., доп. и перераб. – М.: МИСИС, 2002. – 360 с.
139. Утевский, Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении / Л.М.Утевский. – М.: Металлургия, 1973. – 583 с.
140. Электронная микроскопия тонких кристаллов / П.Хирш, А.Хови, Р.Николсон, Д.Пэшли, М.Уэлан – М. : Мир, 1965. – 574 с.
141. Лякишев, Н.П. Новые конструкционные стали со сверхравновесным содержанием азота / Н.П.Лякишев, О.А.Баных // Перспективные материалы. – 1995. – N 1. – С.73-82.
142. Mateazzi, P. Mechanomaking of Fe/Al₂O₃ and FeCr/Al₂O₃ nanocomposites powder fabrication / P.Mateazzi, M.Alcala // Materials Science and Engineering. – 1997. – V.230, N 1-2. – P.161-170.
143. Ukai, S. Alloying design of oxide dispersion stenghtened ferritic steel for long life FBRs core materials / S.Ukai, M.Harada, H.Okada // J. Nucl. Mater. – 1993. – V.204. – P.65-73.
144. Y₂O₃ nano-particle formation in ODS ferritic steels by Y and O dual ion-implantation / D.Sakuma, S.Yamashita, K.Oka, S.Ohnuki, L.E.Rehn, E.Wakai // J. Nucl. Mater. – 2004. – V.329-333. – P.392-396.
145. New method of mechanical alloying of ODS steels using iron oxides / V.V.Sagaradze, A.V.Litvinov, V.A.Shabashov, N.F.Vil'danova, A.G.Mukoseev, K.A.Kozlov // Physics of Metals and Metallography. – 2006. – V.101, N 6. – P.566-576.
146. Mechanosynthesis of ODS alloys with an fcc lattice on the basis of the Fe-Ni system / V.A.Shabashov, A.V.Litvinov, V.V.Sagaradze, K.A.Kozlov, N.F.Vil'danova // Physics of Metals and Metallography. – 2008. – V.105, N 2. – P.157-167.
147. Phase transformations in the hematite-metal system during mechanical alloying / K.A.Kozlov, V.A.Shabashov, A.V.Litvinov, V.V.Sagaradze // Physics of Metals and Metallography. – 2009. – V.107, N 4. – P.384-393.
148. Получение дисперсно-упрочненных оксидами сталей с использованием предварительного поверхностного окисления / В.В.Сагарадзе, А.В.Литвинов, К.А.Козлов, В.А.Шабашов, Н.Ф.Вильданова, Н.В.Катаева // ФММ. – 2011. – Т.112, N 1. – С.56-63
149. Nanostructure Formation and Phase Transformations in Nitrided Stainless Steel Kh18N8 during Severe Cold Deformation / V.A.Shabashov, S.V.Borisov, A.V.Litvinov, A.E.Zamatovskii, N.F.Vil'danova, V.I.Voronin, O.P.Shepatkovskii // Physics of Metals and Metallography. – 2009. – V.107, N 6. – P.601-612.

150. Mechanical synthesis in the iron oxide – metal system / V.A.Shabashov, V.V.Sagaradze, A.V.Litvinov, A.G.Mukoseev, N.F.Vildanova // *Mat.Sci.Eng.* – 2005. – V.A392. – P.62-72.
151. Легированные азотом хромистые коррозионно-стойкие стали нового поколения / М.В.Костина, О.А.Баных, В.М.Блинов, А.В.Дымов // *Материаловедение.* – 2001. – Т.47, N 2. – С.35-44.
152. Мессбауэровское исследование кинетики деформационного растворения интерметаллидов в аустените Fe-Ni-Ti / В.А.Шабашов, В.В.Сагарадзе, С.В.Морозов, Г.А.Волков // *Металлофизика.* – 1990. – Т.12, N 4. – С.107-114.
153. Influence of the stressed state of the zone of friction contact on the formation of the structure of a surface layer and tribological properties of steels and alloys / L.G.Korshunov, V.A.Shabashov, N.L.Chernenko, V.P.Pilyugin // *Physics of Metals and Metallography.* – 2008. – V.108, N 1. – P.64-78.
154. Staines, A.M. Surface hardening of stainless steel by plasma nitriding techniques / A.M.Staines, T.Bell // *Stainless Ind.* – 1984. – V.12, N 68. – P.12-13.
155. Фазовый ОЦК → ГЦК переход, вызываемый деформацией под давлением сплава железо–никель / В.А.Теплов, В.П.Пилюгин, Р.И.Кузнецов, Д.И.Тупица, В.А.Шабашов, В.М.Гундырев // *ФММ.* – 1987. – Т.64, N 1. – С.93-100.
156. Van der Woude, F. Mossbauer effect in iron and dilute iron based alloys. / F.Van der Woude, G.A.Sawatzky // *Physics Reports (Section C of Physics Letters).* – 1974. – V.12, N 5. – P.335-374.
157. Maeda, Y. Mössbauer effect in iron-nitrogen alloys and compounds / Y.Maeda // *J. Phys. Soc. Jap.* – 1973. – V.35, N 5. – P.1378-1385.
158. Oda, K. Interaction and arrangement of nitrogen atoms in FCC γ iron / K.Oda, K.Umezu, H.Ino // *J. Phys.: Condens.Matter.* – 1990. – V.2. – P.10147-10158.
159. Mossbauer effect in iron-nitrogen alloys and compounds / Т.Moriya, Y.Samitomo, H.Ino, F.E.Fujita, Y.Maeda // *J. Phys. Soc. Jap.* – 1973. – V.35, N 5. – P.1378-1385.
160. Болтакс, Б.И. Диффузия в полупроводниках / Б.И.Болтакс. – Москва, 1961. – 462 с.
161. Миркин, Л.И. Рентгеновский контроль машиностроительных материалов / Л.И.Миркин. – М.: Машиностроение, 1979. – 134 с.
162. Gavriljuk, V.G. High nitrogen steels. Springer-Verlag Berlin Heidelberg / V.G.Gavriljuk. – New York, 1999. – 378 p.
163. Рашев, Ц. В. Высокоазотистые стали. Металлургия под давлением / Ц.В.Рашев. – София: Изд. Болгарской академии наук, 1995. – 286 с.
164. Влияние распада аустенита на коррозионное растрескивание и свойства хромомарганцевых сталей с азотом / Ю.Н.Гойхенберг, Л.Г.Журавлев, В.Ю.Внуков, Д.А.Мирзаев, В.А.Мирмельштейн, Т.Г.Лобанова. // *ФММ.* – 1990. – N 1. – С.99-107.

165. Износостойкость и структура поверхностного слоя азотсодержащих нержавеющей аустенитных сталей при трении и абразивном воздействии / Л.Г.Коршунов, Ю.Н.Гойхенберг, Н.А.Терещенко, А.И.Уваров, А.В.Макаров, Н.Л.Черненко. // ФММ. – 1997. – Т.84, N 5. – С.137-149.
166. Коршунов, Л.Г. Влияние прерывистого распада на трибологические свойства высокоазотистой хромомарганцевой аустенитной стали Г22Х18А0.80 / Л.Г.Коршунов, Ю.Н.Гойхенберг, Н.Л.Черненко // ФММ. – 2000. – Т.90, N 2. – С.107-114.
167. Сагарадзе, В.В. Аномальные диффузионные фазовые превращения при интенсивной холодной деформации / В.В.Сагарадзе, В.А.Шабашов // ФММ. – 2011. Т.112, N 2. – С.155-176.
168. Наноструктурирование и фазовые превращения при интенсивной холодной деформации в азотированной нержавеющей стали Х18Н8 / В.А.Шабашов, С.В.Борисов, А.В.Литвинов, А.Е.Заматовский, Н.Ф.Вильданова, В.И.Воронин, О.П.Шепатковский. // ФММ. – 2009. – Т.107, N 6. – С.645-656.
169. Деформационно-индуцированные циклические фазовые переходы «растворение-выделение» нитридов в поверхностных слоях сплавов Fe-Cr-(Ni)-N / В.А.Шабашов, С.В.Борисов, А.В.Литвинов, В.В.Сагарадзе, А.Е.Заматовский, К.А.Ляшков, Н.Ф.Вильданова. // ФММ. – 2012. – Т.113, N 5. – С.517-531.
170. Салтыков, С.А. Стереометрическая металлография / С.А.Салтыков. – М.: Металлургия, 1976. – 271 с.
171. Reno, R.S. Origin of Mossbauer linewidth in stainless steel / R.S.Reno, L.J.Swartzendruber // Magn. and magnetic mater. 18th Annu. Conf. Denver. Colo. – 1973. – V.2. – P.1350.
172. Srivastava, B.P. Ouadropole splitting in deformed stainless steel / B.P.Srivastava, H.N.K.Sarma, D.L.Bhattacharya // Phys.Stat.Sol(a). – 1972. – V.10, N 2. – P.K117-K118.
173. Гаврилюк, В.Г. Распределение азота в аустените Fe-N / В.Г.Гаврилюк, В.М.Надутов, О.В.Гладун // ФММ. – 1990. – N 3. – С.128-134.
174. Влияние алюминия на процесс твёрдофазного механического легирования железа азотом в шаровой мельнице / В.А.Шабашов, К.А.Козлов, К.А.Ляшков, А.В.Литвинов, Г.А.Дорофеев, С.Г.Титова, В.В.Федоренко. // ФММ. – 2012. – Т.113, N 10. – С.1045-1054.
175. Гаврилюк, В.Г. Влияние азота на структуру и свойства гамма γ - и α -железа и перспективные направления разработки высокоазотистых сталей / В.Г.Гаврилюк, С.П.Ефименко // Труды I Всесоюзной конференции «Высокоазотистые стали». 1990. – С.5-26.
176. Попович, А.А. Функциональные порошковые материалы на основе наноструктур / А.А.Попович, В.А.Попович // Функциональные порошковые материалы: Сб. докл. НЦ ПМ. – 2001. – N 1. – С.11-12.

177. Microstructural phase evaluation of high-nitrogen Fe-Cr-Mn alloy powders synthesized by the mechanical alloying process / R.Amini, M.J.Hadianfard, E.Salahinejad, M.Marasi, T.Sritharan // *J. Mater. Sci.* – 2009. – V.44. – P.136-148.

178. Структурные и фазовые переходы в азотированных слоях сплавов железа при интенсивной холодной деформации / В.А.Шабашов, С.В.Борисов, А.Е.Заматовский, А.В.Литвинов, В.В.Сагарадзе, Н.Ф.Вильданова, // *Известия РАН.* – 2010. – Т.74, N 3. – С.393-397.

179. Гольдшмидт, Х. Дж.: Сплавы внедрения. Выпуск I. / Под. ред. Н.Т.Чеботарева. Москва: МИР, 1971. – 424 с.

180. Dubiel, S.M. Mossbauer effect study of charge and spin transfer in Fe-Cr / S.M.Dubiel, J.Zukrowski // *J. MMM.* – 1981. – V.23. – P.214-228.

181. Мёссбауэровская спектроскопия термического и радиационно-ускоренного расслоения в бинарных сплавах Fe-Cr / В.А.Шабашов, А.Л.Николаев, А.Г.Мукосеев, В.В.Сагарадзе, Н.П.Филиппова // *Изв. РАН. Сер. Физ.* – 2001. – Т.65, N 7. – С.1010-1015.

182. Vincze, I. Effect of aluminium on the magnetic moments in ferromagnetic binary alloys / I.Vincze, M.J.Besnus // *J. Phys. F: Metal Phys.* – 1975. – V.5. – P.2129-2137.

183. Mechanomaking of nanostructure in nitrated Fe-Cr alloys by cyclic "dissolution-precipitation" deformation-induced transformations / V.A.Shabashov, S.V.Borisov, A.V.Litvinov, A.E.Zamatovsky, K.A.Lyashkov, V.V.Sagaradze, N.F.Vildanova // *High Pressure Research.* – 2013. – V.33, N 4. – P.795-812.

184. Solid-Phase Mechanical Alloying of BCC Iron Alloys by Nitrogen in Ball Mills / V.A.Shabashov, K.A.Kozlov, K.A.Lyashkov, A.V.Litvinov, G.A.Dorofeev, S.G.Titova. // *Defect and Diffusion Forum.* – 2013. – V.330. – P.25-37.

185. Deformation-induced dissolution of borides in FCC Fe-Ni alloys / V.A.Shabashov, A.V.Litvinov, K.A.Lyashkov, N.V.Kataeva, S.I.Novikov, S.G.Titova. // *High Pressure Research.* – 2011. – V.31, N 4. – P.620-633.

186. Аномальный характер влияния давления на фазовое ОЦК → ГЦК превращение при нагреве / В.А.Теплов, В.В.Сагарадзе, Д.И.Тупица, В.А.Шабашов, Г.А.Пегушина, К.М.Демчук, А.Н.Мартемьянов // *ФММ.* – 1985. – Т.59, N 3. – С.500-508.

187. Vincze, I. Mossbauer measurements in iron-based alloys with transition metals / I.Vincze, I.A.Campbell // *J. Phys. F.: Metal Phys.* – 1973. – V.3. – P.647-663.

188. Вол, А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем / А.Е.Вол. – М.: Физматгиз, 1962. – 984 с.

189. Распределение азота в высокоазотистой хромомарганцевой аустенитной стали при фрикционном воздействии и сдвиге под давлением / В.А.Шабашов, Л.Г.Коршунов,

В.В.Сагарадзе, Н.В.Катаева, А.Е.Заматовский, А.В.Литвинов, К.А.Ляшков // ФММ. – 2013. – Т.114, N 8. – С.741-752.

190. Банных, О.А. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа / О.А.Банных, П.Б.Будберг, С.П.Алисова. – М.: Металлургия, 1986. – 440 с.

191. Klimiankou, M. TEM characterization of structure and composition of nanosized ODS particles in reduced activation ferritic–martensitic steels / M.Klimiankou, R.Lindau, A.Möslang // Journal of Nuclear Materials. – 2004. – V.329-333. – P.347-351.

192. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т.2 / Под общ. ред. Н.П.Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.

193. Leslie, W.C. The stabilization of Austenite by Closely-Spaced Boundaries / W.C.Leslie, R.Z.Mieler // Trans. ASM. – 1964. – V.57. – P.972-979.

194. Shabashov, V.A. The effect of the cold plastic deformation rate on intermetallics dissolution intensity in austenitic Fe-Ni-Me (Me = Ti, Al, Zr, Si) alloys / V.A.Shabashov, V.V.Sagaradze, A.V.Litvinov // Material Science and Engineering. – 2011. – A528. – P.6393-6400.