

На правах рукописи

Ляшков Кирилл Андреевич

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

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

Екатеринбург, 2014

Работа выполнена в лаборатории механических свойств Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института физики металлов Уральского Отделения РАН

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории механических свойств ИФМ УрО РАН

Шабашов Валерий Александрович

Официальные оппоненты:

Елсуков Евгений Петрович, доктор физико-математических наук, профессор, зав. отделом физики и химии наноматериалов, ФТИ УрО РАН (г. Ижевск)

Ивченко Владимир Александрович, доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории пучковых воздействий ИЭФ УрО РАН (г. Екатеринбург)

Ведущая организация: Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина

Защита состоится 25 апреля 2014 г. в 11-00 час. на заседании диссертационного совета Д 004.003.01 при Институте физики металлов УрО РАН по адресу: 620990, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физики металлов УрО РАН, на сайте www.imf.uran.ru

Автореферат разослан «_____» марта 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Лошкарева Наталья Николаевна

© Институт физики металлов
УрО РАН, 2014 г.

© Ляшков К.А., 2014 г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

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.

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 металловедов-

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 металловедов-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» (ДСМСМС-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 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.

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.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель, научная новизна и практическая ценность работы; приведены основные положения, выносимые на защиту.

В литературном обзоре рассмотрены современные технологии азотирования стали, особенности механохимических процессов, недостатки механохимического метода и пути их преодоления. Проанализированы структурно-фазовые превращения при деформационном растворении частиц вторых фаз в сплавах. Особое внимание уделено анализу литературных данных по деформационно-индуцированному растворению углерод-, кислород- и азотсодержащих частиц в сплавах железа. Отдельно рассмотрен вопрос механохимического азотирования в азотсодержащей газовой среде. Показана уникальная возможность использования мессбауэровской спектроскопии для анализа механолегированных материалов и изучения процессов, протекающих при механосинтезе.

В конце главы сформулированы задачи исследования.

Вторая глава посвящена материалам и методам 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 сталь Fe-18Cr-8Ni. В главе, посвященной деформационно-индуцированному растворению нитридов хрома в высокоазотистой стали в условиях сухого трения скольжения на воздухе использована сталь Fe-22Mn-18Cr-0.8N. 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, полученный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза под давлением азота.

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.

В качестве деформационного воздействия использовались три основные методики: сдвиг под давлением (СД) в наковальнях Бриджмена, помол в планетарной шаровой мельнице (ПШМ) и метод фрикционного воздействия. Эти методы интенсивной деформации существенно различаются, причем каждый из них имеет свои преимущества. Методика СД позволяет однозначно оценивать такие параметры деформации, как температура, давление, скорость деформации, она хорошо подходит для анализа структурных и фазовых превращений, но не позволяет получать большие объемы сплавов. Обработка в ПШМ и последующее компактирование порошков позволяют получать объемные образцы, но при этом не представляется возможным точно определять параметры

деформации. Метод фрикционного воздействия по своей технологии близок к реальным условиям эксплуатации. Значительный интерес представляет сопоставление результатов, полученных при воздействиях различными методами.

На различных этапах работы использовались различные аналитические методы, выбор которых определялся постановкой задачи исследования. Наиболее информативными и востребованными были мессбауэровская спектроскопия, трансмиссионная электронная микроскопия, а так же рентгеноструктурный анализ: Мессбауэровские исследования проводили в традиционной геометрии на прохождении гамма-квантов с энергией 14,4 кэВ от источника ^{57}Co в режиме постоянных ускорений на спектрометре МС1101Э. Электронно-микроскопические исследования осуществляли на электронном микроскопе JEM-200СХ при ускоряющем напряжении до 160 кВ в режимах светлопольного, темнопольного изображений и микродифракции. Данные рентгеноструктурного анализа получали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4-07 в Cu K_α излучении.

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

В качестве материала матрицы были использованы сплавы железа, легированные хромом. Кроме того, использовалось модельное α -железо (армко), см. таблицу 1. Первичные дисперсные нитриды железа и хрома получали методом ИП азотирования поверхности сплавов.

Таблица 1

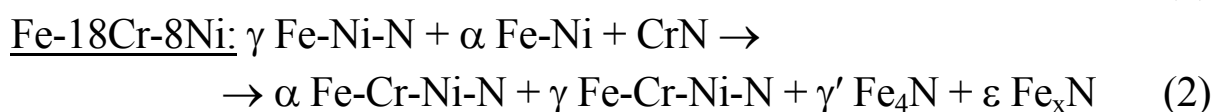
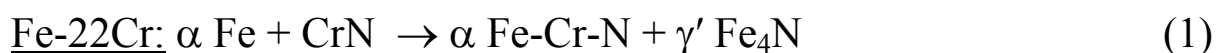
Фазовый* и концентрационный состав образцов, полученных в результате азотирования и последующего механического синтеза Fe и сплава Fe-Cr

Марка	После азотирования	После деформации СД
Fe армко	70 γ' (Fe ₄ N) + 30 α Fe	60 α (Fe-1N) + 30 γ' Fe ₄ N + 10 (Fe ₁₆ N ₂)
Fe-22Cr	82 α (Fe-2Cr) + 18 CrN	90 α (Fe-10Cr-...N**) + 5 γ' (Fe ₄ N) + ост. CrN
Fe-18Cr-8Ni	80 α (Fe-Ni) + 10 γ (Fe-Cr-Ni-...N**) + 10 CrN	50 γ (Fe-8Ni-...Cr**-10N) + 30 α (Fe-10Cr-...N**) + нитриды железа и хрома

* - количество фазы дано в объемных процентах по Fe.

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

Образцами служили прокатанные ($\psi = 95\%$) фольги толщиной около 10 мкм, в поверхность которых методом ионного азотирования вводили азот. 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), см. рис 1, б.

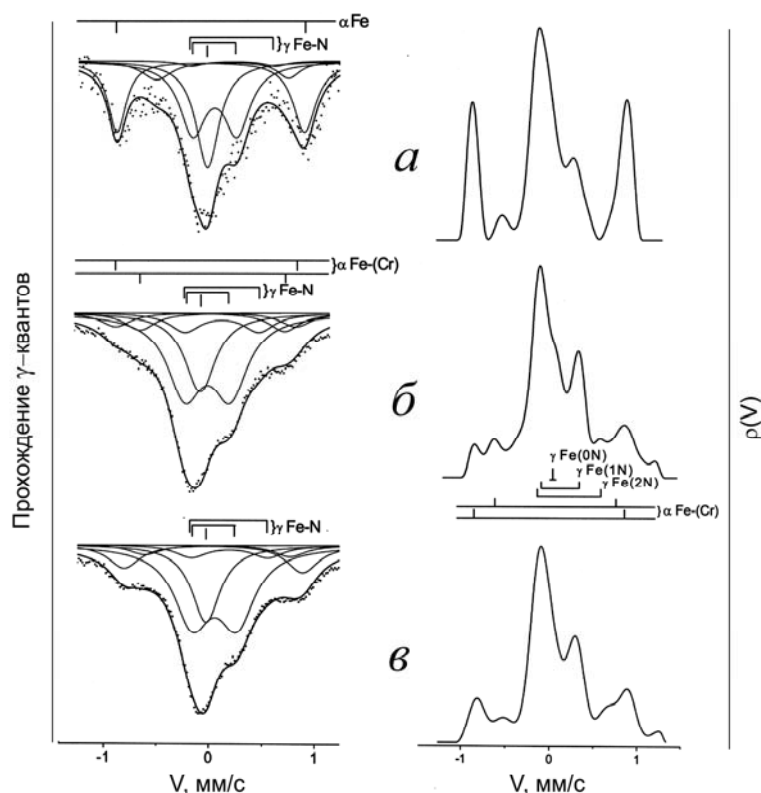


Рис. 1. Центральные части мёссбауэровских спектров и функций распределения $\rho(V)$ аустенита стали Fe-18Cr-8Ni при азотировании и механосплавлении. Обработка (последовательно): *а* – азотирование 30 минут; *б* – сдвиг под давлением ($\epsilon = 7$, $P = 8$ ГПа); *в* – отжиг при 287 °С, 48 часов.

Таким образом, появляется возможность создания механически легированного азотом сплава железа, которое заключается в деформационном растворении первичных нитридов в металлической матрице при интенсивной холодной пластической деформации (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.

Четвертая глава посвящена выяснению 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.

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), выплавленная, по технологии литья с противодавлением азота. После гомогенизации при 1150 °С сталь подвергали горячей ковке. Далее образцы закаливали от 1150 °С в воду; часть закаленных образцов старили при 800°С в течение 2 и 30 ч, что обеспечивало реализацию, соответственно, 40 и 92 % распада. Объемную долю продуктов распада определяли методом стереометрического микроанализа. Из прутков 10x10 мм² 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». Пластины были изготовлены из стали 45 и термообработаны на твердость 50 HRC. Воздействие сдвигом под высоким давлением проводили во вращающихся наковальнях Бриджмэна под давлением 8 ГПа.

В закаленной и состаренной при 800°С 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 наблюдается в результате воздействия трением и сдвига под давлением в закаленной стали с успешными 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.

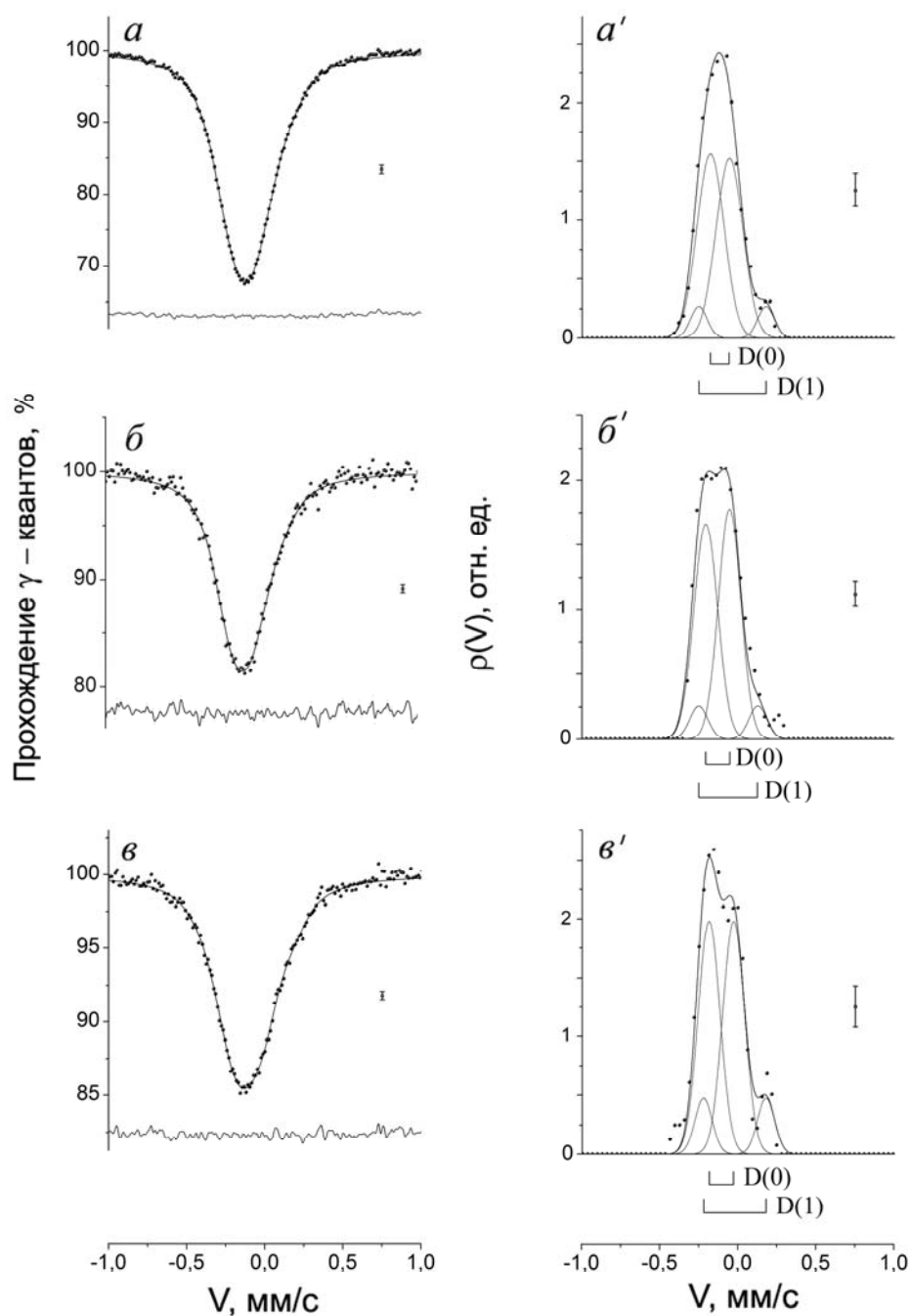


Рис. 2. Мёссбауэровские спектры и функции $\rho(V)$ стали Fe-22Mn-18Cr-0.8N: *a-a'* - закалка в воду от 1150 °С + старение 800 °С, 30 ч; *б-б'* - трение состаренного образца; *в-в'* - СД (5 об. при 8 ГПа) состаренного образца.

Ячеистый распад снижает интенсивность растворения пластин Cr_2N при ИХПД, 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.

Пятая глава посвящена изучению 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 использовался порошок армко-железа и специально легированных сплавов Fe-3Al и Fe-6V с ОЦК кристаллической решёткой, см. табл. 2. Выбор элементов специального легирования исходной матрицы обусловлен повышенным по сравнению с железом и хромом химическим сродством алюминия и ванадия с азотом.

Таблица 2

Химический и фазовый состав компонент смесей – матриц и нитрида хрома

Компонента смеси	Содержание элементов, масс. %	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

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. 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. Исследовали три смеси: Fe с нитридами хрома (обозначим Fe + CrN) и сплавы Fe-3Al, Fe-6V с нитридами хрома (Fe-3Al + CrN, Fe-6V + CrN).

В работе использовали способ получения материалов путем механосинтеза исходных порошковых смесей сплавов в 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.

Методом мёссбауэровской спектроскопии и рентгеноструктурного анализа исследована возможность 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, см. рис. 3.

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.

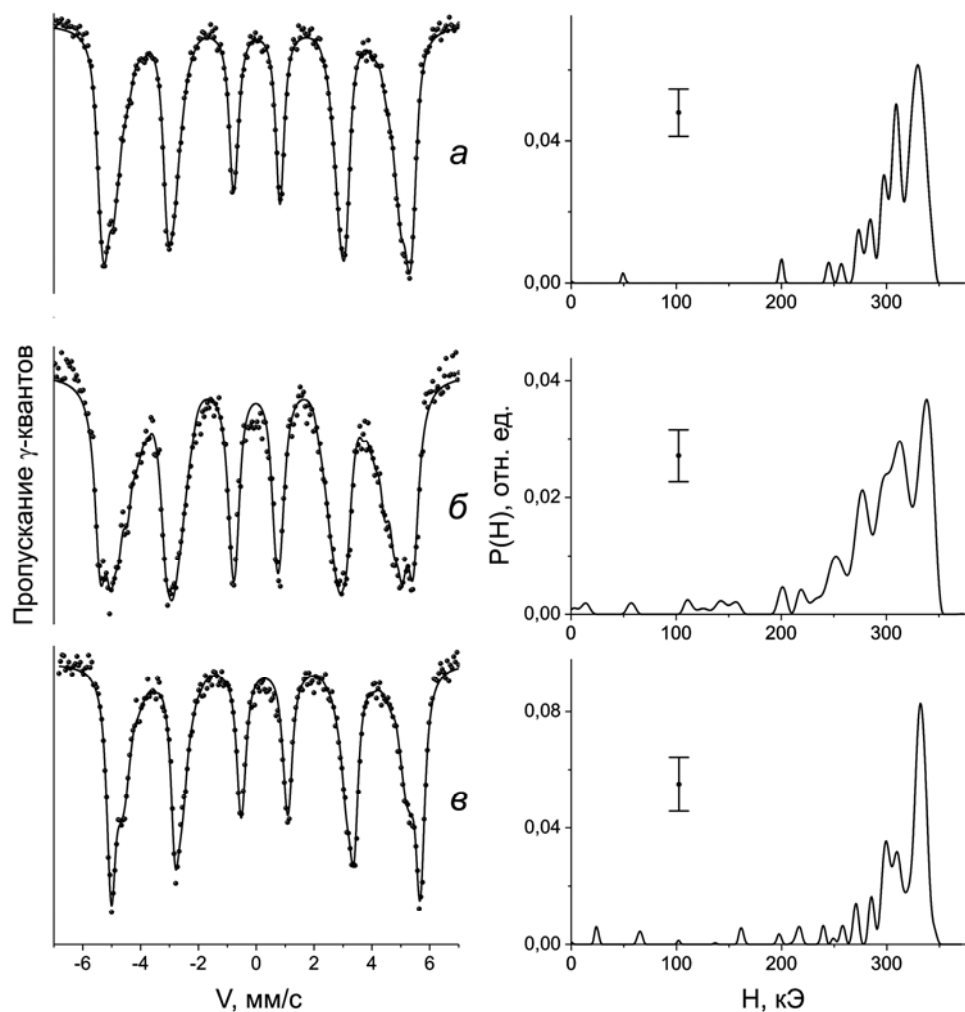


Рис. 3. Мёссбауэровские спектры и восстановленные на интервале от 0 до 370 кЭ функции $\rho(H)$ смеси Fe-3Al+CrN: *а* – исходная смесь; *б* – МС в мельнице, 10 ч; *в* – отжиг при 500°C, 8 ч МС образца.

Шестая глава посвящена исследованию возможности твёрдофазного 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.

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, см. рис. 4.

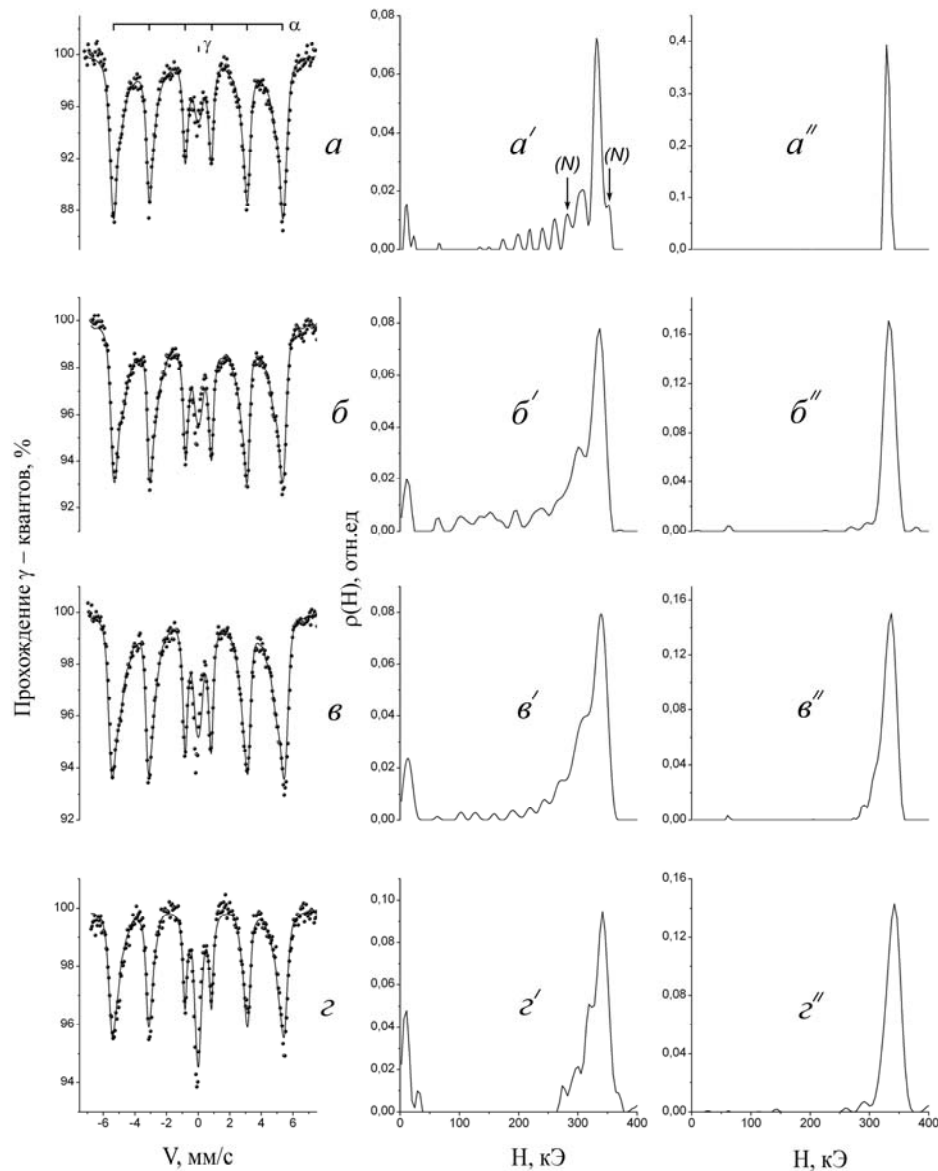


Рис. 4. Мёссбауэровские спектры (*a-г*) и функции $\rho(H)$ (*a'-г'*) МС сплавов Fe-xNi + CrN, а также функции $\rho(H)$ МС матриц Fe-xNi (*a''-г''*) без CrN. Состав матриц: *a-a''* - Fe, *б-б''* - Fe-6Ni, *в-в''* - Fe-12Ni, *г-г''* - Fe-20Ni. Стрелками показаны положения пиков плотности магнитного поля от атомов азота в ОЦК матрице МС сплава.

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, см. рис. 5.

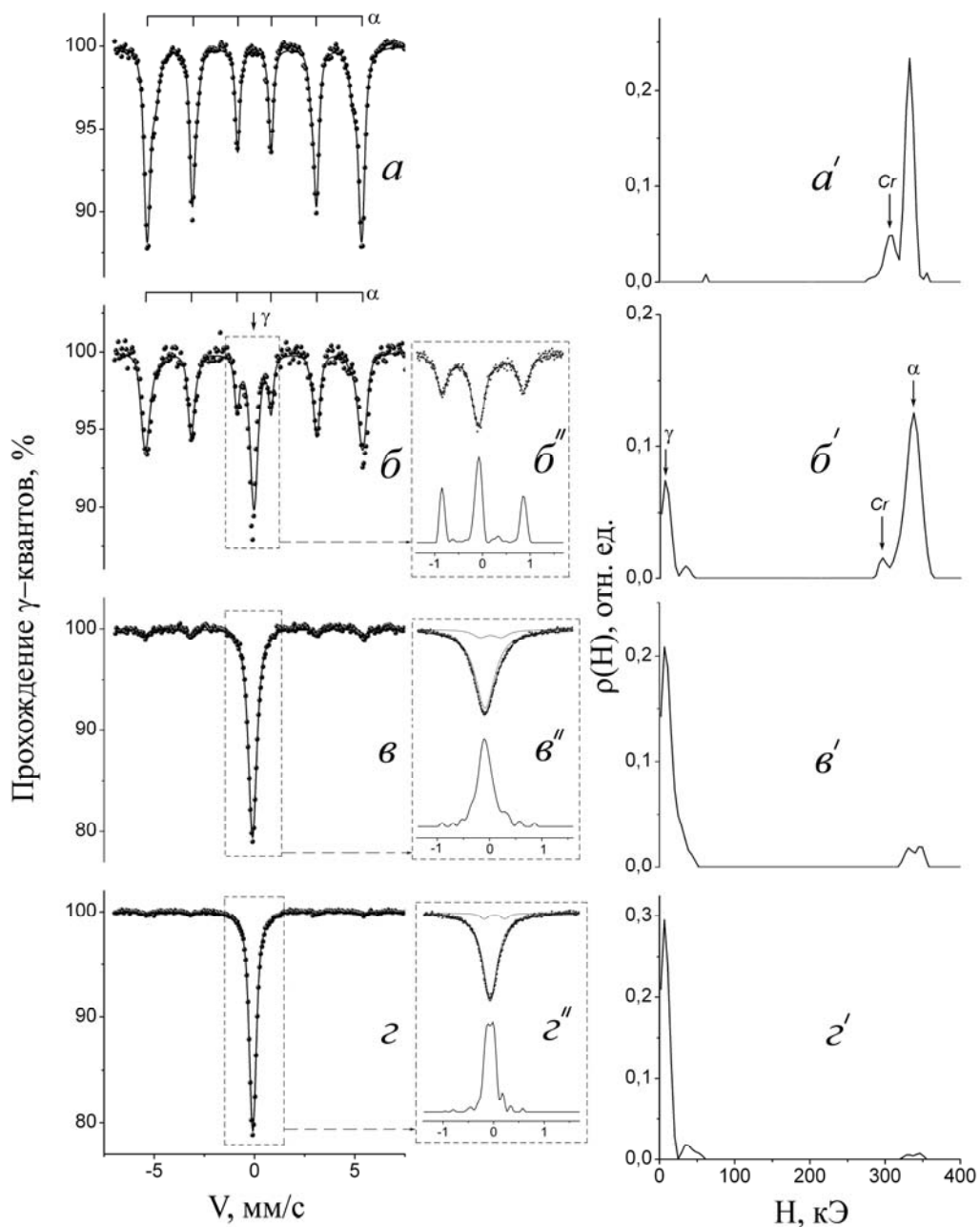


Рис. 5. Мёссбауэровские спектры (*a-г*) и функции $\rho(H)$ (*a'-г'*) МС сплавов Fe-xNi + CrN после отжига при 700°C, 3 ч. Состав матриц: *a-a'* - Fe, *б-б'* - Fe-6Ni, *в-в'* - Fe-12Ni, *г-г'* - Fe-20Ni. На вставках *б''-г''* приведены мёссбауэровские спектры МС образцов, снятые при более высоком разрешении.

Сформированный азотистый аустенит сохраняется при комнатной температуре и имеет нанокристаллическую структуру твердого раствора с выделением чрезвычайно дисперсных вторичных нитридов хрома, см. рис. 6, а.

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.

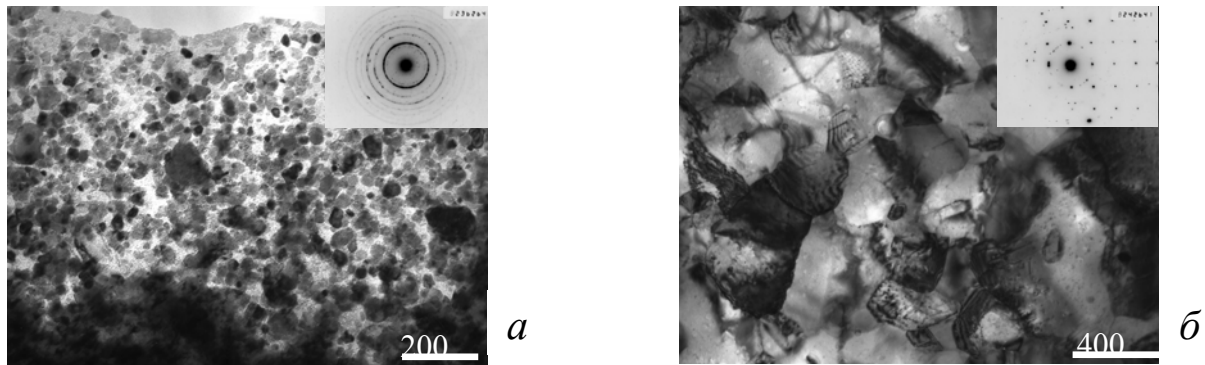


Рис. 6. Электронно-микроскопическое изображение сплавов Fe-20Ni + 20%CrN (а) и Fe-6Ni (б). а – светлопольное изображение МС сплава после отжига 650°С, 5 ч; б – светлопольное изображение МС сплава после отжига.

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 ОЦК 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 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. Осуществлен твердофазный механический синтез 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.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

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, № 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, № 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. - pp. 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, № 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(4). - pp. 795-812.